

Usporedba algoritama za preskakanje ploha u neadijabatskoj molekularnoj dinamici

Tokić, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:489930>

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

Nina Tokić

**USPOREDBA ALGORITAMA
ZA PRESKAKANJE PLOHA U
NEADIJABATSKOJ MOLEKULARNOJ
DINAMICI**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2021.

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.

Zahvale

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Nađi Došlić na sveukupnom prenesenom znanju, pomoći, razumijevanju i posvećenosti tijekom izrade diplomskog rada. Veliko hvala dr. sc. Marinu Sapunaru na ustupljenom kodu za neadijabatsku dinamiku i drugim korištenim skriptama te savjetima koji su mi mnogo pomogli. Iskreno se zahvaljujem mag. chem. Tomislavu Piteši i mag. chem. Mihaelu Erakoviću na svim prijedlozima, savjetima i odgovorima na pitanja. Hvala svima iz Grupe za računalne i bioznanosti s Instituta Ruđer Bošković na ugodnoj radnoj atmosferi.

Posebno se želim zahvaliti prof. dr. sc. Tomici Hrenaru i mag. chem. Karlu Soviću na trudu, motivaciji, pristupačnosti, ugodnoj atmosferi, zanimljivim predavanjima i raspravama te čitavom prenesenom znanju tijekom mojeg petogodišnjeg studija. Velike zahvale i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu na svim poučnim predavanjima, mentorstvu tijekom izrade završnog rada, pruženim prilikama i cijelom prenesenom znanju tijekom studija.

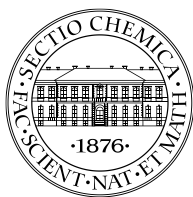
Zahvaljujem se svojoj prvoj profesorici kemije, prof. Mariti Lapić, na upoznavanju s kemijom te motivaciji, trudu, prenesenom znanju i vjeri u mene tijekom osnovnog i gimnazijskog školovanja. Hvala i profesorici matematike Andrei Igaly te profesoru logike i filozofije Marku Kardumu na svim savjetima, znanju, konstruktivnim raspravama i motivaciji tijekom cijelog gimnazijskog školovanja.

Beskrajno veliko hvala mojim roditeljima Emiliji i Marijanu, sestrama Anji i Ivani te široj obitelji i svim prijateljima koji su oduvijek bili najveća podrška i najčvršći oslonac!

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. 4-<i>N,N'</i>-dimetilaminobenzonitril.....	3
§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA.....	7
3.1. Molekularna dinamika	7
3.1.1. <i>Simulacija molekularnog ansambla.....</i>	7
3.1.2. <i>Zašto se koristi molekularna dinamika?</i>	7
3.1.3. <i>Fazni prostor.....</i>	8
3.1.4. <i>Kratki pregled klasične mehanike.....</i>	9
3.1.5. <i>Općeniti postupak simulacije molekularne dinamike.....</i>	13
3.1.6. <i>Pojam plohe potencijalne energije.....</i>	16
3.2. Neadijabatska molekularna dinamika	21
3.2.1. <i>Born-Oppenheimerova aproksimacija</i>	22
3.3. Metode simulacije neadijabatske molekularne dinamike	35
3.3.1. <i>Tullyjeva metoda preskakanja ploha</i>	39
3.3.2. <i>Landau-Zenerova metoda preskakanja ploha.....</i>	46
3.4. Teorija funkcionala gustoće	56
3.4.1. <i>Hohenberg-Kohnovi teoremi.....</i>	56
3.4.2. <i>Kohn-Shamova teorija</i>	59
3.4.3. <i>Osnove vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće.....</i>	61
§ 4. PROGRAMI I METODE	63
4.1. Elektronska struktura	63
4.2. Nuklearna dinamika	63
4.2.1. <i>Početni uvjeti za provođenje nuklearne dinamike.....</i>	63
4.3. Simulacija neadijabatske molekularne dinamike	64
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA	67
5.1.1. <i>Prvi skup početnih uvjeta.....</i>	67
5.1.2. <i>Drugi skup početnih uvjeta</i>	73
§ 6. ZAKLJUČAK	79
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	81

§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

USPOREDBA ALGORITAMA ZA PRESKAKANJE PLOHA U NEADIJABATSKOJ MOLEKULARNOJ DINAMICI

Nina Tokić

Born-Oppenheimerova aproksimacija znatno olakšava rješavanje elektronske strukture molekula jer se gibanje jezgara i elektrona promatra odvojeno. No, ta aproksimacija prestaje biti valjana u slučajevima kad se dvije plohe potencijalne energije približavaju jer su članovi koji opisuju spregu elektronskog i nuklearnog gibanja velikog iznosa i ne mogu se zanemariti. Zbog toga je potrebno koristiti neadijabatsku molekularnu dinamiku kako bi se ispravno simulirala dinamika takvih sustava. U tu svrhu razvijene su razne kvantne i klasično-kvantne mješovite metode, od kojih će neke u ovome radu biti protumačene i međusobno uspoređene. Cilj ovog diplomskog rada bio je testirati Landau-Zenerov algoritam na primjeru molekule 4- N,N' -dimetilaminobenzonitril te usporediti s rezultatima dobivenim korištenjem Tullyjeve metode preskakanja ploha, korigirane Tullyjeve metode te *ab initio* metodom višestrukog stvaranja. Kako bi simulacija neadijabatske dinamike molekule bila moguća potrebno je isprogramirati sučelje između programa za elektronsku strukturu i programa za neadijabatsku dinamiku.

(81 stranica, 28 slika, 2 tablice, 44 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: 4- N,N' -dimetilaminobenzonitril, neadijabatska dinamika, pobuđena stanja

Mentorica: dr. sc. Nađa Došlić, zn. savj. IRB i nasl. red. prof. PMF

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

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. dr. sc. Nađa Došlić, zn. savj. IRB i nasl. red. prof. PMF
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
 4. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat

Datum diplomskog ispita: 12. listopada 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COMPARISON OF SURFACE HOPPING ALGORITHMS IN NONADIABATIC MOLECULAR DYNAMICS

Nina Tokić

In order to study dynamics of reactions that involve multiple excited electronic states it is necessary to use nonadiabatic dynamics methods, i. e. methods beyond the Born-Oppenheimer approximation. Potential energy surfaces of multiple excited states can be very complicated because they often intersect or come close in energy so nonadiabatic effects are not negligible. There have been developed many different quantum and mixed classical-quantum methods for simulating nonadiabatic processes. The main goal of this thesis is to test the Landau-Zener surface hopping algorithm using the molecule 4-*N,N'*-dimethylaminobenzonitrile as a model system and then compare the calculated results to the results given by Tully surface hopping, decoherence-corrected Tully surface hopping and *ab initio* multiple spawning methods. Therefore, the interface between electronic structure program and nonadiabatic dynamics program needs to be programmed.

(81 pages, 28 figures, 2 tables, 44 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: 4-*N,N'*-dimethylaminobenzonitrile, excited states, nonadiabatic dynamics

Mentor: Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist

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

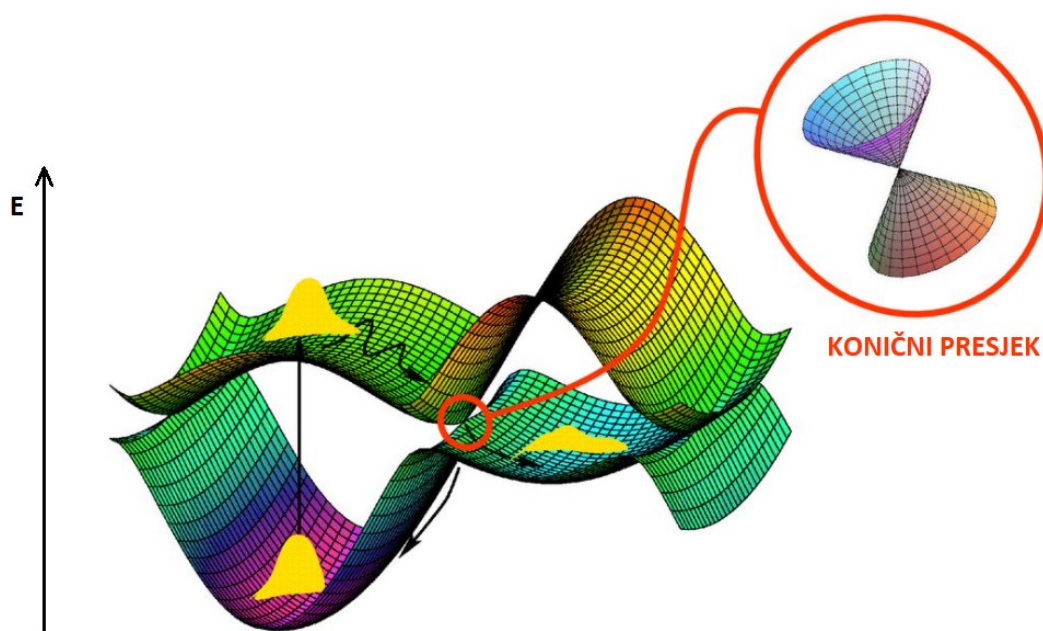
Reviewers:

1. Dr. Tomica Hrenar, Professor
 2. Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
 4. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Gordan Horvat, Associate Professor

Date of exam: October 12th 2021

§ 1. UVOD

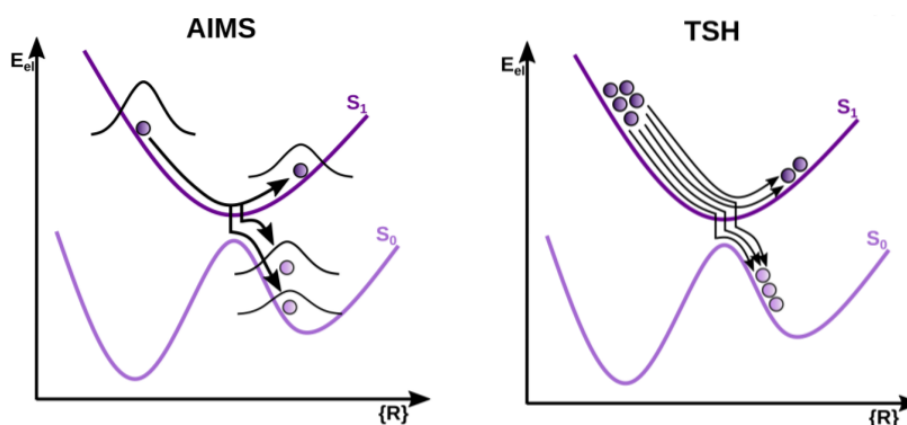
Molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom ili vidljivom dijelu spektra prilikom čega prelazi u pobuđeno elektronsko stanje. Plohe potencijalne energije pobuđenih stanja često su kompliciranije od plohe potencijalne energije osnovnog stanja te se nerijetko sijeku u tzv. koničnim presjecima (Slika 1.1.). Područja značajnijeg približavanja ploha različitih elektronskih stanja nazivaju se neadijabatskim područjima. Da bi se pravilno simulirala dinamika takvih sustava, potrebno je uzeti u obzir iznos sprege elektronskog i nuklearnog gibanja, tzv. neadijabatske sprege. U Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji upravo se ta sprega zanemaruje, stoga aproksimacija prestaje biti valjana za slučaj kad se plohe potencijalne energije znatno približavaju tijekom dinamike.



Slika 1.1. Konični presjek između dvije plohe potencijalne energije. Prilagođeno prema W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (ur.), *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2004.¹

Kako bi se dinamika takvih sustava u potpunosti opisala potrebno je riješiti vremenski ovisnu molekularnu Schrödingerovu jednadžbu, no tu diferencijalnu jednadžbu drugog reda vrlo je teško egzaktno riješiti za bilo koji molekularni sustav. Zato je nužno uvođenje različitih reprezentacija valne funkcije i aproksimacija te su razvijene razne kvantne i poluklasične

metode simulacije neadijabatske molekularne dinamike.² *Ab initio* metodom višestrukog stvaranja (engl. *Ab Initio Multiple Spawning*, AIMS) dinamika sustava simulira se tako da se nuklearni valni paketi zapisuju u bazi putujućih spregnutih Gaussovih funkcija (engl. *trajectory basis functions*, TBFs). Kad TBF na jednoj plohi potencijalne energije (jedno elektronsko stanje) dođe u neadijabatsko područje, gdje se plohe potencijalne energije za različita stanja približavaju, onda se stvaraju nove TBF na drugoj plohi. Na taj se način prelazi s jedne plohe na drugu. Najčešće korištena klasično-kvantna metoda je Tullyjeva metoda preskakanja ploha (engl. *Tully Surface Hopping*, TSH) u kojoj se propagiraju nezavisne klasične trajektorije i, ovisno o neadijabatskim sprežanjima, „skače“ se iz jednog elektronskog stanja u drugo. Manje korištena je Landau-Zenerova (LZ) metoda preskakanja ploha koja se temelji na računanju vjerojatnosti neadijabatskog prijelaza prema LZ formuli. Za tu metodu nije potrebno računanje neadijabatskog sprežanja, već samo račun energije i gradijenta te ju upravo ta jednostavnost čini komputacijski zanimljivom.



Slika 1.2. Shematski prikaz glavne ideje AIMS i TSH metoda.³

Cilj ovog rada je testirati Landau-Zenerov algoritam na primjeru molekularnog Tullyjevog modela II (4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitrila) te usporediti rezultate s rezultatima dobivenim metodama AIMS i TSH iz znanstvenog članka Ibele i Curchoda⁴. Tullyjev model II tipičan je model za primjer višestrukog „skakanja“ između dva elektronska stanja. Kako bi simulacija neadijabatske dinamike pomoću LZ metode bila moguća, potrebno je isprogramirati sučelje između programa za elektronsku strukturu i programa za neadijabatsku dinamiku, što je ujedno i glavni zadatak ovoga rada.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. 4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitril

Molekula 4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitril (DMABN) vrlo je čest model za proučavanje jednog od rjeđih fotofizičkih fenomena – dvostruke fluorescencije. Emisijski spektar molekula takve prirode sastoji se od dva maksimuma pri dvije različite valne duljine. Sama donor-akceptor struktura molekule DMABN (Slika 2.1.) vrlo je eksperimentalno i teorijski zanimljiva za proučavanje.



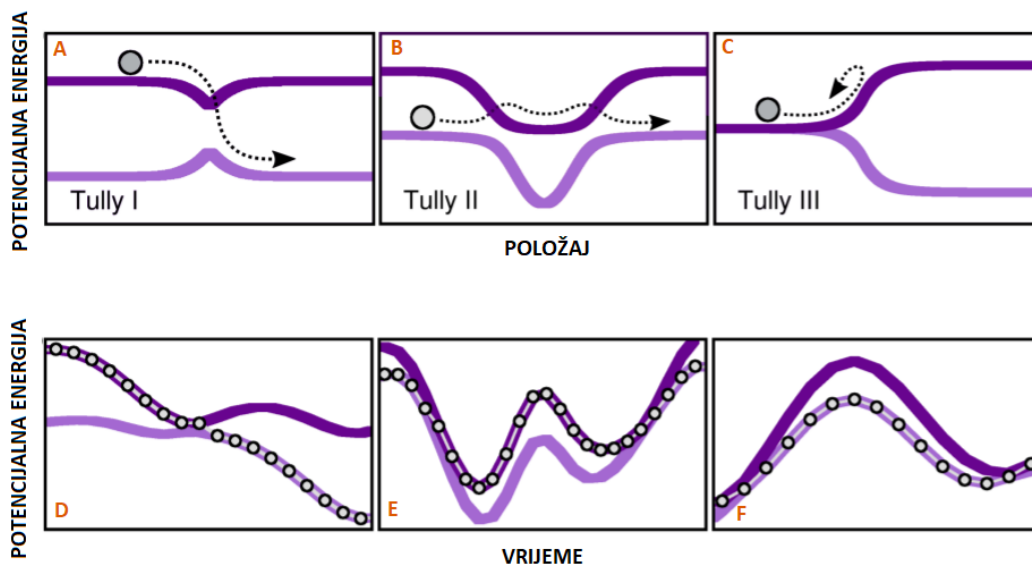
Slika 2.1. Struktura molekule DMABN.

Na nasuprotnim stranama molekule nalaze se elektron-donirajuća ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) i elektron-odvlačeća skupina ($-\text{C}\equiv\text{N}$), a između delokalizirani π -elektronski sustav. Zašto i na koji način ta molekula pokazuje fenomen dvostruke fluorescencije do dan danas nije posve utvrđeno, no najpopularnije objašnjenje je pomoću mehanizma intramolekularnog prijenosa naboja zakretanjem (engl. *Twisted Intramolecular Charge Transfer*).^{5,6} Naime, molekula DMABN fluorescira pri dvije različite valne duljine kad se nalazi u polarnom otapalu te se pritom pojavljuje u dvije posve različite konformacije. Jednu konformaciju čini potpuno planarna molekula, a drugu dimetilamino skupina zarotirana za 90° u odnosu na planarni cijanofenilni

dio molekule.⁷ U nepolarnim otapalima i plinovitoj fazi DMABN fluorescira samo pri jednoj valnoj duljini.

Uz to što je DMABN zanimljiva molekula za proučavanje rijetkog fenomena, važno je napomenuti i njenu moguću široku primjenu kao npr. marker (engl. *reporter molecule*) za obilježavanje molekula u biološkim sustavima bez utjecaja na njihovu aktivnost, zatim kao referentni sustav za proučavanje razdvajanja naboja pod utjecajem zračenja ili pak kao model za testiranje različitih metoda neadijabatske dinamike. Iz tih je razloga korisno proučavati dinamiku molekule DMABN prilikom pobude elektromagnetskim zračenjem. U ovome radu uspoređivat će se različite poluklasične metode za simulaciju neadijabatske molekularne dinamike na primjeru DMABN.

John C. Tully u svome je radu iz 1990. godine⁸ predložio tri jednodimenzionalna modela (Slika 2.2., gore) u svrhu testiranja Tullyjeve metode preskakanja ploha. Modeli su osmišljeni tako da se mogu testirati tri različita slučaja kod kojih neadijabatsko sprezanje više nije zanemarivo, odnosno kod kojih se gibanje jezgara i elektrona ne može promatrati zasebno. Na slici 2.2. (dolje) shematski su prikazani odgovarajući višedimenzionalni *molekularni* modeli neadijabatskog sprezanja u odnosu na jednodimenzionalne Tullyjeve modele.



Slika 2.2. Shematski prikaz: gore – jednodimenzionalni Tullyjevi modeli ((A) jednostruko izbjegnuto križanje, (B) dvostruko izbjegnuto križanje i (C) refleksija), dolje – odgovarajući molekularni Tullyjevi modeli.³

Prilikom proučavanja dinamike sustava koji uključuju pobuđena stanja postoji mogućnost da će doći do približavanja ili presijecanja ploha potencijalnih energija pojedinih elektronskih stanja. Tully je opisao samo tri generalna tipa neadijabatskih područja, no treba napomenuti da to zasigurno nisu jedini procesi koji se odvijaju tijekom približavanja ploha.

Tullyjev model I opisuje dinamiku u kojoj dolazi do jednostrukog presijecanja ploha potencijalne energije dva stanja (Slika 2.2., A). Najčešće je riječ o molekulama koje se, nakon pobude zračenjem, vrlo brzo internom konverzijom vraćaju u osnovno stanje. Važno je naglasiti da može postojati više koničnih presjeka duž dvije plohe potencijalne energije, no u ovom modelu molekula se vraća u osnovno stanje putem samo jednog koničnog presjeka i više se ne vraća u pobuđeno stanje (Slika 2.2., D). Plohe potencijalne energije osnovnog i pobuđenog stanja približavaju se dok se ne presijeku, a onda se nakon skoka ponovno odmiču te sustav ostaje u osnovnom stanju. Takav model neadijabatskog procesa može se uočiti na primjeru dinamike pobuđenog stanja etena i fotoizomerizacije retinala.

Tullyjev model II odnosi se na dinamiku sustava kod kojih dolazi do dvostrukog presijecanja ploha dva elektronska stanja (Slika 2.2., B). Sjetimo se da je potencijalna energija kod Tullyjevih modela definirana kao funkcija jednodimenzionalne reakcijske koordinate, stoga se Tullyjev model II u višedimenzionalnom (molekularnom) slučaju može okarakterizirati dvostrukim ili višestrukim skokovima između dva elektronska stanja (Slika 2.2., E). Do mnogobrojnih skokova dolazi zato što su dva pobuđena stanja vrlo bliska u energiji pa dolazi do mnogih, naizmjeničnih neradijativnih prijelaza između tih stanja. Ovaj se model može proučavati na primjeru dinamike pobuđene molekule 4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitril, kod koje dolazi do višestrukih prijelaza iz drugog pobuđenog stanja u prvo i obrnuto. Važno je istaknuti da se neadijabatski prijelazi (skokovi) ne događaju pri istim iznosima elektronskih energija stanja, zbog čega se tijekom dinamike DMABN uočava ponašanje analogno Tullyjevom modelu II.

Tullyjev model III posljednji je primjer vrste neadijabatskog procesa i prikazuje slučaj kad jednodimenzionalna čestica nema dovoljno kinetičke energije da savlada repulzivnu barijeru pa se reflektira nazad u neadijabatsko područje te potom preskače na plohu niže potencijalne energije (Slika 2.2., C). U višedimenzionalnom modelu slično se ponašanje može primijetiti na mjestima gdje je konični presjek vrlo strm (Slika 2.2., F). Plohe potencijalne energije dvaju stanja približavaju se dok se ne presijeku prilikom čega dođe do prijenosa populacije iz stanja više energije u stanje niže energije. No, ubrzo se trajektorija reflektira i

dolazi do ponovnog križanja ploha u istom dijelu konfiguracijskog prostora kao kod prethodnog križanja. Tijekom ponovnog križanja dio populacije vraća se iz stanja niže u više energije. Zatim se u nekom kasnijem trenutku plohe ponovno približe i dođe do prijenosa ostatka populacije u stanje niže energije. Treba naglasiti da se sva križanja ploha odvijaju pri sličnim elektronskim energijama, odnosno u istom dijelu konfiguracijskog prostora. Dinamika pobuđene molekule fulvena pokazuje takvo ponašanje.

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA

3.1. Molekularna dinamika

3.1.1. Simulacija molekularnog ansambla

Molekularna dinamika (MD) i Monte Carlo (MC) simulacija predstavljaju dvije velike skupine metoda računalnih simulacija, uz koje postoji i niz mješovitih metoda nastalih kombiniranjem karakteristika te dvije velike skupine. Pojam *računalna simulacija* odnosi se na čitav proces koji se sastoji od nekoliko glavnih koraka: odabir prikladnog modela, odnosno skup matematičkih jednadžbi za opis danog sustava, osmišljavanje načina implementacije tog modela („prijevod“ na programski jezik, odnosno jezik računala) te vizualizacija i objašnjenje dobivenih rezultata. Za razliku od molekularne dinamike, Monte Carlo simulacije ne daju informacije o promjeni stanja sustava tijekom simulacije i ne moraju nužno pratiti fizikalno dozvoljeni proces. Stoga se MC metode koriste za proučavanje sustava u termodinamičkoj ravnoteži, dok se MD može koristiti i za proučavanje vremenski ovisnih svojstava tog istog sustava.

U eksperimentalnim metodama najčešće se koristi makroskopski uzorak, koji sadrži vrlo mnogo atoma, odnosno molekula te se zbog toga molekulska svojstva mjere kao prosjek: prosjek ansambla ili vremenski prosjek. *Molekularni ansambl* jest skup svih mogućih sustava s različitim mikroskopskim stanjima i jednakim makroskopskim stanjem. Mikroskopska stanja definirana su položajima svih atoma u sustavu te njihovim količinama gibanja. Makroskopsko ili termodinamičko stanje najčešće je određeno pomoću nekoliko varijabli koje se drže konstantnima (npr. temperatura, tlak, broj čestica) pa postoje različite vrste ansambla ovisno o uvjetima eksperimenta.

3.1.2. Zašto se koristi molekularna dinamika?

Računalne simulacije vrlo su važan dio suvremene znanosti te predstavljaju poveznicu između teorije i eksperimenta. Koriste se radi olakšavanja razumijevanja pojedinih sustava na temelju promatranja njihove strukture i interakcija među molekulama. Tijekom simulacije poznati su

položaji svih atoma i njihovo gibanje, što je vrlo zahtjevno pratiti nekom eksperimentalnom metodom. Simulacije se mogu koristiti i za testiranje teorija na način da se računalno dobiveni rezultati usporede s onima dobivenim eksperimentalno, u laboratoriju. Još jedna velika prednost računalnih simulacija jest mogućnost provođenja eksperimenata na računalu koji zahtijevaju ekstremne uvjete pa se u laboratoriju ne bi mogli jednostavno provesti (npr. pri ekstremnim uvjetima tlaka, temperature).

3.1.3. Fazni prostor

Stanje nekog klasičnog sustava koji se sastoji od N čestica potpuno je opisano koordinatama i količinama gibanja svih čestica. Budući da su potrebne tri koordinate za opis položaja svake čestice (x_i, y_i, z_i) i tri koordinate za opis količine gibanja iste (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}) , onda zaključujemo da je ukupno potrebno $6N$ koordinata kako bi stanje sustava bilo potpuno opisano. Takav $6N$ -dimenzionalni prostor naziva se *fazni prostor* i skup točaka tog prostora čini molekularni ansambl.

U svakom trenutku t sustav se nalazi u nekoj točki faznog prostora \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = (x_1, y_1, z_1, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}) \quad (3.1)$$

ili kraće zapisano:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.2)$$

$$\mathbf{q} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (3.3)$$

$$\mathbf{p} = (p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}) \quad (3.4)$$

Sustav tijekom simulacije prolazi kroz različite točke faznog prostora i time tvori krivulju koju nazivamo *trajektorija*. Drugim riječima, trajektorija opisuje konfiguraciju sustava u svakoj točki faznog prostora tijekom provedene simulacije.

3.1.4. Kratki pregled klasične mehanike

Newtonova mehanika pokušava objasniti poveznicu djelovanja sile na makroskopsko tijelo i gibanja tog tijela koristeći tri *Newtonova zakona*⁹:

Prvi zakon (zakon inercije)

Tijelo ostaje u stanju mirovanja ili se giba jednoliko po pravcu sve dok na njega ne djeluje nikakva vanjska sila. Količina gibanja je očuvana (konstanta gibanja) kad vrijedi:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0 \quad (3.5)$$

Drugi zakon (jednadžba gibanja)

Promjena količine gibanja proporcionalna je djelovanju sile i odvija se u smjeru te sile. Količina gibanja definirana je kao umnožak mase i brzine. Ako je masa tijela konstantna, odnosno brzina gibanja tijela puno manja u usporedbi s brzinom svjetlosti, onda se sila zapisuje kao umnožak mase i ubrzanja tijela.

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = m\mathbf{a} \quad (3.6)$$

Treći zakon (zakon „akcije i reakcije“)

Uz svaku silu koja proizlazi iz djelovanja okoline na tijelo javlja se protusila jednakog iznosa i suprotnog smjera.

$$\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21} \quad (3.7)$$

Kako bi se opisala dinamika sustava N čestica potrebno je odrediti jednadžbe gibanja za sve čestice. Odnosno, treba riješiti diferencijalnu jednadžbu (3.6) za svih N čestica i na taj način odrediti trenutni položaj, brzinu i ubrzanje za svaku česticu u promatranom sustavu.

Lagrangeova mehanika predstavlja alternativni pristup kako bi se dobile jednadžbe gibanja. U klasičnoj se mehanici stanje sustava može opisati pomoću *Lagrangeove funkcije* (Lagrangiana). Lagrangian je definiran kao razlika vrijednosti kinetičke i potencijalne energije sustava:

$$L = T - V \quad (3.8)$$

Lagrangeova funkcija ovisi o $6N$ varijabli budući da potencijalna energija ovisi o koordinatama svih N čestica u sustavu, a kinetička energija ovisi o brzinama tih čestica:

$$V = V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (3.9)$$

$$T = T(\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2, \dots, \dot{x}_N, \dot{y}_N, \dot{z}_N) \quad (3.10)$$

No, često postoje ograničenja za danu problematiku koja se rješava pa se koriste tzv. nezavisne generalizirane koordinate. Taj pojam označava skup parametara (q_1, q_2, \dots, q_N) koji definiraju konfiguraciju sustava relativno prema referentnoj konfiguraciji. Naziv „generalizirane“ koristi se kako bi se naglasila različitost od uobičajenih Kartezijevih koordinata. Generalizirane brzine su vremenske derivacije generaliziranih koordinata, $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)$. Time se smanjuje broj varijabli o kojima ovisi Lagrangeova funkcija.

Na primjer, ako želimo opisati gibanje točke T koja se nalazi na kružnici, onda njezin položaj najčešće definiramo pomoću Kartezijevih koordinata (x, y) . No, jednako vrijedan opis položaja te točke bio bi, recimo, pomoću kuta θ kojeg zatvara pravac koji prolazi kroz točku T s osi apscisa. U tom slučaju kut θ nazivamo generaliziranom koordinatom.

Može se pokazati da se pomoću Newtonove mehanike mogu izvesti *Lagrangeove jednadžbe gibanja* koje se zapisuju u obliku diferencijalnih jednadžbi:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (3.11)$$

gdje je $i = 1, 2, \dots, N$. Rješavanjem jednadžbi gibanja (3.11) dobiva se potpun opis dinamike tog sustava čestica.

Hamiltonova mehanika još je jedna metoda za opis klasične mehanike. Za opis sustava u ovoj metodi koriste se generalizirane koordinate, (q_1, q_2, \dots, q_N) i generalizirane količine gibanja, (p_1, p_2, \dots, p_N) . Hamiltonian H je definiran kao funkcija vremena, generaliziranih koordinata i količina gibanja čestica sustava te se može izraziti kao suma kinetičke i potencijalne energije:

$$H = T + V \quad (3.12)$$

Iz prethodno definiranog Lagrangiana $L(\mathbf{q}_i, \dot{\mathbf{q}}_i, t)$ relativno se jednostavno može izvesti izraz za Hamiltonian $H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t)$ koristeći *Legendreovu transformaciju*¹⁰. Količina gibanja izražena preko Lagrangeove funkcije glasi:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{x}}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{x}}} \quad (3.13)$$

budući da je Lagrangian razlika kinetičke i potencijalne energije, pri čemu potencijalna energija ne ovisi o $\dot{\mathbf{x}} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}$. Analogno jednadžbi (3.13), izraz za generaliziranu količinu gibanja glasi:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.14)$$

Diferencijal Lagrangeove funkcije jednak je:

$$dL = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i = \sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i \quad (3.15)$$

Zatim izrazimo diferencijal:

$$d(\dot{\mathbf{q}}_i \cdot \mathbf{p}_i) = \sum_i \mathbf{p}_i d\dot{\mathbf{q}}_i + \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i d\mathbf{p}_i \quad (3.16)$$

Oduzimanjem jednadžbi (3.15) i (3.16) dobivamo izraz za diferencijal tzv. Legendre-transformirane funkcije (3.17), odnosno izraz za samu funkciju (3.18) koja je jednaka negativnoj vrijednosti Hamiltoniana:

$$dL - d(\dot{\mathbf{q}}_i \cdot \mathbf{p}_i) = \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i d\mathbf{q}_i - \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i d\mathbf{p}_i \quad (3.17)$$

$$L - \dot{\mathbf{q}}\mathbf{p} = \left(\frac{1}{2}\mathbf{m}\mathbf{v}^2 - V\right) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m}\mathbf{v} = -\frac{1}{2}\mathbf{m}\mathbf{v}^2 - V = -H \quad (3.18)$$

Dakle, Hamiltonian se definira kao:

$$H = \sum_i \mathbf{p}_i \dot{\mathbf{q}}_i - L \quad (3.19)$$

$$dH = d(\dot{\mathbf{q}}_i \cdot \mathbf{p}_i) - dL = \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i d\mathbf{p}_i - \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i d\mathbf{q}_i \quad (3.20)$$

Iz jednadžbe (3.20) zaključujemo da vrijede relacije:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (3.21)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (3.22)$$

Jednadžbe (3.21) i (3.22) nazivaju se *Hamiltonove jednadžbe gibanja* i opisuju način na koji se sustav giba faznim prostorom. Po dvije se jednadžbe mogu zapisati za svaku generaliziranu koordinatu. Hamiltonove jednadžbe su diferencijalne jednadžbe prvog reda i njihova prednost nad Lagrangeovim diferencijalnim jednadžbama drugog reda temelji se na manjoj računskoj zahtjevnosti prilikom rješavanja jednadžbi gibanja.

3.1.5. Općeniti postupak simulacije molekularne dinamike

Uz zadane položaje svih N atoma u molekuli može se odrediti iznos sile kojom $N - 1$ atoma djeluje na preostali atom. Nadalje, korištenjem Newtonovih jednadžbi gibanja mogu se predvidjeti novi položaji atoma za sljedeći vremenski korak. Ponavljanjem tog postupka za n koraka u ukupnom vremenu t dobiva se trajektorija. Zbog numeričke stabilnosti vremenski koraci moraju biti mali, obično oko nekoliko femtosekundi (do 10 fs), no to ovisi o veličini i vrsti promatranog sustava.

Molekularna dinamika zahtijeva račun potencijalne energije kako bi se mogle izračunati sile koje djeluju na atome:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.23)$$

gdjbe je $i = 1, 2, \dots, N$. U metodama molekularne mehanike (MM) koristi se polje sila za račun potencijala. Polje sila predstavlja skup parametara i jednadžbi pomoću kojih je moguće reproducirati geometriju molekule i izračunati potencijalnu energiju sustava. Takve metode energiju sustava opisuju samo kao funkciju nuklearnih koordinata. Ovisno o sustavu, MM metode mogu dati rezultate vrlo bliske rezultatima kvantnih metoda. Umjesto korištenja polja sila, može se rješavati Schrödingerova vremenski neovisna jednadžba unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije kako bi se odredio potencijal u svakom trenutku tijekom simulacije, kao što je to slučaj kod semiklasičnih metoda.

Kako bi se odredila trajektorija, odnosno položaji atoma i njihove brzine tijekom trajanja simulacije, potrebno je riješiti diferencijalne jednadžbe gibanja. Takve jednadžbe moraju se rješavati putem numeričkog integriranja, budući da su gibanja svih čestica spregnuta i ne mogu se riješiti analitički. Skup numeričkih metoda koje se u tu svrhu koriste zovu se **metode konačnih razlika**. Cilj je integraciju podijeliti na više manjih koraka (n), pri čemu se vrijednosti u takvim, diskretnim, točkama određuju rješavanjem algebarskih jednadžbi. Iz definiranog potencijala moguće je izračunati silu koja djeluje na svaki atom i iz sile izračunati ubrzanje atoma. Iz ubrzanja, brzine i položaja u trenutku t mogu se odrediti te iste veličine za trenutak $t + \delta t$. Zatim se za ponovno računaju sile, ubrzanja, brzine i položaji za sljedeći trenutak, $t + 2\delta t$. Cijeli se postupak ponavlja dalje za svaki idući vremenski korak ($t + 3\delta t$, $t + 4\delta t$, ... , $t + n\delta t$). Postoje mnogi različiti algoritmi koji pripadaju metodama konačnih

razlika, no svim algoritmima je zajednička pretpostavka da se položaji, brzine, ubrzanja i ostale dinamičke veličine za i -tu jezgru mogu razviti u Taylorov red na sljedeći način:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a_i(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b_i(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 c_i(t) + \dots \quad (3.24)$$

$$v_i(t + \delta t) = \dot{r}_i(t + \delta t) = v_i(t) + \delta t a_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b_i(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 c_i(t) + \dots \quad (3.25)$$

$$a_i(t + \delta t) = \ddot{r}_i(t + \delta t) = a_i(t) + \delta t b_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 c_i(t) + \dots \quad (3.26)$$

$$b_i(t + \delta t) = \ddot{\dot{r}}_i(t + \delta t) = b_i(t) + \delta t c_i(t) + \dots \quad (3.27)$$

Jedan od poznatijih algoritama je *Verletov algoritam*, koji je jednostavan za implementirati. Za algoritam je važno da vrijedi očuvanje energije i količine gibanja, da je vremenski reverzibilan i da se može koristiti duži vremenski korak kako bi se smanjio broj iteracija. Vremenska-reverzibilnost označava invarijantnost dinamičkih jednadžbi pri promjeni „smjera“ vremena. U Verletovom se algoritmu iz položaja i ubrzanja u prethodnom trenutku $t - \delta t$ mogu odrediti novi položaji, za trenutak $t + \delta t$. Jednadžbe za položaje u trenucima $t + \delta t$ i $t - \delta t$ mogu se izraziti kao:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a_i(t) + \dots \quad (3.28)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a_i(t) - \dots \quad (3.29)$$

pri čemu se u obzir najčešće uzimaju samo prva tri člana razvoja. Zbrajanjem (3.28) i (3.29) dobiva se jednadžba za određivanje novog položaja:

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \delta t^2 a_i(t) \quad (3.30)$$

U izrazu (3.30) može se primijetiti da se član za brzine jezgara ne pojavljuje eksplicitno. Postoji mnogo načina na koje se može odrediti brzina, a jedan od jednostavnijih je koristeći:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2 \delta t} \quad (3.31)$$

Jedan od nedostataka Verletovog algoritma upravo je nepostojanje eksplicitnog člana za brzinu u jednadžbi za izračun novih položaja pa je brzine moguće odrediti tek kad su određeni položaji za sljedeći vremenski korak. Još jedan značajan nedostatak je pribrajanje člana malog iznosa ($\delta t^2 a_i(t)$) razlici dva člana puno većeg iznosa ($2r_i(t) - r_i(t - \delta t)$) što je uzrok manje preciznosti. Zbog tih nedostataka razvijene su modificirane verzije Verletovog algoritma. Jedan od poboljšanih modela je **algoritam preskakanja** (engl. *leap-frog algorithm*), koji računa nove položaje i brzine u isprepletenim vremenskim koracima pomoću jednadžbi:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t a_i(t) \quad (3.32)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (3.33)$$

Nakon što se izračunaju brzine u trenutku $t + \frac{1}{2}\delta t$ pomoću jednadžbe (3.32), mogu se odrediti novi položaji $r_i(t + \delta t)$ prema jednadžbi (3.33). Brzine u trenutku t mogu se izračunati kao:

$$v_i(t) = \frac{v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + v_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right)}{2} \quad (3.34)$$

Jedini problem ove metode je u tome što se doprinosi kinetičke i potencijalne energije ukupnoj energiji sustava ne mogu računati u istom vremenskom koraku, budući da se brzine računaju u trenutku $t + \frac{1}{2}\delta t$, a položaji u $t + \delta t$.

Još jedna varijacija originalnog algoritma je **Verletova metoda brzina**, koja uključuje eksplicitno računanje brzina. Algoritam se, ukratko, može podijeliti na tri koraka:

- 1.) Prvo se računaju brzine u trenutku $t + \frac{1}{2}\delta t$:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v_i(t) + \frac{1}{2}\delta t a_i(t) \quad (3.35)$$

2.) Zatim se pomoću izračunatih brzina računaju novi položaji u trenutku $t + \delta t$:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (3.36)$$

3.) U zadnjem se koraku računaju brzine za trenutak $t + \delta t$:

$$v_i(t + \delta t) = v_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t a_i(t + \delta t) \quad (3.37)$$

Postoje mnoge varijacije Verletovog algoritma i mnogi drugi algoritmi za numeričku integraciju jednadžbi gibanja, no svi se temelje na sličnoj ideji koja je u ovom kratkom poglavlju protumačena na primjeru Verletovog algoritma. Ne postoji općenito najbolji algoritam, budući da je odabir metode ovisan o vrsti promatranog sustava i mnogim drugim faktorima simulacije dinamike.

3.1.6. Pojam plohe potencijalne energije

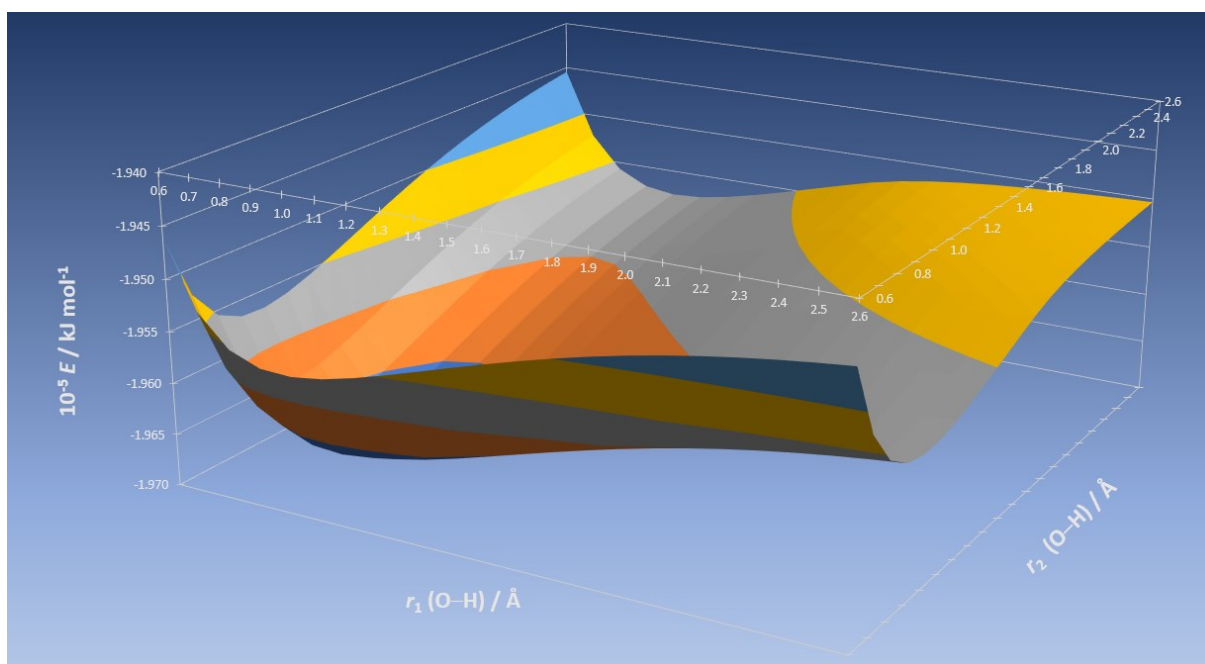
Kako bi se pobliže opisala struktura molekule potrebno je odrediti od kojih se atoma sastoji ta molekula i kako su ti atomi raspoređeni u prostoru relativno jedan prema drugome (konektivnost). Eksperiment u računalnoj kemiji često uključuje optimizaciju geometrije molekule, odnosno određivanje strukture najmanje energije s obzirom na zadanu konektivnost. No, u laboratorijskom eksperimentu se koriste uzorci koji sadrže velik broj molekula na nekoj temperaturi, stoga je moguće da se ta ravnotežna smjesa molekula sastoji od strukturno različitih spojeva (npr. stereoizomera) i treba se promatrati sve moguće strukture. Iz tog je razloga ploha potencijalne energije (PPE) koristan alat u računalnoj kemiji za analizu molekularne geometrije i dinamike kemijskih reakcija.

Ploha potencijalne energije u osnovnom elektronskom stanju

Ploha potencijalne energije je $(3N - 6)$ -dimenzionalna hiperploha koja prikazuje ovisnost potencijalne energije N atoma o određenim parametrima, najčešće međusobnim udaljenostima atoma. Pojam *hiperploha* označava $(N - 1)$ -dimenzionalnu plohu u N -

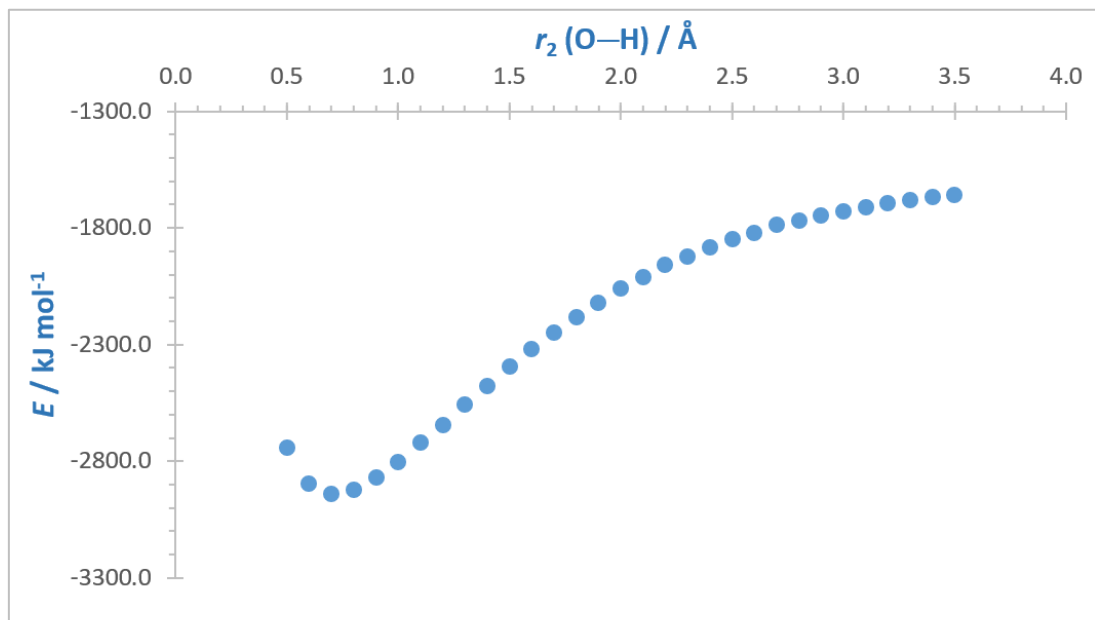
dimenzionalnom prostoru te predstavlja generalizaciju uobičajene dvodimenzionalne plohe koja se nalazi u trodimenzionalnom prostoru.^{11,12} Za opis položaja N atoma u trodimenzionalnom prostoru potrebno je $3N$ Kartezijevih koordinata. Prijelazom na interne koordinate moguće je separirati tri translacijske i tri rotacijske koordinate te se dobiva $(3N - 6)$ -dimenzionalna ploha potencijalne energije. Za slučaj linearnih molekula zanemaruje se rotacija oko internuklearne osi, stoga je dimenzionalnost plohe $3N - 5$. Svaka točka na PPE predstavlja pojedinu strukturu molekule.

Može se zaključiti da je PPE za molekulu s mnogo atoma teško grafički prikazati zbog velike dimenzionalnosti plohe. Kako bi se lakše vizualizirala PPE koriste se razne metode reduciranja dimenzionalnosti. Recimo, za molekulu vode PPE je trodimenzionalna ($3 \times 3 - 6 = 3$). Za prikaz ovisnosti energije o tri koordinate (dvije veze duljine $r(\text{O} - \text{H})$ i kutu $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H}$) potreban nam je četverodimenzionalni prostor. Budući da to ne možemo vizualizirati, onda se može odrediti neka konstantna vrijednost za npr. jednu duljinu veze i prikazati PPE kao dvodimenzionalnu plohu u trodimenzionalnom prostoru (Slika 3.1.).



Slika 3.1. Ploha potencijalne energije za molekulu vode generirana na RHF razini teorije sa STO-3G osnovnim skupom. Prikazuje energijski minimum za optimiziranu strukturu molekule vode s obzirom na duljine obje O – H veze, uz konstantnu vrijednost kuta $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H} = 104,5^\circ$.

Ako je potrebno, može se nadalje reducirati dimenzionalnost tako da se još jedan parametar drži konstantnim (npr. duljina jedne O – H veze) i PPE prikazati kao krivulju na dvodimenzionalnom grafu (tzv. energijski profil, Slika 3.2.).



Slika 3.2. Ploha potencijalne energije za molekulu vode generirana na RHF razini teorije sa STO-3G osnovnim skupom. Prikazuje energijski minimum za optimiziranu strukturu molekule vode s obzirom na duljinu jedne O – H veze, uz konstantnu vrijednost duljine druge veze r_1 (O – H) = 1,0 Å i kuta \angle H – O – H = 104,5°.

Dijelovi PPE koji su kemičarima od značajnijeg interesa su stacionarne točke, specifično minimumi i sedlaste točke. *Stacionarne točke* su točke u kojima je vrijednost prve derivacije potencijalne energije po svim parametrima \mathbf{q}_i jednaka nuli:

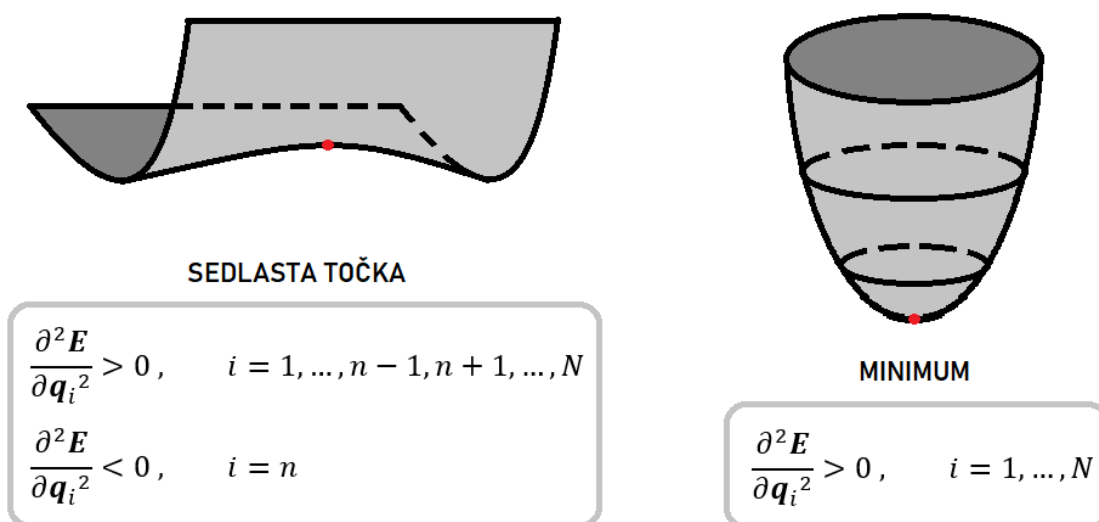
$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_N} = 0 \quad (3.38)$$

$$\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.39)$$

Minimumi na plohi potencijalne energije fizikalno predstavljaju optimalne molekularne strukture, dok sedlaste točke predstavljaju prijelazna stanja. Minimum je minimum u svim

smjerovima promatranja plohe, dok je sedlasta točka minimum u svim smjerovima, osim u smjeru reakcijske koordinate u kojem je maksimum. Reakcijska koordinata je geometrijski parametar koji se mijenja tijekom kemijske reakcije.¹³ Put najmanje energije koji povezuje dva minimuma na PPE naziva se *intrinzična reakcijska koordinata*.

Vrste stacionarnih točaka (minimum, sedlasta točka, ...) razlikuju se prema predznacima drugih derivacija potencijalne energije s obzirom na parametre q_i (Slika 3.3.).



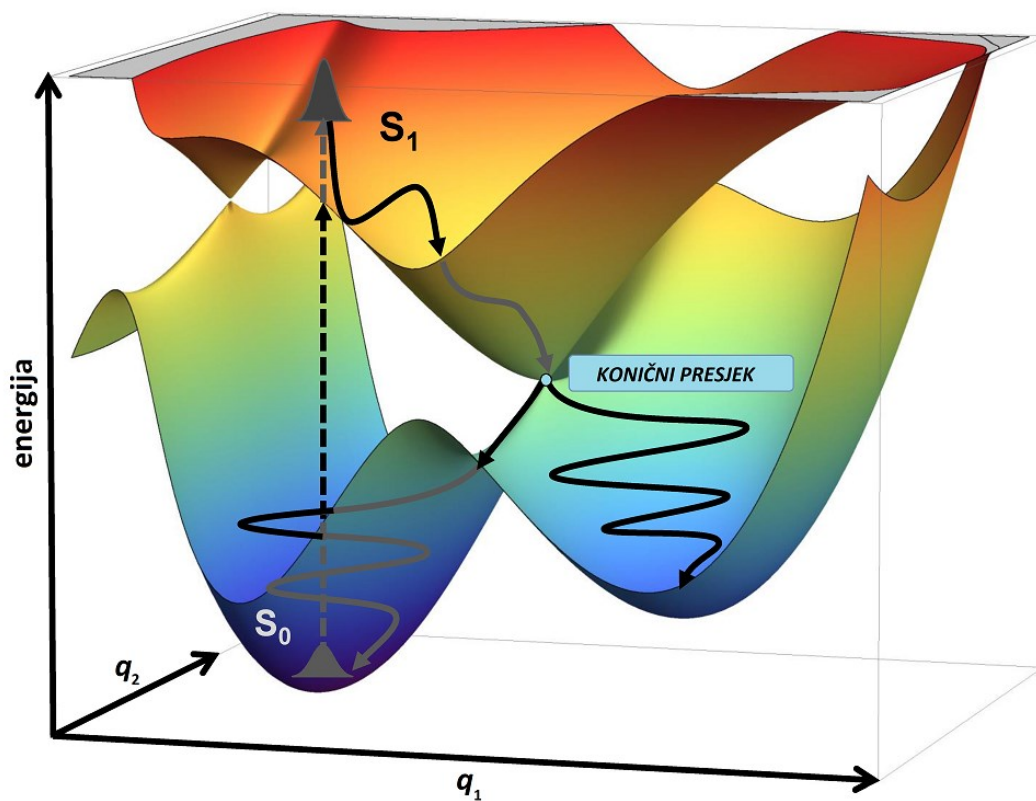
Slika 3.3. Kemijski najzanimljivija područja na plohi potencijalne energije i njihov matematički opis.

Ploha potencijalne energije za pobuđena elektronska stanja

Molekula apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom ili vidljivom dijelu spektra prelazi u pobuđeno elektronsko stanje. Budući da trenutna elektronska gustoća u pobuđenom stanju ne predstavlja elektronsku gustoću za ravnotežno stanje molekule, potrebno je odrediti sile koje djeluju na atome. Iz tog razloga vrlo je važan dobar opis potencijala. Plohe potencijalne energije pobuđenih stanja često su mnogo složenije nego PPE za osnovno stanje pa za račun nije prikladno koristiti neke jednostavnije modele (npr. molekularnu mehaniku) jer ne mogu dati dobar opis potencijala u ovom slučaju.

Kako fotokemijske reakcije uključuju više elektronskih stanja i plohe potencijalne energije tih stanja ponekad se križaju u tzv. *koničnim presjecima*, moguće je da tijekom relaksacije molekula prijeđe iz jednog stanja u drugo (Slika 3.4.). Takve procese nazivamo

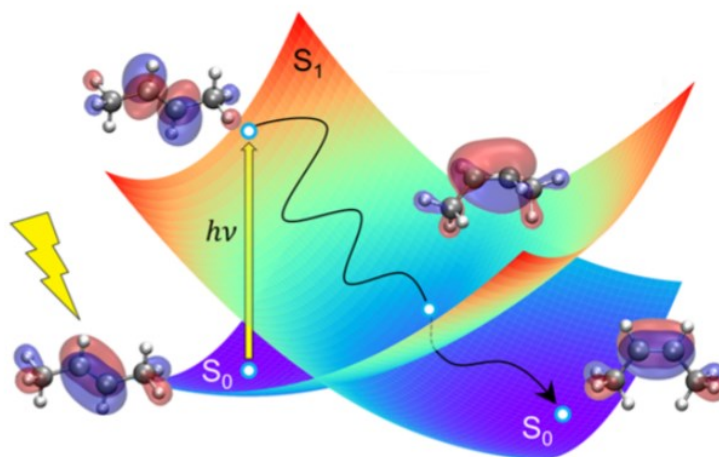
neadijabatskim procesima. Da bi se simulirala dinamika tih sustava potrebno je uzeti u obzir spregu elektronskog i nuklearnog gibanja (neadijabatsku spregu), koja se u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji zanemaruje jer se gibanja promatraju odvojeno.



Slika 3.4. Primjer križanja ploha potencijalne energije za osnovno i prvo pobuđeno stanje te shematski prikaz mogućih reakcijskih puteva nakon pobude molekule. Prilagođeno prema <https://www.temps.phc.uni-kiel.de/en/research/laboratories-and-instrumentation/femtosecond-spectroscopy>.¹⁴

3.2. Neadijabatska molekularna dinamika

Neadijabatska molekularna dinamika opisuje dinamiku reakcija koje se odvijaju u pobuđenim stanjima, odnosno nužno uključuju više od jednog elektronskog stanja. Plohe potencijalne energije za pobuđena stanja često su veoma složene te se mogu presijecati međusobno ili pak s plohom za osnovno stanje (Slika 3.5.). U takvim područjima konfiguracijskog prostora, gdje se plohe sijeku ili približavaju, sprega elektronskog i nuklearnog gibanja postaje značajna i nuklearno gibanje može utjecati na promjenu elektronskog stanja. U sljedećim poglavljima pokazat ćemo zašto Born-Oppenheimerova aproksimacija ne vrijedi za objašnjenje dinamike takvih sustava i kako je na drugačije načine opisati.



Slika 3.5. Shematski prikaz mogućeg reakcijskog puta nakon pobude molekule. Prilagođeno prema T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, Y. Zhang, B. Nebgen, S. Fernandez-Alberti, D. Mozysky, A. E. Roitberg, S. Tretiak, *Chem. Rev.* **120** (2020) 2215–2287.¹⁵

Proučavanje dinamike fotokemijskih reakcija ima široku primjenu. Recimo, tijelo ne može proizvoditi vitamin D bez Sunčeve svjetlosti. Predzadnji korak u sintezi je elektrociklička reakcija, za čije odvijanje je nužno zračenje. Još jedan zanimljiv primjer primjene je fotokemija vida, u kojoj je jedan od ključnih koraka izomerizacijska reakcija *cis*-retinala u *trans*-retinal pod utjecajem zračenja. Postoje i štetne fotokemijske reakcije u ljudskom tijelu, koje npr. mogu dovesti do proliferacije stanica raka. Stoga je od velike važnosti proučavati mehanizme takvih reakcija.

3.2.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija

Iz temeljnih postulata kvantne mehanike poznato je da valna funkcija $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}, t)$ sadrži sve informacije o promatranom sustavu i potpuno opisuje stanje sustava. Pretpostavimo da sustav sadrži N elektrona i M jezgara. Vremenska propagacija sustava opisana je vremenski ovisnom Schrödingerovom jednađbom, jednostavnosti radi izraženom u atomskim jedinicama ($m_e = e = \hbar = 1$):

$$i \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}, t) \quad (3.40)$$

za $i = 1, 2, \dots, N$ i $a = 1, 2, \dots, M$. Valna funkcija ovisi o koordinatama svih elektrona $\{\mathbf{r}_i\}$, koordinatama svih jezgara $\{\mathbf{R}_a\}$ i vremenu t . Rješavanje jednađbe (3.40) vrlo je zahtjevno čak i za manje sustave (koji se sastoje od npr. nekoliko atoma), stoga je potrebno uvesti aproksimacije i razviti pojednostavnjene metode rješavanja. Za početak, može se pretpostaviti da je moguće razdvojiti gibanje jezgara i elektrona te na taj način smanjiti dimenzionalnost prilikom rješavanja Schrödingerove jednađbe. Takva pretpostavka ima smisla, budući da je masa protona oko 1800 puta veća od mase elektrona pa možemo reći da se elektroni gibaju mnogo brže u odnosu na jezgre.

Molekularni Hamiltonian iz jednađbe (3.40) definiran je izrazom:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.41)$$

gdje je $\{\mathbf{M}_a\}$ skup masa jezgara i $\{\mathbf{Z}_a\}$ skup naboja svih jezgara. Veličina r_{ai} skraćeni je zapis za izraz $|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|$, R_{ab} za izraz $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ te r_{ij} za izraz $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Jednađbu (3.41) možemo simbolima skraćeno zapisati u obliku:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc,e} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{ee} \quad (3.42)$$

Prvi član u jednađbama (3.41) i (3.42) predstavlja kinetičku energiju elektrona, drugi član kinetičku energiju jezgara, treći član privlačenje pojedinog elektrona i jezgre, idući član

interakciju odbijanja jezgara te posljednji član predstavlja interakciju odbijanja elektrona u danom sustavu.

Dakle, ako promatramo gibanje elektrona u polju jezgara fiksnih položaja (engl. *clamped-nuclei*), onda se član za međusobno odbijanje jezgara ($\hat{V}_{nuc,nuc}$) može smatrati konstantnim. Pribrajanje konstantnog člana nekom operatoru ne utječe na njegove vlastite funkcije, već se samo pribraja vlastitim vrijednostima. Koristeći aproksimaciju zakločenih jezgara¹⁶ *elektronski Hamiltonian* \hat{H}_e možemo zapisati kao:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{nuc,e} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{ee} \quad (3.43)$$

i pripadnu Schrödingerovu jednadžbu:

$$\hat{H}_e(\{\mathbf{R}_a\}) \Psi_e^{(n)}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_a\}) = E_e^{(n)}(\{\mathbf{R}_a\}) \Psi_e^{(n)}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_a\}) \quad (3.44)$$

gdje je parametarska ovisnost vlastitih funkcija i vlastitih vrijednosti \hat{H}_e o koordinatama jezgara naznačena znakom točka-zarez (;). To znači da je, za različite konfiguracije jezgara, $\Psi_e^{(n)}$ drugačija funkcija elektronskih koordinata i $E_e^{(n)}$ je drugačija funkcija nuklearnih koordinata. Vlastite funkcije hermitskog operatora \hat{H}_e su ortonormirane, stoga vrijedi:

$$\int \Psi_e^{(m)*}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_a\}) \Psi_e^{(n)}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_a\}) d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (3.45)$$

Skup elektronskih valnih funkcija $\{\Psi_e^{(n)}\}$ za danu konfiguraciju jezgara čini potpun skup u N -elektronskom Hilbertovom prostoru, koji se naziva *adijabatska baza*. Možemo definirati novu bazu, $|\Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R})\rangle$, kao tenzorski produkt¹⁷ potpunog skupa $\{\Psi_e^{(n)}\}$ N -elektronskog Hilbertovog prostora i potpunog skupa $\{\chi_n(\mathbf{R})\}$ vektorskog prostora nuklearnih valnih funkcija:

$$|\Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R})\rangle = |\Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_n(\mathbf{R})\rangle \quad (3.46)$$

gdje će nadalje u tekstu skup elektronskih koordinata $\{\mathbf{r}_i\}$ biti jednostavnije zapisan kao \mathbf{r} , a skup nuklearnih koordinata $\{\mathbf{R}_a\}$ kao \mathbf{R} . Ukupnu valnu funkciju sustava sad zapisujemo kao linearnu kombinaciju vektora nove baze $|\Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R})\rangle$:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n c_n(t) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (3.47)$$

gdje su nuklearne valne funkcije $\chi_n(\mathbf{R}, t)$ tzv. *vremenski ovisni koeficijenti u razvoju*, koji se još često nazivaju nuklearne amplitude ili nuklearne valne funkcije.

Uvrštavanjem jednadžbe (3.47) u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu (3.40) dobivamo:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} &= (\hat{T}_{nuc} + \hat{H}_e) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \\ i \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_n \hat{T}_{nuc} \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t) + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \hat{H}_e \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ i \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_n \hat{T}_{nuc} \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t) + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.48)$$

U posljednjem je retku korištena relacija (3.44) te je djelovanjem elektronskog Hamiltoniana na vlastitu funkciju $\Psi_e^{(n)}$ dobivena vlastita vrijednost $E_e^{(n)}$.

Zatim se jednadžba (3.48) pomnoži s lijeva s $\Psi_e^{(m)*}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ i integrira po svim elektronskim koordinatama \mathbf{r} , odnosno djelujemo s lijeva s $\langle \Psi_e^{(m)} |$, što rezultira jednadžbom:

$$\begin{aligned} i \sum_n \langle \Psi_e^{(m)} | \Psi_e^{(n)} \rangle \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \\ = \sum_n \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \rangle \chi_n(\mathbf{R}, t) &+ \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \langle \Psi_e^{(m)} | \Psi_e^{(n)} \rangle \end{aligned} \quad (3.49)$$

Prisjetimo li se relacije o ortonormiranosti elektronskih valnih funkcija (3.45) možemo nadalje zapisati jednadžbu (3.49) kao:

$$i \sum_n \delta_{mn} \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \delta_{mn} \quad (3.50)$$

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle + \chi_m(\mathbf{R}, t) E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \quad (3.51)$$

Pobljže ćemo analizirati zeleno obojeni član iz prethodne jednadžbe:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla_a \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle &= \nabla_a \left[(\nabla_a \Psi_e^{(n)}) \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] + \nabla_a \left[\Psi_e^{(n)} (\nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t)) \right] = \\ &= \left[(\nabla_a^2 \Psi_e^{(n)}) \chi_n(\mathbf{R}, t) + (\nabla_a \Psi_e^{(n)}) (\nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t)) \right] + \\ &\quad + \left[(\nabla_a \Psi_e^{(n)}) (\nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t)) + \Psi_e^{(n)} (\nabla_a^2 \chi_n(\mathbf{R}, t)) \right] = \\ &= (\nabla_a^2 \Psi_e^{(n)}) \chi_n(\mathbf{R}, t) + 2(\nabla_a \Psi_e^{(n)}) (\nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t)) + \\ &\quad + \Psi_e^{(n)} (\nabla_a^2 \chi_n(\mathbf{R}, t)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \left[\langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(n)} \rangle \chi_n(\mathbf{R}, t) + \right. \\ &\quad \left. + 2 \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \rangle \nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t) + \delta_{mn} \nabla_a^2 \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] \quad (3.52) \end{aligned}$$

$$\langle \Psi_e^{(m)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \left(T_{mn}^{(2)} + 2 T_{mn}^{(1)} \nabla_a + \delta_{mn} \hat{T}_{nuc} \right) \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (3.53)$$

Analiziramo li matrične elemente $T_{mn}^{(1)}$ možemo zaključiti sljedeće¹⁸:

$$T_{mn}^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} i \langle \Psi_e^{(m)} | \frac{1}{i} \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} i \langle \Psi_e^{(n)} | \frac{1}{i} \nabla_a | \Psi_e^{(m)} \rangle^* = \frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} i \langle \Psi_e^{(n)} | \frac{1}{i} \nabla_a | \Psi_e^{(m)} \rangle = -T_{nm}^{(1)*} \quad (3.54)$$

Operator deriviranja je antihermitski¹⁹ i to se može pokazati korištenjem metode parcijalnog integriranja:

$$\begin{aligned} \langle f(x) | \hat{D} | g(x) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* \frac{dg(x)}{dx} dx = f(x)^* g(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{df(x)^*}{dx} dx = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{df(x)^*}{dx} dx = - \langle g(x) | \hat{D} | f(x) \rangle^* \end{aligned} \quad (3.55)$$

Prvi član nakon druge jednakosti u jednadžbi (3.55) iščezava, budući da su $f(x)$ i $g(x)$ kvadratično integrabilne pa u $\pm\infty$ moraju težiti u nulu.

Stoga, primjećujemo da relacija (3.54) pokazuje da je matrica $\mathbf{T}^{(1)}$ antihermitska. Ako se odaberu realne elektronske valne funkcije tako da vrijedi $T_{mn}^{(1)} = T_{mn}^{(1)*}$, onda možemo zaključiti da su *dijagonalni elementi* matrice $\mathbf{T}^{(1)}$ jednaki nuli jer vrijedi $T_{mm}^{(1)} = -T_{mm}^{(1)}$.

Za zaključivanje o izvandijagonalnim elementima matrice $\mathbf{T}^{(1)}$ treba uvesti komutator $[\hat{H}_e, \nabla_a]$ i razmotriti skalarni produkt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(m)} | [\hat{H}_e, \nabla_a] | \Psi_e^{(n)} \rangle &= \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{H}_e \nabla_a - \nabla_a \hat{H}_e | \Psi_e^{(n)} \rangle = \\ &= \langle \Psi_e^{(m)} | \hat{H}_e^\dagger \nabla_a - \nabla_a E_e^{(n)}(\mathbf{R}) | \Psi_e^{(n)} \rangle = \\ &= \langle \Psi_e^{(m)} | E_e^{(m)*}(\mathbf{R}) \nabla_a - \nabla_a E_e^{(n)}(\mathbf{R}) | \Psi_e^{(n)} \rangle = \\ &= \left(E_e^{(m)}(\mathbf{R}) - E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \right) \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a | \Psi_e^{(n)} \rangle = \\ \langle \Psi_e^{(m)} | [\hat{H}_e, \nabla_a] | \Psi_e^{(n)} \rangle &= \left(E_e^{(m)}(\mathbf{R}) - E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \right) T_{mn}^{(1)} \end{aligned} \quad (3.56)$$

pri čemu je korištena činjenica da je \hat{H}_e hermitski operator ($\hat{H}_e = \hat{H}_e^\dagger$) i relacija (3.44) za djelovanje \hat{H}_e na vlastite funkcije što rezultira realnim vlastitim vrijednostima.

Iz jednadžbe (3.56) može se izraziti $T_{mn}^{(1)}$:

$$T_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_e^{(m)} | [\hat{H}_e, \nabla_a] | \Psi_e^{(n)} \rangle}{E_e^{(m)}(\mathbf{R}) - E_e^{(n)}(\mathbf{R})} \quad (3.57)$$

Možemo zaključiti da iznos izvandijagonalnih matričnih elemenata ovisi o razlici energija različitih elektronskih stanja. Te matrične elemente možemo zanemariti samo ako su plohe potencijalne energije dovoljno razmaknute. U slučajevima gdje dolazi do stožastih presjeka, odnosno što su plohe potencijalne energije bliže, to su izvandijagonalni elementi $T_{mn}^{(1)}$ značajnijih iznosa i ne smiju se zanemariti.

Nakon analize $T_{mn}^{(1)}$ matričnih elemenata još su preostali matrični elementi koji sadrže druge derivacije po nuklearnim koordinatama, $T_{mn}^{(2)}$:

$$T_{mn}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(n)} \rangle \quad (3.58)$$

Operator dvostrukog deriviranja je hermitski, što se može pokazati primjenom metode parcijalnog integriranja dva puta:

$$\begin{aligned} \langle f(x) | \hat{D}^2 | g(x) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* \frac{d^2 g(x)}{dx^2} dx = f(x)^* \frac{dg(x)}{dx} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(x)^*}{dx} \frac{dg(x)}{dx} dx = \\ &= - \left(\frac{df(x)^*}{dx} g(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{d^2 f(x)^*}{dx^2} dx \right) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{d^2 f(x)^*}{dx^2} dx = \langle g(x) | \hat{D}^2 | f(x) \rangle^* \end{aligned} \quad (3.59)$$

Iz toga možemo zaključiti da je matrica $\mathbf{T}^{(2)}$ hermitska. Svi matrični elementi $\langle \Psi_e^{(m)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(n)} \rangle$ pomnoženi su omjerom mase elektrona i mase jezgara koji je vrlo malog iznosa, zbog čega se elementi matrice $\mathbf{T}^{(2)}$ mogu zanemariti.

Uvrštavanjem jednačbe (3.53) u jednačbu (3.51) dobiva se:

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \left[T_{mn}^{(2)} \chi_n(\mathbf{R}, t) + 2 T_{mn}^{(1)} \nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t) + \delta_{mn} \hat{T}_{nuc} \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] + \chi_m(\mathbf{R}, t) E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \quad (3.60)$$

odnosno, zbog ortonormiranosti elektronskih valnih funkcija vremenski ovisna Schrödingerova jednačba u adijabatskoj bazi glasi:

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \left[T_{mn}^{(2)} \chi_n(\mathbf{R}, t) + 2 T_{mn}^{(1)} \nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] + \left[\hat{T}_{nuc} + E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}, t) \quad (3.61)$$

Pokazali smo da se unutar **Born-Oppenheimerove aproksimacije** neadijabatska sprežanja, odnosno matrični elementi $T_{mn}^{(2)}$ i $T_{mn}^{(1)}$, mogu zanemariti pa prethodna jednačba poprima oblik:

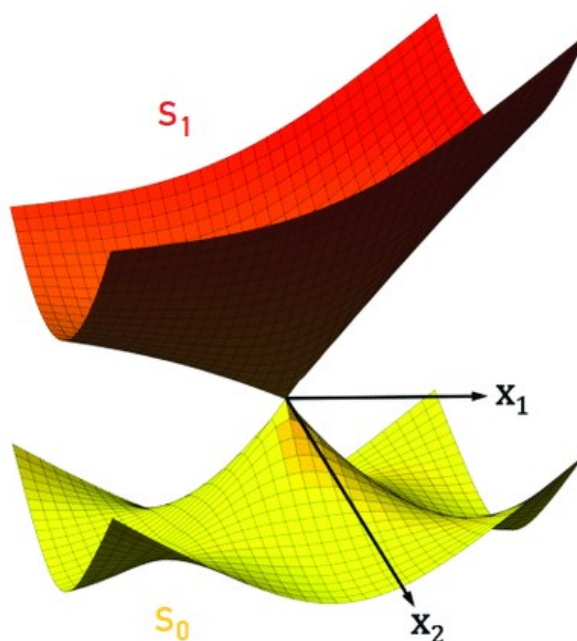
$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left[\hat{T}_{nuc} + E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}, t) \quad (3.62)$$

Born-Oppenheimerova aproksimacija znatno olakšava rješavanje elektronske strukture molekula jer se gibanje jezgara i elektrona promatra odvojeno. Ako se sustav nalazi u m -tom elektronskom stanju, onda će elektronska energija tog stanja predstavljati plohu potencijalne energije po kojoj će se gibati jezgre. Takav opis elektronskog gibanja nazivamo adijabatskom reprezentacijom.

Ova aproksimacija prestaje biti valjana u slučajevima kad se dvije plohe potencijalne energije **približavaju** ili **sijeku** jer su članovi koji opisuju neadijabatska sprežanja velikog iznosa i tad se više ne mogu zanemariti.

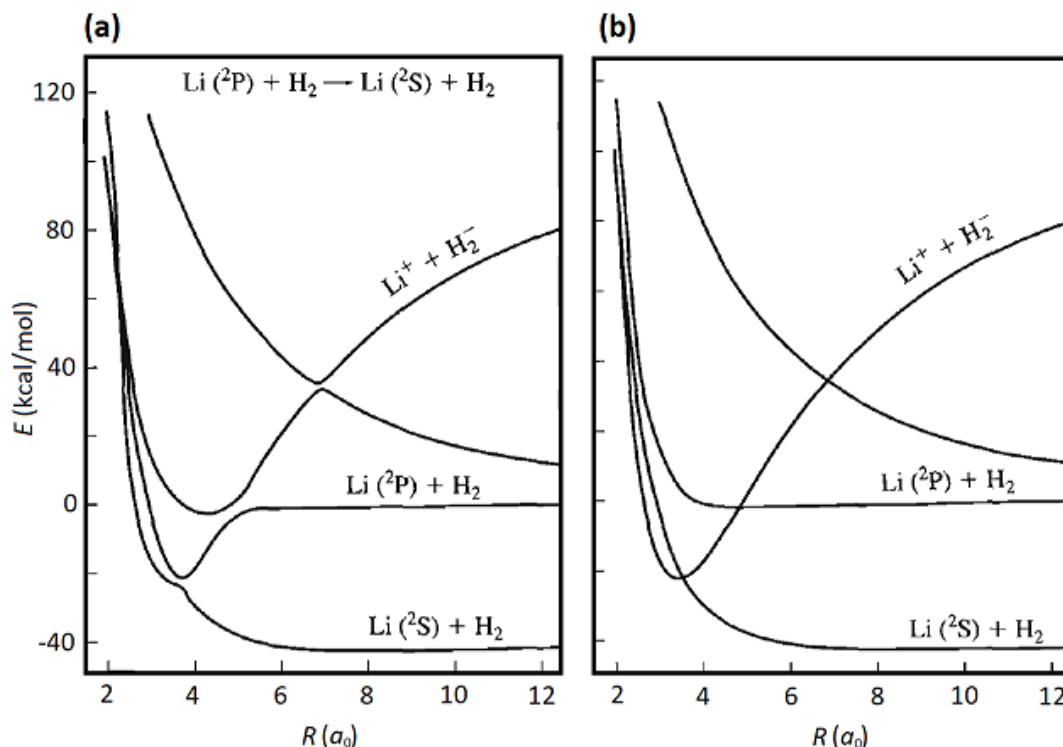
Ako se dvije plohe *sijeku* u nekim molekularnim geometrijama, tzv. *koničnim presjecima*, onda se točke u kojima se sijeku nazivaju singularne točke. U tim točkama funkcija ne pokazuje „dobro ponašanje“ i nije analitička, što otežava matematički opis same funkcije. Općenito, analitička funkcija je glatka funkcija jednaka svojem Taylorovom redu.²⁰

Na slici 3.6. prikazan je primjer koničnog presjeka između plohe potencijalne energije osnovnog i prvog pobuđenog elektronskog stanja.



Slika 3.6. Konični presjek. Prilagođeno prema M. Boggio-Pasqua, *Computational mechanistic photochemistry: The central role of conical intersections*, Doktorski rad, Université Toulouse III, 2015.²¹

Drugi slučaj u kojem Born-Oppenheimerova aproksimacija prestaje vrijediti su *izbjegnuta križanja* ploha (engl. *avoided-crossings*). Pogledamo li kao primjer sliku 3.7. (a) primjećujemo da dolazi do nekoliko izbjegnutih križanja, odnosno znatnog međusobnog približavanja ploha različitih stanja. U takvim slučajevima može doći do nagle promjene fizikalnog karaktera adijabatskih elektronskih stanja (npr. promjena kovalentnog karaktera u ionski) pa je praktično adijabatsku (grč. ἀδιάβατος = „neprohodan“) bazu transformirati u neku drugu bazu, dijabatsku. Na slici 3.7. (b) prikazana su dijabatska elektronska stanja, koja se križaju, ali i čuvaju fizikalni karakter stanja.



Slika 3.7. Plohe potencijalne energije za četiri najniža elektronska stanja određene simetrije LiH_2 kao funkcija duljine veze Li-H_2 : a) adijabatska reprezentacija i b) dijabatska reprezentacija.²²

Treba naći dijabatsku bazu u kojoj će matricni elementi $T_{mn}^{(2)}$ i $T_{mn}^{(1)}$ biti zanemarivog iznosa. Takvih je baza beskonačno mnogo. Kako bi elementi koji sadrže derivacije prvog i drugog reda po nuklearnim koordinatama bili jednaki nuli može se odabrati da se potpun skup elektronskih valnih funkcija odredi samo za jednu konfiguraciju (\mathbf{R}_0) i ne ovisi o nuklearnim koordinatama. Takva se dijabatska baza naziva još i grubom adijabatskom bazom (engl. *crude adiabatic basis*). Ukupnu valnu funkciju zapisujemo kao:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (3.63)$$

Elektronske valne funkcije definirane za fiksnu konfiguraciju, $\Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$, vlastite su funkcije elektronskog Hamiltoniana u toj konfiguraciji:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}_0) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = E_e^{(n)}(\mathbf{R}_0) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (3.64)$$

gdje je $\hat{H}_e(\mathbf{R}_0)$ dan preko izraza:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{T}_e + \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee} \\
\hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{T}_e + \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}) + \\
&\quad + \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}_0) \\
\hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{H}_e(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}_0) \\
\hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{H}_e(\mathbf{R}_0) + \hat{U}(\mathbf{R})
\end{aligned} \tag{3.65}$$

Jednadžbu (3.65) uvrštavamo u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu:

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} &= (\hat{T}_{nuc} + \hat{H}_e) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \\
i \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_{nuc} \chi_n(\mathbf{R}, t) + \\
&\quad + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \hat{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \\
i \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_n \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_{nuc} \chi_n(\mathbf{R}, t) + \\
&\quad + \sum_n E_e^{(n)}(\mathbf{R}_0) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \chi_n(\mathbf{R}, t) + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \hat{U}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)
\end{aligned} \tag{3.66}$$

pri čemu valja istaknuti da \hat{T}_{nuc} ne djeluje na elektronske valne funkcije, budući da su definirane za točno određenu konfiguraciju \mathbf{R}_0 . Zatim se jednadžba (3.66) pomnoži s lijeva s $\Psi_e^{(m)*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ i integrira po elektronskim koordinatama:

$$\begin{aligned}
i \sum_n \delta_{mn} \frac{\partial \chi_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_n \delta_{mn} \hat{T}_{nuc} \chi_n(\mathbf{R}, t) + \sum_n E_e^{(n)}(\mathbf{R}_0) \delta_{mn} \chi_n(\mathbf{R}, t) + \\
&\quad + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \langle \Psi_e^{(m)*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) | \hat{U}(\mathbf{R}) | \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \hat{T}_{nuc} \chi_m(\mathbf{R}, t) + E_e^{(m)}(\mathbf{R}_0) \chi_m(\mathbf{R}, t) + \\
&\quad + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \langle \Psi_e^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) | \hat{U}(\mathbf{R}) | \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \rangle \\
i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \hat{T}_{nuc} \chi_m(\mathbf{R}, t) + E_e^{(m)}(\mathbf{R}_0) \chi_m(\mathbf{R}, t) + \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) U_{mn} \quad (3.67)
\end{aligned}$$

gdje je U_{mn} :

$$U_{mn} = \langle \Psi_e^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) | \hat{V}(\mathbf{R}) - \hat{V}(\mathbf{R}_0) | \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \rangle \quad (3.68)$$

$$\hat{V}(\mathbf{R}) - \hat{V}(\mathbf{R}_0) = \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{nuc,e}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{nuc,nuc}(\mathbf{R}_0) \quad (3.69)$$

Jednadžba (3.67) može se zapisati još u obliku:

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \left[\delta_{mn} \hat{T}_{nuc} + \delta_{mn} E_e^{(n)}(\mathbf{R}_0) + U_{mn} \right] \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (3.70)$$

Ta jednadžba predstavlja vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu u gruboj adijabatskoj bazi. Usporedbom korištenja obične adijabatske i grube adijabatske baze dolazimo do zaključka da je opis sprege elektronskih stanja dan preko izvandijagonalnih matričnih elemenata koordinatne sprege (engl. *coordinate coupling*), $U_{mn}(\mathbf{R})$, umjesto preko elemenata $T_{mn}^{(2)}$ i $T_{mn}^{(1)}$. Dijagonalni elementi $U_{mm}(\mathbf{R})$ čine **dijabatsku plohu potencijalne energije**.

Prednost korištenja dijabatske baze nad adijabatskom leži prvenstveno u manje zahtjevnom računanju izvandijagonalnih elemenata matrice U iz izraza za Schrödingerovu jednadžbu (3.70) u odnosu na računanje prvih i drugih derivacija kako bi se dobili elementi matrica $\mathbf{T}^{(1)}$ i $\mathbf{T}^{(2)}$ za jednadžbu zapisanu u adijabatskoj bazi (3.61). Nedostatak ove transformacije je potreba za velikom bazom elektronskih valnih funkcija, kako bi se mogle dobro opisati geometrije znatno drugačije od konfiguracije jezgara \mathbf{R}_0 .

Općenito, dijabatska baza može se konstruirati primjenom unitarne transformacije na adijabatsku bazu:

$$\Psi_e^{(l)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n U_{ln} \Psi_e^{(n)} \quad (3.71)$$

pri čemu će se nadalje oznake l i k koristiti u kontekstu dijabatskih funkcija, a n i m adijabatskih funkcija. Matricu unitarne transformacije poželjno je konstruirati na način da članovi vezani za neadijabatsko sprezanje budu zanemarivo mali, odnosno da vrijedi:

$$\langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a | \Psi_e^{(l)} \rangle = \langle \Psi_e^{(m)} | \mathbf{U}^\dagger \nabla_a \mathbf{U} | \Psi_e^{(n)} \rangle = 0 \quad (3.72)$$

$$\langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(l)} \rangle = \langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a \nabla_a | \Psi_e^{(l)} \rangle = \sum_l \langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a | \Psi_e^{(l)} \rangle \langle \Psi_e^{(l)} | \nabla_a | \Psi_e^{(l)} \rangle = 0 \quad (3.73)$$

Zatim, ukupnu valnu funkciju možemo zapisati u dijabatskoj bazi^{23,24}:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) = \sum_l \Psi_e^{(l)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{R}, t) \quad (3.74)$$

i pripadnu vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu pomnožimo s lijeva s $\langle \Psi_e^{(k)} |$, integriramo po elektronskim koordinatama i iskoristimo uvjet ortonormiranosti baznih funkcija:

$$\begin{aligned} i \sum_l \Psi_e^{(l)} \frac{\partial \chi_l(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_l \hat{T}_{nuc} \Psi_e^{(l)} \chi_l(\mathbf{R}, t) + \sum_l \chi_l(\mathbf{R}, t) \hat{H}_e \Psi_e^{(l)} \\ i \sum_l \delta_{kl} \frac{\partial \chi_l(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_l \langle \Psi_e^{(k)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(l)} \rangle \chi_l(\mathbf{R}, t) + \sum_l \chi_l(\mathbf{R}, t) \langle \Psi_e^{(k)} | \hat{H}_e | \Psi_e^{(l)} \rangle \\ i \frac{\partial \chi_l(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \chi_l(\mathbf{R}, t) + \sum_l \chi_l(\mathbf{R}, t) \langle \Psi_e^{(k)} | \hat{H}_e | \Psi_e^{(l)} \rangle \end{aligned} \quad (3.75)$$

$$i \frac{\partial \chi_l(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left(\hat{T}_{nuc} + \sum_l V_{kl} \right) \chi_l(\mathbf{R}, t) \quad (3.76)$$

gdje su matrični elementi $\langle \Psi_e^{(k)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(l)} \chi_l(\mathbf{R}, t) \rangle$ raspisani preko tri člana u sumi, od kojih su prva dva člana, koji opisuju neadijabatsku spregu elektronskih stanja, jednaka nuli prema jednadžbama (3.72) i (3.73):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(k)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(l)} \chi_l(\mathbf{R}, t) \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} [\langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a^2 | \Psi_e^{(l)} \rangle \chi_l(\mathbf{R}, t) + \\ &\quad + 2 \langle \Psi_e^{(k)} | \nabla_a | \Psi_e^{(l)} \rangle \nabla_a \chi_l(\mathbf{R}, t) + \delta_{kl} \nabla_a^2 \chi_l(\mathbf{R}, t)] \\ \langle \Psi_e^{(k)} | \hat{T}_{nuc} | \Psi_e^{(l)} \chi_l(\mathbf{R}, t) \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \delta_{kl} \nabla_a^2 \chi_l(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (3.77)$$

Primijetimo da dijabatske funkcije $\Psi_e^{(l)}$ nisu vlastite funkcije elektronskog Hamiltoniana pa se u jednadžbi (3.75) pojavljuje član $\langle \Psi_e^{(k)} | \hat{H}_e | \Psi_e^{(l)} \rangle$, čiji izvandijagonalni elementi V_{kl} sadrže opis neadijabatske sprege, a dijagonalni elementi V_{kk} dijabatske elektronske energije. Poveznica dijabatske i adijabatske potencijalne energije dana je preko unitarne transformacije \mathbf{U} :

$$\mathbf{V}_{diabatic} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{E}_{e,adiabatic} \mathbf{U} \quad (3.78)$$

Mnoge se metode bave određivanjem prikladne dijabatske baze i imaju raznolike kriterije za njenu konstrukciju. Ono što je zajedničko svim metodama je traženje baze koja će što više minimizirati doprinose neadijabatskog sprezanja.

3.3. Metode simulacije neadijabatske molekularne dinamike

Kako bi se objasnio postupak simulacije molekularne dinamike na višestrukim spregnutim plohama potencijalne energije potrebno je odrediti iznos sprege između tih ploha. Budući da Born-Oppenheimerova aproksimacija u takvim slučajevima više ne vrijedi, za potpun opis dinamike sustava potrebno je riješiti vremenski ovisnu molekularnu Schrödingerovu jednadžbu. No, tu diferencijalnu jednadžbu drugog reda vrlo je teško egzaktno riješiti za ikakav molekulski sustav. Zbog toga su razvijene razne kvantne i poluklasične metode simulacije neadijabatske molekularne dinamike ovisno o odabiru reprezentacije molekularne valne funkcije.

Valna funkcija može se reprezentirati na dva glavna načina:

- ✚ **Born-Huangova reprezentacija** temelji se na zapisu ukupne valne funkcije u bazi elektronskih valnih funkcija koje su vlastite funkcije elektronskog Hamiltoniana:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.79)$$

pri čemu su $\chi_n(\mathbf{R}, t)$ vremenski ovisni koeficijenti u razvoju i povezuju se s nuklearnim valnim funkcijama, budući da veličina $\sum_n |\chi_n(\mathbf{R}, t)|^2$ predstavlja vremenski ovisnu nuklearnu gustoću. Valne funkcije $\Psi_e^{(n)}$ rješenja su vremenski neovisne elektronske Schrödingerove jednadžbe za fiksnu konfiguraciju jezgara \mathbf{R} :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.80)$$

Ako se izračunaju vlastite vrijednosti $E_e^{(n)}(\mathbf{R})$ za vrlo mnogo različitih konfiguracija \mathbf{R} dobivaju se plohe potencijalne energije za različita elektronska stanja molekule. Kao što je već detaljno pokazano u prethodnom poglavlju, korištenjem prethodnih jednadžbi i vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe može se izvesti izraz za skup jednadžbi gibanja s obzirom na razvojne koeficijente:

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \left[T_{mn}^{(2)} \chi_n(\mathbf{R}, t) + 2 T_{mn}^{(1)} \nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] + \left[\hat{T}_{nuc} + E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}, t) \quad (3.81)$$

Dakle, nuklearne valne funkcije propagiraju na vremenski neovisnoj PPE, koju definira $E_e^{(m)}(\mathbf{R})$.

✚ **Egzaktna faktorizacija valne funkcije** pretpostavlja da se ukupna molekularna valna funkcija može zapisati kao samo jedan produkt nuklearne i elektronske valne funkcije, za razliku od prethodne reprezentacije gdje je zapis bio definiran u obliku sume svih produkata po elektronskim stanjima:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \chi(\mathbf{R}, t) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \quad (3.82)$$

Naizgled je sličan način zapisa prethodnome, no postoji jedna vrlo važna razlika, a to je da su elektronske valne funkcije sad eksplicitno vremenski ovisne. Iz tog razloga i ploha potencijalne energije postaje vremenski ovisna. Uvrštavanjem izraza za valnu funkciju u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu mogu se izvesti jednadžbe gibanja za jezgre i elektrone:

$$i \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left[\sum_a \frac{[-i \nabla_a + \langle \Psi_e(t) | -i \nabla_a | \Psi_e(t) \rangle]^2}{2M_a} + \varepsilon(\mathbf{R}, t) \right] \chi(\mathbf{R}, t) \quad (3.83)$$

$$i \frac{\partial \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{U}_{e,nuc} - \varepsilon(\mathbf{R}, t)] \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \quad (3.84)$$

pri čemu je $\varepsilon(\mathbf{R}, t) = \langle \Psi_e(t) | \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{U}_{e,nuc} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_e(t) \rangle$ vremenski ovisna PPE, koja sadrži član $\hat{U}_{e,nuc}$. Taj član predstavlja operator sprege elektronskog i nuklearnog gibanja i dan je podosta složenim izrazom koji se može pronaći u odgovarajućoj literaturi.² Jednadžba (3.83) je vremenski ovisna nuklearna Schrödingerova jednadžba, no jednadžba (3.84) je nelinearna i nije Schrödingerova jednadžba.

Uvođenjem aproksimacija na jednadžbe gibanja dobivene unutar jedne ili druge reprezentacije ukupne valne funkcije nastaju razne metode za simulaciju neadijabatske dinamike molekula, od kvantnih do mješovito kvantno-klasičnih.^{2,25,26}

Primjer **kvantne metode** je **multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda** (engl. *multiconfigurational time-dependent Hartree*, MCTDH) koja valnu funkciju zapisuje pomoću Hartreejevih produkata na način da se uzmu u obzir sve moguće konfiguracije sustava. Pojedini Hartreejev produkt je umnožak jednočestičnih valnih funkcija. Vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba rješava se varijacijskom metodom čime se dobivaju spregnute jednadžbe gibanja za MCTDH razvojne koeficijente i za jednočestične valne funkcije. Unatoč visokoj pouzdanosti ove metode, postoji značajan nedostatak – zahtijeva prethodno izračunate plohe potencijalne energije pa MCTDH nije primjenjiva za sustave s više od desetak atoma. S druge strane, razvijene su i mnoge metode koje zaobilaze taj problem te omogućuju simulaciju dinamike molekula u njihovom potpunom konfiguracijskom prostoru.

Nadalje, postoji čitav niz metoda čija je središnja ideja zapis ukupne valne funkcije kao linearne kombinacije spregnutih baznih funkcija trajektorije (engl. *trajectory basis functions*, TBFs). TBFs su zapravo multidimenzionalne Gaussove funkcije koje putuju konfiguracijskim prostorom. Cilj ove skupine metoda je riješiti vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu u bazi TBFs. **Varijacijska metoda multikonfiguracijskih Gaussianana** (vMCG) kvantnomehanički opisuje propagaciju TBFs te se Schrödingerova jednadžba rješava varijacijskom metodom, stoga minimizira nužan broj TBFs za pouzdan opis kvantne dinamike. **Multikonfiguracijska Ehrenfestova metoda** (MCE) zasniva se na propagaciji TBFs po plohi uprosječene potencijalne energije u području neadijabatskog sprežanja. **Potpuna metoda višestrukog stvaranja** (engl. *Full multiple spawning*, FMS) klasično propagira TBFs na adijabatskim plohama potencijalne energije, uz mogućnost stvaranja novih TBFs prilikom nailaska na neadijabatsko područje. Skup TBFs može se zamisliti kao pomična mreža koja prati propagaciju nuklearnih valnih funkcija te su sve funkcije spregnute preko vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe. Zbog toga bi prije same simulacije bilo potrebno izračunati cijele plohe potencijalne energije i članove koji opisuju neadijabatsku spregu. Uvođenjem dvije glavne aproksimacije u svrhu pojednostavnjenja računa nastaje **ab initio metoda višestrukog stvaranja** (engl. *Ab Initio Multiple Spawning*, AIMS). Matrični elementi Hamiltoniana sadrže integrale po svim mogućim nuklearnim konfiguracijama, što je zahtjevno za račun i zbog toga

se uvodi prva aproksimacija. Matrični elementi Hamiltoniana (elektronske energije i neadijabatske sprege) mogu se aproksimirati Taylorovim razvojem oko polovišta između dvije TBFs, pri čemu se zadržava samo prvi član razvoja zbog pretpostavke da se elementi ne mijenjaju znatno jer su Gaussove funkcije lokaliziranog tipa. Druga se aproksimacija naziva aproksimacija nezavisne prve generacije. Odnosi se na početne TBFs i smatra se da su na samom početku dinamike ($t = 0$) te funkcije nespregnute, što omogućuje nezavisno uzorkovanje (engl. *sampling*) TBFs i nezavisnu propagaciju. Svaka novonastala TBF bit će spregnuta s tzv. „roditeljskom TBF“. Dakle, u AIMS metodi propagacija TBFs opisana je klasičnim jednadžbama gibanja, za što je u svakom trenutku integracije potrebno znati elektronsku energiju i gradijent energije s obzirom na nuklearne koordinate. Koristeći elektronske energije i članove neadijabatskog sprežanja izračunate za sve točke polovišta svih mogućih parova TBFs može se zapisati matrica Hamiltoniana te potom riješiti jednadžbe gibanja za kompleksne koeficijente (amplitude) iz razvoja valne funkcije u bazi TBFs. Veličine vezane uz elektronsku strukturu određuju se pomoću neke od mnogobrojnih metoda za računanje elektronske strukture. Valja napomenuti važnu praktičnu prednost AIMS metode nad FMS, a to je kompatibilnost s *on-the-fly* provođenjem dinamike pa se može sučeljem povezati s nekom metodom za elektronsku strukturu.

Mješovite kvantno-klasične metode opisuju jezgre klasično, a elektrone kvantnomehanički. Jedna od najčešće korištenih je **Tullyjeva metoda preskakanja ploha** (engl. *Trajectory surface hopping*, TSH). TSH prikazuje nuklearnu dinamiku kao propagaciju skupine nezavisnih klasičnih trajektorija pri čemu je dozvoljeno tzv. preskakanje ploha, odnosno skok trajektorije iz jednog elektronskog stanja u drugo. Neadijabatski efekti opisani su skokovima između ploha. Ključni dio svakog algoritma preskakanja ploha je kako odrediti hoće li u nekom trenutku t doći do skoka ili ne. Kod TSH metode izračuna se vjerojatnost skoka i stohastički odredi dolazi li do skoka. Još jedan vrlo važan kriterij je očuvanje ukupne energije nakon skoka. Propagacija trajektorije nastavlja se na novom stanju samo ako su oba kriterija zadovoljena. Alternativna mješovita metoda je **Ehrenfestova dinamika** koja se temelji na propagaciji klasične trajektorije po plohi uprosječene potencijalne energije u području neadijabatskog sprežanja. Takav pristup nije primjenjiv kad se plohe različitih stanja znatno razlikuju po obliku jer usmjerava na pogrešne zaključke o nuklearnoj dinamici. Malo manje popularna metoda, koja se isto zasniva na algoritmu preskakanja ploha, je **Landau-Zenerova metoda**. Vjerojatnost skoka računa se na različit način od onog u Tullyjevoj metodi i do skoka

u neadijabatskom području dolazi kad razmak ploha (engl. *energy gap*) postigne lokalni minimum. U idućim poglavljima slijedi detaljniji opis mješovitih kvantno-klasičnih metoda: TSH i Landau-Zenerove metode.

3.3.1. Tullyjeva metoda preskakanja ploha

U ovom radu ćemo razmatrati samo poluklasične metode simulacije neadijabatske dinamike, od kojih je **Tullyjevo preskakanje ploha** (engl. *Trajectory Surface Hopping*, TSH) jedna od najčešće korištenih. To je mješovita klasično-kvantna metoda koja na što praktičniji način nastoji pružiti dobar opis dinamike reakcija koje uključuju više od jednog elektronskog stanja. Temelji se na pretpostavci da se jezgre mogu promatrati klasično, odnosno nuklearni valni paket može se reprezentirati kao skup nezavisnih klasičnih trajektorija (engl. *Independent Trajectory Approximation*). Takva ideja vrlo je komputacijski privlačna, budući da se mogu rješavati klasične (Newtonove) jednadžbe gibanja umjesto vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe i time smanjiti računalna zahtjevnost, vrijeme i cijena provođenja neadijabatske dinamike. Dakle, klasična dinamika jezgara propagira se na jednoj, adijabatskoj, plohi potencijalne energije dobivenoj unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije, a neadijabatski efekti uključeni su putem algoritma preskakanja ploha (engl. *surface hopping*), kojim se računa vjerojatnost prelaska iz jednog stanja u drugo („skok“). Još jedna prednost ove metode je tzv. lokalni karakter, koji u svakom trenutku simulacije (engl. *on-the-fly dynamics*) omogućava računanje veličina vezanih uz elektronsku strukturu (potencijalna energija, gradijent) potrebnih za simulaciju nuklearne dinamike, umjesto računanja cijele PPE unaprijed. Uz mnoge prednosti TSH, postoje i razni nedostaci, većinom vezani uz opis kvantnih efekata (npr. tuneliranje, energija nulte točke, dekoherencija).

Newtonove jednadžbe koriste se kako bi se opisalo **gibanje jezgara** po jednoj, adijabatskoj, plohi potencijalne energije:

$$\frac{d^2 \mathbf{R}_a(t)}{dt^2} = \frac{F_a}{M_a} \quad (3.85)$$

$$F_a = - \frac{\partial E_e^{(k)}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (3.86)$$

gdje je energija k -tog adijabatskog stanja dana s $E_e^{(k)}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_{e,ad}^{(k)} | \hat{H}_e | \Psi_{e,ad}^{(k)} \rangle$. Vremenski ovisna **elektronska** valna funkcija opisuje elektronsko stanje u trenutku t i može se zapisati kao linearna kombinacija dijabatskih (ili adijabatskih) baznih elektronskih funkcija:

$$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_r c_r(t) \Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (3.87)$$

pa vremenski ovisna elektronska Schrödingerova jednadžba postaje:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \\ i \frac{\partial}{\partial t} \sum_r c_r(t) \Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) &= \hat{H}_e \sum_r c_r(t) \Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \\ i \sum_r \left[\Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \frac{\partial c_r(t)}{\partial t} + c_r(t) \frac{\partial \Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right] &= \sum_r c_r(t) \hat{H}_e \Psi_e^{(r)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \end{aligned} \quad (3.88)$$

gdje je elektronski Hamiltonian \hat{H}_e vremenski ovisan preko $\mathbf{R}(t)$. Jednadžba (3.88) pomnoži se s lijeva s $\Psi_e^{(s)}$ i integrira po elektronskim koordinatama te se iskoristi uvjet ortonormiranosti baznih elektronskih funkcija:

$$\begin{aligned} i \sum_r \left[\langle \Psi_e^{(s)} | \Psi_e^{(r)} \rangle \frac{\partial c_r(t)}{\partial t} + c_r(t) \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial t} \rangle \right] &= \sum_r c_r(t) \langle \Psi_e^{(s)} | \hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \Psi_e^{(r)} \rangle \\ i \sum_r \left[\delta_{sr} \frac{\partial c_r(t)}{\partial t} + c_r(t) \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial t} \rangle \right] &= \sum_r c_r(t) H_e^{sr} \end{aligned} \quad (3.89)$$

$$i \frac{\partial c_s(t)}{\partial t} + i \sum_r c_r(t) \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial t} \rangle = \sum_r c_r(t) H_e^{sr} \quad (3.90)$$

Dijabatske bazne funkcije nisu svojstvene funkcije elektronskog Hamiltoniana pa izvandijagonalni matični elementi H_e^{sr} sadrže opis neadijabatske sprege stanja s i r . Matrica dijabatskih potencijalnih energija može se dijagonalizirati prikladnim odabirom matrice unitarne transformacije te se može dobiti adijabatske potencijalne energije, koje se nalaze u

izrazu za izračun sile prema jednadžbi (3.86). Drugi član s lijeve strane jednadžbe (3.90) može se pojednostavniti korištenjem ulančanog pravila:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial t} \rangle &= \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial \mathbf{R}(t)} \frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} \rangle = \langle \Psi_e^{(s)} | \frac{\partial \Psi_e^{(r)}}{\partial \mathbf{R}(t)} \rangle \frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} = \\ &= \langle \Psi_e^{(s)} | \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_e^{(r)} \rangle \frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} = T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \end{aligned} \quad (3.91)$$

gdje je $T_{sr}^{(1)'}$ matrični element koji također opisuje neadijabatsku spregu između s i r elektronskog stanja. Jednadžba (3.90) predstavlja skup diferencijalnih jednadžbi s obzirom na koeficijente $c_r(t)$:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial c_s(t)}{\partial t} + i \sum_r c_r(t) T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) &= \sum_r c_r(t) H_e^{sr} \\ i \frac{\partial c_s(t)}{\partial t} + \sum_r \left(i T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) - H_e^{sr} \right) c_r(t) &= 0 \end{aligned} \quad (3.92)$$

Jednadžba (3.92) naziva se još i *semiklasičnom vremenski ovisnom Schrödingerovom jednadžbom*.

Postoje razni algoritmi za računanje vjerojatnosti elektronskih prijelaza, no zasigurno najpoznatiji je **Tullyjevo preskakanje ploha s minimalnim brojem obrata** (engl. *Fewest Switches Surface Hopping*, FSSH)⁸. Temeljna zamisao te metode je minimiziranje broja skokova s jedne plohe na drugu unutar jednog vremenskog koraka, Δt . Svaka se trajektorija propagira na jednoj PPE, no ukoliko se populacija tog stanja naglo počne mijenjati moguć je skok trajektorije na drugu PPE. Promjenu populacije uzrokuje povećanje iznosa članova neadijabatskog sprežavanja, što se primjećuje u promjeni koeficijenata $c_s(t)$. Budući da se algoritam temelji na stohastičkom pristupu, onda je korisno dinamiku provoditi koristeći mnoštvo trajektorija. Kod nekih će se trajektorija skok dogoditi ranije, kod nekih malo kasnije, no iako se takvim naglim skokovima stvaraju diskontinuiteti promatrajući pojedine trajektorije, s velikim brojem trajektorija prikazat će se postupni tok iz jednog elektronskog stanja u drugo.

Radi praktičnijeg zapisa i izvoda, koeficijente u razvoju elektronske valne funkcije možemo izraziti u obliku elemenata matrice gustoće $\rho_{sr}(t)$:

$$\rho_{sr}(t) = c_s(t)c_r^*(t) \quad (3.93)$$

Matrica gustoće koristi se često kao još jedan način reprezentacije stanja kvantnog sustava i općenito je definirana izrazom:

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \sum_{s,r} c_s(t)c_r^*(t) |\Psi_e^{(s)}\rangle \langle \Psi_e^{(r)}| \equiv \sum_{s,r} \rho_{sr}(t) |\Psi_e^{(s)}\rangle \langle \Psi_e^{(r)}| \quad (3.94)$$

Dijagonalni elementi matrice $\boldsymbol{\rho}$ ($r = s$) daju vjerojatnost da se čestica nalazi u stanju s i nazivaju se *populacije*, dok su izvandijagonalni elementi ($r \neq s$) vremenski ovisni i definiraju *koherenciju*.

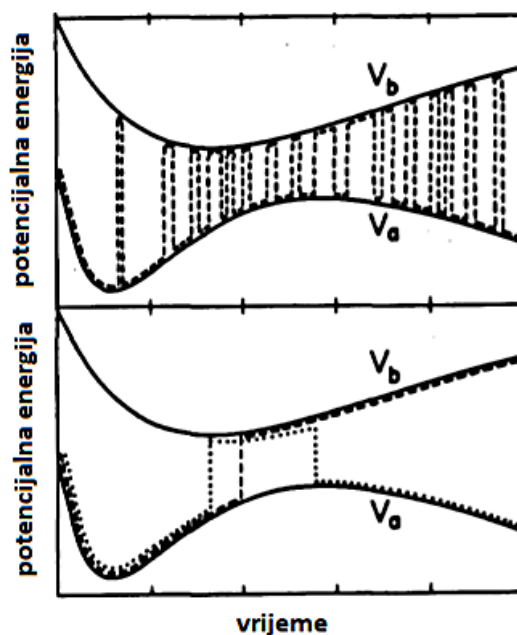
Nadalje, za populaciju pojedinog stanja može se izvesti izraz koji prati brzinu promjene koeficijenata stanja s :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{ss}(t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} [c_s(t)c_s^*(t)] = c_s^*(t) \frac{\partial c_s(t)}{\partial t} + c_s(t) \frac{\partial c_s^*(t)}{\partial t} = \\ &= c_s^*(t) \sum_r \left(-iH_e^{sr} - T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \right) c_r(t) + c_s(t) \sum_r \left(iH_e^{sr} + T_{rs}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \right) c_r^*(t) = \\ &= \sum_r \rho_{rs}(t) \left(-iH_e^{sr} - T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \right) + \rho_{sr}(t) \left(iH_e^{sr} + T_{rs}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \right) = \\ \frac{\partial \rho_{ss}(t)}{\partial t} &= 2 \sum_{r \neq s} \text{Im}[\rho_{sr}(t) H_e^{sr}] - \text{Re}[\rho_{sr}(t) T_{sr}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t)] = \sum_{r \neq s} b_{sr} \end{aligned} \quad (3.95)$$

gdje je korištena relacija:

$$T_{rs}^{(1)'}{}^* = \langle \Psi_e^{(r)} | \nabla_R | \Psi_e^{(s)} \rangle^* = \langle \Psi_e^{(s)} | \nabla_R | \Psi_e^{(r)} \rangle = -T_{sr}^{(1)'} \quad (3.96)$$

Kriterij za skokove između elektronskih stanja mora biti osmišljen na način da raspodjela populacija stanja bude u skladu s populacijama dobivenim integriranjem jednadžbe (3.92). Kako i sam naziv metode kaže, bitno je da se algoritam provodi s manjim brojem skokova jer u suprotnom opis sustava rezultira propagacijom trajektorija na uprosječnoj PPE, umjesto na jednoj, adijabatskoj plohi (Slika 3.8.).



Slika 3.8. Plohe potencijalne energije za dva elektronska stanja i dva slučaja demonstracije elektronskih prijelaza: gore – velik broj skokova koji rezultira uprosječenim efektivnim potencijalom, dolje – FSSH algoritam s minimalnim brojem skokova. Prilagođeno prema J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061–1071.⁸

Ukupna promjena u toku populacije elektronskog stanja s dana je izrazom:

$$\frac{|c_s(\Delta t)|^2}{|c_s(t)|^2} = \frac{|c_s(t + \Delta t)|^2 - |c_s(t)|^2}{|c_s(t)|^2} \approx \frac{\Delta t}{\rho_{ss}(t)} \frac{\partial \rho_{ss}(t)}{\partial t} = \frac{\Delta t}{\rho_{ss}(t)} \sum_{r \neq s} b_{sr} \quad (3.97)$$

Vjerojatnost skoka iz stanja s u neko stanje r u svakom vremenskom koraku tijekom simulacije proporcionalna je promjeni populacije s zbog toka u stanje r :

$$P_{s \rightarrow r} = \max \left[0, -\frac{\Delta t}{\rho_{ss}(t)} b_{sr} \right] = \max \left[0, \frac{\Delta t}{\rho_{ss}(t)} b_{rs} \right] \quad (3.98)$$

gdje se $\max()$ koristi kako bi se odbacile nefizikalne (negativne) vrijednosti vjerojatnosti. Upravo se korištenjem toka populacija za određivanje vjerojatnosti skoka minimizira broj potrebnih skokova kako bi se opisala dinamika sustava.²⁷

Hoće li se skok dogoditi ili neće određuju dva kriterija:

- 1) Slučajan broj q_t koji može poprimiti vrijednost iz intervala $[0, 1]$ mora zadovoljavati bar jednu od relacija:

$$\sum_{n=1}^{r-1} P_{s \rightarrow n}(t) < q_t \leq \sum_{n=1}^r P_{s \rightarrow n}(t) \quad (3.99)$$

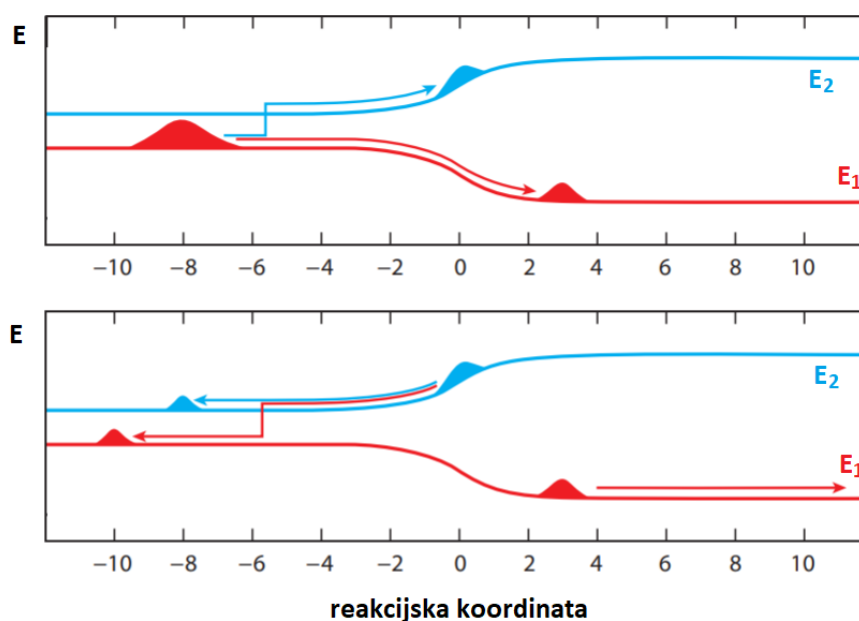
- 2) Razlika u energiji konačnog i početnog stanja zadovoljava relaciju:

$$V_r[\mathbf{R}(t)] - V_s[\mathbf{R}(t)] \leq \frac{\left(\sum_a T_{rs}^{(1)'} \dot{\mathbf{R}}(t) \right)^2}{2 \sum_a M_a^{-1} \left(T_{rs}^{(1)'} \right)^2} \quad (3.100)$$

odnosno ukupna energija nakon skoka ne smije biti veća nego prije skoka. Taj uvjet proizlazi iz očuvanja ukupne energije nakon skoka i ostvaruje se tako da se računaju nove brzine jezgara. Ako nije ispunjen, onda dolazi do tzv. prisilnog skoka (engl. *frustrated hop*), koji se najčešće zanemaruje i propagacija se dalje odvija na početnom stanju.

Jedan od nedostataka ove metode je *gubitak dekoherencije*, zbog čega opis grananja nuklearnih valnih paketa u neadijabatskom području nije posve točan. Za razmatranje

koherencije važna je matrica gustoće dana jednadžbom (3.94), čiji se izvandijagonalni elementi nazivaju koherencijama i predstavljaju preklapanja valnih paketa na različitim PPE. Valni paket koji prolazi kroz neadijabatsko područje grana se na dva manja valna paketa koji se dalje kreću na različitim plohama (*s i r* elektronsko stanje) i nema preklapanja među njima ($\rho_{sr} \rightarrow 0$, dekoherencija). Promotrimo li shematski primjer sa slike 3.9. primjećujemo da se, nakon prolaska početnog valnog paketa kroz neadijabatsko područje (gornja sličica), plavi valni paket reflektira pri nedovoljno velikim brzinama jezgara te se ponovno grana na dva nova valna paketa (donja sličica). Dakle, prva dva valna paketa nastala grananjem nisu se „odmakla“ jedan od drugoga pa u FSSH metodi postoji problem nedostatka dekoherencije.



Slika 3.9. Shematski prikaz problema nedostatka dekoherencije u TSH metodi na primjeru jednog od *Tullyjevih modela* neadijabatskog procesa. Prilagođeno prema J. E. Subotnik, A. Jain, B. Landry, A. Petit, W. Ouyang, N. Bellonzi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** (2016) 387–417.²⁷

Postoje razna rješenja za ovaj problem, a najčešće je tzv. prigušivanje elektronskih amplituda svih stanja, osim trenutno populiranog. Jedna od takvih metoda nazvana je TSH metoda s nadomještenom dekoherencijom (engl. *decoherence-corrected Trajectory Surface Hopping*, dTSH).

3.3.2. Landau-Zenerova metoda preskakanja ploha

Landau-Zenerova (LZ) metoda daje analitički izraz za izračun vjerojatnosti elektronskog prijelaza promatranog sustava od dva stanja. Najveća prednost ovog algoritma nad drugima je u tome što nije potrebno računati komplicirana neadijabatska sprezanja. Algoritam se temelji na nekoliko pretpostavki: elektronski prijelaz događa se samo između dva stanja i u ograničenom području, brzine jezgara su konstantnog iznosa duž trajektorije, sustav se može opisati u dijabatskoj bazi pri čemu su dijagonalni elementi Hamiltoniana linearno ovisni o vremenu, a matrični je element sprege H_{12} konstantnog iznosa u tom području.

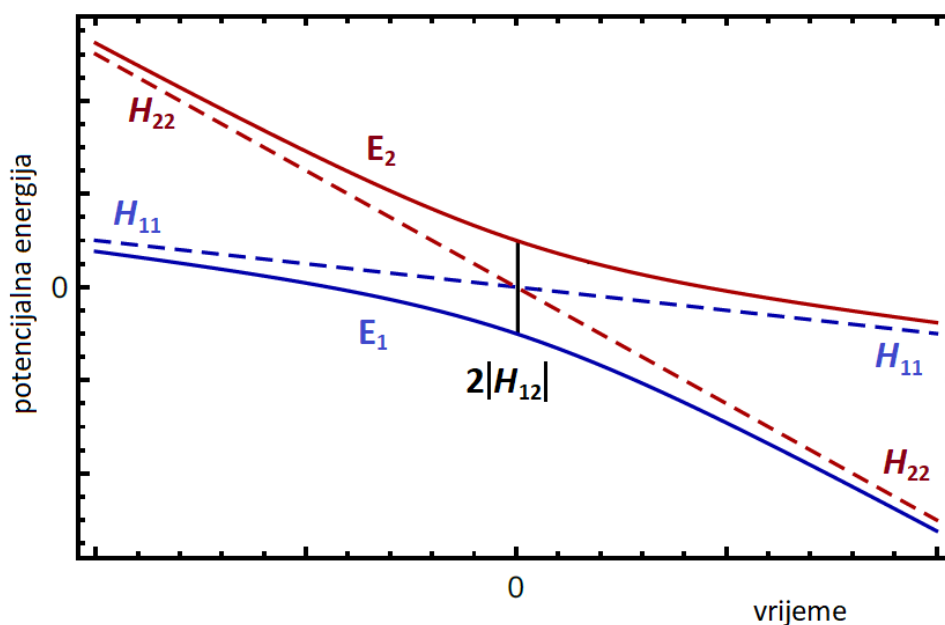
Elektronski Hamiltonian dan je u dijabatskoj ili adijabatskoj bazi izrazom:

$$\mathbf{H}_{e,a}(t) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_1 t}{2} & H_{12} \\ H_{12} & \frac{\alpha_2 t}{2} \end{pmatrix} \quad (3.101)$$

$$\mathbf{H}_{e,a}(t) = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (3.102)$$

gdje se može pretpostaviti da je matrica Hamiltoniana u Landau-Zenerovoj metodi simetrična ($H_{12} = H_{21}$) i realna, a da se pri tome ne izgubi generalni opis primjene same metode. U ovom razmatranju vrijedi da su α_1 i α_2 pozitivne konstante, pri čemu $\alpha_1 < \alpha_2$. Primjećujemo da su dijagonalni elementi vremenski ovisni, dok izvandijagonalni predstavljaju konstante.

Prvo promotrimo relativno jednostavan slučaj kad se koristi adijabatski Hamiltonian pa se pretpostavlja da nema sprezanja između elektronskih stanja – izvandijagonalni elementi jednaki su nuli. Tad je matrica Hamiltoniana dijagonalna i elementi na dijagonali predstavljaju vlastite vrijednosti $E_1 = \frac{\alpha_1 t}{2}$ i $E_2 = \frac{\alpha_2 t}{2}$. Dijabatske plohe su prikazane na slici 3.10. kao crtkani pravci s nagibima α_1 i α_2 koji se križaju u proizvoljno odabranom trenutku, $t = 0$.



Slika 3.10. Plohe potencijalne energije za dva elektronska stanja (naznačeno crvenom i plavom bojom) u neadijabatskom području: puna linija – adijabatske PPE, crtkana linija – dijabatske PPE. Prilagođeno prema M. Sapunar, *Toolkits for simulation and interpretation of photoinduced processes: A mixed classical-quantum approach*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.²⁸

Zatim možemo promotriti drugi slučaj, koji nas i više zanima, a to je kad elementi izvan dijagonale Hamiltoniana nisu jednaki nuli, već su neke konstante H_{12} . U području malih iznosa t primjećuje se velika razlika između adijabatskih i dijabatskih ploha. U trenutku $t = 0$ dijabatski Hamiltonian poprima oblik antidijagonalne matrice:

$$\mathbf{H}_{e,d}(t = 0) = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_1 \cdot 0}{2} & H_{12} \\ H_{12} & \frac{\alpha_2 \cdot 0}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{12} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.103)$$

čije su vlastite vrijednosti jednake $E_{1,2} = \pm|H_{12}|$. S druge strane, za veliki t dijagonalni će članovi biti dominantni, a izvandijagonalni malog iznosa pa će tad energije stanja biti slične prethodnom slučaju kad je Hamiltonian oblika dijagonalne matrice. Na slici 3.10. to se uočava kao približavanje crtkanih i punih „pravaca“ za velike t .

Za trenutak t Hamiltonian je:

$$\mathbf{H}_{e,d}(t) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (3.104)$$

i vlastite vrijednosti $E_{1,2}$ dane su s:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2 = 0$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right] \quad (3.105)$$

Razlika energija stanja ovisi o nagibima stanja α_1 i α_2 te je dana je s:

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} = \sqrt{\left(\frac{\alpha_1 t}{2} - \frac{\alpha_2 t}{2}\right)^2 + 4|H_{12}|^2} \quad (3.106)$$

Minimalna razlika energija ploha ne ovisi o nagibima, već samo o sprezanju između stanja te iznosi:

$$\Delta E_{min} = |E_1 - E_2|_{min} = \sqrt{\left(\frac{\alpha_1 \cdot 0}{2} - \frac{\alpha_2 \cdot 0}{2}\right)^2 + 4|H_{12}|^2} = 2|H_{12}| \quad (3.107)$$

Glavni cilj ove metode je računanje vjerojatnosti prijelaza iz jednog u drugo elektronsko stanje. Sam izvod formule za P_{LZ} nije najjednostavniji, no izvediv je. U ovome radu bit će prezentiran novije osmišljen izvod, koji obuhvaća korištenje krivuljnih integrala.^{29,30,31}

Hamiltonian zapisan u dijabatskoj bazi prema jednadžbi (3.101) sad razmatramo za slučaj kad $\alpha_1 = \alpha$ i $\alpha_2 = -\alpha$, radi jednostavnosti izvoda:

$$\mathbf{H}_{e,d}(t) = \begin{pmatrix} \frac{\alpha t}{2} & H_{12} \\ H_{12} & -\frac{\alpha t}{2} \end{pmatrix} \quad (3.108)$$

Elektronska valna funkcija sustava od dva stanja može se pomoću dijabatskih baznih funkcija ψ_1 i ψ_2 zapisati jednadžbom:

$$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = c_1(t)\psi_1(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + c_2(t)\psi_2(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.109)$$

gdje su c_1 i c_2 vremenski ovisni koeficijenti u razvoju. Uvrštavanjem izraza za valnu funkciju u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu dobivaju se dvije spregnute jednadžbe za koeficijente c_1 i c_2 :

$$i \frac{\partial \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}_{e,d}(t) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$$

$$\begin{pmatrix} i\dot{c}_1 \\ i\dot{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha t}{2} & H_{12} \\ H_{12} & -\frac{\alpha t}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} i\dot{c}_1 \\ i\dot{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha t}{2} c_1 + H_{12} c_2 \\ H_{12} c_1 - \frac{\alpha t}{2} c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= -\frac{i\alpha t}{2} c_1(t) - iH_{12} c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= -iH_{12} c_1(t) + \frac{i\alpha t}{2} c_2(t) \end{aligned} \quad (3.110)$$

pri čemu pretpostavljamo da vrijedi $c_1(-\infty) = 1$, $c_2(-\infty) = 0$.

Zatim, daljnjim diferenciranjem jednadžbe za $\dot{c}_1(t)$ i uvrštavanjem izraza iz jednadžbi (3.110) dobiva se jednadžba za $\ddot{c}_1(t)$:

$$\begin{aligned}
 \ddot{c}_1(t) &= -\frac{i\alpha}{2}(c_1 + t\dot{c}_1) - iH_{12}\dot{c}_2 \\
 \ddot{c}_1(t) &= -\frac{i\alpha}{2}c_1 - \frac{i\alpha t}{2}\left(-\frac{i\alpha t}{2}c_1 - iH_{12}c_2\right) - iH_{12}\left(-iH_{12}c_1 + \frac{i\alpha t}{2}c_2\right) = \\
 \ddot{c}_1(t) &= -\frac{i\alpha}{2}c_1 - \frac{\alpha^2 t^2}{4}c_1 - \frac{\alpha t H_{12} c_2}{2} - H_{12}^2 c_1 + \frac{\alpha t H_{12} c_2}{2} = \\
 \ddot{c}_1(t) &= -\left(\frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} + H_{12}^2\right)c_1 \\
 \ddot{c}_1(t) + \left(\frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} + H_{12}^2\right)c_1 &= 0 \tag{3.111}
 \end{aligned}$$

Iz jednadžbe (3.111) može se konačno izvesti formula za vjerojatnost prijelaza P_{LZ} korištenjem krivoljnih integrala, odnosno bez izravnog rješavanja te diferencijalne jednadžbe drugog reda.

Naš je cilj naći izraz za omjer \dot{c}_1/c_1 kad $t \rightarrow \infty$. Taj omjer predstavlja analitičku funkciju i kasnije će se pokazati korisnim, stoga trebamo izvesti jednadžbu koja ga izražava te nije potrebno znati konkretan izraz za c_1 . Kad $t \rightarrow \infty$, onda modul koeficijenta $|c_1|$ teži u konstantnu vrijednost. Možemo zapisati kompleksni koeficijent c_1 :

$$c_1(t) = |c_1| e^{-i\varphi(t)} \tag{3.112}$$

Deriviranjem tog izraza dobiva se:

$$\dot{c}_1(t) = |c_1|[-i\dot{\varphi}(t)] e^{-i\varphi(t)} \tag{3.113}$$

$$\ddot{c}_1(t) = |c_1|[-i\ddot{\varphi}(t) - \dot{\varphi}^2(t)] e^{-i\varphi(t)} = [-i\ddot{\varphi}(t) - \dot{\varphi}^2(t)] c_1(t) \tag{3.114}$$

pa jednađba (3.111) postaje:

$$\left[-i\dot{\varphi}(t) - \dot{\varphi}^2(t) + \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} + H_{12}^2 \right] c_1(t) = 0 \quad (3.115)$$

Iz jednađbe (3.115) možemo razdvojiti realni i imaginarni dio:

$$Re: \dot{\varphi}(t) = \pm \sqrt{\frac{\alpha^2 t^2 + 4 H_{12}^2}{4}} = \pm \frac{1}{2} \alpha |t| \sqrt{1 + \frac{4 H_{12}^2}{\alpha^2 t^2}} = \frac{1}{2} \alpha t \sqrt{1 + \frac{4 H_{12}^2}{\alpha^2 t^2}} \quad (3.116)$$

$$Im: \dot{\varphi}(t) = \frac{\alpha}{2} \quad (3.117)$$

Jednađba dobivena promatranjem realnog dijela može se pojednostavniti razvojem u Laurentov red³². Laurentov se red koristi umjesto Taylorovog u slučaju kad kompleksna funkcija sadrži singularnu točku, odnosno nedefiniranu ili loše definiranu točku. Općenito, kad je $x \rightarrow \infty$, onda vrijedi:

$$\sqrt{1 + \frac{1}{x^2}} \approx 1 + \frac{1}{2x^2} \quad (3.118)$$

Prema tome, za $t \rightarrow \infty$ jednađba (3.116) može se aproksimirati izrazom:

$$\dot{\varphi}(t) \approx \frac{1}{2} \alpha t \left(1 + \frac{2 H_{12}^2}{\alpha^2 t^2} \right) \quad (3.119)$$

Uzimajući u obzir sve navedene izraze možemo zapisati omjer \dot{c}_1/c_1 :

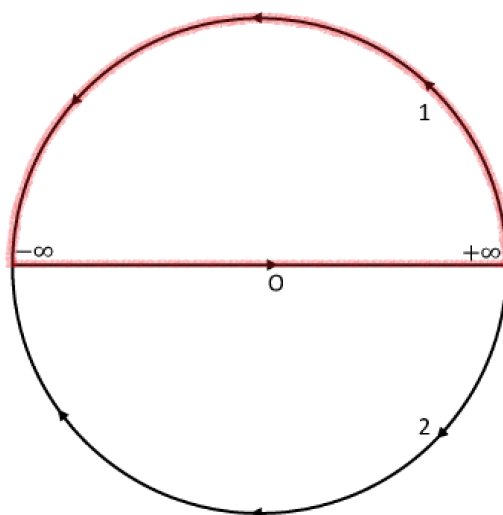
$$\left(\frac{\dot{c}_1}{c_1} \right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{|c_1|(-i\dot{\varphi}) e^{-i\varphi(t)}}{|c_1| e^{-i\varphi(t)}} = -i\dot{\varphi}_{t \rightarrow \infty} = -\frac{i\alpha t}{2} - \frac{iH_{12}^2}{\alpha t} \quad (3.120)$$

Korištenjem *Cauchyjeve formule za integraciju* možemo zapisati da je integral analitičke funkcije po zatvorenoj krivulji (Slika 3.11., označeno crvenom bojom) jednak nuli:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(t) dt + \int_{SC} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(z) dz = 0 \quad (3.121)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(t) dt = - \int_{SC} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(z) dz \quad (3.122)$$

gdje *SC* označava riječ *semicircle* i analitički izraz $\frac{\dot{c}_1}{c_1}(z)$ integrira se po beskonačno velikoj polovičnoj kružnici koja se nalazi ili iznad ili ispod realne osi (Slika 3.11.).



Slika 3.11. Krivulje po kojima se računaju integrali. Prilagođeno prema L. T. A. Ho, L. F. Chibotaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014), 6942-6945.²⁹

Zanima nas koliko iznose integrali s lijeve i s desne strane izraza (3.122). Za lijevu stranu pišemo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dc_1}{dt} \frac{1}{c_1} dt = \ln \frac{c_1(+\infty)}{c_1(-\infty)} \quad (3.123)$$

dok za desnu stranu uz supstituciju:

$$t = z = r e^{i\theta} = r(\cos\theta + i \sin\theta), \quad dz = r i e^{i\theta} d\theta \quad (3.124)$$

i jednadžbu (3.120) vrijedi:

$$\begin{aligned} - \int_{SC} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(z) dz &= - \int_{SC} \left(\frac{\dot{c}_1}{c_1} \right)_{|z| \rightarrow \infty} dz = \\ &= i \int_{SC} \left(\frac{\alpha z}{2} + \frac{H_{12}^2}{\alpha z} \right) dz = \\ &= i \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^{\pm\pi} \left(\frac{\alpha r e^{i\theta}}{2} + \frac{H_{12}^2}{\alpha r e^{i\theta}} \right) r i e^{i\theta} d\theta = \\ &= i \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^{\pm\pi} \left(\frac{i\alpha r^2 e^{2i\theta}}{2} + \frac{iH_{12}^2}{\alpha} \right) d\theta = \\ &= i \lim_{r \rightarrow \infty} \left(-i\alpha r^2 e^{2i\theta} \Big|_0^{\pm\pi} - \frac{H_{12}^2}{\alpha} \theta \Big|_0^{\pm\pi} \right) = \\ - \int_{SC} \frac{\dot{c}_1}{c_1}(z) dz &= \mp \frac{\pi H_{12}^2}{\alpha} \end{aligned} \quad (3.125)$$

Jednadžba (3.125) s negativnim predznakom odgovara putu 1 sa slike 3.11., a s pozitivnim predznakom putu 2. Uvrštavanjem izraza dobivenih za lijevu i desnu stranu jednadžbe (3.122) pišemo:

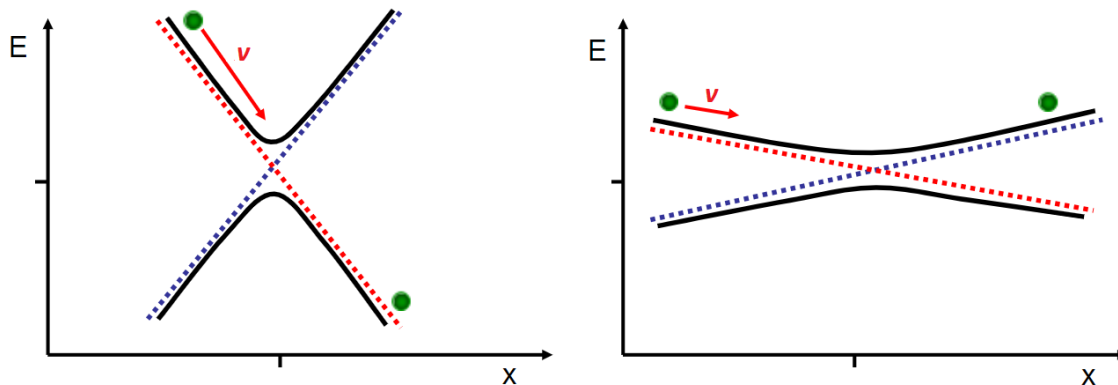
$$\begin{aligned} \ln \frac{c_1(+\infty)}{c_1(-\infty)} &= \mp \frac{\pi H_{12}^2}{\alpha} \\ c_1(+\infty) &= c_1(-\infty) e^{\mp \frac{\pi H_{12}^2}{\alpha}} \end{aligned} \quad (3.126)$$

odnosno, Landau-Zenerovu vjerojatnost preskoka plohe u dijabatskoj reprezentaciji izražavamo formulom:

$$P_{LZ} = |c_1(+\infty)|^2 = |c_1(-\infty)|^2 e^{-\frac{2\pi H_{12}^2}{\alpha}} = e^{-\frac{2\pi H_{12}^2}{\alpha}} \quad (3.127)$$

pri čemu se sjetimo da smo pretpostavili $|c_1(-\infty)|^2 = 1$ i odabrano je fizikalno smisljeno rješenje s minusom u eksponentu.

Iz LZ formule vidljivo je da će vjerojatnost elektronskog prijelaza biti tim veća što je minimalna razlika energija ploha manja ($2H_{12}$) i nagib α veći. Nagib plohe možemo povezati i s brzinama jezgara pa zaključujemo da je prijelaz više vjerojatan za slučaj kad su brzine jezgara veće. Takav je zaključak u skladu s **adijabatskim teoremom** koji kaže da sustav ostaje na istoj adijabatskoj plohi potencijalne energije ako perturbacija djeluje dovoljno sporo i ako postoji dovoljno velika energijska razlika između stanja. Na slici 3.12. shematski je prikazan utjecaj brzina jezgara, odnosno nagiba pravaca koji opisuju dijabatska stanja, na vjerojatnost prijelaza iz jednog elektronskog (adijabatskog) stanja u drugo.



Slika 3.12. Shematski prikaz utjecaja iznosa nagiba pravaca, odnosno brzine jezgara na vjerojatnost prijelaza. Prilagođeno prema https://barbatti.org/wp-content/uploads/2015/11/16-transition_probabilities_and_couplings.pdf.³³

Iz jednadžbe (3.127) može se, bez aproksimacija, izraziti **Landau-Zenerova vjerojatnost preskoka plohe** preko **adijabatskih** energija elektronskih stanja^{34,35,36}:

$$P_{LZ} = e^{-\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\Delta E_{min}^3}{\Delta \ddot{E}_{min}}}} \quad (3.128)$$

pri čemu se sjetimo da za minimalnu razliku adijabatskih energija vrijedi $\Delta E_{min} = 2|H_{12}|$. Vjerojatnost prijelaza izračunata korištenjem jednadžbi (3.127) i (3.128) zanemarivo se razlikuje u slučaju dovoljno male energijske razlike među stanjima sustava koja promatramo. Druga derivacija razlike potencijalnih energija izračuna se pomoću metode konačnih razlika za tri točke (engl. *three point finite difference*):

$$\Delta \ddot{E}_{min}(t) = \frac{\Delta E(t - \delta) + \Delta E(t + \delta) - 2\Delta E(t)}{\delta^2} = \frac{2d}{\delta^2} \quad (3.128a)$$

$$d = \frac{[\Delta E(t - \delta) - \Delta E(t)] + [\Delta E(t + \delta) - \Delta E(t)]}{2} \quad (3.128b)$$

Iz tih izraza vidimo da nam je potrebno samo znanje o potencijalnim energijama stanja u tri uzastopna vremenska koraka kako bismo izračunali vjerojatnost skoka.

3.4. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density functional theory*, DFT) jedna je od najčešće korištenih kvantnomehaničkih metoda za računanje elektronske strukture molekula. Samu važnost DFT metode potvrđuje i dodjela Nobelove nagrade Walteru Kohnu 1998. godine „za razvoj teorije funkcionala gustoće“. Valna funkcija promatranog sustava je vrlo složena funkcija koja ovisi o jednoj spinskoj i tri prostorne varijable za svaki od N elektrona, uz pretpostavku da su položaji jezgara fiksni. Iako je od vrlo velikog značaja jer sadrži sve informacije o sustavu, valna funkcija sama po sebi nema fizikalno značenje. Pitanje je može li se koristiti neka druga, jednostavnija, veličina za opis sustava, umjesto valne funkcije? DFT kao središnju veličinu koristi *elektronsku gustoću*, pri čemu ne dolazi do gubitka informacija o sustavu. Elektronska gustoća predstavlja vjerojatnost pronalaska bilo kojeg od N elektrona u elementu volumena i definira se kao:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 dx_2 dx_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.129)$$

gdje se zbog nemogućnosti razlikovanja elektrona izraz množi s ukupnim brojem elektrona N . Uočavamo da se u jednadžbi (3.129) integrira po svim prostornim i spinskim koordinatama osim po prostornim koordinatama jednog elektrona, stoga je elektronska gustoća funkcija samo *tri varijable* u odnosu na valnu funkciju koja je funkcija $4N$ varijabli. Integral elektronske gustoće po cijelom prostoru jednak je broju elektrona N .

P. Hohenberg i W. Kohn postavili su temelje teorije funkcionala gustoće u obliku dva glavna teorema^{37,38}, koje su 1964. godine i dokazali.

3.4.1. Hohenberg-Kohnovi teoremi

Prvi Hohenberg-Kohnov teorem

Vanjski potencijal $V_{ext}(\mathbf{r})$ jedinstveni je funkcional elektronske gustoće osnovnog stanja $\rho_0(\mathbf{r})$. Valna funkcija osnovnog stanja $|\Psi_0\rangle$ jedinstveno je određena elektronskom gustoćom, što proizlazi iz činjenice da vanjski potencijal jedinstveno određuje Hamiltonian.

Pod pojmom vanjski potencijal smatra se potencijalna energija privlačenja jezgara i elektrona u izrazu za Hamiltonian, unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) = \hat{H}_e + \hat{V}_{ext} \quad (3.130)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (3.131)$$

Prvi se teorem može dokazati metodom *reductio ad absurdum*, odnosno pokušajem dokazivanja suprotne tvrdnje dolazimo do nemogućeg rezultata.

DOKAZ

Pretpostavimo da su za dva različita vanjska potencijala $\hat{V}_{ext,A}$ i $\hat{V}_{ext,B}$ pripadne elektronske gustoće osnovnog stanja *jednake*, ρ_0 . Vanjski potencijali određuju pripadne Hamiltoniane, \hat{H}_A i \hat{H}_B . Vlastite funkcije tih hermitskih operatora označavaju se $\Psi_{0,A}$ i $\Psi_{0,B}$, a vlastite vrijednosti $E_{0,A}$ i $E_{0,B}$. Varijacijski teorem nam kaže da će očekivana vrijednost energije za sustav opisan nekom pokušajnom valnom funkcijom uvijek biti veća ili jednaka od prave vrijednosti energije osnovnog stanja. Jednaka će biti samo u slučaju kad je pokušajna valna funkcija je prava valna funkcija sustava. Prema tome možemo pisati:

$$E_{0,A} < \langle \Psi_{0,B} | \hat{H}_A | \Psi_{0,B} \rangle \quad (3.132)$$

gdje je korišten znak strogo manje, zato što $\Psi_{0,B}$ nisu vlastite funkcije \hat{H}_A pa taj matrični element sigurno nije strogo jednak $E_{0,A}$. Nadalje, možemo pribrojiti i oduzeti \hat{H}_B :

$$\begin{aligned} E_{0,A} &< \langle \Psi_{0,B} | \hat{H}_A - \hat{H}_B + \hat{H}_B | \Psi_{0,B} \rangle \\ E_{0,A} &< \langle \Psi_{0,B} | \hat{H}_A - \hat{H}_B | \Psi_{0,B} \rangle + \langle \Psi_{0,B} | \hat{H}_B | \Psi_{0,B} \rangle \\ E_{0,A} &< \langle \Psi_{0,B} | \hat{H}_e + \hat{V}_{ext,A} - \hat{H}_e - \hat{V}_{ext,B} | \Psi_{0,B} \rangle + E_{0,B} \\ E_{0,A} &< \langle \Psi_{0,B} | \hat{V}_{ext,A} - \hat{V}_{ext,B} | \Psi_{0,B} \rangle + E_{0,B} \end{aligned} \quad (3.133)$$

Odnosno, ako iskoristimo definiciju elektronske gustoće iz jednadžbe (3.129):

$$E_{0,A} < \int \left(\hat{V}_{ext,A}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,B}(\mathbf{r}) \right) \rho_0(\mathbf{r}) dr + E_{0,B} \quad (3.134)$$

Isto tako, da smo krenuli s $E_{0,B}$, dobili bismo:

$$E_{0,B} < \int \left(\hat{V}_{ext,B}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,A}(\mathbf{r}) \right) \rho_0(\mathbf{r}) dr + E_{0,A} \quad (3.135)$$

Zbrajanjem te dvije jednadžbe dolazimo do *apsurda*:

$$E_{0,A} + E_{0,B} < E_{0,B} + E_{0,A} \quad (3.136)$$

Prema tome, naša početna pretpostavka je pogrešna. Elektronska gustoća nedegeneriranog osnovnog stanja mora jedinstveno određivati vanjski potencijal, odnosno Hamiltonijan, odnosno samu valnu funkciju sustava. Kaže se da postoji *jedan-na-jedan* korespondencija između ρ i \hat{V}_{ext} .

Drugi Hohenberg-Kohnov teorem

Elektronska gustoća prati varijacijsko načelo. Iz pokušajne elektronske gustoće može se konstruirati pokušajna valna funkcija i računati očekivana vrijednost energije. Mijenjanjem pokušajne gustoće, na način da se dobiva energija sustava sve bliža pravoj energiji, rezultira i približavanjem pokušajne valne funkcije onoj pravoj.

DOKAZ

Ako se iz ρ_0 može konstruirati valna funkcija Ψ_0 s energijom osnovnog stanja E_0 , onda se može pokazati da će gustoća ρ_1 , odnosno valna funkcija Ψ_1 opisivati sustav s energijom E_1 koja je veća od E_0 . Mijenjanjem Ψ_1 na način da teži prema Ψ_0 , E_1 približava se E_0 .

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \sum_i \sum_j \langle \Psi_1 | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \Psi_1 \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \sum_i E_i \langle \Psi_1 | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Psi_1 \rangle \quad (3.137)$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \sum_i E_i |\langle \Psi_i | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (3.138)$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \geq E_0 \sum_i |\langle \Psi_i | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (3.139)$$

$$E_1[\rho_1] \geq E_0[\rho_0] \quad (3.140)$$

gdje oznake $E_x[\rho_x]$ naglašavaju da je energija funkcional elektronske gustoće.

No, i dalje se nameće pitanje kako odrediti tu pokušajnu elektronsku gustoću i mijenjati je na način da se energija sustava smanjuje? Kako odrediti funkcional? Da bismo odgovorili na ta pitanja potrebno je uvesti Kohn-Shamovu teoriju.

3.4.2. Kohn-Shamova teorija

Glavna ideja Kohn-Shamove teorije³⁷ je razmatranje hipotetskog sustava neinteragirajućih elektrona čija je elektronska gustoća osnovnog stanja jednaka gustoći u realnom sustavu gdje postoji interakcija među elektronima. Ako imaju jednaku elektronsku gustoću, onda imaju i jednake atomske brojeve i položaje jezgara. Ono što je zanimljivo za takav sustav jest da je Hamiltonian relativno pojednostavljen, dan kao suma jednoelektronskih operatora h_i .

Funkcional energije može se raspisati preko nekoliko članova:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{nie}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.141)$$

gdje su članovi s desne strane redom: kinetička energija neinteragirajućih elektrona, privlačenje elektrona i jezgara, odbijanje elektrona, korekcijski član za kinetičku energiju zbog postojeće interakcije elektrona u realnom sustavu i korekcijski član za sve neklasične doprinose energiji odbijanja elektrona. Posljednja dva člana u (134) zajedno čine izmjenjsko-korelacijski član, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Nadalje, elektronska gustoća može se izraziti preko neinteragirajućeg baznog skupa kojeg čine popunjene orbitale $\chi_i(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.142)$$

pa se funkcional energije može zapisati na način:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \langle \chi_i | \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_a^M \frac{Z_a}{\mathbf{r}_{ia}} | \chi_i \rangle \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3.143)$$

te iz jednadžbe (3.143) možemo definirati *Kohn-Shamov (KS) jednoelektronski operator*:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{\mathbf{r}_{ia}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (3.144)$$

gdje je $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho$.

Cilj je pronaći orbitale χ_i tako da minimiziraju ukupnu energiju sustava, odnosno da zadovoljavaju jednadžbu pseudovlastitih vrijednosti:

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.145)$$

Jednadžba (138) nije prava jednadžba vlastitih vrijednosti, budući da Kohn-Shamov operator ovisi o elektronskoj gustoći, koja se pak konstruira pomoću orbitala χ_i . Zbog toga se takva jednadžba mora rješavati iterativno, dok se ne postigne *samousklađenje*. To znači da se postupak provodi sve dok orbitale od kojih se konstruira gustoća ne budu jednake orbitalama koje se dobivaju kao rješenja jednadžbe (3.145).

3.4.3. Osnove vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće

Temelji vremenski ovisne DFT metode (TDDFT) analogni su navedenima u prethodnim poglavljima. DFT za osnovno stanje definirana je unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije, pri čemu se elektronska gustoća računa za slučaj zakočenih jezgara. Provođenjem istog postupka za mnoge nuklearne konfiguracije može se dobiti PPE za osnovno stanje. No, što ako nas zanima primjena DFT metode za molekularnu dinamiku koja uključuje i složena, pobuđena stanja? Tad se koristi TDDFT.

Temeljni teorem na kojem se zasniva TDDFT je Runge-Grossov (RG) teorem iz 1984. godine, a analogan je Hohenberg-Kohnovu teoremu.³⁹ Teorem iskazuje da, za zadanu početnu valnu funkciju $\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \Psi_0$, postoji *jedan-na-jedan* korespondencija između vremenski ovisne elektronske gustoće i vremenski ovisnog vanjskog potencijala sustava. Hamiltonian sustava dan je izrazom:

$$\hat{H}(t) = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (3.146)$$

Propagacija valne funkcije opisana je vremenski ovisnom Schrödingerovom jednadžbom:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.147)$$

RG teorem kaže da ako na dvije različite elektronske gustoće, dobivene iz istog početnog stanja Ψ_0 , djeluju dva različita vanjska potencijala, onda će one postati različite infinitezimalno kasnije u odnosu na trenutak t_0 u slučaju da se dva različita vanjska potencijala mogu razviti u Taylorov red oko trenutka t_0 , koji se onda razlikuju više nego do na aditivnu konstantu. Elektronska gustoća jedinstveno određuje vanjski potencijal. RG teorem ne specificira vrstu interakcije među česticama, stoga može biti bilo koja interakcija ili pak „ne-interakcija“. Takav potencijal nazivamo Kohn-Shamovim potencijalom, $\hat{V}_{KS}(\mathbf{r}, t)$. Ako valnu funkciju zapišemo kao Slaterovu determinantu koja je izgrađena od orbitala φ_i , onda elektronska gustoća glasi:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.148)$$

i vremenski ovisne Schrodingerove jednadžbe za N orbitala:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.149)$$

gdje $i = 1, 2, \dots, N$. Jednadžbe (3.149) nazivaju se **vremenski ovisnim Kohn-Shamovim jednadžbama (TDKSE)**. Rješavanje tih jednadžbi moguće je samo ako je poznat i član \hat{V}_{KS} , kojeg čine tri komponente: vanjski potencijal (\hat{V}_{ext}), Kulonski potencijal odbijanja elektrona (\hat{V}_{ee}) i izmjenko-korelacijski potencijal (\hat{V}_{xc}). Za posljednju komponentu nije poznat analitički izraz, zbog čega se moraju uvoditi razne aproksimacije kako bi se mogle riješiti TDKSE.

U slučaju kad je vanjski, vremenski ovisni, potencijal dovoljno malog iznosa moguće je izračunati elektronsku gustoću bez direktnog rješavanja TDKSE. Vanjski se potencijal može promatrati kao slaba perturbacija u odnosu na neperturbirani potencijal u osnovnom stanju. Sama metoda nazvana je TDDFT linearnog odaziva³⁹ (engl. *Linear-response TDDFT*, LR-TDDFT) te je cilj određivanje promjene u gustoći pod utjecajem perturbacije. Elektronska gustoća predstavlja funkcional vanjskog potencijala i može se razviti u Taylorov red oko neperturbiranog potencijala prilikom čega je dovoljno zadržati samo prva dva člana u razvoju, budući da je perturbacija slaba. Drugi je član linearni član, stoga je metoda dobila naziv **TDDFT linearnog odaziva**. Riječ *odaziv* odnosi se na tzv. funkciju odaziva gustoće (engl. *density-density response function*), koja je sadržana u izrazu linearnog člana u raspisu. Tu je funkciju odaziva gustoće moguće odrediti iz funkcije odaziva gustoće za sustav neinteragirajućih elektrona te se potom može odrediti i promjena u elektronskoj gustoći kao posljedica perturbacije u obliku promjene vanjskog potencijala sustava.

§ 4. PROGRAMI I METODE

4.1. Elektronska struktura

Energije osnovnog i tri najniža pobuđena singletna elektronska stanja DMABN te gradijenti elektronskih energija s obzirom na nuklearne koordinate izračunati su u programskom paketu Gaussian09⁴⁰ korištenjem LR-TDDFT⁴¹ metode (engl. *Linear Response-TDDFT*) unutar *Tamm-Dancoffove* aproksimacije⁴¹, uz funkcional LC-PBE⁴² (engl. *Long Range Corrected Perdew-Burke-Ernzerhof*) i bazni skup 6-31G.

4.2. Nuklearna dinamika

4.2.1. Početni uvjeti za provođenje nuklearne dinamike

Prvi skup početnih uvjeta korištenih za provođenje molekularne dinamike preuzet je iz znanstvenog članka Ibele i Curchoda³ radi usporedbe dobivenih rezultata LZ metodom preskakanja ploha s rezultatima dobivenim AIMS i TSH metodama u članku. Po uzoru na znanstveni članak dinamika je sa svakim početnim uvjetom od ukupno njih 21 ponovljena s 10 različitih nasumično generiranih brojeva (engl. *random seeds*).

Drugi skup (ukupno 210) početnih uvjeta korištenih za provođenje molekularne dinamike generiran je iz Wignerove raspodjele⁴³ koja je za čisto stanje (engl. *pure state*) definirana u atomskim jedinicama kao:

$$W(x, p) \equiv \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x + y) \psi(x - y) e^{2ipy} dy \quad (4.1)$$

Wignerova raspodjela vrlo je korisna jer predstavlja način formulacije kvantne mehanike koristeći klasične koncepte, tako da je očekivana vrijednost kvantnomehaničke opservable izražena kao prosjek preko funkcija raspodjele u faznom prostoru.

4.3. Simulacija neadijabatske molekularne dinamike

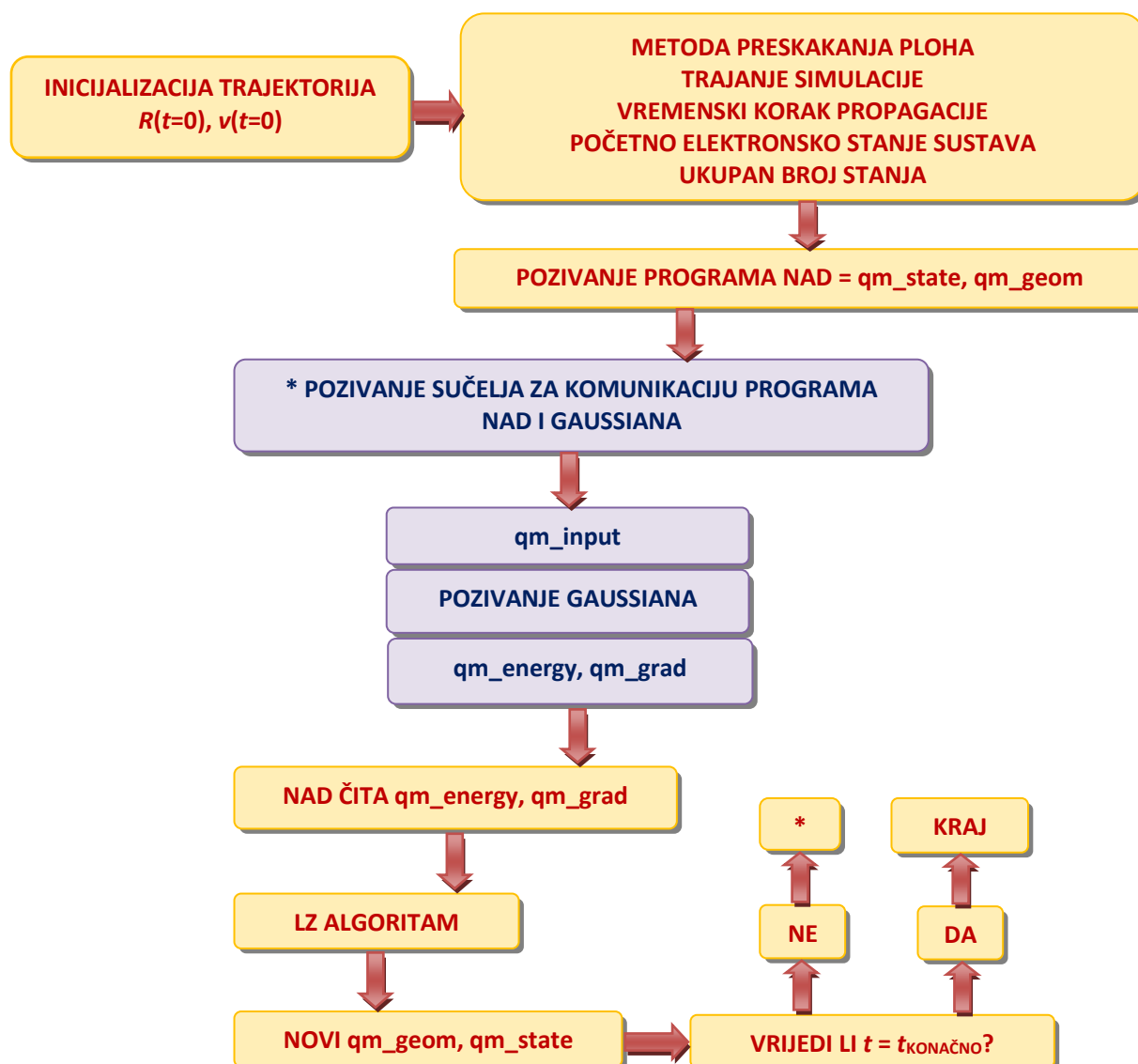
Za simulaciju neadijabatske molekularne dinamike pomoću LZ algoritma isprogramirano je sučelje između programa za elektronsku strukturu Gaussian09⁴⁰ i programa za neadijabatsku dinamiku NAD²⁸ te se programi koji čine sučelje nalaze u poglavlju *Dodatak*.

Nakon odabranih početnih uvjeta, odnosno geometrija i brzina jezgara molekule u trenutku $t = 0$, potrebno je definirati *input* datoteku za NAD program. U *input* datoteci definira se metoda preskakanja ploha koja će se koristiti, ukupno trajanje simulacije dinamike, vremenski korak propagacije te ukupan broj elektronskih stanja i početno stanje u kojem se molekula nalazi u $t = 0$. Zatim se poziva NAD program, koji iz svih prethodno definiranih podataka stvara datoteke *qm_geom* i *qm_state*. Te su datoteke nužne za idući dio simulacije dinamike molekule. Dosad ukratko opisan postupak prikazan je shematski na slici 4.1. kao gornji, žuto obojeni, dio. U ovome računalnom eksperimentu koristila se Landau-Zenerova metoda preskakanja ploha, vrijeme simulacije iznosilo je 200 fs, uz vremenski korak 0,5 fs. Proučavana su četiri najniža singletna stanja molekule DMABN, s definiranim drugim pobuđenim stanjem kao početnim.

Idući dio postupka prikazan je shematski na slici 4.1. kao ljubičasto obojeni dio i predstavlja sučelje između NAD programa i programa za elektronsku strukturu Gaussian09. Glavni zadatak ovoga rada bio je isprogramirati upravo taj dio, kako bi se Landau-Zenerov algoritam preskakanja ploha mogao uspješno ispitati te usporediti s drugim metodama preskakanja ploha. Nakon što se pozove glavni program od male skupine programa koji čine sučelje, prvo se generira *input* datoteka za program za računanje elektronske strukture. Taj je dio isprogramiran na način da se može odabrati koja će se metoda za računanje elektronske strukture koristiti, s kojim baznim skupom te je moguće dodati i druge karakteristike, ovisno o odabranoj metodi. Nakon napravljenog *inputa*, sučelje poziva Gaussian. Gaussianov *output* čine *.log* i *.chk* datoteke. Sučelje zatim čita potencijalne energije osnovnog i pobuđenih stanja te oscilatorske snage iz *.log* datoteke, a gradijent trenutno populiranog stanja iz *.fchk* datoteke. Pročitani podatci zapisuju se u *qm_energy*, *qm_oscill* i *qm_grad*. Programski jezik korišten pri tvorbi sučelja je Fortran 90⁴⁴ te su pri obradi rezultata programirane pomoćne Shell skripte.

Sljedeći dio na shemi slike 4.1. ponovno je žuto obojen, budući da program NAD dalje koristi posljednje generirane datoteke kako bi mogao provesti algoritme preskakanja ploha.

Nakon što program pročita te datoteke, računa se vjerojatnost prijelaza na drugu plohu i određuje u kojem je trenutno elektronskom stanju sustav. Prema *Verletovom* algoritmu određuju se novi položaji jezgara. Ti se podaci zapisuju u nove datoteke *qm_state* i *qm_geom*. Kad vrijeme simulacije bude jednako ukupnom vremenu trajanja simulacije definiranom na početku, onda se programi zaustavljaju i sve rezultate spremaju u direktorij *Results*. Ako vrijeme simulacije nije jednako krajnjem vremenu, onda se postupak vraća na korak pozivanja sučelja, koje koristi nove *qm_geom* i *qm_state* te se cijeli daljnji postupak ponavlja sve dok ne vrijedi $t = t_{konačno}$.



Slika 4.1. Shematski prikaz funkcioniranja programa korištenih za simulaciju neadijabske molekularne dinamike u ovome radu.

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

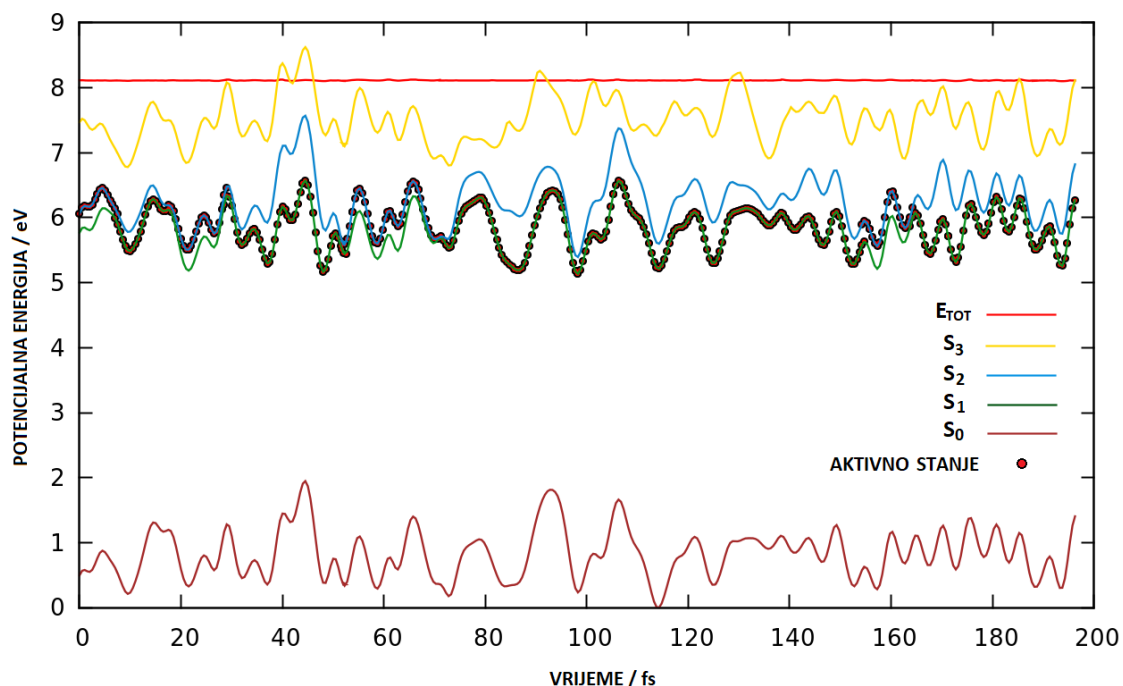
Provedena je simulacija neadijabatske dinamike na primjeru molekule 4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitril, DMABN. Molekula je pobuđena u S_2 elektronsko stanje te unutar prvih 50 fs dolazi do vrlo brze relaksacije u S_1 stanje (engl *ultrafast relaxation*). Nakon prvobitne relaksacije mogu se uočiti povremene oscilacije u populacijama između S_1 i S_2 stanja, koja se nalaze relativno blizu u energiji tijekom daljnje simulacije. Posljedično, postoji više područja gdje se sprezanje nuklearnog i elektronskog gibanja ne može zanemariti te se za točan opis dinamičkih svojstava molekule mora koristiti neadijabatska molekularna dinamika. Važno je primijetiti da se skokovi između ta dva stanja ne događaju na točno istim mjestima, odnosno elektronska energija se razlikuje u različitim točkama skokova, što je u skladu s Tullyjevim jednodimenzionalnim modelom dvostrukog izbjegnutog križanja (Tully model II).

Analizom pojedinačnih trajektorija ustanovljeno je da je ukupna energija sačuvana. To je vidljivo i na primjeru analize jedne, reprezentativne, trajektorije na slici 5.1. (crvena linija). Stoga, može se zaključiti da je sučelje za komunikaciju programa za neadijabatsku dinamiku i programa za elektronsku strukturu Gaussian09 uspješno isprogramirano.

5.1.1. Prvi skup početnih uvjeta

Plohe potencijalne energije

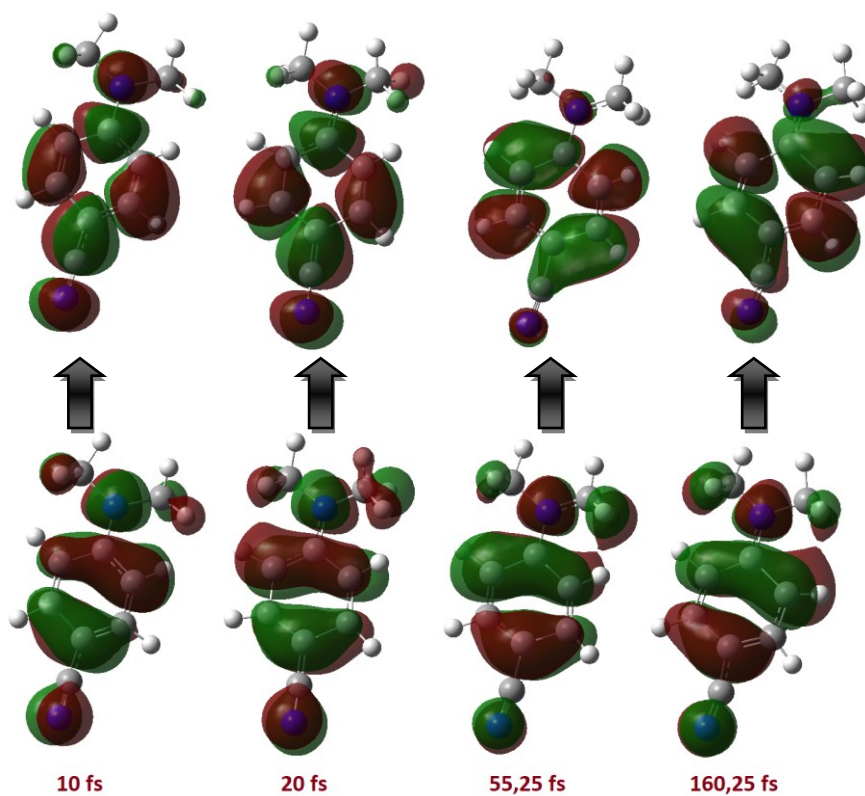
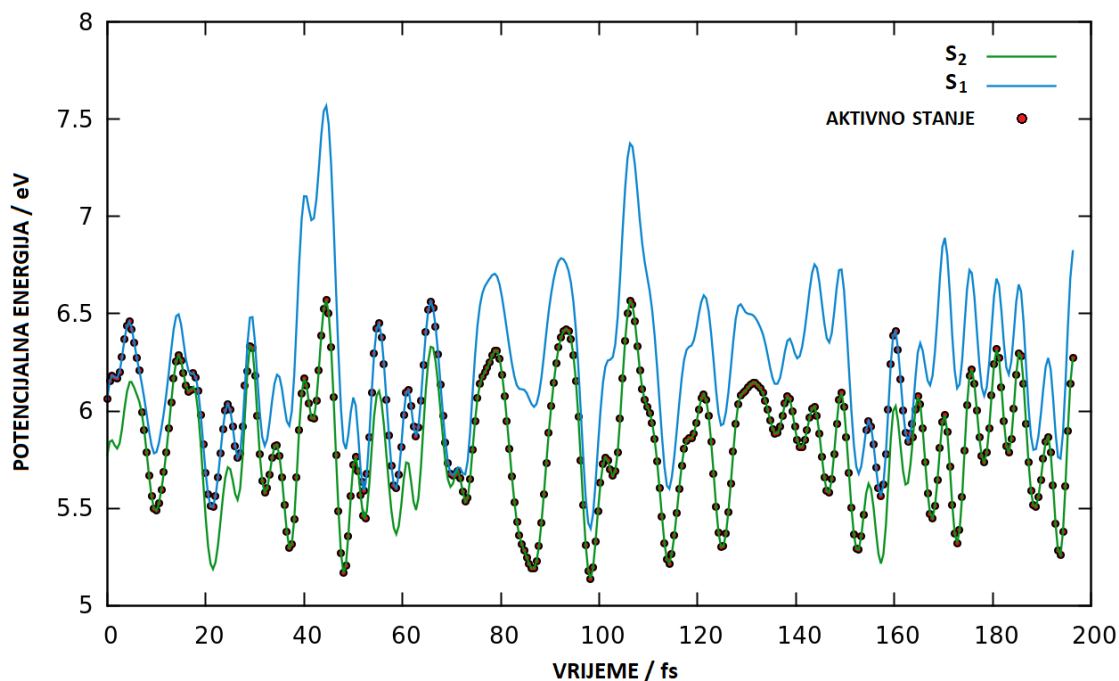
Korištenjem 21 početnog uvjeta danog u radu Ibele i Curchoda⁴ provedena je simulacija neadijabatske dinamike DMABN koristeći Landau-Zenerov algoritam preskakanja ploha. Na slici 5.1. su za jednu, proizvoljno odabranu, reprezentativnu trajektoriju prikazane izračunate plohe potencijalne energije svih promatranih elektronskih stanja i trenutno populiranog stanja. Promatrajući trenutno populirano stanje (crveno-crne točkice) može se pratiti u kojim se trenucima dogodio skok s jedne plohe na drugu. Dobar pokazatelj valjanosti same simulacije dinamike je očuvanje ukupne energije (crvena linija konstantne vrijednosti). Ta vrijednost nije posve konstantna tijekom simulacije, no ukoliko su oscilacije dovoljno male mogu se smatrati zanemarivima. Treba napomenuti da su sve plohe potencijalne energije prikazane relativno, odnosno kao razlika energije tog stanja i energijskog minimuma osnovnog stanja.



Slika 5.1. Prikaz ovisnosti potencijalne energije svih promatranih elektronskih stanja (S_0 , S_1 , S_2 , S_3) i trenutno populiranog stanja (crveno-crne točkice) o vremenu simulacije uz korištenje prvog skupa početnih uvjeta.

Možemo primijetiti da ne dolazi do interne konverzije, odnosno križanja, prvog pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja, što je u skladu s očekivanjima te saznanjima iz prethodnih proučavanja ovog Tullyjevog molekularnog modela. Unatoč relativno kratkom vremenu simulacije, iz rezultata se može naslutiti da se radi o sustavu koji se zadržava u pobuđenom stanju i relaksira fluorescencijom.

Na slici 5.2. u gornjem dijelu prikazane su samo potencijalne energije S_1 i S_2 stanja kako bi se bolje uočili skokovi među plohama te na donjem dijelu iste slike tzv. orbitale prirodnog prijelaza (engl. *Natural Transition Orbitals*, NTOs) u odabranim vremenskim trenucima simulacije. Umjesto kanonskih molekularnih orbitala koriste se NTO radi jednostavnijeg prikaza pobuđenih stanja. Transformacija u orbitale prirodnog prijelaza najčešće se koristi za slučaj promatranja vrlo delokaliziranih sustava ili sustava s mnogo kromofornih mjesta u molekuli, budući da je pobuđeno elektronsko stanje okarakterizirano s više orbitalnih prijelaza koji imaju slične koeficijente doprinosa. Stoga se iz većeg broja kanonskih orbitala stvara puno manji broj NTO (često samo jedan par), koje opisuju pojedino pobuđeno stanje.



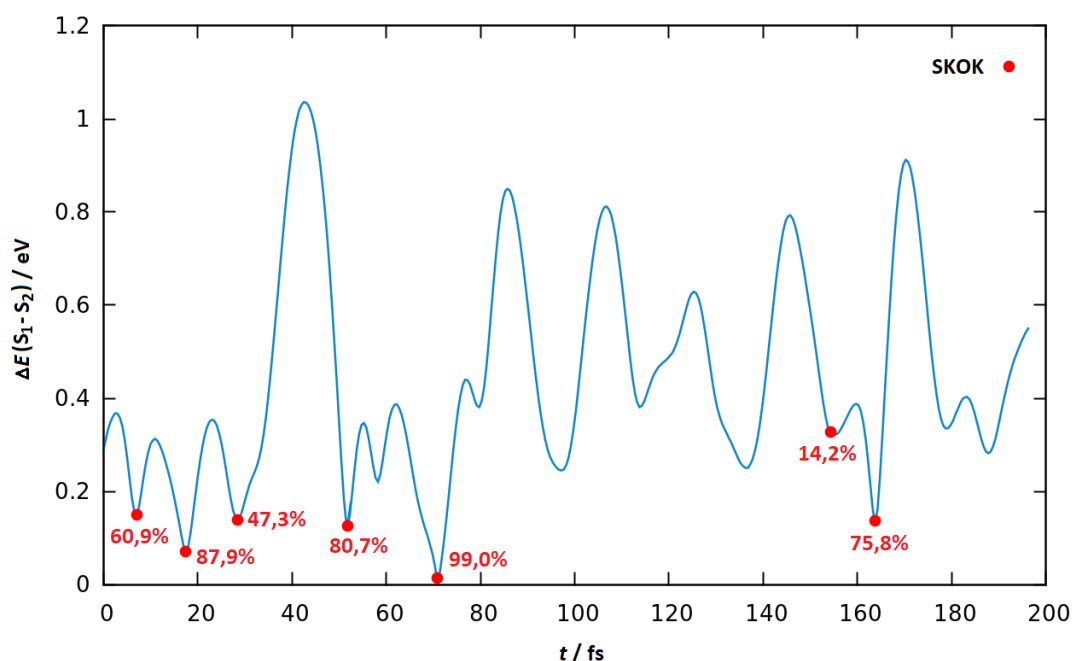
Slika 5.2. Gore: prikaz potencijalne energije prva dva pobuđena stanja S_1 i S_2 (tamnozeleno i plavo) te potencijalne energije trenutno populiranog stanja (crveno-crne točkice) u ovisnosti o vremenu simulacije. Dolje: parovi NTO za odabrane vremenske trenutke.

Razlike potencijalne energije drugog i prvog pobuđenog stanja

Na slici 5.3. prikazana je ovisnost razlike potencijalne energije S_2 i S_1 stanja duž analizirane reprezentativne trajektorije o vremenu simulacije. Crvenim točkicama označene su vrijednosti vremena simulacije i energijske razlike za koje je došlo do preskakanja ploha te izračunate LZ vjerojatnosti za skokove. Sve vrijednosti navedene su u Tablici 5.1.

Tablica 5.1. Vrijednosti vremena simulacije, razlike potencijalne energije S_2 i S_1 stanja te izračunate LZ vjerojatnosti duž analizirane reprezentativne trajektorije za koje se dogodio skok.

t / fs	7,00	17,50	28,50	51,75	70,75	154,25	163,75
$\Delta E / eV$	0,150	0,070	0,139	0,126	0,014	0,327	0,136
P_{Lz}	0,609	0,879	0,473	0,807	0,990	0,142	0,758



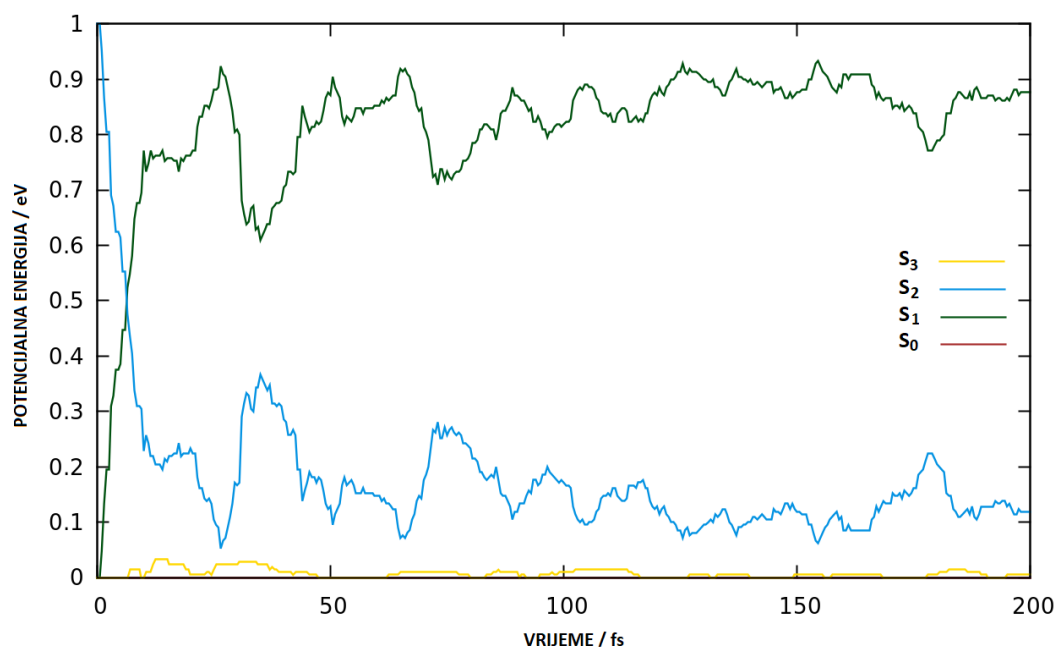
Slika 5.3. Prikaz ovisnosti razlike potencijalne energije S_1 i S_2 stanja duž analizirane trajektorije o vremenu provedene simulacije s naznačenim vrijednostima za koju se dogodio skok (crvene točkice) te izračunatim LZ vjerojatnostima prijelaza.

Na slici 5.3. može se uočiti da zbog relativno velike energijske razlike, koja iznosi 0,327 eV, LZ vjerojatnost skoka je u toj točki samo 14,2%. Iz tog primjera može se primijetiti da je Landau-Zenerova metoda vrlo osjetljiva na razliku energija dvaju stanja. Svi skokovi dogodili

su se pri pravim minimumima razlike potencijalne energije S_2 i S_1 stanja tijekom simulacije dinamike, što znači da nema nestabilnosti u računu elektronske strukture. Uočavamo da se vrijednosti energijskih razlika uspješnih skokova nalaze u intervalu od 0 do 0,15 eV te je LZ vjerojatnost mnogo veća što je manja razlika potencijalnih energija ta dva stanja. Najveća vjerojatnost prijelaza izračunata je za energijsku razliku od 0,014 eV te iznosi 99,0%.

Populacijska analiza

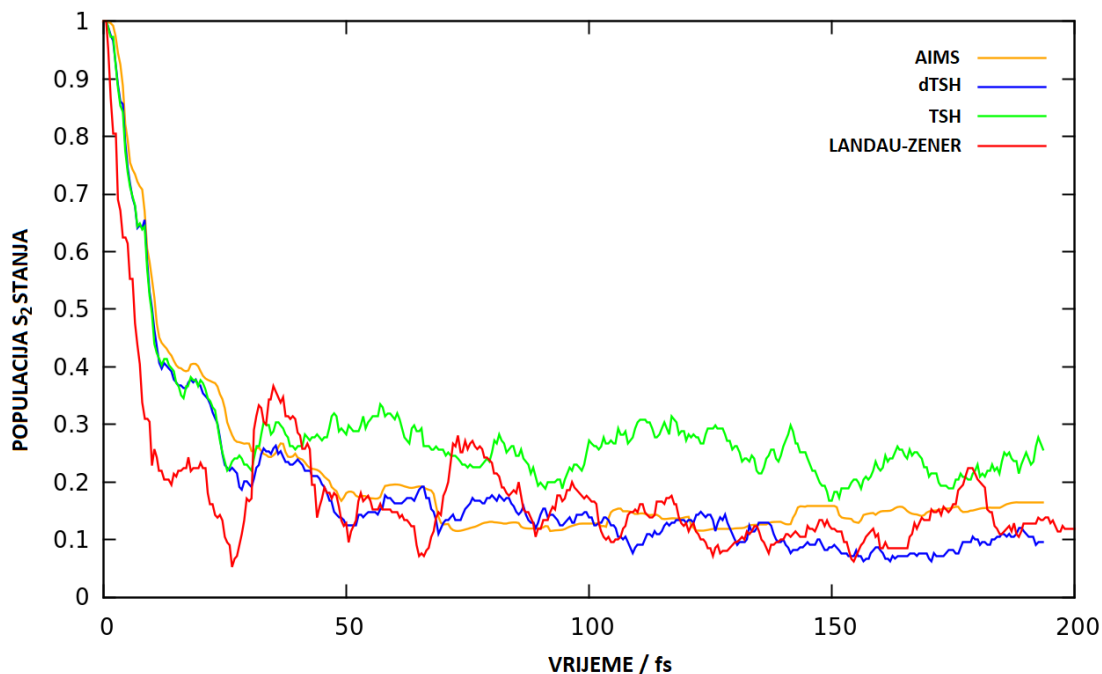
Relativno se jednostavno mogu izračunati zastupljenosti pojedinog elektronskog stanja kao udio trajektorija koje se nalaze u svakom stanju s obzirom na sve trajektorije. Na slici 5.4. prikazane su izračunate prosječne populacije za sva elektronska stanja, pri čemu se može opaziti da je smanjenje S_2 populacije u početku simulacije vrlo izraženo. U daljnjem vremenskom intervalu zastupljenosti S_1 i S_2 stanja simetrično osciliraju i međusobno izmjenjuju populacije. Takvo ponašanje je očekivano jer se PPE tih stanja nalaze vrlo blizu, što uvelike povećava vjerojatnost prijelaza populacije s plohe na plohu.



Slika 5.4. Zastupljenosti svih elektronskih stanja: S_0 (smeđe), S_1 (tamnozeleno), S_2 (plavo), S_3 (žuto) u ovisnosti o vremenu simulacije.

Slika 5.5. prikazuje usporedbu prosječnih populacija drugog pobuđenog elektronskog stanja DMABN dobivenih Landau-Zenerovom poluklasičnom metodom, kvantnom AIMS metodom

te TSH i dTSH metodama preskakanja ploha. Sve navedene metode pokazuju da dolazi do vrlo brze depopulacije S_2 stanja na početku simulacije dinamike molekule DMABN.



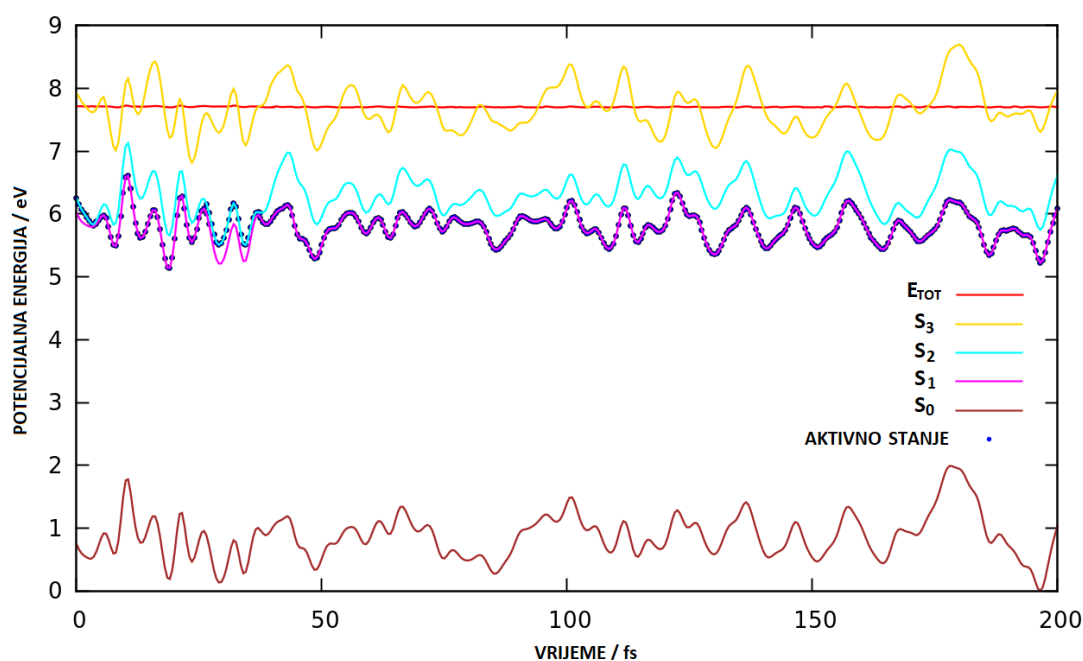
Slika 5.5. Usporedba zastupljenosti S_2 elektronskog stanja tijekom simulacije dinamike različitim metodama: Landau-Zenerova metoda (crveno), TSH (zeleno), dTSH (plavo) i AIMS (žuto).

Možemo primijetiti da je slaganje rezultata AIMS, dTSH i TSH vrlo dobro unutar prvih 30 fs, dok rezultati dobiveni Landau-Zenerovim algoritmom odstupaju i pokazuju puno bržu depopulaciju S_2 stanja u odnosu na preostale metode. Takvo je ponašanje preispitano korištenjem drugačijih početnih uvjeta, što će biti opisano u sljedećem potpoglavlju. Nakon prvih 30 fs Landau-Zenerova metoda preskakanja ploha daje rezultate koji su u skladu s AIMS i dTSH metodama. TSH metoda pokazuje znatno odstupanje u tom periodu, što se može pripisati nedostatku dekoherencije koji nastaje zbog ITA aproksimacije (engl. *independent trajectory approximation*) pri čemu se TSH amplitude elektronskih stanja propagiraju za svaku trajektoriju nezavisno. Nakon prolaska kroz neadijabatsko područje, valni paketi nastali na različitim PPE ne razilaze se, nego i dalje moraju pratiti jednu, klasičnu trajektoriju od početka simulacije. Razvijeni su mnogi načini za rješavanje takvog problema, kao npr. prigušivanje elektronskih amplituda svih stanja, osim trenutno populiranog. Takvoj vrsti metoda pripada dTSH (engl. *decoherence-corrected TSH*), kod koje su odstupanja u tom periodu mnogo manja u odnosu na rezultate TSH metode.

5.1.2. Drugi skup početnih uvjeta

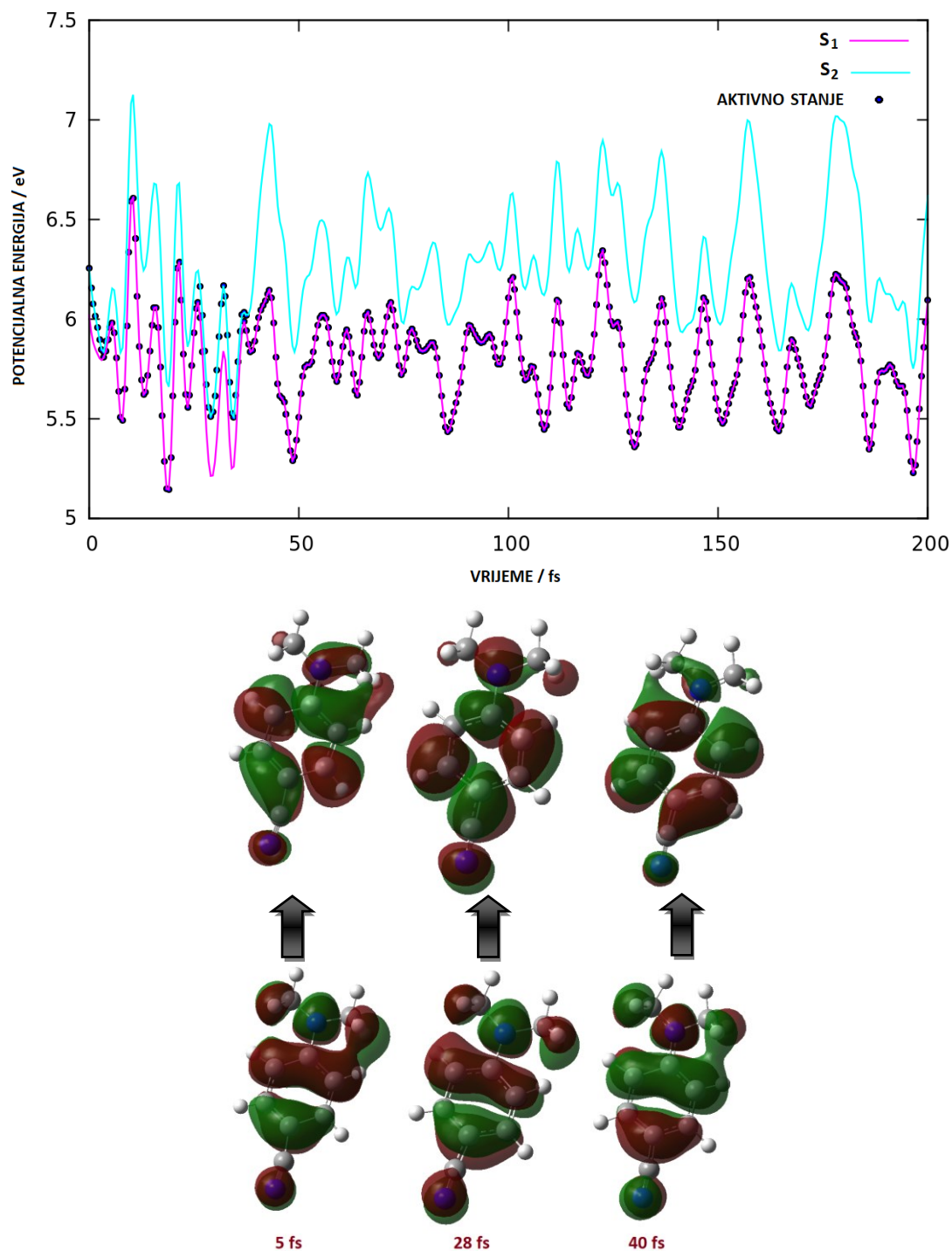
Plohe potencijalne energije

U drugom dijelu računalnog eksperimenta ponovno je ispitana dinamika molekule DMABN, no s novim početnim uvjetima koji su generirani iz Wignerove raspodjele. Ovaj je put korišteno 210 novih početnih uvjeta. Ponovno se može uočiti da je ukupna energija očuvana (Slika 5.6., crvena linija), što je jedan od indikatora pouzdane simulacije. Isto tako, može se uočiti da su i u ovom slučaju elektronska stanja S_1 i S_2 bliska u energiji te da dolazi do nekoliko skokova među plohama tijekom simulacije dinamike.



Slika 5.6. Prikaz ovisnosti potencijalne energije svih promatranih elektronskih stanja (S_0 , S_1 , S_2 , S_3) i trenutno populiranog stanja (plave točkice) o vremenu simulacije uz korištenje drugog skupa početnih uvjeta.

Na slici 5.7. prikazane su samo potencijalne energije prvog i drugog pobuđenog stanja te se skokovi mogu pratiti preko plavih točkica na grafu. Slično kao i za prethodni slučaj (s prvim početnim uvjetima) i ovdje se primjećuje da se DMABN zadržava u pobuđenom stanju te nema križanja osnovnog stanja s prvim pobuđenim.



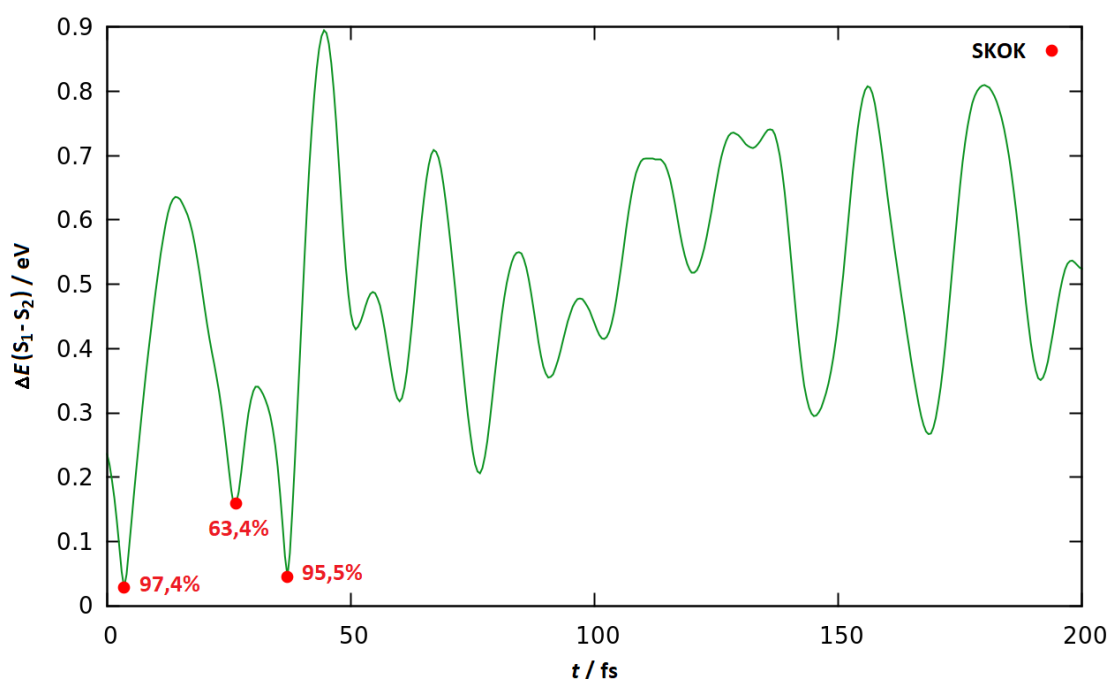
Slika 5.7. Gore: prikaz ovisnosti potencijalne energije prva dva pobuđena stanja S_1 i S_2 (rozo i plavo) te potencijalne energije trenutno populiranog stanja (plave točkice) o vremenu simulacije. Dolje: dominantni parovi NTO za prijelaze iz osnovnog u prvo/drugo pobuđeno singletno stanje u odabranim trenucima simulacije.

Razlike potencijalne energije drugog i prvog pobuđenog stanja

Na slici 5.8. prikazana je vremenska ovisnost razlike potencijalne energije prvog i drugog pobuđenog elektronskog stanja. Crvenim su točkicama označene vrijednosti vremena simulacije, energijske razlike i izračunatih LZ vjerojatnosti za koje je došlo do preskakanja ploha. Sve su vrijednosti navedene u Tablici 5.2.

Tablica 5.2. Vrijednosti vremena simulacije, razlike potencijalne energije S_2 i S_1 stanja te izračunate LZ vjerojatnosti skoka duž analizirane reprezentativne trajektorije za koje se dogodio skok.

t / fs	3,50	26,50	37,00
$\Delta E / eV$	0,028	0,159	0,045
P_{LZ}	0,974	0,634	0,955



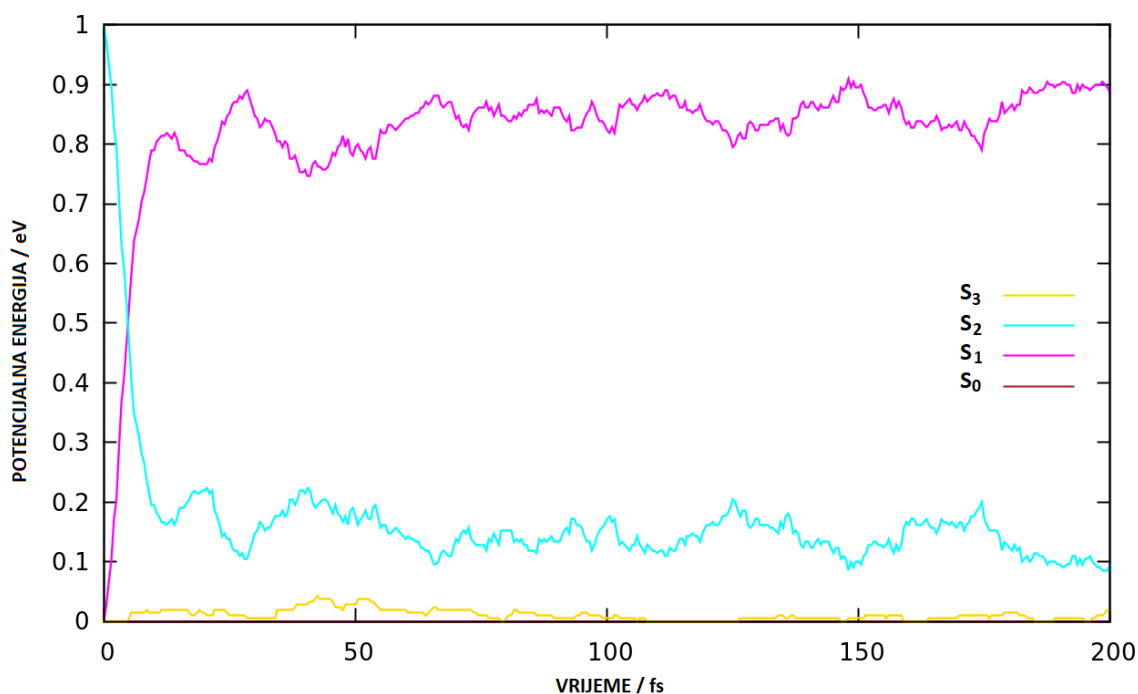
Slika 5.8. Prikaz ovisnosti razlike potencijalnih energija S_2 i S_1 stanja o vremenu provedene simulacije s naznačenim vrijednostima za koje se dogodio skok (crvene točkice) te izračunatim LZ vjerojatnostima prijelaza.

Za ovu trajektoriju iz novog skupa početnih uvjeta na slici 5.8. uočavamo da su se svi skokovi dogodili u pravim minimumima razlike potencijalne energije S_2 i S_1 stanja tijekom simulacije dinamike molekule DMABN. Prema podacima iz Tablice 5.2. vidimo da su se skokovi

dogadali u intervalu razlike energija od 0 do 0,16 eV te visokim vjerojatnostima za vrlo male energijske razlike S_2 i S_1 stanja. Najveća vjerojatnost prijelaza dana je za energijsku razliku od 0,028 eV te iznosi 97,4%.

Populacijska analiza

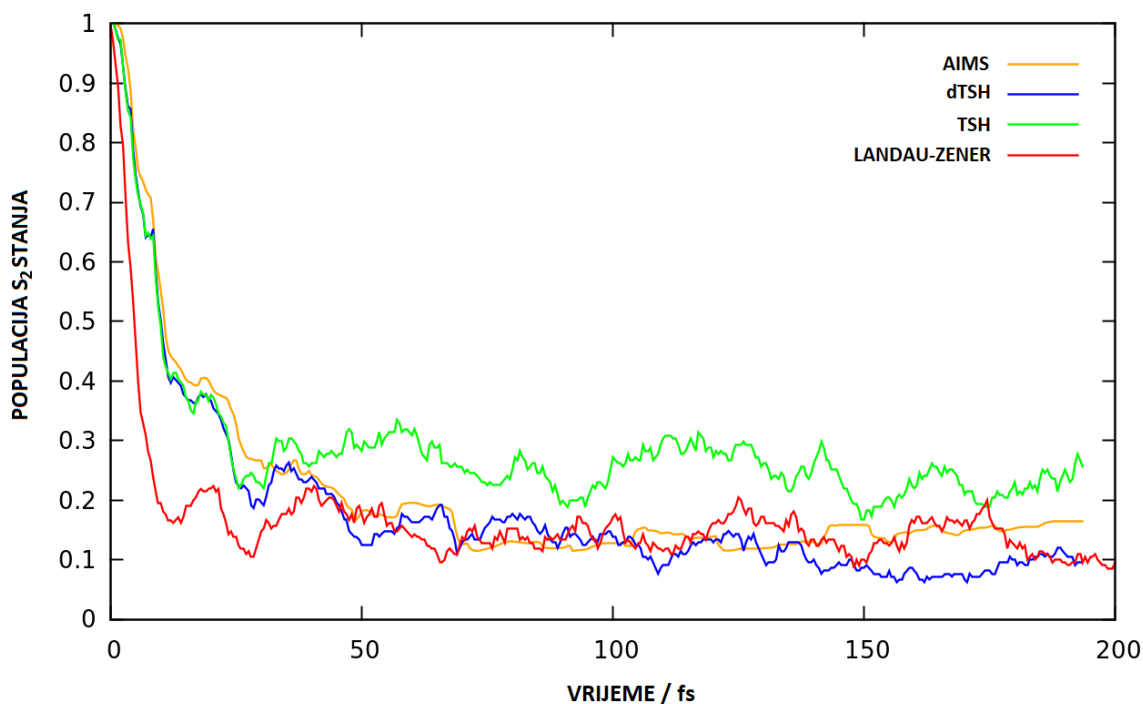
Rezultati iskazani u obliku populacijske analize na slici 5.9. slični su prethodno dobivenim rezultatima za stari skup početnih uvjeta. Dakle, ponovno se može primijetiti brza depopulacija S_2 stanja u otprilike prvih 30 fs. U daljnjem vremenskom intervalu prisutne su oscilacije S_2 i S_1 populacija tijekom provedene simulacije dinamike.



Slika 5.9. Zastupljenosti svih elektronskih stanja u ovisnosti o vremenu simulacije: S_0 (smeđe), S_1 (rozo), S_2 (plavo), S_3 (žuto).

Na slici 5.10. prikazana je usporedba prosječnih populacija drugog pobuđenog elektronskog stanja molekule DMABN dobivenih Landau-Zenerovom poluklasičnom metodom, kvantnom AIMS metodom te dTSH i TSH metodama. Novi rezultati vrlo su slični rezultatima s prethodnim skupom početnih uvjeta, no uočavamo razliku u jačini oscilacija depopulacije S_2 stanja tijekom cijele provedene simulacije. Ta razlika u odnosu na prethodni slučaj najviše je izražena na početku dinamike, u prvih 30 fs. Usporedimo li krivulje dobivene LZ algoritmom

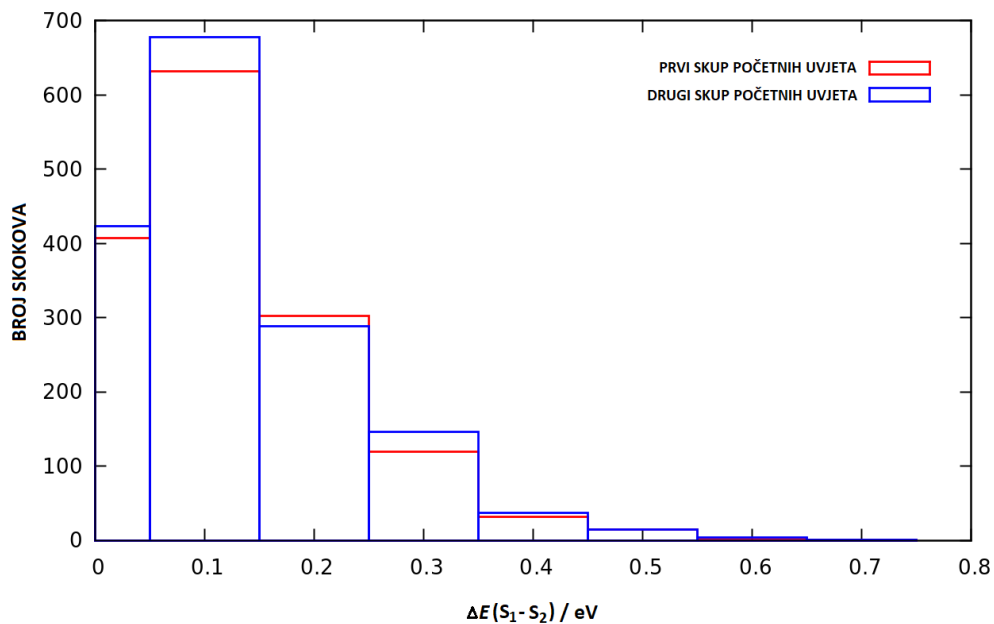
sa slike 5.5. i slike 5.10. možemo primijetiti da je Landau-Zenerova metoda preskakanja ploha osjetljiva na odabir početnih uvjeta sustava (početnih koordinata i brzina jezgara). Unatoč tome, i dalje ostaje problem brže depopulacije elektronskog stanja na početku simulacije.



Slika 5.10. Usporedba zastupljenosti S_2 elektronskog stanja tijekom simulacije dinamike različitim metodama: Landau-Zenerova metoda (crveno), TSH (zeleno), dTSH (plavo) i AIMS (žuto).

Skokovi između ploha različitih elektronskih stanja

Na slici 5.11. prikazan je broj skokova između S_1 i S_2 elektronskog stanja ovisno o adijabatskim energijskim razlikama tih stanja. Sa slike vidimo da je takva raspodjela relativno lokalizirana i da se najveći broj skokova dogodio za manje razlike potencijalnih energija stanja, što znači da se skokovi većinom događaju vrlo blizu koničnih presjeka. Takav je rezultat i očekivan, zato što LZ formula za računanje vjerojatnosti prijelaza eksponencijalno ovisi o razlici potencijalnih energija promatranih elektronskih stanja.



Slika 5.11. Prikaz ovisnosti broja skokova o razlici potencijalnih energija S_1 i S_2 stanja: prvi skup početnih uvjeta (crveno), drugi skup početnih uvjeta (plavo).

§ 6. ZAKLJUČAK

U ovome radu uspoređene su različite metode simulacije neadijabatske dinamike na primjeru molekule 4-*N,N'*-dimetilaminobenzonitrila. Uspješno je isprogramirano sučelje za komunikaciju programa za elektronsku strukturu Gaussian09 i programa za neadijabatsku dinamiku korištenjem Fortran 90 programskog jezika te je provedena dinamika pomoću Landau-Zenerove metode preskakanja ploha. Dobiveni rezultati upućuju na relativno dobro slaganje Landau-Zenerovog algoritma s kvantnom *ab initio* metodom višestrukog stvaranja te poluklasičnim metodama Tullyjevog preskakanja ploha i Tullyjevog preskakanja ploha s korigiranom dekoherencijom. Sve metode pokazuju inicijalni nagli pad populacije početnog elektronskog stanja S_2 . Prvo i drugo pobuđeno stanje ostaju vrlo bliski u energiji te dolazi do nekoliko neradijativnih prijelaza s jedne plohe na drugu tijekom provedene simulacije. Tullyjevo preskakanje ploha s korigiranom dekoherencijom u jako dobrom je slaganju s *ab initio* metodom višestrukog stvaranja, dok nekorigirana Tullyjeva metoda pokazuje znatno odstupanje u kasnijim trenucima simulacije dinamike. Razlog tome je nedostatak dekoherencije koji uzrokuje aproksimacija nezavisnih trajektorija. Jedino značajnije odstupanje Landau-Zenerove metode primjećuje se na samom početku dinamike (prvih 30 fs), gdje je pad populacije početnog elektronskog stanja nešto brži kod Landau-Zenerovog algoritma u odnosu na ostale metode. Ispitan je i utjecaj početnih uvjeta na dinamiku iste molekule. Može se zaključiti da je Landau-Zenerova metoda osjetljiva na odabir početnih uvjeta, budući da su oscilacije između populiranih stanja veće ili manje, ovisno o korištenim početnim koordinatama i brzinama jezgara. Analizom skokova među plohama ovisno o energijskoj razlici ploha uočava se lokalizirana raspodjela te se najveći broj skokova dogodio za male razlike potencijalnih energija prvog i drugog pobuđenog stanja. Taj je rezultat u skladu s očekivanjima, budući da se Landau-Zenerova vjerojatnost preskoka, prema izvedenoj adijabatskoj formuli, eksponencijalno povećava sa što manjom razlikom u energiji promatranih elektronskih stanja.

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (ur.), *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2004.
2. F. Agostini, B. F. E. Curchod, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** (2019) 1–21.
3. <https://quantum-dynamics-hub.github.io/VISTA/assets/presentations/seminar4/Lealbele.pdf>
4. L. M. Ibele, B. F. E. Curchod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2020) 15183–15196.
5. M. A. Kochman, B. Durbeej, *J. Phys. Chem. A* **124** (2020) 2193–2206.
6. M. A. Kochman, A. Tajti, C. A. Morrison, R. J. D. Miller, *J. Chem. Theory Comput.* **11** (2015) 1118–1128.
7. A. Samanta, *Resonance – Journal of Science Education* **12** (2007) 79–85.
8. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061–1071.
9. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=43656> (datum pristupa 05. kolovoza 2021.)
10. R. K. P. Zia, E. F. Redish, S. R. McKay, *Am. J. Phys.* **77** (2009) 614–622.
11. <https://mathworld.wolfram.com/Hypersurface.html> (datum pristupa 10. kolovoza 2021.)
12. E. G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer, Netherlands, Heidelberg, 2011
13. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05168> (datum pristupa 10. kolovoza 2021.)
14. <https://www.temps.phc.uni-kiel.de/en/research/laboratories-and-instrumentation/femtosecond-spectroscopy>
15. T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, Y. Zhang, B. Nebgen, S. Fernandez-Alberti, D. Mozyrsky, A. E. Roitberg, S. Tretiak, *Chem. Rev.* **120** (2020) 2215–2287.
16. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, 1989.
17. <https://www.quantiki.org/wiki/tensor-product> (datum pristupa 17. kolovoza 2021.)
18. M. Eraković, *Usporedba kvantnih i klasičnih metoda za proučavanje dinamike fotokemijskih sustava*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
19. D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Education, London, 1995.

20. <http://struna.ihjj.hr/naziv/analiticka-funkcija/31405/>
21. M. Boggio-Pasqua, *Computational mechanistic photochemistry: The central role of conical intersections*, Doktorski rad, Université Toulouse III, 2015.
22. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007., str. 335–345.
23. J. P. Malhado, M. J. Bearpark, J. T. Hynes, *Front. Chem.* **2** (2014) 1–21.
24. W. Domcke, G. Stock (ur.), *Advances in Chemical Physics*, Vol. 100, Wiley Interscience, New York, 1997., str. 8–20.
25. B. Mignolet, B. F. E. Curchod, *J. Chem. Phys.* **148** (2018) 134110.
26. L. M. Ibele, Y. Lassmann, T. J. Martínez, B. F. E. Curchod, *J. Chem. Phys.* **154** (2021) 104110.
27. J. E. Subotnik, A. Jain, B. Landry, A. Petit, W. Ouyang, N. Bellonzi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** (2016) 387–417.
28. M. Sapunar, *Toolkits for simulation and interpretation of photoinduced processes: A mixed classical-quantum approach*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
29. L. T. A. Ho, L. F. Chibotaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 6942–6945.
30. C. Wittig, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 8428–8430.
31. A. I. Chichinin, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 6018.
32. <https://www.wolframalpha.com/input/?i=sqrt%281%2B1%2F%5E2%29> (datum pristupa 05. rujna 2021.)
33. https://barbatti.org/wp-content/uploads/2015/11/16-transition_probabilities_and_couplings.pdf (datum pristupa 15. rujna 2021.)
34. A. K. Belyaev, O. V. Lebedev, *Phys. Rev. A* **84** (2011) 014701.
35. A. K. Belyaev, C. Lasser, G. Trigila, *J. Chem. Phys.* **142** (2014) 224108.
36. W. Xie, M. Sapunar, N. Došlić, M. Sala, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **150** (2019) 154119.
37. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, Chichester, 2004.
38. http://unige.ch/sciences/chifi/wesolowski/public_html/dft_epfl_2016/part_I/dftepfl_part_II.pdf (datum pristupa 18. rujna 2021.)

39. W. Andreoni, S. Yip (ur.), *Handbook of Materials Modeling (Methods: Theory and Modeling; TDDFT and quantum-classical dynamics)*, Springer, Cham, 2018, str. 1–47.
40. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
41. <https://gaussian.com/td/> (datum pristupa 21. rujna 2021.)
42. <https://gaussian.com/dft/> (datum pristupa 21. rujna 2021.)
43. D. Greenberger, K. Hentschel, F. Weinert, *Compendium of Quantum Physics: Concepts, Experiments, History and Philosophy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009., 851–854.
44. S. J. Chapman, *Fortran for Scientists and Engineers (4th ed.)*, McGraw Hill, New York, 2017.

§ 8. DODATAK

```
program gaussian_nad
  use fortutils
  use globvars
  use readmod
  use gaussianrun

  implicit none

  call read_gaussian_options()
  call read_nad()
  call run_gaussian()
end program gaussian_nad
```

Slika D1. Glavni program, naziva *main.f90*, koji čini sučelje između programa za neadijabatsku dinamiku (NAD) i programa za elektronsku strukturu (Gaussian09).

```
module globvars
  use fortutils

  implicit none

  type gaussianinfo
    integer :: charge, mult, nproc
    character(len=:), allocatable :: basis, method, runline, mem, approx
  end type gaussianinfo

  type dynamics
    integer :: cstate, natoms, nstate
    character(len=2), allocatable :: sym(:)
    real(dp), allocatable :: geom(:,,:), grad(:,,:), E(:), os(:)
  end type dynamics

  type(gaussianinfo) :: gaussian
  type(dynamics) :: nad
end module globvars
~
```

Slika D2. Program (modul) *GlobalVariables.f90*, koji služi za definiranje svih korištenih varijabli i čini dio sučelja između programa za neadijabatsku dinamiku (NAD) i programa za elektronsku strukturu (Gaussian09).

```

module readmod
  use fortutils
  use globvars

  implicit none

contains

  subroutine read_gaussian_options()
    integer :: eof, gunit
    character(len=10000) :: line1, line2

    open(newunit=gunit, file='gaussian.info', action='read')
    read(gunit, '(A)') line1
    gaussian%runline = trim(adjustl(line1))
    do
      read(gunit, *, iostat=eof) line1, line2
      if ( eof .ne. 0 ) exit
      select case(trim(adjustl(line1)))
      ! General
      case ('mem')
        gaussian%mem = trim(adjustl(line2))
      case ('nproc')
        read(line2, *) gaussian%nproc
      case ('basis')
        gaussian%basis = trim(adjustl(line2))
      case ('charge')
        read(line2, *) gaussian%charge
      case ('multiplicity')
        read(line2, *) gaussian%mult
      case ('method')
        gaussian%method = trim(adjustl(line2))
      case ('approx')
        gaussian%approx = trim(adjustl(line2))
      case default
        write(*, *) 'Unknown Gaussian option ', trim(adjustl(line1))
        stop
      end select
    end do
    close(gunit)
  end subroutine read_gaussian_options

  subroutine read_nad() !
    integer :: cunit, i

    open(newunit=cunit, file='mol.info', action='read')
    read(cunit, *) nad%natoms, nad%nstate
    allocate(nad%E(nad%nstate))
    allocate(nad%sym(nad%natoms))
    allocate(nad%geom(3, nad%natoms))
    allocate(nad%grad(3, nad%natoms))
    allocate(nad%os(nad%nstate-1))
    do i = 1, nad%natoms
      read(cunit, *) nad%sym(i)
    end do
    close(cunit)

    open(newunit=cunit, file='qm_state', action='read')
    read(cunit, *) nad%cstate
    close(cunit)

    open(newunit=cunit, file='qm_geom', action='read')
    do i = 1, nad%natoms
      read(cunit, *) nad%geom(:, i)
    end do
    close(cunit)
  end subroutine read_nad

end module readmod
~

```

Slika D3. Program *ReadModule.f90* čija je uloga čitanje i spremanje informacija o odabranim postavkama računa u Gaussianu te čitanje i spremanje informacija iz *outputa* programa NAD.

```

module gaussianrun
use fortutils
use strings
use globvars
implicit none

contains

subroutine run_gaussian()
call chdir('qmdir')
call make_com()
call system('gaussian&runline')
call system('fornchk qm.chk')
call read_energy()
call read_gradient()
if (nadr%state > 1) call read_os()
call chdir('.')
end subroutine run_gaussian

! CALLING CHANGE OF DIRECTORY TO qmdir

! MAKING qm.com FILE
subroutine make_com()
use constants
integer :: i, gunit

open(newunit=gunit,file='qm.com',action='write')
write(gunit,*) '%chk=qm.chk'
write(gunit,*) '%name= ', gaussian%name
write(gunit,*) '%nprocs= ', gaussian%nproc
if (nadr%state == 1) then
write(gunit, '(A,A,A,A,A)') '#p ', gaussian%method, ' ', gaussian%basis, ' Force NoSymmetry'
else
write(gunit, '(A,A,A,A,A,A,A,10,A,10,A)') '#p ', gaussian%method, ' ', gaussian%basis, ' ', gaussian%approx, '(NStates=',nadr%state-1,',Root=',nadr%state-1,',Singlets) Force NoSymmetry'
end if
write(gunit,*)
write(gunit,*) 'Comment'

write(gunit,*)
write(gunit,*) gaussian%charge, gaussian%mult
do i = 1, nadr%natoms
write(gunit,*) nad%sym(i), nad%geom(:,i)*au2ang
end do
write(gunit,*)
close(gunit)
end subroutine make_com

! CALLING dog09 AT TERMINAL (SEE: readmod) - .fchk AND .log FILES ARE FORMED

! READING ENERGIES FROM qm.log FILE
subroutine read_energy()
character(len=15) :: a
character(len=70) :: line, line1, line2
integer :: i, j, unit1, unit5

open(newunit=unit5,file='qm.log',action='read')
do
read(unit5, '(A)') line
if (line(1:31) == ' Normal termination of Gaussian') then
close(unit5)
open(newunit=unit5,file='qm.log',action='read')

! READING GROUND-STATE ENERGY
do
read(unit5, '(A)') line1
if (line1(1:10) == ' SCF Done:') then
read(line1,*) (a, j=1,4), nad%E(1)
exit
end if
end do

! READING EXCITED-STATES ENERGY
if (nadr%state > 1) then
do
read(unit5, '(A)') line2

if (line2(1:36) == ' Excitation Energies [eV] at current') then
do i = 1, nadr%state-1
read(unit5,*) (a, j=1,3), nad%E(i+1)
end do
end if
if (line2(1:43) == ' Convergence achieved on expansion vectors.') exit
end do
nadr%E(2:) = nad%E(2:)/27.2114 + nad%E(1)
end if
close(unit5)
exit
end if
end do
open(newunit=unit1,file='../qm_energy',action='write')
write(unit1,*) nad%E
close(unit1)
end subroutine read_energy

! READING GRADIENT FROM qm.fchk FILE
subroutine read_gradient()
real,dimension(:), allocatable :: x
integer :: i, j, nr, nnr, ostack, unit2
character(len=100) :: line1, a

open(unit=40,file='qm.fchk',action='read')
do
read(40, '(A)') line1
if (line1(1:13) == 'Dipole Moment') exit
if (line1(1:18) == 'Cartesian Gradient') then
allocate(x(nadr%natoms*3))
nr = (nadr%natoms*3)/5
nnr = (nadr%natoms*3)/3
ostatak = mod(nadr%natoms*3,5)
do j = 1, nr
read(40,*) (x(i+(j-1)*5), i=1,5)
end do

```

```

        if ( ostatak .ne. 0 ) then
            read(40,*) (x(nad%natoms*3-ostatak+i), i=1,ostatak)
        end if
        exit
    end if
end do
close(40)
open(newunit=unit2,file='../qm_grad',action='write')
do j = 1, nnr
    write(unit2,*) (x(i+(j-1)*3), i=1,3)
end do
close(unit2)
end subroutine read_gradient

! READING OSCILLATOR STRENGTHS FROM qm.Log FILE
subroutine read_os()
character(len=8) :: b, a
character(len=70) :: line, line1
integer :: ns, unit3, j

ns=0
open(newunit=unit3,file='qm.log',action='read')
do
    read(unit3,'(A)') line1
    if (line1(1:46) == ' Excitation energies and oscillator strengths:') then
        do
            read(unit3,'(A)') line1
            if (line1(1:15) == ' Excited State ') then
                ns = ns + 1
                read(line1,*) (a, j=1,8), b
                read(b(3:len(b)),*) nad%kos(ns)
                if(ns == nad%kstate-1) exit
            end if
        end do
    end do
    exit
end if

end do
close(unit3)

open(newunit=unit3,file='../qm_oscill',action='write')
write(unit3,*) nad%kos
close(unit3)
end subroutine read_os
end module gaussianrun
~

```

Slika D4. Program *GaussianRun.f90* čija je zadaća generiranje *input* datoteke za Gaussian te čitanje i spremanje energija svih stanja, gradijenta trenutno populiranog stanja i oscilatorskih snaga iz *output* datoteka Gaussiana.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nina Tokić

Datum rođenja: 27. veljače 1998.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Antuna Gustava Matoša, Zagreb

2012.–2016. Gimnazija Tituša Brezovačkog, Zagreb

2016.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb