

Miješani kvantno-klasični pristup izračunu i asignaciji vremenski razlučenih fotoelektronskih spektara

Piteša, Tomislav

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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:217:949127>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-21**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Tomislav Piteša

**MIJEŠANI KVANTNO-KLASIČNI PRISTUP IZRAČUNU
I ASIGNACIJI VREMENSKI RAZLUČENIH
FOTOELEKTRONSKIH SPEKTARA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Nađa Došlić

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Tomislav Piteša

**MIXED QUANTUM-CLASSICAL APPROACH TO THE
CALCULATION AND ASSIGNMENT OF THE TIME-
RESOLVED PHOTOELECTRON SPECTRA**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Nađa Došlić

Zagreb, 2022.

Ova je disertacija izrađena na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Nađe Došlić u sklopu Poslijediplomskog studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u sklopu projekta IP-2016-06-1142 "Svjetlo na molekulama: istraživanje spregnute elektronske i nuklearne dinamike" (voditelj: dr. sc. Nađa Došlić) Hrvatske zaklade za znanost.

Želio bih zahvaliti:

- mojoj mentorici Nađi na vodstvu i dijeljenju znanja te poslovnog i životnog iskustva, i što me je trpila 4 godine :),
- Hrvatskoj zakladi za znanost na financiranju,
- Marinu, Aurori, Maximu, Pieru i prof. Domckeu na velikoj pomoći pri provedbi doktorskog istraživanja,
- Prof. Piancastelli i njenoj grupi na ugodnoj suradnji na cikloheksa-1,3-dienu te prof. Suzukiju i njegovoj grupi na eksperimentalnim podacima za pirazin,
- Kiki na Latex templatuu i pomoći,
- Mići, Marinu, Jovanu, Marku i Nađi na bezbroj popijenih kava i sati druženja te na ugodnoj atmosferi u grupi,
- svima u grupi *Mibrovanje* na svim trenucima naših druženja na IRB-u, a i šire,
- Begi na endless znanstvenim raspravama, a pogotovo na prijateljstvu od osnovne škole,
- svim Pitešama i Karabatićima na podršci,
- mojoj supruzi Ines na podršci i ljubavi te na svemu što svakodnevno čini za mene.

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| SAŽETAK | ix |
| ABSTRACT | xi |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 5 |
| 2.1. Korelirane metode elektronske strukture | 5 |
| 2.1.1. <i>Post-Hartree-Fockovske metode</i> | 6 |
| 2.1.2. <i>Multikonfiguracijske i multireferentne metode</i> | 10 |
| 2.2. Neadijabatska molekulska dinamika | 14 |
| 2.2.1. <i>Born-Huangov zapis</i> | 14 |
| 2.2.2. <i>Miješana kvantno-klasična neadijabatska dinamika</i> | 16 |
| 2.2.3. <i>FSSH: opći pregled metode</i> | 17 |
| 2.2.4. <i>FSSH: praktični aspekti</i> | 20 |
| 2.3. Dijabatizacija elektronskih stanja | 23 |
| 2.3.1. <i>Deduktivne dijabatizacijske metode</i> | 24 |
| 2.3.2. <i>Konstruktivne dijabatizacijske metode</i> | 27 |
| 2.4. Vibronska spektroskopija u vremenski ovisnom formalizmu | 28 |
| 2.4.1. <i>Linearna spektroskopija</i> | 28 |
| 2.4.2. <i>Metoda nuklearnog ansambla</i> | 31 |
| 2.4.3. <i>Pobudno-testna spektroskopija u formalizmu ulazno-izlaznog probira</i> | 33 |
| 2.5. Fotoelektronska spektroskopija | 39 |
| 2.5.1. <i>Izračun Dysonovih orbitala</i> | 40 |
| 2.5.2. <i>Izračun orbitala u kontinuumu</i> | 41 |
| 2.6. Fotokemija odabranih sustava | 45 |
| 2.6.1. <i>Diazometan</i> | 45 |
| 2.6.2. <i>Pirazin</i> | 45 |
| 2.6.3. <i>Cikloheksa-1,3-dien</i> | 46 |
| § 3. TEORIJSKE METODE | 49 |
| 3.1. Vremenski razlučena fotoelektronska spektroskopija u CDW formalizmu | 49 |
| 3.1.1. <i>Izvod CDW izraza</i> | 49 |
| 3.1.2. <i>Funkcije izlaznog probira za dijabatske ionizacijske kanale</i> | 51 |
| 3.1.3. <i>Dijabatizacija duž neadijabatskih trajektorija</i> | 52 |
| 3.2. Primjena kvantno-klasičnog formalizma na proučavane sustave | 54 |
| 3.2.1. <i>Korišteni računalni programi i metode</i> | 54 |
| 3.2.2. <i>Diazometan</i> | 56 |

| | |
|--|-------------|
| 3.2.3. Pirazin..... | 57 |
| 3.2.4. Cikloheksa-1,3-dien | 59 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 61 |
| 4.1. Programska implementacija | 61 |
| 4.2. Diazometan..... | 70 |
| 4.2.1. Neadijabatska dinamika i reakcijski mehanizam | 70 |
| 4.2.2. Topologija S_1/S_0 koničnog presjecišta | 72 |
| 4.2.3. Usporedba ADC(2) i CASPT2 statičkih izračuna | 73 |
| 4.3. Pirazin | 75 |
| 4.3.1. Ulazni probir klasičnih točaka | 75 |
| 4.3.2. Spektroskopski signali: usporedba s eksperimentom | 76 |
| 4.3.3. Analiza neadijabatske dinamike | 78 |
| 4.3.4. Spektroskopski signali: asignacija..... | 81 |
| 4.3.5. Jako spregnuti minimumi | 83 |
| 4.4. Cikloheksa-1,3-dien..... | 85 |
| 4.4.1. Ulazno uzorkovanje i elektronski spektar..... | 85 |
| 4.4.2. Spektroskopski signal: usporedba s eksperimentom..... | 87 |
| 4.4.3. Analiza neadijabatske dinamike | 88 |
| 4.4.4. Spektroskopski signal: asignacija..... | 93 |
| 4.4.5. Statička slika mehanizma otvaranja prstena..... | 94 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 95 |
| § 6. POPIS KRATICA | 97 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI | 101 |
| § 8. DODATAK | xiii |
| § 9. ŽIVOTOPIS | xvii |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

MIJEŠANI KVANTNO-KLASIČNI PRISTUP IZRAČUNU I ASIGNACIJI VREMENSKI RAZLUČENIH FOTOELEKTRONSKIH SPEKTARA

Tomislav Piteša

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Vremenski razlučena fotoelektronska spektroskopija (TRPES) jedna je od najprikladnijih pobudno-testnih tehnika za praćenje spregnute nuklearne i elektronske dinamike. Međutim, kako bi se molekulska dinamika mogla "vidjeti" u spektru, potrebne su teorijske simulacije i asignacije spektara. U ovom je radu klasični formalizam ulazno-izlaznog probira primjenjen na TRPES tehniku. Osmišljena je i implementirana pragmatična metodologija izvrednjavanja izraza, koja se temelji na multireferentnom opisu vezanih elektronskih stanja, miješanoj kvantno-klasičnoj simulaciji neadijabatske dinamike te opisu fotoionizacijskog kontinuuma unutar teorije funkcionala gustoće sa statičkom izmjenom. Uz to, osmišljen je i implementiran jednostavan algoritam za asignaciju TRPES spektra u terminima elektronskih karaktera, temeljen na dijabatizaciji vezanih elektronskih stanja. Ukupna metodologija je primjenjena na dva prototipna fotoinducirana procesa, internu konverziju u pirazinu te otvaranje prstena u cikloheksa-1,3-dienu. Nova saznanja o mehanizmima proučavanih procesa su prezentirana i raspravljena. Dodatno, simulacijama neadijabatske dinamike proučeni su i mehanizmi eliminacije dušika iz diazometana prilikom pobude u prvo i drugo pobuđeno stanje.

(107 + XX stranica, 33 slike, 4 tablice, 160 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: fotoelektronska spektroskopija / pobudno-testna spektroskopija / neadijabatska dinamika / dijabatizacija / fotokemija / pirazin / cikloheksa-1,3-dien

Mentor: dr. sc. Nađa Došlić, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju

Rad prihvaćen: 2.2.2022.

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Tomica Hrenar
2. Dr. sc. Ivan Ljubić, viši znanstveni suradnik
3. Prof. dr. sc. Janez Mavri



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

MIXED QUANTUM-CLASSICAL APPROACH TO THE CALCULATION AND ASSIGNMENT OF THE TIME-RESOLVED PHOTOELECTRON SPECTRA

Tomislav Piteša

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

Time-resolved photoelectron spectroscopy (TRPES) has proven to be one of the most convenient pump-probe techniques for monitoring the coupled nuclear and electronic dynamics. However, in order to "see" the molecular dynamics in the spectrum, the theoretical simulations and assignment of the spectra are needed. In this work, the classical doorway-window formalism has been applied to the TRPES technique. A pragmatic methodology of evaluation of the expression has been designed and implemented. It consists of multireference treatment of bound electronic states, a mixed quantum-classical simulation of nonadiabatic dynamics and static-exchange DFT treatment of the photoionization continuum. Also, a simple procedure of TRPES assignment in the terms of electronic characters, based on the diabaticization of the bound electronic states, has been designed and implemented. The methodology as a whole has been applied on two prototype photoinduced processes: internal conversion in pyrazine and the ring-opening reaction in cyclohexa-1,3-diene. New insights in the mechanisms of the studied processes are presented and discussed. In addition, the mechanisms of nitrogen elimination from diazomethane during excitation to the first and second excited state were studied by simulations of nonadiabatic dynamics.

(107 + XX pages, 33 figures, 4 tables, 160 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: photoelectron spectroscopy / pump-probe spectroscopy / nonadiabatic dynamics / diabaticization / photochemistry / pyrazine / 1,3-cyclohexadiene

Supervisor: Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist with Tenure (in the Permanent Title)

Thesis accepted: 2.2.2022.

Reviewers:

1. Dr. Tomica Hrenar, Full Professor
2. Dr. Ivan Ljubić, Senior research associate
3. Dr. Janez Mavri, Full Professor

§ 1. UVOD

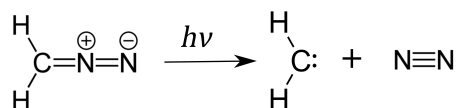
Kada molekula apsorbira elektromagnetsko zračenje, dolazi do njene pobude u viša energetska (pobuđena) stanja. Pri sobnim uvjetima, molekule u makroskopskom uzorku gotovo su isključivo u osnovnom elektronskom stanju, ali kada apsorbiraju ultraljubičasto ili vidljivo zračenje, dolazi do prijelaza u pobuđena elektronska stanja. U nekim slučajevima takve elektronske pobude iniciraju nestacionarnu molekulsku dinamiku, koja na kraju rezultira stvaranjem novih kemijskih vrsta. Takvi fotoinducirani procesi obično se nazivaju fotokemijskim reakcijama. Prve faze ovih reakcija, koje određuju njihov konačni ishod, vrlo su često ultrabrze, tj. događaju se na vremenskoj skali od nekoliko desetaka do nekoliko stotina femtosekundi.^{1,2} Također, obično uključuju spregnutu nuklearnu i elektronsku dinamiku, koja dovodi do takozvanih internih konverzija – neradijativnih prijenosa populacije iz jednog elektronskog stanja u drugo. To se obično događa na izbjegnutim križanjima – regijama u nuklearnom konfiguracijskom prostoru unutar kojih se energije dvaju elektronskih stanja približavaju, a zatim udaljavaju jedna od druge – ili na koničnim presjecištima – geometrijama u kojima su dva stanja degenerirana.^{3,4}

Unatoč tome što su fotoinducirane reakcije ultrabrze, njihovi mehanizmi mogu se eksperimentalno pratiti. Ovdje je naglasak obično na otkrivanju elektronskih stanja koja su uključena u reakciju te na određivanju mehanizama internih konverzija. To je, međutim, bilo nemoguće sve do proboja u tehnologiji ultrabrzih optičkih lasera, naročito tehnike zaključavanja moda (eng. *Mode-Locking*),⁵ koja je omogućila pripremu laserskih pulsova trajanja svega nekoliko desetaka femtosekundi, te tehnike generiranja harmonika višeg reda (eng. *High-Order Harmonic Generation*), koja je tu granicu pomaknula čak na nekoliko stotina atosekundi.⁶ Najčešće korištena tehnika za praćenje takvih ultrabrzih procesa je tzv. pobudno-testna (eng. *Pump-Probe*, PP) spektroskopija,⁷ u kojoj se proces od interesa inicira prvim laserskim pulsom (pobudni puls, pumpa), a zatim se, s određenim vremenskim odmakom, neka vrsta spektra sustava snima pomoću drugog pulsa (testni puls, proba). Takvo mjerenje se zatim ponavlja za niz različitih vremena odmaka između pumpe i probe, što u konačnici rezultira tzv. vremenski razlučenim spektrom. Ovisno o vrsti spektra koji se snima probom, postoje različite PP tehnike. Na primjer, ako je energija korištene probe u rezonanciji s prijelazima iz reaktivnih pobuđenih elektronskih stanja u neka viša pobuđena stanja, proba će uzrokovati apsorpciju iz pobuđenih stanja te se odgovarajući apsorpcijski spektar može mjeriti. Ova PP tehnika naziva se prijelazna apsorpcijska (eng. *Transient-Absorption Pump-Probe*, TA-PP) spektroskopija.⁸ Pregled nekih drugih najčešće korištenih PP tehnika, kao što su vremenski razlučena infracrvena spektroskopija (eng. *Time-Resolved Infrared Spectroscopy*) te vremenski

razlučena fluorescencijska spektroskopija (eng. *Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy*), dan je u referenci⁹. PP tehnika proučavana u ovom radu je vremenski razlučena fotoelektronska spektroskopija (eng. *Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, TRPES),^{10,11} u kojoj proba ionizira sustav te se mjeri fotoelektronski spektar za svako razmatrano vrijeme odmaka. U fotoelektronskoj spektroskopiji obično se mjeri količina izbačenih elektrona s različitim izlaznim količinama gibanja ili, ako izlazni smjer elektrona nije relevantan, različitim izlaznim kinetičkim energijama. Budući da je kinetička energija izbačenih fotoelektrona izravno povezana s energijom ionizacije molekule iz početnog spektroskopskog stanja, fotoelektronska spektroskopija daje informaciju o molekulskim stanjima te, u slučaju vremenski razlučene spektroskopije, posljedično i o mehanizmu reakcije.

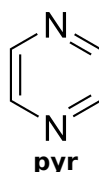
Kako stacionarni spektar sam po sebi ne nudi dublji uvid u molekulsku strukturu, tako i vremenski razlučeni spektar ne nudi informacije o mehanizmu proučavanog procesa. Kako bi se te informacije ekstrahirale iz spektra, potrebno je spektar asignirati, tj. povezati spektralne vrpce s prijelazima među molekulskim stanjima. U slučaju PP spektroskopije kao alata za praćenje fotokemijskih reakcija, to se prvenstveno odnosi na asignaciju spektra u terminima elektronskih stanja koja sudjeluju u mehanizmu. Međutim, kako bi se spektar asignirao, prvo ga je potrebno simulirati. Teorijski izrazi za različite PP spektroskopske signale mogu se izvesti iz prvih principa, kombinacijom kvantne mehanike i nelinearne optike.^{12–15} Tako dobiveni izrazi opisuju vibracijski razlučen spektar, u kojem se vidi vremenska evolucija svakog vibronskog signala. Međutim, da bi se otkrio mehanizam fotokemijskih reakcija u terminima elektronskih stanja, takva fina rezolucija obično nije potrebna. Dovoljna rezolucija se u simulaciji postiže ako se nuklearno gibanje tretira u klasičnom limitu, što onda značajno pojednostavljuje izraze, pri čemu oni i dalje opisuju najvažnije značajke PP signala. Jedna od najintuitivnijih reprezentacija kvantno-mehaničkog izraza za PP signal je tzv. kvantna reprezentacija ulazno-izlaznog probira (eng. *Quantum Doorway-Window*, QDW).¹⁶ Ta reprezentacija je posebno prikladna za evaluaciju izraza u klasičnom limitu,^{17,18} što se onda naziva klasičnom reprezentacijom ulazno-izlaznog probira (eng. *Classical Doorway-Window*, CDW). Oba pristupa (QDW i CDW) bit će detaljno objašnjena u poglavlju 2 na primjeru TA-PP spektroskopije.

Cilj ovog rada je unaprijediti teorijsku i računalnu metodologiju za simulaciju fotokemijskih procesa te odgovarajućih TRPES signala. To se u prvom redu odnosi na izvod izraza za TRPES signal u CDW formalizmu te na implementaciju njegove efikasne numeričke evaluacije, koristeći multireferentne metode elektronske strukture. Prvo će postojeća metodologija vezana za simulaciju neadijabatske dinamike biti primijenjena na ispitivanje mehanizma fotoinducirane eliminacije dušika iz diazometana (**dam**) pri kojoj nastaje metilenski karben¹⁹ (slika 1.1). Pri tomu će biti korištena jednoreferentna razina teorije, dok će se statičkim izračunima na multireferentnoj razini ispitati njena kvalitativna i kvantitativna točnost. Potom



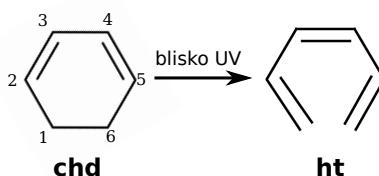
Slika 1.1. Jednadžba fotokemijske reakcije otpuštanja elementarnog dušika iz diazometana, pri čemu nastaje metilenski karben.

će metodologija vezana za izračun TRPES signala biti primijenjena na primjer ultrabrze depopulacije $^1\text{B}_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja molekule pirazina (**pyr**, slika 1.2), uzrokovane kaskadom internih konverzija.^{20–22} U literaturi postoji čak nekoliko izmjerenih TRPES spektara na



Slika 1.2. Strukturna formula molekule **pyr**.

sustavu **pyr**,^{23–26} među kojima spektar snimljen u grupi prof. Suzukija²⁶ ima najbolju rezoluciju te će nam služiti kao referenca. Pri CDW simulaciji TRPES signala koristit će se literaturno dostupne simulacije neadijabatske dinamike na jednoreferentnoj razini teorije, dok će se fotoionizacijske veličine računati na multireferentnoj razini teorije. Konačno, potpuno multireferentna metodologija će biti primijenjena na primjer fotoinducirane elektrocikličke reakcije otvaranja prstena u cikloheksa-1,3-dienu (**chd**), u kojoj nastaje heksa-1,3,5-trien (**ht**), kao što je prikazano na slici 1.3. I ovaj je proces eksperimentalno praćen TRPES tehnikom od



Slika 1.3. Jednadžba fotokemijske reakcije otvaranja prstena u molekuli **chd**, pri kojoj nastaje *cis-Z-cis* izomer molekule **ht**. Navedena je i numeracija ugljikovih atoma u molekuli **chd** na koju ćemo se kasnije referirati.

strane nekoliko znanstvenih grupa.^{27–29} Međutim, 2017. godine grupa prof. Marije Novelle Piancastelli je izmjerila TRPES spektar ove reakcije, koristeći kao probu laser slobodnih elektrona FERMI na laserskom postrojenju Elettra u Basovizzi kod Trsta.³⁰ Naše teorijsko istraživanje na sustavu **chd** je stoga provedeno u sklopu eksperimentalno-teorijske suradnje s prof. Piancastelli, tj. simuliran je taj eksperimentalni TRPES spektar sustava **chd** te je korišten kao referenca. Drugi cilj ovog rada je formulirati i implementirati metodu automatske asignacije reakcijske dinamike i TRPES signala u terminima karaktera elektronskih stanja. Ova metoda bit će korištena u svrhu interpretacije rezultata te će biti primijenjena na proučavane procese u sustavima **pyr** i **chd**. Dobivene nove spoznaje o mehanizmima proučavanih

procesa bit će prezentirane i raspravljene. Na ovaj način rad rezultira napretkom u teorijskoj metodologiji za simulacije neadijabatske dinamike i TRPES signala, ali i novim saznanjima o trima konkretnim fotokemijskim procesima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

U ovom poglavlju bit će opisane literaturno poznate teorijske metode potrebne za simuliranje fotoinduciranih procesa i odgovarajućih PP spektara. To uključuje

- 2.1. metode rješavanja elektronske Schrödingerove jednadžbe (tzv. metode elektronske strukture),
- 2.2. kvantni i miješani kvantno-klasični pristup simulaciji neadijabatske molekulske dinamike,
- 2.3. diabatizacijske metode,
- 2.4. formalizam za opis linearnih i nelinearnih spektroskopskih signala,
- 2.5. osnove teorijske fotoelektronske spektroskopije.

U zadnjem podpoglavljju (2.6), bit će prezentirane dosadašnje literaturne spoznaje o fotokemiji sustava **dam**, **pyr** i **chd**.

2.1. Korelirane metode elektronske strukture

Elektronska stanja rješenja su elektronske Schrödingerove jednadžbe

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = E_n(\mathbf{q})\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}), \quad (2.1)$$

gdje je \hat{H}_{el} elektronski hamiltonijan, koji za molekulu s N_{el} elektrona i N_{nuc} jezgara u atomskim jedinicama glasi

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{el}}} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i^{N_{\text{el}}} \sum_j^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_j|} + \sum_i^{N_{\text{el}}} \sum_j^{N_{\text{el}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^{N_{\text{nuc}}} \sum_j^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|}, \quad (2.2)$$

pri čemu su \mathbf{q}_i and \mathbf{r}_i koordinate i -te jezgre i i -tog elektrona, dok je Z_i atomski broj i -te jezgre. Elektronska valna funkcija ovisi o koordinatama svih elektrona i jezgara, $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_{\text{nuc}}})^T$ i $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}})^T$, međutim elektronska Schrödingerova jednadžba se ne može riješiti analitički pa se stoga rješava numerički, za fiksni položaj jezgara (geometriju) \mathbf{q} . Najjednostavnija metoda rješavanja elektronske Schrödingerove jednadžbe je Hartree-Fockova (HF) metoda, u kojoj se elektronska valna funkcija aproksimira jednom normiranom Slaterovom determinantom, dok se spin-orbitale u determinanti određuju varijacijskim principom.³¹ Dobivene jednadžbe za optimalne spin-orbitale navode na zaključak da HF metoda, zbog aproksimacije valne funkcije jednom determinantom, tretira elektrone kao da ne "vide" direktno jedni druge, nego da jedan elektron "osjeća" usrednjeno električno polje svih drugih elektrona. Drugim

riječima, HF metoda tretira elektronsko gibanje kao da je ono nekorelirano. Nedostatak elektronske korelacije u HF izračunu dovodi do male, ali kemijski značajne pogreške u elektronskoj energiji (tzv. energija elektronske korelacije). Međutim, korelacijska energija se može uračunati koristeći korelirane metode elektronske strukture, o kojima će biti riječ u nastavku.

2.1.1. Post-Hartree-Fockovske metode

Sve post-HF metode koriste virtualne HF molekulske orbitale (virtualne MO) s ciljem uračunavanja elektronske korelacije. Najočitiji način za to postići je izraziti elektronsku valnu funkciju kao linearnu kombinaciju HF determinante i tzv. pobuđenih determinanti – onih u kojima su neke od spin-orbitala prisutnih u HF determinanti zamijenjene nekim virtualnim spin-orbitalama. To rezultira zapisom

$$|\Psi\rangle = C_{\text{HF}} |\Phi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{i_1} \sum_{j_1} C_{i_1}^{j_1} |\Phi_{i_1}^{j_1}\rangle + \sum_{i_1 i_2} \sum_{a_1 a_2} C_{i_1 i_2}^{j_1 j_2} |\Phi_{i_1 i_2}^{j_1 j_2}\rangle + \dots, \quad (2.3)$$

gdje indeksi u oznakama koeficijenata C i determinanti Φ označavaju zauzete HF spin-orbitale (supskripti) koje su u dotičnoj determinanti zamijenjene virtualnim spin-orbitalama (super-skripti). Koeficijenti ispred svake determinante tada se određuju varijacijskim principom, koji se u ovom slučaju (kao i obično kada se koristi linearna testna funkcija) svodi na dijagonalizaciju matrice elektronskog hamiltonijana u bazi svih determinanti. Ova metoda se naziva potpuna konfiguracijska interakcija (eng. *Full Configuration Interaction*, FCI) te u granici beskonačnog orbitalnog osnovnog skupa rezultira egzaktnim rješenjem jednadžbe 2.1, budući da sve determinante čine potpuni skup.³² Međutim, broj svih pobuđenih determinanti brzo raste s veličinom molekule i s orbitalnim osnovnim skupom pa je FCI izračun moguće provesti samo za vrlo male molekule s malom orbitalnom bazom. Stoga se u CI zapisu valne funkcije obično zanemaruju svi članovi u kojima determinanta ima veći broj pobuđenih elektrona (tj. broj virtualnih spin-orbitala) od nekog proizvoljnog. Ako se u bazu determinanti uzmu samo determinante s jednom virtualnom spin-orbitalom (jednostruko pobuđene determinante), dobivena se metoda naziva konfiguracijska interakcija s jednostrukim pobudama (eng. *Configuration Interaction Singles*, CIS). Ako se u bazu dodaju i dvostruko pobuđene determinante, metoda se naziva konfiguracijska interakcija s jednostrukim i dvostrukim pobudama (eng. *Configuration Interaction Singles and Doubles*, CISD) itd. Za razliku od HF metode, CI metoda nudi varijacijske procjene pobuđenih elektronskih stanja kao viših svojstvenih vrijednost/vektora matrice elektronskog hamiltonijana. U valnoj funkciji osnovnog stanja, HF determinanta obično ima veliki koeficijent, dok pobuđene determinante načelno imaju značajno manje koeficijente. Međutim, unatoč malim CI koeficijentima, pobuđene determinante značajno utječu na osnovno stanje jer ih ima puno, čak i u CIS konfiguracijskom prostoru. U takvim

slučajevima govorimo o dinamičkoj elektronskoj korelaciji, budući da dodavanje pobuđenih determinanti u bazu opisuje učinak koreliranosti gibanja (dinamike) elektrona, tj. činjenicu da elektroni ne "osjećaju" samo usrednjeno polje ostalih elektrona, već direktno međusobno interagiraju.³³ Međutim, nerijetki su slučajevi elektronskih stanja u kojima nekoliko vodećih determinanti imaju CI koeficijente usporedive veličine (ili barem reda veličine), što se naziva statičkom elektronskom korelacijom.³⁴ U osnovnom elektronskom stanju ona je u značajnoj mjeri prisutna u molekulama diradikala,³⁵ spojevima prijelaznih metala³⁶ i sl. S druge strane, u pobuđenim elektronskim stanjima ona je gotovo neizbježna.^{37,38} Statička korelacija se u principu može opisati visoko koreliranim post-HF metodama, ali takav se pristup u praksi primjenjuje samo na malim sustavima, zbog velike računalne zahtjevnosti. Stoga se statička korelacija redovito opisuje multikonfiguracijskim metodama elektronske strukture, koje će biti objašnjene kasnije.

Perturbativni pristup također se može koristiti za rješavanje elektronske Schrödingerove jednadžbe u post-HF stilu. Elektronski hamiltonijan može se perturbacijski podijeliti na različite načine, među kojima je najčešća particija Møllera i Plesseta (MP).³⁹ U tom se pristupu za neperturbirani hamiltonijan uzima globalni Fockov operator \hat{F} (suma Fockovih operatora svih elektrona), dok je perturbacija onda $\hat{H}_{el} - \hat{F}$. Energija osnovnog stanja nultog reda je tada svojstvena vrijednost Fockovog operatora

$$E_{MP0} = \sum_n \varepsilon_n, \quad (2.4)$$

gdje su ε_n energije okupiranih HF orbitala. Kada se tomu pridoda korekcija prvog reda, dobiva se upravo HF energija, tj. $E_{MP1} = E_{HF}$. Korekcija drugog reda glasi

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{\text{occup.}} \sum_{ab}^{\text{virt.}} \frac{\left| \langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2) \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (2.5)$$

gdje je $\chi_x(y)$ x -ta spin-orbitala kao funkcija prostornih i spinskih koordinata y -tog elektrona, dok je MP2 energija onda $E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)}$. Na sličan način mogu se dobiti i korekcije valne funkcije te korekcije viših redova za energiju i valnu funkciju, što rezultira metodama MP3, MP4 itd. Međutim, računalna zahtjevnost MPn izračuna brzo raste s n , a uz to je pokazano⁴⁰ i da MP perturbacijski razvoj nužno ne konvergira. Stoga se u literaturi rijetko koristi MPn teorija s $n > 2$.

Sljedeći pristup u post-HF okviru temelji se na teoriji spregnutih grozdova (eng. *Coupled Cluster Theory*, CC),⁴¹ u kojoj se egzaktna (FCI) valna funkcija osnovnog stanja zapisuje na pogodniji način od CI zapisa – kao rezultat djelovanja eksponencijalne funkcije operatora

grozdova na HF valnu funkciju s beskonačnom orbitalnom bazom

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_{\text{HF}}\rangle, \quad (2.6)$$

gdje je operator grozdova $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_{N_{\text{el}}}$, pri čemu su \hat{T}_n operatori n -terostrukih pobuda

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{j_1 \dots j_n}^{\text{virt.}} \sum_{i_1 \dots i_n}^{\text{occ.}} t_{i_1 \dots i_n}^{j_1 \dots j_n} \hat{a}_{j_1}^\dagger \dots \hat{a}_{j_n}^\dagger \hat{a}_{i_1} \dots \hat{a}_{i_n}. \quad (2.7)$$

Djelujući na neku Slaterovu determinantu, operator \hat{a}_n anihilira elektron iz n -te spin-orbitale, dok njegov adjungirani operator \hat{a}_n^\dagger stvara elektron u n -toj spin-orbitali. Koeficijenti t nazivaju se amplitude grozdova i jedine su nepoznate veličine u CC valnoj funkciji. Budući da je CC valna funkcija egzaktna, energija osnovnog stanja može se dobiti njenim umetanjem u elektronsku Schrödingerovu jednadžbu, što daje

$$E_{\text{CC}} = \langle \Phi_{\text{HF}} | e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\text{el}} e^{\hat{T}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle, \quad (2.8)$$

a nepoznate amplitude se dobivaju djelujući s lijeva bra-operatorom svake pobuđene determinante na elektronsku Schrödingerovu jednadžbu

$$\left\langle \Phi_{i_1 i_2 \dots}^{j_1 j_2 \dots} \left| e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\text{el}} e^{\hat{T}} \right| \Phi_{\text{HF}} \right\rangle = 0. \quad (2.9)$$

Budući da je ovo ekvivalentan pristup metodi FCI, sustav jednadžbi za amplitude grozdova prevelik je da bi se mogao riješiti u realnom vremenu, čak i za male molekule. Stoga se redovito svi operatori \hat{T}_n s n većim od nekog proizvoljnog u operatoru grozdova \hat{T} zanemaruju, čime se dobivaju metode CCS za $n = 1$, CCSD za $n = 2$ itd. Ukoliko se pri tomu i sami operatori $\hat{T}_1, \dots, \hat{T}_n$ pojednostave na određen način, dolazi se do obitelji aproksimativnih CC metoda koje se označavaju s $\text{CC}n$.⁴² Uglavnom vrijedi da je metoda $\text{CC}n$ i po točnosti i po računalnoj zahtjevnosti između $\text{CCSD} \dots (n-1)$ i $\text{CCSD} \dots n$ (npr. očekuje se da će CC3 biti točnija i zahtjevnija od CCSD, ali manje točna i zahtjevna od CCSDT).

CC teorija opisuje samo osnovno elektronsko stanje, ali se može poopćiti i na pobuđena stanja. To zahtijeva tzv. formalizam jednadžbe gibanja (eng. *Equation of Motion*, EOM),⁴³ unutar kojeg se svako elektronsko stanje može zapisati kao

$$|\Psi_{\text{R}}\rangle = e^{\hat{T}} \hat{R} |\Phi_{\text{HF}}\rangle, \quad (2.10)$$

gdje se \hat{T} dobiva CC izračunom osnovnog stanja, dok je \hat{R} tzv. operator pobude

$$\hat{R} = r_{\text{HF}} + \sum_{n=1}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{(n!)^2} \sum_{j_1 \dots j_n}^{\text{virt.}} \sum_{i_1 \dots i_n}^{\text{occ.}} r_{i_1 \dots i_n}^{j_1 \dots j_n} \hat{a}_{j_1}^\dagger \hat{a}_{i_1} \dots \hat{a}_{j_n}^\dagger \hat{a}_{i_n}. \quad (2.11)$$

Različita stanja definirana su različitim amplitudama pobude r . Na primjer, osnovno stanje se dobiva za $r_{\text{HF}} = 1$ i sve $r_{i_1 \dots i_n}^{j_1 \dots j_n} = 0$, tj. za \hat{R} jednak jediničnom operatoru. Bra općeg stanja onda glasi

$$\langle \Psi_L | = \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{L} e^{-\hat{T}}, \quad (2.12)$$

gdje je \hat{L} is operator antipobude

$$\hat{L} = \sum_{n=1}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{(n!)^2} \sum_{j_1 \dots j_n}^{\text{virt.}} \sum_{i_1 \dots i_n}^{\text{occ.}} l_{i_1 \dots i_n}^{j_1 \dots j_n} \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{j_1} \dots \hat{a}_{i_n}^\dagger \hat{a}_{j_n}. \quad (2.13)$$

Optimalne pobudne i antipobudne amplitude dobivaju se minimizacijom EOM funkcionala

$$\mathcal{L} = \frac{\langle \Psi_L | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_R \rangle}{\langle \Psi_L | \Psi_R \rangle}, \quad (2.14)$$

što rezultira sustavom jednažbi

$$\left\langle \Phi_{i_1 i_2 \dots}^{j_1 j_2 \dots} \left| e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\text{el}} e^{\hat{T}} - E_0 \hat{1} \right| \hat{R} \Phi_{\text{HF}} \right\rangle = 0 \quad \left\langle \Phi_{i_1 i_2 \dots}^{j_1 j_2 \dots} \left| \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\text{el}} e^{\hat{T}} - E_0 \hat{1} \right| \Phi_{\text{HF}} \right\rangle = 0. \quad (2.15)$$

Dakle, EOM-CC metoda se svodi na pronalaženje pobudnih i antipobudnih amplituda koje će dijagonalizirati operator $e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\text{el}} e^{\hat{T}} - E_0 \hat{1}$, za poznate amplitude osnovnog stanja t i njegovu energiju E_0 . Budući da ovaj operator nije hermitski, njegovi lijevi i desni svojstveni vektori neće biti isti, tj. EOM formalizam je dvosmislen kada su u pitanju valne funkcije pobuđenih elektronskih stanja. Međutim, njihove energije pobude (svojstvene vrijednosti operatora) su jedinstvene. Kao i kod izračuna amplituda osnovnog stanja, u EOM-CC metodi obično se moraju zanemariti svi članovi u operatorima \hat{R} i \hat{L} nakon nekog (istog kao kod operatora \hat{T} za osnovno stanje) reda pobude. To rezultira metodama kao što su EOM-CCS, EOM-CCSD itd.

Jednostavnija metoda za izračun pobuđenih elektronskih stanja može se formulirati konstruiranjem baze tzv. prekursorskih stanja $\Psi^\#$, koja se dobivaju djelovanjem sa svim mogućim kombinacijama operatora anihilacije i stvaranja na egzaktno osnovno stanje

$$\mathbf{P} = \left\{ \hat{a}_{j_1}^\dagger \hat{a}_{i_1} | \Psi_0 \rangle; \quad \hat{a}_{j_1}^\dagger \hat{a}_{j_2}^\dagger \hat{a}_{i_1} \hat{a}_{i_2} | \Psi_0 \rangle; \dots \right\}. \quad (2.16)$$

Ova stanja nisu ortogonalna, što je nepoželjno svojstvo baze, pa ih se prvo ortogonalizira. Pri tomu, budući da željena baza treba razapinjati samo pobuđena stanja, komponenta osnovnog stanja u bazi nije potrebna. Stoga, prvi korak u ortogonalizaciji je uklanjanje komponente osnovnog stanja iz svakog $\Psi^\#$ (što odgovara drugom koraku u Gram-Schmidtovom postupku). Drugi korak je učiniti dobivena stanja međusobno ortogonalnima, ali pritom ih što manje promijeniti. To se postiže simetričnom (Löwdinovom) ortogonalizacijom.⁴⁴ Tako dobivena stanja nazivaju se posredna stanja $\tilde{\Psi}$ te njihov skup predstavlja prikladnu ortonormiranu bazu

za varijacijski izračun pobuđenih stanja. Izračun se zatim svodi na dijagonalizaciju matrice elektronskog hamiltonijana s dijagonalnim elementima umanjena za energiju osnovnog stanja, $\hat{M} = \hat{H}_{\text{el}} - E_0 \hat{1}$, čiji matricni elementi u bazi posrednih stanja glase

$$M_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{H}_{\text{el}} - E_0 \hat{1} | \tilde{\Psi}_J \rangle. \quad (2.17)$$

Ovaj pristup naziva se reprezentacija u bazi posrednih stanja (eng. *Intermediate State Representation*, ISR).⁴⁵ Dijagonalizacijom matrice \mathbf{M} dobila bi se egzaktna pobuđena stanja i njihove energije pobude. Međutim, za to je potrebna potpuna ISR, što je u praksi neizvedivo. Stoga se obično primjenjuju dvije aproksimacije. Prvo se ne koristi egzaktna valna funkcija osnovnog stanja, već ona dobivena MP n metodom. Istovremeno, iz skupa prekursorskih stanja izbacuju se sva stanja s pobudnim redom većim od n . Takav pristup izračunu pobuđenih stanja također se može izvesti tzv. algebarskom dijagramatskom konstrukcijom (eng. *Algebraic Diagrammatic Construction*, ADC) polarizacijskog propagatora,⁴⁶ te se stoga ove metode označavaju s ADC(n), pri čemu svaka od njih ima MP n kao odgovarajuću metodu za osnovno stanje. Ove metode su općenito nešto manje točne od EOM-CC n metoda, ali posjeduju bolje skaliranje s veličinom sustava te pokazuju stabilnije i točnije ponašanje u nekim situacijama⁴⁷ (npr. u blizini koničnih presjecišta, što je od velike važnosti u fotokemiji).

2.1.2. Multikonfiguracijske i multireferentne metode

Kao što je rečeno, aproksimativne post-HF metode opisuju dinamičku elektronsku korelaciju (do neke mjere), ali im intrinzično nedostaje statička korelacija. Ona se pak može uračunati multikonfiguracijskim i multireferentnim metodama. Ideja iza ovih metoda leži u činjenici da, kada je statička korelacija nezanemariva, obično je za nju odgovorno samo nekoliko (recimo N) orbitala. Stoga se u tim slučajevima može primijeniti CISD... M metoda, ali samo na podprostoru tih N orbitala, pri čemu su sve ostale HF orbitale ili potpuno popunjene ili prazne u svim determinantama. Spomenute orbitale se nazivaju aktivnim orbitalama, a M se naziva brojem aktivnih elektrona. Skup aktivnih orbitala i elektrona se onda naziva aktivnim prostorom. Ako se u takvoj testnoj funkciji variraju samo CI koeficijenti (dok se orbitale u determinantama fiksiraju na HF orbitale), dobivena metoda se naziva CASCI (eng. *Complete Active Space Configuration Interaction*). Međutim, najčešće se u slučajevima velike statičke korelacije variraju i orbitale u determinantama zajedno s CI koeficijentima, što rezultira metodom samousklađenog polja na potpunom aktivnom prostoru (eng. *Complete Active Space Self-Consistent Field*, CASSCF).⁴⁸ Ako se odabere odgovarajući aktivni prostor, CASSCF metoda će pravilno uračunati statičku korelaciju, koja je, kao što je rečeno, od iznimne važnosti u fotokemiji. Međutim, neće pravilno opisati dinamičku korelaciju, koja je jednako važna kao i statička. Budući da su varijacijske metode s linearnom testnom funkcijom, CASCI i CASSCF se mogu koristiti i za procjenu pobuđenih elektronskih stanja kao viših

svojestvenih stanja matrice elektronskog hamiltonijana. Međutim, točniji opis pobuđenih stanja dobiva se ako se ne optimizira

$$\mathcal{L} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}, \quad (2.18)$$

nego

$$\mathcal{L} = \frac{\sum_n w_n \langle \Psi_n | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_n \rangle}{\sum_n w_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle}, \quad (2.19)$$

gdje je w_n proizvoljno odabrana težina n -tog elektronskog stanja. Ovaj pristup se zove SA-CASSCF (eng. *State-Averaged CASSCF*), dok se onaj koji prati jednadžbu 2.18 zove SS-CASSCF (eng. *State-Specific CASSCF*).

Kako bi se uračunala i dinamička i statička korelacija, potreban je multireferentni opis elektronskih stanja. U ovom pristupu, CASSCF metoda se korigira u post-HF stilu. Na primjer, mogu se generirati sve pobude do n -tog reda iz nekog podskupa referentnih determinanti koje se nalaze u CASSCF konfiguracijskom prostoru te zatim varirati sve CI koeficijente u takvoj ekspanziji valne funkcije. To se zove multireferentna konfiguracijska interakcija (eng. *Multireference Configuration Interaction*, MRCI).⁴⁹ Ovisno o n , postoje MRCIS, MRCISD itd. Točnije, uvriježen naziv za ovu metodu je nekontrahirana MRCI te njena zahtjevnost izrazito brzo raste s brojem referentnih determinanti. Stoga se u literaturi češće koristi tzv. interno kontrahirana MRCI,^{49,50} u kojoj se u varijacijsku bazu uzima cijela CASSCF valna funkcija te rezultati djelovanja svih operatora pobude (do reda n) na nju, a ne na pojedinačne determinante.

Perturbativna multireferentna metoda može se konstruirati na analogan način kao MP metode. Međutim, elektronski hamiltonijan se ne dijeli točno kao u MP pristupu jer CASSCF orbitale ne dijagonaliziraju jednoelektronski Fockov operator. Konkretno, za neperturbirani hamiltonijan uzima se

$$\hat{H}_0 = \hat{P}\hat{F}\hat{P} + \hat{Q}\hat{F}\hat{Q}, \quad (2.20)$$

gdje je $\hat{P} = |\Psi_\alpha^{(0)}\rangle\langle\Psi_\alpha^{(0)}|$ operator projekcije na CASSCF stanje od interesa, dok je $\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}$ njegov komplement. Perturbacijske korekcije potom se dobivaju primjenom uobičajene perturbacijske teorije. Ovaj pristup naziva se SS-CASPT n (eng. *Single-State Complete Active Space Perturbation Theory*),⁵¹ gdje se u literaturi gotovo isključivo koristi $n = 2$. Tada SS-CASPT2 energija glasi

$$E_\alpha = E_\alpha^{(0)} + \langle \Psi_\alpha^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle + \langle \Psi_\alpha^{(0)} | \hat{H}_{\text{el}} \hat{\Omega}_\alpha^{(1)} | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle, \quad (2.21)$$

gdje je $\hat{\Omega}_\alpha^{(1)}$ tzv. valni operator, koji je rješenje Blochove jednadžbe

$$(E_\alpha^{(0)} \hat{1} - \hat{H}_0) \hat{\Omega}_\alpha^{(1)} | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle = \hat{Q} \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle. \quad (2.22)$$

Iako opisuje većinu dinamičke i statičke korelacije, primijećeno je da SS-CASPT2 ima poteškoće sa jako spregnutim stanjima, izbjegnutim križanjima, valentno-Rydbergovim miješanjem i nekoliko drugih situacija. Mnoge od ovih poteškoća se uklanjaju ako se operator \hat{P} ne definira kao projektor na jedno CASSCF stanje, već na prostor razapet s nekoliko (d) CASSCF stanja

$$\hat{P} = \sum_{\alpha=1}^d |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)}|, \quad (2.23)$$

ali pri čemu se u neperturbiranom hamiltonijanu uzimaju samo dijagonalni elementi Fockovog operatora

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha} |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)}| \hat{F} |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)}| + \text{odgovarajući } \hat{Q}\text{-lanovi}. \quad (2.24)$$

U tom slučaju, CASPT2 energije odabranih d stanja se dobivaju dijagonalizacijom tzv. efektivnog hamiltonijana drugog reda

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(2)} = \hat{P}\hat{H}_{\text{el}}\hat{P} + \hat{P}\hat{H}_{\text{el}}\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}, \quad (2.25)$$

gdje je $\hat{\Omega}^{(1)}$ superpozicija valnih operatora svakog od d stanja, projicirana na taj d -dimenzionalni podprostor

$$\hat{\Omega}^{(1)} = \sum_{\alpha} \hat{\Omega}_{\alpha}^{(1)} |\Psi_{\alpha}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\alpha}^{(0)}|. \quad (2.26)$$

Ova metoda se zove MS-CASPT2 (eng. *Multi-State CASPT2*)⁵² i predstavlja značajan napredak u odnosu na SS-CASPT2, ali se još uvijek loše ponaša u blizini koničnih presjecišta i izbjegnutih križanja. Ti se nedostaci mogu nadvladati ako se i vandijagonalni članovi Fockovog operatora uzmu u neperturbirani hamiltonijan. To na kraju rezultira sličnim jednadžbama za energiju kao u MS-CASPT2 metodi, ali s nešto drugačijom definicijom efektivnog hamiltonijana drugog reda. Ova metoda je poznata kao XMS-CASPT2 (eng. *Extended Multi-State CASPT2*)⁵³ i smatra se referentnom razinom teorije u mnogim fotokemijskim istraživanjima.

Glavni problem svih CASPT2 metoda su tzv. stanja-uljezi (eng. *intruder states*).⁵⁴ Kao što se može vidjeti, lijeva strana jednadžbe 2.22 mogla bi biti singularna za neke $E_{\alpha}^{(0)}$. Kako bi se to izbjeglo, neka proizvoljna realna vrijednost energije ε , zvana pomak nivoa (eng. *level shift*) dodaje se na $E_{\alpha}^{(0)}\hat{1} - \hat{H}_0$.⁵⁵ Ako je odabrana ispravna vrijednost, izraz neće biti singularan ni za jedno α -to stanje. Međutim, rješavanje Blochove jednadžbe s pomakom naravno rezultira pogrešnom energijom drugog reda, ali se učinak pomaka na energiju može ukloniti kao

$$E_{\text{CASPT2}} \approx \tilde{E}_{\text{CASPT2}} - \varepsilon \sum_{\beta} |\tilde{C}_{\beta}|^2, \quad (2.27)$$

gdje je $\tilde{E}_{\text{CASPT2}}$ CASPT2 energija α -tog stanja dobivena s pomakom, a C_{β} je koeficijent stanja

$\Psi_{\beta}^{(0)}$ u korekciji prvog reda na valnu funkciju α -tog stanja, također u izračunu s pomakom. Na sličan se način može dodati i imaginarni pomak, ali je kasnije uklanjanje njegovog učinka nešto složenije.⁵⁶ Stanja-uljezi obično se pojavljuju ako su u stanjima koja se pokušavaju izračunati značajno populirane neke orbitale koje nisu u aktivnom prostoru. Stoga je najbolji način uklanjanja stanja-uljeza uključivanje tih orbitala u aktivni prostor. Međutim, to lako dovodi do iznimno velikih aktivnih prostora te u praksi onemogućuje provedbu CASSCF izračuna. Stoga se u praksi gotovo isključivo koristi (realni ili imaginarni) pomak nivoa kao alat protiv stanja-uljeza.

2.2. Neadijabatska molekulska dinamika

Kako bi se teorijski opisali fotokemijski procesi, potrebno je riješiti vibronsku vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu (vibronska TDSE). Naravno, ova se jednadžba ne može riješiti analitički, ali postoji mnogo numeričkih metoda za to, kao npr. MCTDH⁵⁷ (eng. *MultiConfigurational Time Dependent Hartree*), FMS⁵⁸ (eng. *Full Multiple Spawning*), DD-vMCG⁵⁹ (eng. *Direct Dynamics variational MultiConfigurational Gaussian*) i druge, koje sve općenito pate od visokih računalnih zahtjeva, postajući praktično neprimjenjive za velike sustave. No, o ovim metodama neće biti riječ u ovom radu, nego ćemo predstaviti generalan (formalno egzaktan) način rješavanja vibronske TDSE te zatim prijeći na miješanu kvantno-klasičnu neadijabatsku dinamiku, koja je korištena u ovom radu.

2.2.1. Born-Huangov zapis

Nerelativistički hamiltonijan za molekulu s N_{el} elektrona i N_{nuc} jezgara unutar standardnog modela glasi

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{N}} + \hat{H}_{\text{el}}, \quad (2.28)$$

gdje je

$$\hat{T}_{\text{N}} = - \sum_i^{N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2m_i} \nabla_{\mathbf{q}_i}^2 = - \frac{\mathbf{m}^{-1}}{2} \nabla_{\mathbf{q}}^2 \quad (2.29)$$

operator nuklearne kinetičke energije, a \hat{H}_{el} elektronski hamiltonijan. Matrica

$$\mathbf{m} = \text{diag}(m_1, m_1, m_1, \dots, m_{N_{\text{nuc}}}, m_{N_{\text{nuc}}}, m_{N_{\text{nuc}}}) \quad (2.30)$$

je dijagonalna matrica masa atomskih jezgara. Vibronska TDSE u atomskim jedinicama onda glasi

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t). \quad (2.31)$$

Rješenje te jednadžbe može se prikazati Born-Huangovim (BH) zapisom⁶⁰

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)\rangle = \sum_n \chi_n(\mathbf{q}, t) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle, \quad (2.32)$$

gdje su $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})$ svojstvena stanja elektronskog hamiltonijana (tzv. adijabatska elektronska stanja), dok su $\chi_n(\mathbf{q}, t)$ odgovarajući vremenski ovisni koeficijenti u linearnoj kombinaciji. Budući da je \hat{H}_{el} hermitski operator, adijabatska stanja čine potpuni skup i BH zapis je egzaktan. Treba naglasiti da BH zapis nije jedini način izražavanja rješenja vibronske TDSE. Na primjer, drugi popularan pristup je tzv. egzaktna faktorizacija, u kojoj je $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t) = \chi(\mathbf{q}, t) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$, ali o tom pristupu se neće raspravljati u ovom radu. Umetanjem BH razvoja

u vibronsku TDSE dobiva se

$$\begin{aligned} i \sum_n \frac{\partial \chi_n(\mathbf{q}, t)}{\partial t} |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle &= \sum_n \left[\hat{T}_N(\chi_n(\mathbf{q}, t) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle) + \hat{H}_{\text{el}}(\chi_n(\mathbf{q}, t) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle) \right] = \\ &= \sum_n \left[\hat{T}_N \chi_n(\mathbf{q}, t) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle - \nabla_{\mathbf{q}} |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle \cdot \nabla_{\mathbf{y}} \chi_n(\mathbf{q}, t) + \chi_n(\mathbf{q}, t) \hat{T}_N |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle + \right. \\ &\quad \left. \chi_n(\mathbf{q}, t) E_n(\mathbf{q}) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

gdje je $\mathbf{y} = \mathbf{m}^{-1} \mathbf{q}$. Djelujući s $\langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}) |$ na gornju jednadžbu dobivamo

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{q}) \right] \chi_m(\mathbf{q}, t) + \sum_n \left[T_{mn}(\mathbf{q}) - \mathbf{f}_{mn}(\mathbf{q}) \cdot \nabla_{\mathbf{y}} \right] \chi_n(\mathbf{q}, t), \quad (2.34)$$

pri čemu smo upotrijebili ortonormiranost adijabatskih stanja, dok su

$$T_{mn}(\mathbf{q}) = \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \hat{T}_N | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

i

$$\mathbf{f}_{mn}(\mathbf{q}) = \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \nabla_{\mathbf{q}} | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.36)$$

matrični elementi operatora \hat{T}_N i $\nabla_{\mathbf{q}}$ u adijabatskoj bazi. Indeks \mathbf{r} označava da se skalarni umnožak dobiva integrirajući samo po elektronskim koordinata. Potonji matrični elementi su poznati kao vektori neadijabatskih sprežanja (eng. *Nonadiabatic Coupling Vectors*, NACV-ovi) i obično su mali, ali se ne mogu zanemariti u blizini koničnih presjecišta i izbjegnutih križanja. S druge strane, T_{mn} su gotovo uvijek zanemarivi, pa njihovo zanemarivanje pojednostavljuje izraz na

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{q}) \right] \chi_m(\mathbf{q}, t) - \sum_{n \neq m} \mathbf{f}_{mn}(\mathbf{q}) \cdot \nabla_{\mathbf{y}} \chi_n(\mathbf{q}, t), \quad (2.37)$$

gdje je stanje m isključeno iz sume jer je $\mathbf{f}_{mm} = \mathbf{0}$, zbog antihermitičnosti operatora nuklearnog gradijenta. Gornja jednadžba je jednadžba gibanja (EOM) za m -ti BH koeficijent. Sustav ovih EOM-a (jedna za svaki m) je sustav spregnutih diferencijalnih jednadžbi prvog reda. Kako bismo ih raspregnuli, potrebno je zanemariti NACV-ove, što je poznato kao Born-Oppenheimerova (BO) aproksimacija. U tom slučaju, svaka EOM odgovara TDSE-u za gibanje funkcije χ_m u potencijalu E_m . Budući da operator kinetičke energije u toj TDSE odgovara kinetičkoj energiji jezgara, χ_m i E_m se stoga interpretiraju kao nuklearna valna funkcija (ili valni paket) i ploha potencijalne energije (PES) u elektronskom stanju m . Također, treba naglasiti da nuklearni valni paket u svakom elektronskom stanju nije normiran, budući da je norma ukupne molekulske valne funkcije $\sqrt{\sum_m \langle \chi_m | \chi_m \rangle} = 1$, nego kvadrati njihovih normi $\langle \chi_m | \chi_m \rangle$ predstavljaju vremenski ovisne populacije elektronskih stanja. Drugim riječima,

unutar BO aproksimacije, svaki nuklearni valni paket giba se na odgovarajućoj PES te prijenos populacije među elektronskim stanjima nije moguć (tj. interne konverzije se ne događaju). Ako se BO aproksimacija ukloni, nuklearni valni paketi i dalje se gibaju na odgovarajućim PES-ovima, ali NACV-ovi induciraju interne konverzije iz jednog stanja u drugo.

Sustav jednadžbi gibanja nuklearnih valnih paketa može se riješiti raznim numeričkim tehnikama. Međutim, poteškoća je u tome što su PES-ovi i NACV-ovi analitički nepoznati (budući da se elektronska Schrödingerova jednadžba ne može analitički riješiti), pa ih se mora dobiti numerički, obično pretraživanjem (skeniranjem) nuklearnog konfiguracijskog prostora i rješavanjem elektronske Schrödingerove jednadžbe na svakoj razmatranoj točki. To međutim često premašuje računalne resurse (obično radnu memoriju), čak i za male do srednje molekule. Međutim, opis velike većine fotokemijskih reakcija ne zahtijeva punu nuklearnu dimenzionalnost, tako da se prostor nuklearnih konfiguracija može skenirati samo u smjerovima relevantnim za reakciju (pristup smanjene dimenzionalnosti), što značajno stanjuje memorijske zahtjeve.

2.2.2. Miješana kvantno-klasična neadijabatska dinamika

Alternativni pristup opisu neadijabatske dinamike koji se temelji na valnim funkcijama jest formalizam operatora gustoće. Operator gustoće sustava koji se nalazi u tzv. čistom stanju opisanom valnom funkcijom $|\Psi\rangle$, definiran je kao $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$.⁶¹ Prednost rada u ovom formalizmu javlja se kada se razmatraju mješovita stanja. To su stanja statističkih ansamblova (npr. termički uravnoteženog ansambla), koja se ne mogu opisati valnom funkcijom, ali se mogu reprezentirati operatorom gustoće kao $\hat{\rho} = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$, gdje je p_n populacija stanja Ψ_n u ansamblu. Napomenimo da to stanje nipošto nije jednako superpoziciji stanja Ψ_n , koja se pak može reprezentirati valnom funkcijom tj. koja je čisto stanje.

Ovaj formalizam je osobito koristan za opis fotokemijskih procesa jer je u njima početno stanje makroskopskog uzorka mješovito termički uravnoteženo vibracijsko stanje, koje tijekom apsorpcije zračenja prelazi iz osnovnog u pobuđena elektronska stanja. EOM za operator gustoće je tzv. Liouville-von Neumannova jednadžba i bila bi početna točka za opis neadijabatske dinamike u formalizmu operatora gustoće. Međutim, prikladnije je definirati parcijalni Wignerov transformat operatora molekulske gustoće kao

$$\rho^{(W)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}) = \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{s}} \langle \mathbf{q} - \mathbf{s}/2 | \hat{\rho} | \mathbf{q} + \mathbf{s}/2 \rangle d\mathbf{s}, \quad (2.38)$$

gdje je \mathbf{p} nuklearna količina gibanja, integriranje po pomoćnoj varijabli \mathbf{s} ide po cijelom nuklearnom konfiguracijskom prostoru, a operator $\langle \mathbf{x} |$ funkciji $|\Psi\rangle$ pridružuje $\Psi(\mathbf{x})$. Ako

evaluiramo $\rho^{(W)}$ u bazi adijabatskih elektronskih stanja, prvi dijagonalni element

$$\rho_{00}^{(W)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \langle \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \rho^{(W)}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}) | \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.39)$$

kada se normira, odgovara distribucijskoj funkciji nuklearnih položaja i momenata (distribucija u tzv. faznom prostoru) u osnovnom elektronskom stanju, poznatijoj pod nazivom Wignerova distribucija. Općenito, prednost rada s parcijalnim Wignerovim transformatom operatora gustoće je u tome što se dio sustava (po čijim je koordinatama $\hat{\rho}$ transformiran) može tretirati klasično-, a ostatak kvantno-mehanički. To je osobito korisno za opis neadijabatske dinamike, budući da su kvantni učinci u nuklearnom gibanju uglavnom zanemarivi. U takvom miješanom kvantno-klasičnom (eng. *Mixed Quantum Classical*, MQC) režimu, EOM-i matričnih elemenata operatora $\rho^{(W)}$ izvedeni su iz kvantno-klasične Liouvilleove jednadžbe (eng. *Quantum-Classical Liouville's Equation*, QCLE) i mogu se naći u ref.⁶². Opis neadijabatskih učinaka je zadržan. Nažalost, ovi MQC-EOM-ovi se ne mogu lako riješiti. Međutim, budući da je početna $\rho_{00}^{(W)}$ distribucija u faznom prostoru, ona se može reprezentirati ansamblom klasičnih (\mathbf{q}, \mathbf{p}) točaka, što značajno pojednostavljuje jednadžbe gibanja. Nadalje, ako se dodatno primjeni nekoliko aproksimacija, detaljno opisanih u ref.⁶² (uključujući pretpostavku da se točke gibaju neovisno na PES-ovima pobuđenih stanja, imaju veliki moment i da svaka smije promijeniti elektronsko stanje u svakom trenutku), takav prikaz postaje aproksimativan, ali značajno pojednostavljuje MQC-EOM-ove. Ovaj pristup poznat je kao metoda preskakanja ploha s najmanjim brojem promjena (eng. *Fewest Switches Surface Hopping*, FSSH), a predložio ga je John Tully 1990. godine kao *ad hoc* pristup simulaciji neadijabatske dinamike,⁶³ tj. bez izvoda metode iz prvih principa.

2.2.3. FSSH: opći pregled metode

U FSSH metodi, jezgre se gibaju klasično na PES-u određenog elektronskog stanja $I(t)$, tj. njihovi položaji i momenti slijede klasične (Newtonove) jednadžbe gibanja

$$\dot{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{m}^{-1} \mathbf{p}(t) \quad (2.40)$$

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\nabla_{\mathbf{q}} E_{I(t)}(\mathbf{q}(t)). \quad (2.41)$$

U praksi se ovaj sustav diferencijalnih jednadžbi rješava numerički, najčešće pomoću tzv. velocity-Verlet algoritma, s određenim vremenskim integracijskim korakom Δt . Kao što je već rečeno, tzv. aktivna ploha ili trenutno populirano stanje, $I(t)$, je vremenski ovisno, tj. molekula može promijeniti PES po kojem se gibaju njene jezgre. Vjerojatnost da se dogodi takav klasični neadijabatski prijelaz (skok) iz stanja $I(t)$ u stanje I' dana je Tullyjevom

formulom

$$P_{I(t) \rightarrow I'(t)} = -\frac{2\Delta t}{|c_{I(t)}(t)|^2} \max \left[0, \operatorname{Re} \left[c_{I'(t)}^*(t) c_{I(t)}(t) d_{I(t)I'(t)}(t) \right] \right], \quad (2.42)$$

gdje su $c_n(t)$ vremenski ovisni koeficijent ukupne elektronske valne funkcije u adijabatskoj bazi

$$|\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{q}(t))\rangle. \quad (2.43)$$

pri čemu su d_{mn} sprege po vremenskoj derivaciji (eng. *Time-Derivative Couplings*, TDC-ovi), definirane kao

$$d_{mn}(t) = \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}(t)) | \frac{d}{dt} | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}(t)) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (2.44)$$

Ukupna elektronska valna funkcija mijenja se u vremenu po elektronskoj TDSE

$$i \frac{\partial \Psi_{\text{el}}}{\partial t} = \hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}, \quad (2.45)$$

iz koje onda slijede jednadžbe gibanja koeficijenata c_m

$$i \frac{dc_m(t)}{dt} = E_m(\mathbf{q}(t)) c_m(t) - i \sum_{n \neq m} d_{mn}(t) c_n(t), \quad (2.46)$$

odnosno, u matričnom obliku

$$i \frac{d\mathbf{c}}{dt} = \left[\mathbf{H}_{\text{el}}(\mathbf{q}(t)) - i\mathbf{d}(t) \right] \mathbf{c}. \quad (2.47)$$

TDC-ovi su veličine ovisne o trajektoriji (tj. nisu svojstvo samo molekule i njene geometrije), ali se mogu povezati s NACV-ovima (koji jesu svojstvo molekule i njene geometrije) kao $d_{mn}(t) = \mathbf{f}_{mn}(\mathbf{q}(t)) \cdot \dot{\mathbf{q}}(t)$, gdje su brzine jezgara $\dot{\mathbf{q}}$ u svakom propagacijskom koraku poznate.

Ukupna energija u klasičnoj dinamici s vremenski neovisnim hamiltonijanom se ne mijenja, tj. očuvana je. Međutim, kada dođe do skoka u FSSH, ukupna energija se mijenja zbog nagle promjene potencijalne energije. Stoga, kako bi se očuvala ukupna energija, potrebno je korigirati kinetičku energiju nakon skoka. To se postiže podešavanjem nuklearnih momenata u smjeru NACV-a između dvaju stanja uključenih u neadijabatski prijelaz, $\mathbf{p}_{\text{new}}(t) = \mathbf{p}_{\text{old}}(t) + \lambda \mathbf{f}_{I(t)I'}(\mathbf{q}(t))$. Koeficijent podešavanja λ tada se dobiva iz zakona očuvanja energije $T_{\text{new}}(t) = T_{\text{old}}(t) + \Delta E_{I(t)I'}(\mathbf{q}(t))$, gdje je $\Delta E_{I(t)I'}(\mathbf{q}(t))$ razlika elektronskih (potencijalnih) energija između starog i novog stanja redom. Ako se energija ne može očuvati ni za jednu realnu vrijednost λ (tj. ako bi očuvanje energije zahtijevalo negativnu novu kinetičku energiju), takav skok se odbacuje te se naziva frustrirani skok.

Vremenski ovisna očekivana vrijednost bilo koje opservable x u FSSH dinamici računa se

kao vrijednost te opservable uprosječena po ansamblu trajektorija

$$\langle x \rangle(t) = \frac{1}{N_{\text{traj}}} \sum_i^{N_{\text{traj}}} x_i(t). \quad (2.48)$$

Važne veličine koje opisuje neadijabatsku dinamiku su populacije adijabatskih stanja, definirane kao udio trajektorija koje se gibaju u određenom stanju u određenom trenutku. Matematički, FSSH populacija stanja n je "očekivana vrijednost" Kroneckerove delte između n i trenutno populiranog stanja

$$\Pi_n^{(a)}(t) = \frac{1}{N_{\text{traj}}} \sum_i^{N_{\text{traj}}} \delta(I_i(t), n). \quad (2.49)$$

Međutim, uspoređujući jednadžbe 2.43 i 2.32, vidi se da su koeficijenti elektronske valne funkcije, c_n , FSSH analozi nuklearnih valnih funkcija (iako nisu funkcije nuklearnih koordinata \mathbf{q}), tj. kvadrati njihovih apsolutnih vrijednosti bi trebali predstavljati populacije elektronskih stanja. Međutim, to nije nužno točno, tj. FSSH nije samousklađena, u smislu da trajektorija koja se giba po plohi $I(t)$ ne mora imati $|c_n(t)|^2 = \delta(I(t), n)$, nego naprotiv, koeficijenti drugih (neaktivnih) stanja mogu biti relativno veliki. Doista, kada trajektorija prolazi kroz područje velikih NACV-ova, ovi će se koeficijenti povećati te ostati veliki. Dakle, prosječne elektronske koherencije $\langle c_n^* c_m \rangle$ bit će veće nego što bi trebale biti, tj. FSSH dinamika je previše koherentna. To je jedan od najvažnijih nedostataka FSSH metode, koji u nekim slučajevima može rezultirati potpuno krivom neadijabatskom dinamikom. Međutim, to se može ispraviti raznim dekoherencijskim shemama. Najviše korištena je dekoherencijska shema temeljena na energiji, koju su predložili Zhu i Thrular,⁶⁴ a u kojoj se koeficijenti svih neaktivnih stanja skaliraju u svakom propagacijskom koraku kao

$$c_n(t) \longrightarrow c_n(t) \exp\left(-\frac{\Delta t}{2\tau_{I(t)n}}\right), \quad \tau_{I(t)n} = \frac{1 + \frac{\alpha}{T_{\text{new}}(t)}}{|\Delta E_{I(t)n}(t)|}, \quad (2.50)$$

gdje je α konstanta, čiju su optimalnu vrijednost od 0,1 a.u. predložili Granucci i Persico.⁶⁵ Vrijednost koeficijenta trenutno populiranog stanja potom se prilagođava uvjetom da ukupna elektronska valna funkcija ostaje normirana, tj. tako da je $\sum_n |c_n|^2 = 1$.

Iako nije egzaktna, dekoherencijski-korigirana FSSH dinamika daje dovoljno točne rezultate u usporedbi s kvantnom dinamikom,⁶⁶ osim ako su kvantni nuklearni efekti (npr. tuneliranje) nezanemarivi.^{67,68}

2.2.4. FSSH: praktični aspekti

Za simulaciju određene fotokemijske reakcije pomoću FSSH dinamike obično se koristi sljedeći postupak:

1. Uzorkovanje $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ točaka iz Wignerove raspodjele termički uravnoteženog ansambla u osnovnom elektronskom stanju. Raspodjela se može aproksimativno dobiti unutar harmoničke aproksimacije kao⁶¹

$$\rho_{00}^{(W)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 2 \prod_{i=1}^{3N_{\text{nuc}}-6} \tanh\left(\frac{\omega_i}{2T}\right) \exp\left[-\tanh\left(\frac{\omega_i}{2T}\right)\left(\omega_i Q_i^2 + \frac{P_i^2}{\omega_i}\right)\right], \quad (2.51)$$

gdje su ω_i harmonijske vibracijske frekvencije, Q_i i P_i normalne koordinate položaja i momenta, a T je termodinamička temperatura.

2. Izračun N pobuđenih stanja na svakoj uzorkovanoj $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ točki, što rezultira skupom $(I_0, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ točaka, gdje je $I_0 = 1, \dots, N$ indeks pobuđenog stanja. Potom se uzorak od N_{traj} uređenih trojki uzorkuje iz načinjenog skupa koristeći oscilatorske snage pobuđenih stanja, $f_{I_0}(\mathbf{q}_0)$, kao distribucijsku funkciju. Obično se ne uzima u obzir svih N pobuđenih stanja, nego samo ona stanja čija energija pobude približno odgovara eksperimentalnim uvjetima.
3. Ansambl od N_{traj} trajektorija pokrene se s početnim uvjetima $\mathbf{q}(0) = \mathbf{q}_0$, $\mathbf{p}(0) = \mathbf{p}_0$, $I(0) = I_0$ te $c_n(0) = \delta(I_0, n)$.
4. Načini se jedan nuklearni propagacijski korak, npr. velocity-Verlet algoritmom.
5. Unutar nuklearnog koraka, koeficijenti elektronskih stanja c_n se propagiraju koristeći bilo koju numeričku metodu propagacije spregnutog sustava diferencijalnih jednadžbi prvog reda.
6. Izračunaju se vjerojatnosti skokova u sva neaktivna stanja, a koji će skok (ako ijedan) biti ostvaren, određuje se uspoređivanjem niza vjerojatnosti skokova (sukcesivno povezanih počevši od 0) s nasumičnim brojem između 0 i 1.
7. Ako je došlo do skoka, momenti se prilagođavaju kako bi se očuvala ukupna energija, osim ako se radi o frustriranom skoku, koji se odbacuje.
8. Ako je postignuto maksimalno propagacijsko vrijeme, propagacija FSSH jednadžbi se zaustavlja, a u suprotnom se vraća na korak 4.

Svi su ovi koraci u praksi jednostavni, osim koraka 5, koji je obično nezgodan iz nekoliko razloga. Prvo, koeficijenti c_n osciliraju brže nego što se jezgre gibaju pa se njihova propagacija mora uraditi s mnogo manjim propagacijskim korakom od Δt . Međutim, za to je potrebno je izračunati elektronske energije te NACV-ove u svakom elektronskom podkoraku, što je računalno zahtjevno. Stoga se u praksi elektronske energije i TDC-ovi (izračunati iz NACV-

ova) linearno interpoliraju unutar nuklearnog koraka. To je za energije jednostavno, ali za TDC-ove jako često nepouzđano. Naime, ako se konično presjecište preskoči u nuklearnom koraku, TDC-ovi će biti relativno mali i u t i $t + \Delta t$, pa će, kada se interpoliraju, biti mali u svakom elektronskom podkoraku. Međutim, oni u presjecištima zapravo divergiraju, pa se dobiva potpuno pogrešna neadijabatska dinamika. To je posebno izraženo kada se preskoči trivijalno križanje – konično presjecište oko kojeg su sprege točno nula, dok su u samom presjecištu ∞ . Međutim, ovaj se problem može nadvladati aproksimativnim računanjem TDC-ova na polovici nuklearnog koraka (u vremenu $t + \frac{\Delta t}{2}$) izražavanjem bra-funkcije kao njenog prosjeka u t i $t + \Delta t$, dok se vremenska derivacija u ket-u računa metodom konačnih razlika oko središnje točke.⁶⁹ To daje (bez eksplicitnih oznaka \mathbf{r} - i \mathbf{q} -ovisnost adijabatskih stanja)

$$\begin{aligned} d_{mn}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \left\langle \Psi_m\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \left| \frac{d}{dt} \right| \Psi_n\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \right\rangle \approx \\ &\approx \frac{1}{2\Delta t} \left(\langle \Psi_m(t) | \Psi_n(t + \Delta t) \rangle - \langle \Psi_n(t) | \Psi_m(t + \Delta t) \rangle^* \right), \end{aligned} \quad (2.52)$$

gdje smo iskoristili ortogonalnost različitih adijabatskih stanja na istoj geometriji. Jednadžba za matricu TDC-ova \mathbf{d} onda glasi

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2\Delta t} (\mathbf{S} - \mathbf{S}^T), \quad (2.53)$$

gdje je matrica \mathbf{S} matrica integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija u t i $t + \Delta t$ te gdje smo pretpostavili da su adijabatske funkcije realne (kada smo zamijenjenili hermitski konjugiranu matricu s transponiranom matricom). Ovaj pristup je prikladniji od pristupa koji podrazumijeva izračun TDC-ova iz NACV-ova iz više razloga. Prvo, uopće ne zahtijeva izračun NACV-ova, koji je računalno zahtjevan približno koliko i izračun gradijenta elektronske energije. Drugo, pokazao se i točnijim⁷⁰ jer, ako se konično presjecište preskoči u nuklearnom koraku, vandijagonalni elementi matrice \mathbf{S} bit će veliki, što će rezultirati i velikim TDC-ovima. Međutim, ovaj pristup još uvijek pati od dva glavna nedostatka. Prvo, pretpostavlja se da su TDC-ovi konstantni duž cijelog nuklearnog koraka, što je ponekad pregruba aproksimacija. Ovaj problem je djelomično riješen na nekoliko načina u kojima se pokušava pronaći ispravan način ekstrapolacije TDC-ova sa sredine nuklearnog koraka po cijelom.^{71,72} Drugi nedostatak se temelji na potrebi izračuna integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija na dvjema različitim geometrijama, što nije implementirano u nijednom kvantno-kemijskom programu, a lako postaje usko grlo cijelog propagacijskog koraka u FSSH simulaciji ako se implementira neučinkovito, čak i za valne funkcije dobivene na najjednostavnijim razinama teorije (npr. CIS).

Kako bi se dodatno prevladao prvi problem, predložena je propagacija koeficijenta c_n u

tzv. lokalno dijabatskoj (LD) bazi.^{73,74} Ova varijanta FSSH metode se tada obično označava kao LD-FSSH. U ovom pristupu, adijabatska stanja i elektronski hamiltonijan u vremenu $t + \Delta t$ rotiraju se transformacijskom matricom dobivenom simetričnom ortogonalizacijom matrice integrala prekrivanja elektronskih stanja u trenucima t i $t + \Delta t$, $\mathbf{U} = \mathbf{S}(\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-\frac{1}{2}}$. Na taj se način TDC-ovi minimiziraju duž koraka ili, točnije, premještaju na vandijagonalne elemente elektronskog hamiltonijana u LD bazi. Oni se međutim polako mijenjaju (za razliku od TDC-ova) s geometrijom te se stoga mogu sigurno interpolirati unutar koraka, zajedno s dijagonalnim elementima hamiltonijana. Uz ove pretpostavke, koeficijenti $\mathbf{c}(t + \Delta t)$ mogu se dobiti analitički kao

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) = \mathbf{U}^T \exp \left[-i \frac{\mathbf{H}_{\text{el}}(t) + \mathbf{U} \mathbf{H}_{\text{el}}(t + \Delta t) \mathbf{U}^T}{2} \Delta t \right] \mathbf{c}(t). \quad (2.54)$$

Ovo je najčešće korištena numerička varijanta FSSH metode te se pokazala najpouzdanijom. Također, relativno je jednostavna, budući da, osim izračuna adijabatskih energija i gradijenta energije populiranog stanja, zahtijeva samo izračun integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija u susjednim koracima.

Postoji jedan nedostatak svih varijanti FSSH koje se temelje na integralima prekrivanja, tj. onih u kojima je izračun NACV-ova izbjegnuto. U nedostatku NACV-ova, nuklearni momenti se ne mogu pravilno podesiti nakon skoka. Alternativa u tom slučaju je ili zanemariti podešavanje momenata (što daje simulaciju sa skokovima u ukupnoj energiji) ili jednostavno samo skalirati momente (bez mijenjanja njihovog smjera) tako da se očuva ukupna energija.

2.3. Dijabatizacija elektronskih stanja

Kao što je već raspravljano, NACV-ovi obično imaju singularitete u koničnim presjecištima, što stvara numeričke probleme u FSSH ili kvantnoj dinamici u adijabatskoj bazi. To se jasno vidi ako se NACV raspiše kao⁷⁵

$$\mathbf{f}_{mn}(\mathbf{q}) = \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \nabla_{\mathbf{q}} | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle_{\mathbf{r}} = \frac{\langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \nabla_{\mathbf{q}} \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle_{\mathbf{r}}}{E_m(\mathbf{q}) - E_n(\mathbf{q})}. \quad (2.55)$$

Stoga je prikladniji pristup raditi s bazom koja dijagonalizira operator nuklearnog gradijenta, tj. s onom u kojoj je NACV nulvektor za svaki par elektronskih stanja u bazi. Elektronska stanja sadržana u takvoj bazi nazivaju se dijabatska stanja. Međutim, elektronski hamiltonijan u dijabatskoj bazi (\mathbf{V}) nije dijagonalan (za razliku od adijabatske baze), tako da prelazak u dijabatsku bazu samo premješta sprege među elektronskim stanjima s operatora nuklearne kinetičke na operator nuklearne potencijalne energije. EOM za nuklearni valni paket u dijabatskoj bazi tada glasi

$$i \frac{\partial \chi_m^{(d)}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = [\hat{T}_{\text{N}} + V_{mm}(\mathbf{q})] \chi_m^{(d)}(\mathbf{q}, t) + \sum_{n \neq m} V_{mn}(\mathbf{q}) \chi_n^{(d)}(\mathbf{q}, t). \quad (2.56)$$

Ovaj sustav EOM-ova može se lako riješiti jer sprege u dijabatskoj bazi V_{mn} nemaju singularitete u koničnim presjecištima, već naprotiv, imaju slabu ovisnost o nuklearnim koordinatama.⁷⁶

Najintuitivniji način generiranja dijabatskih stanja je takozvani deduktivni pristup, u kojem se dijabatska stanja pokušavaju izvesti (*deducirati*) iz adijabatskih, tj. dobiti linearnom transformacijom adijabatskih stanja kao

$$|\Psi_n^{(d)}(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle = \sum_m T_{nm}(\mathbf{q}) |\Psi_m^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{q})\rangle, \quad (2.57)$$

gdje je matrica \mathbf{T} geometrijski ovisna transformacijska matrica iz adijabatske u dijabatsku bazu. Ova transformacija je unitarna, budući da su i adijabatska i dijabatska baza ortonormirane. Lako se može pokazati⁷⁶ da je matrica prijelaza rješenje jednadžbe

$$\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{T}(\mathbf{q}) = -\mathbf{F}(\mathbf{q}) \mathbf{T}(\mathbf{q}), \quad (2.58)$$

gdje je \mathbf{F} matrica koja sadrži NACV-ove. Međutim, može se pokazati da bi NACV-ovi trebali zadovoljavati tzv. rotacijski uvjet (eng. *curl condition*) kako bi ova jednadžba imala rješenje. Međutim, NACV-ovi taj uvjet općenito ne zadovoljavaju, osim u nekim posebnim slučajevima linearnih molekula.^{77,78} Dakle, egzaktna transformacija iz adijabatske u dijabatsku bazu u pravilu ne postoji, što povlači da se u principu tzv. stroga dijabatska stanja ne mogu

deducirati iz adijabatskih. Međutim, približna dijabatska stanja, koja ne dijagonaliziraju $\nabla_{\mathbf{q}}$, već minimiziraju njegove vandijagonalne elemente, mogu se dobiti pomoću nekoliko metoda. Ova stanja se često nazivaju kvazidijabatskim stanjima.⁷⁹ Osim provođenja simulacije kvantne neadijabatske molekularne dinamike, ova stanja imaju i svrhu interpretacije fotokemijskih mehanizama⁸⁰ jer njihove valne funkcije imaju slabu ovisnost o nuklearnim koordinatama, što se onda odražava na sva njihova svojstva, uključujući i fotokemijsku reaktivnost.

2.3.1. Deduktivne dijabatizacijske metode

Postoji nekoliko pristupa za dobivanje približne transformacijske matrice iz adijabatske u dijabatsku bazu, a time i kvazidijabatskih stanja. Gotovo svi oni uključuju proizvoljnu definiciju kvazidijabatskih stanja na nekoj referentnoj geometriji \mathbf{q}_0 . Najčešći izbor ove geometrije je minimum osnovnog elektronskog stanja (tzv. Franck-Condonova geometrija, FC), dok su najčešći izbor kvazidijabatskih stanja adijabatska stanja na \mathbf{q}_0 (tj. $\mathbf{T}(\mathbf{q}_0)$ je jedinična matrica).

U prvom takvom pristupu,⁸¹ iako se jednačba 2.58 ne može točno riješiti, matrica \mathbf{T} dobiva se numeričkom integracijom jednačbe 2.58 duž nekog unaprijed odabranog puta u nuklearnom konfiguracijskom prostoru, počevši od \mathbf{q}_0 i $\mathbf{T}(\mathbf{q}_0) = \mathbf{1}$. Ovo je nepogodno iz nekoliko aspekata. Prvo, numerička integracija zahtijeva NACV-ove u svakom \mathbf{q} duž puta, što je računski zahtjevno i opet nailazi na poteškoće u koničnim presjecištima. Drugo, tako dobivena transformacijska matrica ovisi o putu, tj. transformacijska matrica na istoj geometriji \mathbf{q} bit će načelno različita ako se do te geometrije iz \mathbf{q}_0 dođe dvama različitim putovima.

U drugom pristupu⁸² transformacijska se matrica dobiva na način da dijabatska stanja na nekoj geometriji (\mathbf{q}) budu što sličnija referentnim stanjima na \mathbf{q}_0 . Najočitiiji način da se to postigne je da se adijabatska stanja na \mathbf{q} projiciraju na referentna dijabatska stanja, tj. da se izračuna matrica integrala prekrivanja elektronskih stanja na \mathbf{q}_0 i \mathbf{q} . Ako su elektronske valne funkcije zapisane u bazi Slaterovih determinanti, njihovi integrali prekrivanja se onda računaju kao

$$S_{mn}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \langle \Psi_m^{(a)}(\mathbf{q}_0) | \Psi_n^{(a)}(\mathbf{q}) \rangle = \sum_i \sum_j C_{im}(\mathbf{q}_0) C_{jn}(\mathbf{q}) \langle \Phi_i^{(a)}(\mathbf{q}_0) | \Phi_j^{(a)}(\mathbf{q}) \rangle, \quad (2.59)$$

gdje je C_{xy} CI koeficijent x -te determinante, $\Phi_x^{(a)}$, u y -tom stanju na određenoj geometriji. Skalarni produkt podrazumijeva integriranje po svim prostornim i spinskim koordinatama svih elektrona. Ako su determinante spinski sortirane, tj. ako prvih N_α njihovih stupaca sadrži alfa spin-orbitale, dok narednih N_β stupaca sadrži beta spin-orbitale, integral prekrivanja dviju

determinanti na različitim geometrijama jednak je⁴⁴

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^{(a)} | \Phi_j^{(a)} \rangle = & \left| \begin{array}{ccc} \langle \psi_{A_i(1)}^{(a)} | \psi_{A_j(1)}^{(a)} \rangle & \cdots & \langle \psi_{A_i(1)}^{(a)} | \psi_{A_j(N_\alpha)}^{(a)} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_{A_i(N_\alpha)}^{(a)} | \psi_{A_j(1)}^{(a)} \rangle & \cdots & \langle \psi_{A_i(N_\alpha)}^{(a)} | \psi_{A_j(N_\alpha)}^{(a)} \rangle \end{array} \right| \times \\ & \times \left| \begin{array}{ccc} \langle \psi_{B_i(1)}^{(a)} | \psi_{B_j(1)}^{(a)} \rangle & \cdots & \langle \psi_{B_i(1)}^{(a)} | \psi_{B_j(N_\beta)}^{(a)} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_{B_i(N_\beta)}^{(a)} | \psi_{B_j(1)}^{(a)} \rangle & \cdots & \langle \psi_{B_i(N_\beta)}^{(a)} | \psi_{B_j(N_\beta)}^{(a)} \rangle \end{array} \right| \end{aligned} \quad (2.60)$$

gdje su redom $A_x(y)$ i $B_x(y)$ indeksi y -te alfa- odnosno beta-orbitale ($\psi_{A_x(y)}^{(a)}$ i $\psi_{B_x(y)}^{(a)}$) u x -toj determinanti. U gornjoj jednadžbi sve funkcije (determinante i orbitale) u bra-u su na geometriji \mathbf{q}_0 , dok su sve u ket-u na \mathbf{q} . Matrica MO integrala prekrivanja može se izračunati kao

$$\mathbf{S}^{(\text{MO})} = \boldsymbol{\psi}^T \mathbf{S}^{(\text{AO})} \boldsymbol{\psi}, \quad (2.61)$$

gdje je $\boldsymbol{\psi}$ matrica čiji i -ti stupac sadrži $\psi_i^{(a)}$ napisanu u bazi atomskih orbitala (AO), dok je $\mathbf{S}^{(\text{AO})}$ matrica integrala prekrivanja AO-ova na dvjema različitim geometrijama. Poznavajući nizove A i B za determinante u bra-u i ket-u, lako se mogu probati potrebni integrali MO prekrivanja iz matrice $\mathbf{S}^{(\text{MO})}$ te konstruirati dvije matrice pod determinantama u jednadžbi 2.60. Međutim, elektronska stanja na dvjema različitim geometrijama ne razapinju isti vektorski prostor te stoga matrica njihovih integrala prekrivanja \mathbf{S} neće biti unitarna. Stoga se matrica prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu obično dobiva simetričnom ortogonalizacijom matrice integrala prekrivanja. Međutim, elementi matrice \mathbf{S} brzo opadaju prema nuli s udaljenosti između \mathbf{q} i \mathbf{q}_0 pa, ukoliko se razmatra geometrija \mathbf{q} koja je jako udaljena od \mathbf{q}_0 , transformacijska matrica dobivena na ovaj način mogla bi biti besmislena. Kasnije je nekoliko grupa predložilo metode dijabatizacije koje djelomično prevladavaju ovaj problem,^{82,83} dok su ih Simah et al.⁸⁴ generalizirali i pojednostavili. U ovom pristupu, nakon što se izračuna matrica $\mathbf{S}^{(\text{MO})}$, ona se može simetrično ortogonalizirati, dajući $\mathbf{T}^{(\text{MO})}$. Ova se matrica može koristiti za transformaciju MO-ova na \mathbf{q} u tzv. dijabatske molekulske orbitale (DMO-ove) – orbitale na \mathbf{q} koje su najsličnije molekulskim orbitalama na \mathbf{q}_0 . Nakon toga, svaka spin-sortirana "adijabatska" determinanta na \mathbf{q}

$$\begin{aligned} |\Phi_j^{(a)}\rangle = \det & \left[\psi_{A_j(1)}^{(a)}(1)\alpha(1) \cdots \psi_{A_j(N_\alpha)}^{(a)}(N_\alpha)\alpha(N_\alpha) \right. \\ & \left. \psi_{B_j(1)}^{(a)}(N_\alpha+1)\beta(N_\alpha+1) \cdots \psi_{B_j(N_\beta)}^{(a)}(N_\alpha+N_\beta)\beta(N_\alpha+N_\beta) \right] \end{aligned} \quad (2.62)$$

se može raspisati kao linearna kombinacija tzv. dijabatskih Slaterovih determinanti kao

$$\begin{aligned} \left| \Phi_j^{(a)} \right\rangle &= \sum_{a_1} \cdots \sum_{a_{N_\alpha}} \sum_{b_1} \cdots \sum_{b_{N_\beta}} T_{a_1, A_j(1)}^{(\text{MO})} \cdots T_{a_{N_\alpha}, A_j(N_\alpha)}^{(\text{MO})} T_{b_1, B_j(1)}^{(\text{MO})} \cdots T_{b_{N_\beta}, B_j(N_\beta)}^{(\text{MO})} \times \\ &\times \det \left[\psi_{a_1}^{(d)}(1) \alpha(1) \cdots \psi_{a_{N_\alpha}}^{(d)}(N_\alpha) \alpha(N_\alpha) \right. \\ &\quad \left. \psi_{b_1}^{(d)}(N_\alpha + 1) \beta(N_\alpha + 1) \cdots \psi_{b_{N_\beta}}^{(d)}(N_\alpha + N_\beta) \beta(N_\alpha + N_\beta) \right], \end{aligned} \quad (2.63)$$

gdje svaka od $N_\alpha + N_\beta$ suma ide od 1 do broja MO-ova. Nakon toga, elektronske valne funkcije na \mathbf{q} mogu se transformirati u bazu dijabatskih determinanti. Prednost ovog dijabatizacijskog pristupa dolazi do izražaja samo kada se pretpostavi da su dijabatske orbitale na \mathbf{q}_0 i \mathbf{q} identične. One, naravno, to nisu (samo su najslabije moguće), ali ova pretpostavka minimizira učinak promjene geometrije na integrale prekrivanja elektronskih valnih funkcija na način da se uz nju zapravo računa integral prekrivanja karaktera stanja, a ne njihovih doslovnih valnih funkcija, ovisnima o geometriji. Uz tu pretpostavku, stanja u bra-u i ket-u zapisana su u bazi istih dijabatskih determinanti (budući da one sadrže iste orbitale – DMO-ove) pa se integrali prekrivanja elektronskih stanja računaju jednostavno kao skalarni produkti CI vektora stanja u bra-u i ket-u

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \left(\mathbf{C}^{(d)}(\mathbf{q}_0) \right)^T \mathbf{C}^{(d)}(\mathbf{q}), \quad (2.64)$$

gdje matrice $\mathbf{C}^{(d)}$ u stupcima sadrže elektronska stanja zapisana u bazi dijabatskih Slaterovih determinanti. Treba imati na umu da su na \mathbf{q}_0 dijabatske determinante jednake adijabatskim determinantama jer su DMO-ovi jednaki MO-ovima. Glavni nedostatak ove metode su veliki memorijski zahtjevi. Naime, linearna transformacija iz baze adijabatskih u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti (SD→DSD rotacija) općenito rotira jednu adijabatsku determinantu u cijeli FCI prostor dijabatskih determinanti, bez obzira na broj pobuda u izvornoj determinanti (čak se i *aufbau* determinanta rotira u cijeli FCI prostor dijabatskih determinanti). Međutim, ako se koristi metoda CASSCF te ako se samo aktivni MO-ovi rotiraju u DMO-ove, SD→DSD rotacija će ostaviti svaku adijabatsku determinantu u CAS prostoru dijabatskih determinanti, te će stoga CI vektori u bazi adijabatskih i dijabatskih determinanti imati istu dimenziju.⁸³ Ovaj dijabatizacijski pristup daje kvazidijabatska stanja koja načelno ne minimiziraju NACV-ove, već posjeduju tzv. konfiguracijsku uniformnost, tj. njihove se valne funkcije glatko mijenjaju s geometrijom. Stoga se ova metoda koristi više u kontekstu određivanja karaktera elektronskih stanja nego u kontekstu simulacije neadijabatske dinamike u dijabatskoj bazi.

Jednostavniji deduktivni dijabatizacijski pristup dobiva se zahtijevanjem da se neko elektronsko svojstvo (a ne cijele valne funkcije) dijabatskih stanja glatko mijenja s geometrijom. U ovom kontekstu obično se spektroskopska svojstva, kao što su dipolni momenti, prijelazni

dipolni momenti, kvadrupolni momenti itd.^{85,86} Takvi pristupi međutim ne rezultiraju stanjima koja su dovoljno približno dijabatska u slučajevima kada dva adijabatska stanja imaju slično elektronsko svojstvo koje se razmatra.

2.3.2. Konstrukcijske dijabatizacijske metode

Dijabatska stanja također se mogu *konstruirati* bez korištenja adijabatskih stanja, tj. bez izračuna matrice prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu. Jedan pristup ove vrste oslanja se na teoriju valentne veze (eng. *Valence Bond Theory*), u kojoj se definiraju valne funkcije molekulskih rezonantnih struktura.^{87,88} Rezonantne strukture se u načelu mogu promatrati kao dijabatska stanja, budući da se njihov elektronski karakter ne mijenja s geometrijom. Na primjer, dvoatomne molekule općenito imaju dvije rezonantne strukture, ionsku ($A^+ B^-$) i kovalentnu ($A-B$). Ako se međunuklearna udaljenost promijeni, ionska struktura je i dalje karakterizirana separacijom naboja, dok kovalentna struktura i dalje održava dijeljenje elektronskog para.

Drugi konstruktivni pristup se temelji na konstrukciji stanja čija se elektronska gustoća glatko mijenja s geometrijom. To se obično radi unutar teorije funkcionalne gustoće (eng. *Density Functional Theory*, DFT), minimizirajući funkcional gustoće uz određene uvjete koji garantiraju glatku promjenu gustoće s geometrijom.⁸⁹

2.4. Vibronska spektroskopija u vremenski ovisnom formalizmu

Kako bismo razumjeli PP spektroskopiju, potrebno je razmotriti posljedice koje prolazak zračenja kroz molekularni uzorak stvara u samom uzorku. Veličina koja opisuje reakciju materije na zračenje je makroskopska polarizacija P , definirana kao dipolni moment materije induciran zračenjem.⁹⁰ Korisno je razviti polarizaciju u red potencija električnog polja $\vec{\mathcal{E}}(t)$ zračenja kao

$$P(t) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{\mathcal{E}}(t) + \chi^{(3)} \mathcal{E}^2(t) \vec{\mathcal{E}}(t) + \dots) = P^{(1)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots, \quad (2.65)$$

gdje je $\chi^{(n)}$ susceptibilnost medija n -tog reda. Parne potencije polja nestaju jer su za izotropne medije (npr. plinove) susceptibilnosti parnog reda jednake nuli. Unutar vremenski ovisne perturbacijske teorije te uz pretpostavku da su molekule u uzorku nasumično orijentirane, polarizacija n -tog reda može se također zapisati pomoću funkcije odziva (eng. *Response Function*) n -tog reda $R^{(n)}$ kao

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \dots \int_0^\infty dt_1, \mathcal{E}(t-t_n) \dots \mathcal{E}(t-t_n - \dots - t_1) R^{(n)}(t_n, \dots, t_1), \quad (2.66)$$

gdje je

$$R^{(n)}(t_n, \dots, t_1) = -i^n \langle \hat{\mu}_I(t_n + \dots + t_1) [\hat{\mu}_I(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots, [\hat{\mu}_I(0), \hat{\rho}]] \rangle. \quad (2.67)$$

Šiljaste zagrade označavaju očekivanu vrijednost, dok je $\hat{\rho}$ operator gustoće koji opisuje stacionarno stanje uzorka prije interakcije sa svjetlom. Operator $\hat{\mu}_I$ je operator dipolnog momenta u interakcijskoj slici definiran kao

$$\hat{\mu}_I(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\mu} e^{-i\hat{H}t}, \quad (2.68)$$

gdje je \hat{H} molekularni hamiltonijan, a $\hat{\mu}$ operator molekularnog dipolnog momenta. Ovisno o spektroskopskom eksperimentu koji se opisuje, moraju se uzeti u obzir različiti redovi polarizacije. To će biti ilustrirano na primjeru spektroskopije prvog reda (linearne spektroskopije) te na posebnom slučaju spektroskopije trećeg reda – PP spektroskopije.

2.4.1. Linearne spektroskopije

Ako sustav interagira s jednim izvorom svjetla (npr. jednim laserskim pulsom) slabog intenziteta, polarizacija prvog reda jedina je spektroskopski relevantna veličina, dok odgovarajuća funkcija odziva prvog reda glasi⁹⁰

$$R^{(1)}(t_1) = -i \langle \hat{\mu}_I(t_1) [\hat{\mu}_I(0), \hat{\rho}] \rangle, \quad (2.69)$$

što se može pojednostavniti u

$$R^{(1)}(t_1) = -2i \text{Im} \langle \hat{\mu}_I(t_1) \hat{\mu}_I(0) \hat{\rho} \rangle = -2i \text{Im} \text{Tr} \left[e^{i\hat{H}t_1} \hat{\mu} e^{-i\hat{H}t_1} \hat{\mu} \hat{\rho} \right]_{\mathbf{r}, \mathbf{q}}, \quad (2.70)$$

gdje indeksi \mathbf{r}, \mathbf{q} označavaju trag operatora u vibronskoj (elektronskoj i nuklearnoj) bazi. Ako uzmemo u obzir N elektronskih stanja, operatori \hat{H} , $\hat{\mu}$ i $\hat{\rho}$ se mogu reprezentirati u bazi npr. adijabatskih stanja kao $N \times N$ matrice. To nam omogućuje da trag operatora u jednadžbi 2.70 u elektronskoj bazi odredimo matričnim formalizmom, kao zbroj dijagonalnih elemenata matrice. Matrica molekuskog hamiltonijana je tada

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_0 & \hat{\Lambda}_{01} & \dots & \hat{\Lambda}_{0N} \\ \hat{\Lambda}_{10} & \hat{H}_1 & \dots & \hat{\Lambda}_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\Lambda}_{N0} & \hat{\Lambda}_{N1} & \dots & \hat{H}_N \end{pmatrix}, \quad (2.71)$$

gdje je $\hat{H}_n = \hat{T}_N + \hat{E}_n$ nuklearni hamiltonijan u n -tom adijabatskom stanju (\hat{E}_n je odgovarajuća PES), dok je $\hat{\Lambda}_{mn} = -\hat{\mathbf{f}}_{mn} \cdot \nabla_{\mathbf{y}}$, pri čemu smo kao i obično zanemarili T_{mn} -sprege. Ovdje kapica iznad nakošenog slova označava operator koji djeluje na nuklearnu valnu funkciju, dok kapica iznad masnog slova označava elektronsku matricu nuklearnih operatora. Iznimno, masno slovo u NACV-ovima označava da su oni vektori. Elektronska matrica operatora dipolnog momenta je

$$\hat{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\mu}_{01} & \dots & \hat{\mu}_{0N} \\ \hat{\mu}_{10} & 0 & \dots & \hat{\mu}_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\mu}_{N0} & \hat{\mu}_{N1} & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.72)$$

gdje je $\hat{\mu}_{mn}$ operator prijelaznog elektronskog dipolnog momenta, dok su operatori elektronskih dipolnih momenata (dijagonalni elementi $\hat{\mathbf{M}}$) kao i obično zanemareni.^{12,91} Početni operator gustoće u elektronskoj bazi glasi

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{00} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.73)$$

gdje smo pretpostavili da je prije interakcije sa svjetlom bilo populirano samo osnovno elektronsko stanje, s nuklearnim gibanjem opisanim operatorom nuklearne gustoće mješovitog

termički uravnoteženog vibracijskog stanja⁶¹

$$\hat{\rho}_{00} = \frac{e^{-\hat{H}_0/(k_B T)}}{\text{Tr} \left[e^{-\hat{H}_0/(k_B T)} \right]_{\mathbf{q}}}. \quad (2.74)$$

Jednadžba 2.70 može se interpretirati na sljedeći način: Prije $t = 0$ sustav se nalazi u stanju opisanom početnim operatorom gustoće. U $t = 0$ zračenje ($\hat{\mu}$) stvara elektronske koherencije između osnovnog i svih pobuđenih stanja (vandijagonalni elementi $\hat{M}\hat{\rho}$ u prvom stupcu su različiti od nule) te se formirano stanje propagira pod utjecajem molekuskog hamiltonijana ($e^{-i\hat{H}t_1}$) do t_1 . U $t = t_1$, zračenje interagira s valnim paketom ($e^{i\hat{H}t_1}\hat{\mu}$) te uništava koherencije (nestaju vandijagonalni matrični elementi), pri čemu se regenerira populacija u osnovnom stanju. Dakle, za izračun funkcije odziva prvog reda potrebno je simulirati dinamiku operatora nuklearne gustoće osnovnog elektronskog stanja na PES-ovima pobuđenih stanja, pod utjecajem punog molekuskog hamiltonijana (uključujući neadijabatske efekte). To je izvedivo,^{92–94} ali je, kao i dinamika vibranske valne funkcije, računalno vrlo zahtjevno te se često ne može provesti u punoj nuklearnoj dimenzionalnosti. Međutim, problem se značajno pojednostavljuje ako se primijeni BO aproksimacija ($\hat{\Lambda}_{mn} = 0$). Iako NACV-ovi među pobuđenim elektronskim stanjima obično nisu zanemarivi, BO aproksimacija ovdje daje iznenađujuće točne funkcije odziva, osim ako je svijetlo elektronsko stanje disocijativno te se nuklearni valni paket nikada ne vrati u početno područje (u FC regiju). Nakon što se primijeni BO aproksimacija, elektronske se matrice izmnože te se izračuna trag po elektronskoj bazi, dobivamo

$$R^{(1)}(t_1) = -2i \text{Im} \left[\sum_{n=1}^N \text{Tr} \left[\hat{\mu}_{0n} e^{-i\hat{H}_n t_1} \hat{\mu}_{n0} \hat{\rho}_{00} e^{i\hat{H}_0 t_1} \right]_{\mathbf{q}} \right]. \quad (2.75)$$

Treba primjetiti da jednadžba 2.75 sadrži trag samo po nuklearnoj bazi. Sada je situacija puno jednostavnija jer, da bi se dobila funkcija odziva, potrebno je simulirati adijabatsku dinamiku nuklearnog valnog paketa osnovnog stanja na PES-u svakog pobuđenog stanja zasebno. Nadalje, ako se primijeni Franck-Condonova aproksimacija ($\hat{\mu}_{mn}$ su neovisni o geometriji, tj. konstantni operatori), jednadžba 2.75 još se više pojednostavljuje. U tom slučaju se funkcija odziva prvog reda može izračunati čak i *on-the-fly* metodama.⁹⁵

Nakon što se izraz 2.70 izračuna (bilo unutar ili van BO aproksimacije), polarizacija prvog reda se računa kao

$$P^{(1)}(t) = \int_0^\infty \mathcal{E}(t-t_1) R^{(1)}(t_1) dt_1. \quad (2.76)$$

Međutim, češće se mjeri transmitirano zračenje raspršeno po različitim frekvencijama. Promjena u transmisijskom intenzitetu u odnosu na upadno zračenje izravno je proporcionalna

Fourierovoj transformaciji polarizacije prvog reda⁹⁰

$$\tilde{P}^{(1)}(\omega) \propto \int_0^\infty P^{(1)}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.77)$$

2.4.2. Metoda nuklearnog ansambla

Iako izvediva, evaluacija izraza 2.75 je i dalje računalno zahtjevna. Stoga se češće taj izraz evaluira u klasičnom limitu.^{96,97} To podrazumijeva da nuklearni operatori ovisni o \mathbf{q} postaju funkcije u nuklearnom faznom prostoru. Konkretno, operator nuklearne gustoće postaje Wignerova funkcija $\hat{\rho}_{00} \rightarrow \rho_{00}^{(W)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, te $\hat{\mu}_{n0} \rightarrow \mu_{n0}(\mathbf{q})$ i $\hat{H}_n \rightarrow T(\mathbf{p}) + E_n(\mathbf{q})$. Također, trag operatora se zamjenjuje integralom po cijelom nuklearnom faznom prostoru. Dakle, jednažba 2.75 postaje

$$\begin{aligned} R^{(1)}(t_1) &= -2i \operatorname{Im} \left[\sum_{n=1}^N \int \int \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 e^{-i\omega_{n0} t_1} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \right] = \\ &= 2i \sum_{n=1}^N \int \int \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \sin(\omega_{n0} t_1) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \\ &= 2i \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \sin(\omega_{n0} t_1) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.78)$$

gdje je $\omega_{n0}(\mathbf{q}) = E_n(\mathbf{q}) - E_0(\mathbf{q})$ energija pobude n -tog elektronskog stanja te gdje smo uzeli imaginarni dio samo eksponencijalnog člana, budući da su $\rho_{00}^{(W)}$ i $|\mu_{n0}|^2$ realne funkcije. U zadnjem koraku smo uveli šiljaste zagrade kao skraćenu notaciju za integral po cijelom faznom prostoru. Da bismo izračunali polarizaciju prvog reda, moramo poznavati oblik vremenske envelope ($\mathcal{E}_0(t)$) električnog polja zračenja $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) \cos(\omega_r t)$. Pretpostavimo da se spektar snima vremenskim delta-pulsom, tj. $\mathcal{E}_0(t) = \delta(t)$. Zbog načela neodređenosti za vrijeme i energiju, to implicira da je energija zračenja beskonačno neodređena, tj. da upadno zračenje može inducirati bilo koji molekularni prijelaz. U skladu s tim, polarizacija prvog reda u klasičnom limitu i BO aproksimaciji glasi

$$\begin{aligned} P^{(1)}(t) &= 2i \sum_{n=1}^N \int_0^\infty \delta(t - t_1) \cos(\omega_r(t - t_1)) \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \sin(\omega_{n0} t_1) \right\rangle dt_1 = \\ &= 2i \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \int_0^\infty \delta(t - t_1) \cos(\omega_r(t - t_1)) \sin(\omega_{n0} t_1) dt_1 \right\rangle = \\ &= 2i \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \sin(\omega_{n0} t) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Promjena u transmisijskom intenzitetu je onda proporcionalna s

$$\begin{aligned}\tilde{P}^{(1)}(\omega) &\propto 2i \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sin(\omega_{n0} t) e^{i\omega t} \right\rangle = \\ &= -2 \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}) \right\rangle.\end{aligned}\quad (2.80)$$

Interpretacija jednadžbe 2.80 je sljedeća: populacija točke faznog prostora (\mathbf{q}, \mathbf{p}) u početnom ansamblu je dana s $\rho_{00}^{(W)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Vjerojatnost da će zračenje delta-pulsa pobuditi ovu točku u n -to pobuđeno elektronsko stanje dana je s $|\mu_{n0}(\mathbf{q})|^2$. Ako se to dogodi, točka će pridonijeti ukupnom signalu s beskonačno uskim signalom na $\omega = \omega_{n0}$. Međutim, zbog fenomena nestanka faze (eng. *dephasing*)^{90,96}, delta-funkcija u jednadžbi 2.80 mora se zamijeniti nekom funkcijom konačne širine, npr. Gaussovom (za Gaussov oblik nestanka faze) ili Lorentzovom (za eksponencijalan oblik nestanka faze). Za često korištenu Gaussovu funkciju spektroskopski signal glasi

$$\tilde{P}^{(1)}(\omega) \propto - \sum_{n=1}^N \left\langle \rho_{00}^{(W)} |\mu_{n0}|^2 \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_{n0})^2}{\gamma^2} \right] \right\rangle.\quad (2.81)$$

Širina Gaussove funkcije, γ , je definirana brzinom nestanka faze, koja ovisi o različitim parametrima (temperatura, molekulska okolina, itd.).

U praksi je nemoguće analitički izračunati integral po faznom prostoru u jednadžbi 2.81 pa se to obično radi tehnikom uzorkovanja s važnostima (eng. *Importance Sampling Technique*).⁹⁸ To podrazumijeva uzorkovanje N_p parova (\mathbf{q}, \mathbf{p}) iz Wignerove distribucije te uprosječavanje umnoška preostalih integranada po tom uzorku

$$\tilde{P}^{(1)}(\omega) \propto -\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{n=1}^N |\mu_{i,n0}|^2 \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_{i,n0})^2}{\gamma^2} \right].\quad (2.82)$$

Ovaj režim je poznat kao metoda nuklearnog ansambla (eng. *Nuclear Ensemble Approach*, NEA), a predložen je kao poopćenje principa refleksije.⁹⁹ Danas se često koristi za simulaciju apsorpcijskih i emisijskih spektara molekula čak i do srednje veličine. Budući da je $\tilde{P}^{(1)}$ proporcionalna promjeni u transmisijskom intenzitetu, apsorpcijski spektar je, u dobroj aproksimaciji (ukoliko se zanemare refleksija, raspršenje i drugi rijetki fenomeni), proporcionalan s $-\tilde{P}^{(1)}$, što uklanja minus u jednadžbi 2.82. U limitu beskonačnog broja uzorkovanih točaka faznog prostora, NEA konvergira u egzaktnu vrijednost integrala po faznom prostoru u jednadžbi 2.81.

2.4.3. Pobudno-testna spektroskopija u formalizmu ulazno-izlaznog probira

U TA-PP spektroskopiji, proces od interesa inicira se pumpom, čije se električno polje mijenja u vremenu kao $\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}_{\text{pu}}(t)e^{i\omega_{\text{pu}}t}$, gdje je ω_{pu} njegova frekvencija nosačica, a $\mathcal{E}_{\text{pu}}(t)$ je njegova envelope. Envelope je uglavnom uska funkcija s maksimumom na $t = 0$ (npr. Gaussova funkcija). Zatim se inicirani proces prati mjerenjem polarizacije u smjeru drugog pulsa (probe), $\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau)e^{i\omega_{\text{pr}}t}$, koji također ima svoju frekvenciju nosačicu i envelope, pri čemu je potonja pomaknuta u vremenu u odnosu na maksimum pumpe za vrijeme odmaka τ . Ukupno električno polje tada glasi $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_{\text{pu}}(t)e^{i\omega_{\text{pu}}t} + \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau)e^{i\omega_{\text{pr}}t}$. Kao što je rečeno, u PP eksperimentu mjeri se samo transmitirano zračenje u smjeru probe, bilo integrirano po svim frekvencijama (integralni signal) ili raspršeno u frekvencijskoj domeni (disperzirani signal). U svakom slučaju, kako bi se naglasile spektralne vrpce koje potječu od molekulske dinamike uzrokovane pumpom, redovito se prikazuje tzv. diferencijalni PP spektar – razlika između spektra probe sa i bez pumpe.¹⁰⁰ I integralni i disperzirani diferencijalni signal mogu se izračunati iz funkcije

$$\mathcal{P}(\tau, \tau_t) = -\text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} P^{(3)}(\tau, t) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t - \tau_t) e^{i\omega_{\text{pr}}(t - \tau_t)} dt \quad (2.83)$$

kao

$$\tilde{P}_{\text{int}}(\tau) = \mathcal{P}(\tau, 0) \quad (2.84)$$

i

$$\tilde{P}_{\text{dis}}(\tau, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(\tau, \tau_t) e^{i\omega\tau_t} d\tau_t. \quad (2.85)$$

Naglasimo da polarizacija trećeg reda $P^{(3)}(\tau, t)$ u PP eksperimentu samo parametarski ovisi o vremenu odmaka τ . U ovom podpoglavlju, izvod operativnih izraza za funkciju \mathcal{P} u QDW i CDW formalizmima će biti prezentiran slijedeći pristup Gelina et al.¹⁰¹ Prvo, prikladno je podijeliti prostor elektronskih stanja u tri podprostora. Prvi sadrži samo osnovno stanje 0. Drugi, označen s **I**, sadrži sva stanja koja se mogu populirati iz osnovnog stanja zračenjem pumpe ili su relevantna za proučavani proces u pobuđenim stanjima. Treći podprostor, označen s **F**, sadrži sva konačna spektroskopska stanja, tj. ona za koja se očekuje da će pod utjecajem zračenja probe stvoriti koherencije sa stanjima iz **I**. Matrica $\hat{\mathbf{M}}$ stoga se može zapisati pomoću blok-matrice $\hat{\mathbf{M}}_{\text{0I}}$ i $\hat{\mathbf{M}}_{\text{IF}}$, koje sadrže elektronske prijelazne dipolne momente među stanjima iz različitih podprostora, kao

$$\hat{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\mathbf{M}}_{\text{0I}} & \mathbf{0} \\ \hat{\mathbf{M}}_{\text{I0}} & \mathbf{0} & \hat{\mathbf{M}}_{\text{IF}} \\ \mathbf{0} & \hat{\mathbf{M}}_{\text{FI}} & \mathbf{0} \end{pmatrix}. \quad (2.86)$$

Napomenimo da smo pretpostavili da proba ne može inducirati prijelaze iz 0 u \mathbf{F} . To je zbog činjenice da u TA-PP spektroskopiji energija probe obično nije u rezonanciji s odgovarajućim prijelazima. Budući da su podprostori obično dobro energetski separirani, neadijabatske sprege između stanja iz različitih podprostora su zanemarive, pa se molekularni hamiltonijan također može zapisati preko blok-matrice kao

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{F}} \end{pmatrix}. \quad (2.87)$$

Naglasimo da to ne znači da su sprege među stanjima unutar pojedinih podprostora \mathbf{I} i \mathbf{F} zanemarene, tj. $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}$ i $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{F}}$ nisu dijagonalne matrice. Nadalje, dvije dodatne aproksimacije mogu se primijeniti kako bi se pojednostavio izraz 2.83. Prva se zove redanje u vremenu (eng. *time ordering*), u kojoj se pretpostavlja da se pulsovi pumpe i probe ne preklapaju u vremenu, tj. da molekula uvijek prvo interagira s pumpom. Druga, zvana impulzivni limit (eng. *impulsive limit*), pretpostavlja da oba pulsa znatno kraće traju od nuklearne dinamike koju pumpa inicira. Pod ovim pretpostavkama funkcija \mathcal{P} postaje

$$\mathcal{P}(\tau, \tau_t) = \text{Re Tr} \left[e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{W}_0(\tau_t) e^{-i\hat{H}_0\tau} \hat{\mathbf{D}}_0 + e^{i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}\tau} (\hat{W}_{\mathbf{I}}(\tau_t) - \hat{W}_{\mathbf{F}}(\tau_t)) e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}\tau} \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{I}} \right]_{\mathbf{r},\mathbf{q}}, \quad (2.88)$$

gdje su

$$\hat{\mathbf{D}}_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2) \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2 - t_1) e^{i\omega_{\text{pu}}t_1} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}t_1} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{I}0} \hat{\rho}_{00} e^{i\hat{H}_0t_1} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{O}\mathbf{I}} \quad (2.89)$$

$$\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{I}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2) \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2 - t_1) e^{i\omega_{\text{pu}}t_1} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{O}\mathbf{I}} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}t_1} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{I}0} \hat{\rho}_{00} e^{i\hat{H}_0t_1} \quad (2.90)$$

$$\hat{W}_0(\tau, \tau_t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{i\omega_{\text{pr}}(t_3 - \tau_t)} e^{i\hat{H}_0t_3} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{O}\mathbf{I}} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}t_3} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{I}0} \quad (2.91)$$

$$\hat{W}_{\mathbf{I}}(\tau_t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{i\omega_{\text{pr}}(t_3 - \tau_t)} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{I}0} e^{i\hat{H}_0t_3} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{O}\mathbf{I}} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}t_3} \quad (2.92)$$

$$\hat{W}_{\mathbf{F}}(\tau_t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{i\omega_{\text{pr}}(t_3 - \tau_t)} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{I}\mathbf{F}} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{F}}t_3} \hat{\mathbf{M}}_{\mathbf{F}\mathbf{I}} e^{i\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{I}}t_3} \quad (2.93)$$

tzv. operatori ulaznog i izlaznog probira, koji redom opisuju interakciju molekule s pumpom i probom. Ovaj režim se naziva kvantni formalizam ulazno-izlaznog probira (QDW). Tri člana u izrazu 2.88 interpretiraju se na sljedeći način. U prvom članu, operator $\hat{\mathbf{D}}_0$ opisuje nastanak "šupljine" u nuklearnoj gustoći osnovnog elektronskog stanja u $t = 0$, uzrokovan pobudom s pumpom. Potom propagator $e^{-i\hat{H}_0\tau}$ propagira "šupljinu" u osnovnom stanju do $t = \tau$, kada je proba detektira (putem operatora $e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{W}_0$). Ovaj fenomen u PP spektrima naziva se izbjeljivanje vrpce osnovnog stanja (eng. *Ground-State Bleach*, GSB). Drugi i treći član uključuju opis formiranja gustoće u podprostoru \mathbf{I} (operator $\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{I}}$) uslijed pobude pumpom,

koja se zatim propagira u podprostoru \mathbf{I} do $t = \tau$, kada ju proba detektira, vraćajući gustoću natrag u elektronsko stanje 0 ($e^{i\hat{\mathbf{H}}_I\tau}\hat{\mathbf{W}}_I$) ili promovirajući ju u podprostor \mathbf{F} ($e^{i\hat{\mathbf{H}}_I\tau}\hat{\mathbf{W}}_F$). Prvi fenomen naziva se stimulirana emisija (eng. *Stimulated Emission*, SE), dok se drugi naziva apsorpcija u pobuđenom stanju (eng. *Excited-State Absorption*, ESA).

Kako bi se QDW izraz 2.88 evaluirao, potrebno je simulirati propagaciju početno pobuđenog valnog paketa u podprostoru \mathbf{I} , što u slučaju fotokemijskih reakcija svakako podrazumijeva neadijabatsku dinamiku. Kao što je već rečeno, to je računski zahtjevno i često neizvedivo u praktičnom smislu. Međutim, analogno slučaju linearne spektroskopije, QDW izraz za PP signal može se značajno pojednostavniti ako se operatori ulaznog i izlaznog probira zamjene njihovim klasičnim analogima. Međutim, potrebno je prethodno razmotriti nekoliko aspekata.

1. U klasičnom limitu, svi nuklearni operatori pod dvostrukim integralima postaju odgovarajuće klasične funkcije nuklearnih koordinata. To također uključuje operatore ulaznog i izlaznog probira, koji postaju klasične funkcije ulaznog i izlaznog probira.
2. Propagacija valnog paketa pod utjecajem hamiltonijana \hat{H}_0 u klasičnom limitu zamjenjuje se s klasičnom nuklearnom dinamikom s hamiltonijanom $H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Budući da smo već pretpostavili da ne postoje neadijabatske sprege između 0 i bilo kojeg drugog elektronskog stanja, ta propagacija podrazumijeva klasičnu Born-Oppenheimerovu molekulsku dinamiku (BOMD).
3. Propagacija valnog paketa pod utjecajem hamiltonijana \hat{H}_I također se može zamijeniti klasičnom nuklearnom dinamikom, ali neadijabatski efekti koji dolaze od vandijagonalnih elemenata matrice $\mathbf{H}_I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ moraju biti uključeni. Najočitiiji način da se to postigne je korištenje FSSH metode.
4. Kako bi se tragovi operatora ulaznog i izlaznog probira po elektronskoj bazi mogli analitički izračunati, matrice \hat{H}_I i \hat{H}_F moraju biti dijagonalne. Stoga primjenjujemo BO aproksimaciju u podprostorima \mathbf{I} i \mathbf{F} , samo radi evaluacije dvostrukih integrala u funkcijama ulaznog i izlaznog probira.

Pod ovim pretpostavkama funkcija \mathcal{P} postaje

$$\mathcal{P}(\tau, \tau_t) = \left\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})W_0(\tau, \tau_t) + D_I(I, \mathbf{q}, \mathbf{p})W_I(\tau, \tau_t) - D_I(I, \mathbf{q}, \mathbf{p})W_F(\tau, \tau_t) \right\rangle, \quad (2.94)$$

gdje su

$$D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{I \in \mathbf{I}} D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (2.95)$$

$$D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2) \mathcal{E}_{\text{pu}}(t_2 - t_1) e^{i[\omega_{\text{pu}} - \omega_{I0}(\mathbf{q})]t_1} |\mu_{I0}(\mathbf{q})|^2 \rho_{00}^{\text{W}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (2.96)$$

$$W_0(\tau, \tau_t) = \sum_{I \in \mathbf{I}} \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{-i\omega_{\text{pr}}\tau_t} \times \\ \times e^{i[\omega_{\text{pr}} - \omega_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau))]t_3} |\mu_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau))|^2 \quad (2.97)$$

$$W_{\mathbf{I}}(\tau, \tau_t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{-i\omega_{\text{pr}}\tau_t} \times \\ \times e^{i[\omega_{\text{pr}} - \omega_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))]t_3} |\mu_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2 \quad (2.98)$$

$$W_{\mathbf{F}}(\tau, \tau_t) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \int_{-\infty}^{\infty} dt_4 \int_0^{\infty} dt_3 \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4) \mathcal{E}_{\text{pr}}(t_4 - \tau_t + t_3) e^{-i\omega_{\text{pr}}\tau_t} \times \\ \times e^{i[\omega_{\text{pr}} - \omega_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))]t_3} |\mu_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2 \quad (2.99)$$

klasične funkcije ulaznog i izlaznog probira. Naglasimo da \mathbf{q} označava koordinatu nuklearnog položaja, dok $\mathbf{q}_0(\tau)$ i $\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau)$ redom označavaju BOMD i FSSH trajektoriju. U FSSH, $I(\tau)$ je trenutno popunjeno elektronsko stanje. Ovaj pristup se naziva klasični formalizam ulazno-izlaznog probira (CDW). Sada možemo izvesti klasične izraze za integralni i disperzirani PP signal, umetanjem jednadžbe 2.94 u jednadžbe 2.84 i 2.85, što daje

$$\tilde{P}_{\text{int}}(\tau) = \left\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_0^{\text{int}}(\tau) + D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathbf{I}}^{\text{int}}(\tau) - D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathbf{F}}^{\text{int}}(\tau) \right\rangle \quad (2.100)$$

i

$$\tilde{P}_{\text{dis}}(\tau, \omega) = \left\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_0^{\text{dis}}(\tau, \omega) + D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathbf{I}}^{\text{dis}}(\tau, \omega) - D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathbf{F}}^{\text{dis}}(\tau, \omega) \right\rangle. \quad (2.101)$$

U ovim CDW izrazima, funkcije ulaznog probira su iste kao u funkciji \mathcal{P} , koje, kada se riješe dvostruki integrali, glase

$$D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{I \in \mathbf{I}} D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (2.102)$$

$$D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}^2(\omega_{I0}(\mathbf{q}) - \omega_{\text{pu}}) |\mu_{I0}(\mathbf{q})|^2 \rho_{00}^{\text{W}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad (2.103)$$

dok su funkcije izlaznog probira

$$\tilde{W}_0^{\text{int}}(\tau) = \sum_{I \in \mathbf{I}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau))|^2 \quad (2.104)$$

$$\tilde{W}_{\mathbf{I}}^{\text{int}}(\tau) = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2 \quad (2.105)$$

$$\tilde{W}_{\mathbf{F}}^{\text{int}}(\tau) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2. \quad (2.106)$$

$$\tilde{W}_0^{\text{dis}}(\tau, \omega) = \sum_{I \in \mathbf{I}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau))|^2 \delta[\omega - \omega_{I0}(\mathbf{q}_0(\tau))] \quad (2.107)$$

$$\tilde{W}_{\mathbf{I}}^{\text{dis}}(\tau, \omega) = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2 \delta[\omega - \omega_{I(\tau)0}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))] \quad (2.108)$$

$$\tilde{W}_{\mathbf{F}}^{\text{dis}}(\tau, \omega) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau)) - \omega_{\text{pr}}] |\mu_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))|^2 \delta[\omega - \omega_{FI(\tau)}(\mathbf{q}_{\mathbf{I}}(\tau))]. \quad (2.109)$$

Funkcije $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}$ i $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}$ su Fourierove transformacije vremenskih envelope pumpe i probe te imaju maksimum na $\omega = 0$. Opet, integral po faznom prostoru ne rješava se analitički, već tehnikom uzorkovanja s važnostima, u kojoj se uzorkuju (\mathbf{q}, \mathbf{p}) iz distribucije D_0 te $(I, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ iz distribucije $D_{\mathbf{I}}$, a zatim se odgovarajuće funkcije izlaznog probira uprosječe po uzorku. Interpretacija CDW jednadžbi za TA-PP signal glasi: $D_{\mathbf{I}}$ opisuje vjerojatnost da pumpa pobudi točku faznog prostora (\mathbf{q}, \mathbf{p}) u *neko* stanje $I \in \mathbf{I}$, dok D_0 opisuje vjerojatnost da pumpa pobudi točku faznog prostora (\mathbf{q}, \mathbf{p}) u *bilo koje* pobuđeno stanje iz \mathbf{I} . S druge strane, funkcije $\tilde{W}_{\mathbf{I}}^{\text{int}}$ i $\tilde{W}_{\mathbf{F}}^{\text{int}}$ redom opisuju vjerojatnost da će proba promovirati točku pobuđenu pumpom (koja se giba u elektronskom stanju $I(\tau)$ u vremenu τ) u osnovno stanje odnosno u bilo koje stanje iz podprostora \mathbf{F} . Interpretacija \tilde{W}_0^{int} nešto je složenija. Ta funkcija je proporcionalna vjerojatnosti s kojom bi u $t = \tau$ proba pobudila točku pobuđenu pumpom u bilo koje stanje iz podprostora \mathbf{I} , da tu točku pumpa nije pobudila u $t = 0$, tj. da se ona gibala u osnovnom stanju od $t = 0$ do $t = \tau$. Očito, tri člana u CDW izrazu također se interpretiraju kao GSB, SE i ESA doprinosi PP signalu. Funkcije izlaznog probira za disperzirani signal opisuju vjerojatnost istih procesa kao i one za integralni signal, ali uz uvjet da je foton frekvencije ω apsorbiran tj. emitiran. Ovdje smo također zanemarili fenomen nestajanja faze, što rezultira Diracovim delta-funkcijama u dispergiranim funkcijama izlaznog probira. Odgovarajuće funkcije izlaznog probira s eksponencijalnim oblikom nestajanja faze dane su jednadžbama 62 – 64 u ref.¹⁰¹ Konačno, analogno linearnoj spektroskopiji, CDW izrazi za integralni i dispergirani signal proporcionalni su promjeni u transmitiranom intenzitetu probe, tako da za apsorpcijski spektar probe, potrebno je samo promijeniti predznake ispred GSB, SE i ESA članova u jednadžbama 2.100 i 2.101.

Ovaj formalizam uzima u obzir utjecaj konkretnih oblika envelope pumpe i probe u frekvencijskoj domeni na PP signal. To je vrlo važno jer, ako se promijene parametri envelope pumpe, može se pokrenuti potpuno drugačiji fotoinducirani proces. Slično, ako se

promijene parametri probe, može se značajno utjecati na dobiveni transmisijski spektar. U literaturi se PP spektri (uključujući TRPES) često računaju u klasičnom limitu zanemarujući ove učinke.^{102–104} To se obično radi uzorkovanjem početnih uvjeta za FSSH dinamiku iz $\rho_{00}^{(W)}$ umjesto iz funkcije ulaznog probira, pri tomu zanemarujući utjecaj oblika pumpe, dok se PP spektar računa primjenom NEA metode na ansambl FSSH trajektorija u svakom propagacijskom vremenu, pri tomu zanemarujući utjecaj oblika probe.

Nedostaci QDW i CDW pristupa proizlaze iz aproksimacija redanja u vremenu te impulzivnog limita, koje su dovele do gubitka opisa utjecaja vremenskih oblika pumpe i probe na PP signal. To se jasno vidi iz propagatora ($e^{-i\hat{H}_0\tau}$ i $e^{-i\hat{H}_I\tau}$), koji pretpostavljaju da je početno propagacijsko vrijeme isključivo $t = 0$, dok je vrijeme detekcije isključivo $t = \tau$. Naravno, zbog konačnog vremenskog trajanja pulsova, to nije točno, tj. pumpa može pokrenuti dinamiku nešto prije/poslije $t = 0$, dok proba može detektirati valni paket nešto prije/poslije $t = \tau$. Međutim, može se pokazati¹⁰⁵ da se ove informacije mogu *a posteriori* aproksimativno konstruirati pomoću konvolucije DW signala s funkcijom međusobne korelacije pumpe i probe (eng. *Pump-Probe Cross-Correlation Function*). Za pulsove Gaussovog tipa to glasi

$$\tilde{P}^{\text{TCDW}}(\tau) = \int_0^\infty \tilde{P}^{\text{DW}}(\tau') \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\tau - \tau')^2}{\delta t_{\text{pu}}^2 + \delta t_{\text{pr}}^2} \right] d\tau', \quad (2.110)$$

gdje su δt_{pu} i δt_{pr} širine na pola maksimuma (FWHM) vremenskih envelope pumpe i probe. Ovo se odnosi i integralne i dispergirane signale (iako je naglašena samo τ kao varijabla signala) jer vremenska konvolucija (TC) ne utječe na energijsku domenu.

2.5. Fotoelektronska spektroskopija

Unutar Condonove aproksimacije, elektronski prijelazi se događaju na fiksnoj geometriji molekule. U fotoelektronskoj spektroskopiji elektronski prijelaz praćen je izbacivanjem elektrona iz molekule, a mjeri se količina izbačenih fotoelektrona različitog momenta \mathbf{k} . Unutar vremenski ovisne perturbacijske teorije, vjerojatnost da će se ovaj proces dogoditi je dana diferencijalnim udarnim presjekom¹⁰⁶

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}} = 4\pi^2 \alpha \omega |\langle \Psi_{\text{final}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{initial}} \rangle|^2, \quad (2.111)$$

gdje je α konstanta fine strukture, a ω frekvencija fotona, dok valne funkcije Ψ_{initial} i Ψ_{final} opisuju molekulske elektronske stanje prije i nakon ionizacije. Početno stanje je često očito, pri čemu se uglavnom radi o nekom adijabatskom stanju na razmatranoj geometriji, $\Psi_I^{(0)}$. Gornji indeks (0) označava da se radi o stanju ispitivane (često neutralne) molekule, dok će stanja molekulskog kationa biti označena s (+). S druge strane, konačno stanje nije tako jednostavno, budući da se radi o elektronskom stanju molekule u ionizacijskom kontinuumu. Jedan od najjednostavnijih načina zapisa takvog stanja postiže se primjenom tzv. jednokanalne aproksimacije (eng. *Single-Channel Approximation*)¹⁰⁷

$$\Psi_{\text{final}} \equiv \Psi_{F\mathbf{k}} = \mathcal{A} \left[\Psi_F^{(+)} \phi_{\mathbf{k}} \right], \quad (2.112)$$

gdje je $\Psi_F^{(+)}$ vezano elektronsko stanje molekulskog kationa, a $\phi_{\mathbf{k}}$ je orbitala u kontinuumu. Potonja opisuje gibanje izbačenog fotoelektrona i potpuno je definirana s \mathbf{k} . Slovo \mathcal{A} označava antisimetrizirani produkt, dakle unutar jednokanalne aproksimacije izbačeni fotoelektron i preostali molekulske kation su potpuno raspregnuti. Postoje metode opisa fotoioniziranih stanja van jednokanalne aproksimacije, ali obično takva razina točnosti nije potrebna. Unutar jednokanalne aproksimacije, diferencijalni udarni presjek se pojednostavljuje na

$$\frac{d\sigma_{F\mathbf{k}I}}{d\mathbf{k}} = 4\pi^2 \alpha \omega \left| \langle \phi_{FI}^{\text{Dys}} | \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \right|^2, \quad (2.113)$$

gdje je ϕ_{FI}^{Dys} Dysonova orbitala ionizacijskog kanala $I \rightarrow F$, koja će biti razjašnjena u sljedećem podpoglavlju. Ako su molekule u uzorku nasumično orijentirane (kao i obično u plinskoj fazi) te je upadno zračenje linearno polarizirano, diferencijalni udarni presjek može se izraziti kao funkcija smjera izbacivanja¹⁰⁸

$$\frac{d\sigma_{F\mathbf{k}I}}{d\mathbf{k}} = \frac{\sigma_{FI}(E_k)}{4\pi} (1 + \beta_{FI}(E_k) P_2(\cos \theta)), \quad (2.114)$$

gdje je θ kut između električnog polja zračenja i momenta fotoelektrona \mathbf{k} , a P_2 je Legendreov polinom drugog reda. Ovisnost diferencijalnog udarnog presjeka o θ za određeni ionizacijski kanal tada je dana s dva parametra $\sigma_{FI}(E_k)$ i $\beta_{FI}(E_k)$, koji se redom zovu parcijalni udarni presjek i parametar asimetrije, te oba ovise o kinetičkoj energiji fotoelektrona $E_k = \frac{\mathbf{k}^2}{2}$. Oni se lako mogu dobiti nelinearnom regresijom izmjerenih diferencijalnih udarnih presjeka po kutu izbacivanja θ i češće se koriste, budući da ovise samo o normi izlaznog momenta, a ne i o njegovom smjeru. Parcijalni udarni presjek se tada može interpretirati kao vjerojatnost da se fotoelektron s kinetičkom energijom E_k ionizira iz neutralnog stanja I , ostavljajući kation u stanju F , bez obzira na smjer izbacivanja. Parametar asimetrije tada definira ovisnost diferencijalnog udarnog presjeka za tu kinetičku energiju o izlaznom smjeru. Napomenimo da se radi o zapisu diferencijalnog udarnog presjeka u tzv. laboratorijskom koordinatnom sustavu, definiranom smjerom zračenja i položajem detektora fotoelektrona. To podrazumijeva da diferencijalni udarni presjek za nasumično orijentirane molekule ima simetriju stošca, tj. da je jednak za svaki smjer izbacivanja koji zatvara isti kut s vektorom električnog polja zračenja. Ako su molekule orijentirane prije interakcije sa svjetlom, dobivaju se složeniji izrazi za diferencijalni udarni presjek, dok se njegova ovisnost o izlaznom kutu i i orijentaciji molekule obično naziva kutna distribucija fotoelektrona u molekulskom koordinatnom sustavu (eng. *Molecular-Frame Photoelectron Angular Distribution*, MFPAD).¹⁰⁹ Eksperimentalno, molekule se mogu orijentirati provođenjem mjerenja u jakom vanjskom električnom polju, ako je ispitivana molekula polarna. U PP eksperimentu, međutim, to se također može postići i korištenjem polarizirane pumpe, koja će onda preferencijalno pobuđivati molekule ovisno o njihovoj orijentaciji.

Ako se očekuje da će E_k biti velike (znajući energije ionizacije molekule i frekvenciju zračenja), diferencijalni udarni presjek će biti približno proporcionalan kvadratu norme Dysonove orbitale¹⁰³

$$\frac{d\sigma_{FkI}}{d\mathbf{k}} \approx \left\langle \phi_{FI}^{\text{Dys}} \left| \phi_{FI}^{\text{Dys}} \right. \right\rangle. \quad (2.115)$$

To podrazumijeva da je vjerojatnost ionizacije neovisna o izlaznom momentu (čak i njegovom iznosu), nego samo ovisi o ionizacijskom kanalu. Ova se aproksimacija dosta često koristi u literaturi, prvenstveno zato što zaobilazi izračun orbitala u kontinuumu, koji je konceptualno kompliciran i računalno zahtjevan, kao što će biti opisano u sljedećim podpoglavljima.

2.5.1. Izračun Dysonovih orbitala

Dysonova orbitala za ionizacijski kanal $I \rightarrow F$ definirana je kao integral prekrivanja kationskog i neutralnog stanja

$$\phi_{FI}^{\text{Dys}}(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \int \Psi_F^{(+)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) \Psi_I^{(0)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{r}, \omega_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_{N-1} d\omega_N, \quad (2.116)$$

gdje je N broj elektrona molekule, dok je $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$ četverodimenzionalna koordinata (tri prostorne i jedna spinska) i -tog elektrona. Za metode elektronske strukture u kojima su neutralne i kationske elektronske valne funkcije zapisane u bazi spin-sortiranih Slaterovih determinanti, Dysonova orbitala postaje¹¹⁰

$$\begin{aligned} |\phi_{IF}^{\text{Dys}}\rangle &= \sqrt{N} \sum_m \sum_n C_{mF}^{(+)} C_{nI}^{(0)} \langle \Phi_m^{(+)} | \Phi_n^{(0)} \rangle = \\ &= \sum_m \sum_n C_{mF}^{(+)} C_{nI}^{(0)} \left(\sum_{k=1}^{N_\alpha} \langle \Phi_m^{(+)} | \hat{a}_k | \Phi_n^{(0)} \rangle | \psi_{A_n(k)}^{(0)} \rangle + \sum_{k=1}^{N_\beta} \langle \Phi_m^{(+)} | \hat{a}_{N_\alpha+k} | \Phi_n^{(0)} \rangle | \psi_{B_n(k)}^{(0)} \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.117)$$

gdje su $C_{mF}^{(+)}$ i $C_{nI}^{(0)}$ CI koeficijenti ispred m -te kationske ($\Phi_m^{(+)}$) i n -te neutralne ($\Phi_n^{(0)}$) Slaterove determinante u kationskom stanju F odnosno neutralnom stanju I . Prvi član generira minore iz neutralnih determinanti anihilacijom alfa spin-orbitala, dok drugi član anihilira beta spin-orbitale. Integrali prekrivanja kationskih determinanti i minora generiranih iz neutralnih determinanti tada se mogu izračunati jednadžbom 2.60 te se na taj način dobiva Dysonova orbitala zapisana u bazi neutralnih molekulskih orbitala.

Iz jednadžbe 2.117 vidljivo je da će, ukoliko su neutralne i kationske molekulske orbitale slične, norma Dysonove orbitale biti to veća što je kationsko stanje sličnije rezultatu djelovanja operatora anihilacije na neutralno stanje, tj. ukoliko vodeće konfiguracije u kationskom i neutralnom stanju imaju jednako populirane orbitale, do na jedan elektron više u nekoj orbitali u neutralnim konfiguracijama. U tim slučajevima Dysonova orbitala će nalikovati upravo toj orbitali "viška" pa se zbog toga ona i interpretira upravo kao "orbitala" iz koje je elektron izbačen.

2.5.2. Izračun orbitala u kontinuumu

Ako se očekuje da će izlazne energije fotoelektrona biti niske (otprilike < 10 eV), uz Dysonove orbitale pojedinih kanala potrebno je izračunati i orbitale u kontinuumu za razmatrani raspon izlaznih energija. Dok se Dysonove orbitale mogu relativno jednostavno izračunati na bilo kojoj razini teorije slijedeći jednadžbu 2.117, izračun orbitala u kontinuumu je značajno složeniji.

Najjednostavniji način opisivanja stanja izbačenog elektrona temelji se na pretpostavci da on ne interagira s rezidualnim molekulskim sustavom (molekulskim kationom). U tom slučaju, njegova valna funkcija dana je tzv. ravnim valom (eng. *Plane Wave*)¹¹¹

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{8\pi^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.118)$$

Ravni valovi se češće izražavaju preko tzv. parcijalnih valova

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) P_l\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{kr}\right), \quad (2.119)$$

gdje je P_l Legendreov polinom l -tog reda, dan s

$$P_l\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{kr}\right) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right), \quad (2.120)$$

dok je j_l l -ta Besselova funkcija, koja ima oscilatorno ponašanje u asimptotskom području ($r \rightarrow \infty$). Ovaj aproksimativni opis stanja izbačenog fotoelektrona vrijedi gotovo samo u slučaju fotoodvajanja (eng. *photodetachment*), u kojem se promatra ionizacija molekuskog aniona, jer je rezidualna molekula tada neutralna te uistinu slabo interagira s odlazećim elektronom. Za točniji tretman u slučaju fotoionizacije neutralnih molekula može se pretpostaviti da izbačeni elektron "vidi" rezidualni kation kao točkasti naboj te da je njihova interakcija dana Coulombovim potencijalom. U tom slučaju orbitala u kontinuumu izražava se kao Coulombski val (eng. *Coulomb Wave*). To povlači da se sferna Besselova funkcija u jednadžbi 2.119 treba zamijeniti Coulombovom radijalnom funkcijom (koja nalikuje na vodikove orbitale)¹¹¹

$$R_l(kr) = (2kr)^l e^{Z\pi/(2k)} \frac{|\Gamma(l+1 - Zi/k)|}{\Gamma(2l+2)} e^{-ikr} {}_1F_1(l+1 + Zi/k, 2l+2, 2ikr), \quad (2.121)$$

gdje je Z nabojni broj reziduala, Γ je gama-funkcija i ${}_1F_1$ je konfluentna hipergeometrijska funkcija prve vrste. Ovaj pristup obično daje mnogo bolji opis stanja fotoelektrona od PW pristupa, ali je i dalje neuspješan za niske izlazne energije E_k , budući da tada izbačeni elektron ne "vidi" rezidual kao točkasti naboj, već "osjeća" finu strukturu njegove elektronske gustoće.

Jedan od najtočnijih pristupa za opis gibanja izbačenog elektrona je tzv. teorija funkcije gustoće sa statičkom izmjenom (eng. *Static-Exchange Density Function Theory*, SE-DFT).^{112,113} U tom režimu orbitala u kontinuumu se dobiva kao rješenje Kohn-Shamove (KS) jednadžbe za odabranu kinetičku energiju E_k

$$\hat{H}_{\text{KS}} \varphi_{\mathbf{k}} = E_k \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (2.122)$$

gdje je \hat{H}_{KS} KS hamiltonijan koji definira gibanje fotoelektrona, a dan je s

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_j^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{q}_j|} + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})], \quad (2.123)$$

gdje je ρ_0 elektronska gustoća sustava, dok je $V_{\text{XC}}[\rho_0]$ izmjensko-korelacijski funkcional, čiji

je točan oblik nepoznat, ali se može aproksimirati na različite načine. Elektronska gustoća se može izračunati iz KS orbitala dobivenih nakon DFT izračuna kao

$$\rho_0 = \sum_n |\phi_n|^2. \quad (2.124)$$

Orbitale u kontinuumu potom se izražavaju u nekoj proizvoljnoj bazi funkcija kao $\varphi_{\mathbf{k}} = \sum_n c_n \chi_n$ te se u istoj bazi odredi i matrica KS hamiltonijana (\mathbf{H}_{KS}). Dakle, KS jednadžba u matričnom obliku glasi

$$\mathbf{H}_{\text{KS}}\mathbf{c} = E_k\mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (2.125)$$

gdje je \mathbf{c} vektor c_n koeficijenata, dok je \mathbf{S} matrica integrala prekrivanja osnovnih funkcija. Konvencionalna dijagonalizacija matrice KS hamiltonijana bi rezultirala vezanim jednoelektronskim stanjima koja nisu od interesa u kontekstu fotoionizacije. Kako bi se dobilo približno rješenje jednadžbe 2.125 za unaprijed odabranu vrijednost E_k , može se primijeniti Galerkinova metoda, u kojoj se matrica $\mathbf{A} = \mathbf{H}_{\text{KS}} - E_k\mathbf{S}$ dijagonalizira

$$\mathbf{A}\mathbf{c} = a\mathbf{c}, \quad (2.126)$$

gdje svojstveni vektor za $a = 0$ odgovara egzaktom svojstvenom vektoru \mathbf{H}_{KS} . Zbog konačne veličine korištene baze, $a = 0$ se neće pojaviti u spektru matrice \mathbf{A} pa se kao najbolja aproksimacija egzaktne orbitale u kontinuumu uzima vektor \mathbf{c} koji odgovara a s najmanjom apsolutnom vrijednošću.

Točnost SE-DFT pristupa značajno ovisi o orbitalnoj bazi koja se koristi. Obično se u KS-DFT izračunima koristi baza kontrahiranih Gaussovih (GTO) ili Slaterovih (STO) funkcija. Obje vrste funkcija trnu u asimptotskoj regiji, što je poželjno svojstvo priliko izračuna vezanih orbitala. Međutim, orbitale u kontinuumu imaju oscilatorno ponašanje u asimptotskom području, tako da u ovom slučaju STO ili GTO baze nisu idealan odabir, već je potrebno koristiti fleksibilnije osnovne funkcije za opis orbitala u kontinuumu na kratkim i velikim udaljenostima od centra mase molekule. Najfleksibilnije funkcije koje razapinju prostor radijalnih funkcija su tzv. B-spline funkcije. Općenito, i -ta B-spline funkcija reda k , $B_{i,k}(x)$, dobiva se povezivanjem k polinoma $(k-1)$ -stupnja, pri čemu je j -ti od njih definiran je na intervalu $[x_{i+j-1}, x_{i+j}]$, tako da je B-spline funkcija $(k-2)$ -struko derivabilna i različita od nule na intervalu $[x_i, x_{i+k}]$, a izvan tog intervala jednaka nuli. Ukupni interval domene koji nas zanima podijeljen je s m čvorova, x_1, \dots, x_m . Ako su svi čvorovi različiti, na tom intervalu postoji $N_b = m + k - 1$ B-spline funkcija koje se mogu koristiti kao baza za funkcije na tom intervalu. U praksi B-spline funkcije se dobivaju rekurzivnom formulom

$$B_{i,k}(x) = \frac{x - x_i}{x_{i+k-1} - x_i} B_{i,k-1}(x) + \frac{x_{i+k} - x}{x_{i+k} - x_{i+1}} B_{i+1,k-1}(x), \quad (2.127)$$

dok je i -ta B-spline funkcija prvog reda definirana kao

$$B_{i,1}(x) = \begin{cases} 1, & x \in [x_i, x_{i+1}] \\ 0, & x \notin [x_i, x_{i+1}] \end{cases}. \quad (2.128)$$

Tada osnovna funkcija centrirana na j -tom atomu u SE-DFT pristupu temeljenom na B-spline radijalnoj bazi glasi

$$\chi_{nl}^{(j)}(\mathbf{r}^{(j)}) = \frac{1}{r^{(j)}} B_{n,k}(r^{(j)}) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta^{(j)}, \varphi^{(j)}), \quad (2.129)$$

gdje su $\mathbf{r}^{(j)} = (r^{(j)}, \vartheta^{(j)}, \varphi^{(j)})$ sferne koordinate fotoelektrona u koordinatnom sustavu sa središtem u j -toj atomskoj jezgri. Koordinate fotoelektrona \mathbf{r} obično se definiraju u sustavu sa središtem u centru mase (COM) molekule, pa se, poznavanjem položaja jezgara \mathbf{q}_j , koordinate $\mathbf{r}^{(j)}$ mogu povezati s \mathbf{r} . B-spline funkcija $B_{n,k}$ je n -ta (od $N_b^{(j)}$) funkcija na intervalu razmatranih $r^{(j)}$ vrijednosti $[0, R^{(j)}]$. Kada se izaberu k , $N_b^{(j)}$ i $R^{(j)}$, poznati su svi radijalni B-spline-ovi na j -tom atomu. Nadalje, kada se odabere maksimalni broj kutnog momenta $L^{(j)}$, poznate su i sve osnovne funkcije na j -tom atomu. Međutim, da bi se pravilno opisale orbitale u kontinuumu, skup osnovnih funkcija ovog oblika također se mora staviti u COM molekule. Te funkcije glase

$$\chi_{nl}^{(\text{COM})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} B_{n,k}(r) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.130)$$

gdje su sve B-spline funkcije $B_{n,k}(r)$, $n = 1, \dots, N_b^{(\text{COM})}$, definirane na intervalu $[0, R^{(\text{COM})}]$. Obično je $R^{(\text{COM})}$ znatno veći od bilo kojeg $R^{(j)}$. Kao i kod osnovnih funkcija centriranih na atomskim jezgrama, osnovni skup centriran u COM-u potpuno je definiran kada se odaberu k , $R^{(\text{COM})}$, $N_b^{(\text{COM})}$ i $L^{(\text{COM})}$.

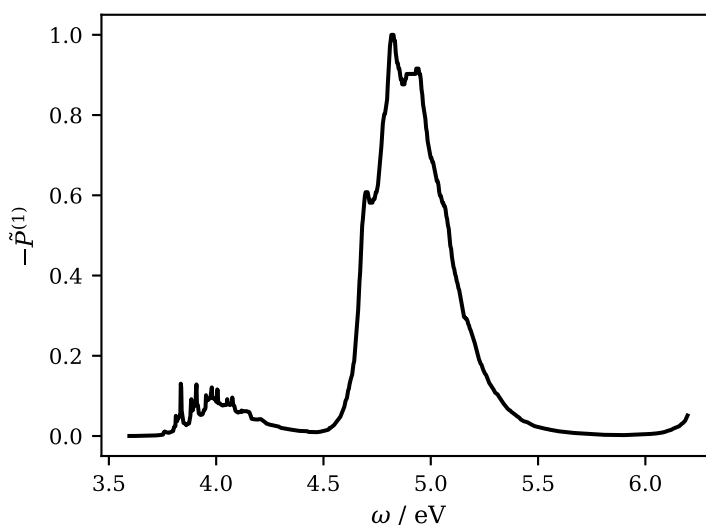
2.6. Fotokemija odabranih sustava

2.6.1. Diazometan

Diazoalkani često se koriste u organskoj sintezi kao *in situ* izvor karbena.¹¹⁴ Njihov raspad (uz otpuštanje elementarnog dušika) lako se može potaknuti samo blagim zagrijavanjem reakcijske smjese. Međutim, u slučaju nestabilnih (ostalih) reaktanata, pribjegava se fotokemijskoj sintezi karbena iz diazoalkana.¹¹⁵ Pri tomu se koristi vidljivo ili jako blisko ultraljubičasto zračenje, ovisno o konkretnom spoju. Još u prošlom stoljeću otkriveno je da takva pobuda vodi molekulu diazoalkana u prvo pobuđeno singletno stanje (S_1).¹⁹ Međutim, također je i primijećeno da je S_1 stanje većine diazoalkana tamno te se zapravo sporo populira. S druge strane, primijećeno je da slične reakcije eliminaciji dušika iz diazoalkana, kao što je npr. fotokemijsko stvaranje nitrena iz azida, mogu biti potaknute i zračenjem kraćih valnih duljina, tj. pobudom u viša pobuđena stanja.^{116,117} Takva fotokemija krši Kashino pravilo, koje kaže da se fotokemijske reakcije uvijek događaju iz prvog pobuđenog stanja, te se naziva anti-Kashina fotokemija.¹¹⁸ Međutim, rana kvantno-kemijska istraživanja, temeljena na CASSCF razini teorije, nisu predviđala tu mogućnost za **dam**.¹⁹ Kasnije istraživanje, temeljeno na kombinaciji CASSCF i CASPT2 metoda, predvidjelo je da pobuda molekule **dam** u S_2 stanje ipak može dovesti do eliminacije dušika, ali u pobuđenom stanju.¹¹⁹ Također, nije istražen odnos efikasnosti eliminacije dušika iz prvog i drugog pobuđenog stanja.

2.6.2. Pirazin

Fotokemija pirazina dobro je proučavana u literaturi, budući da molekula služi kao modelni sustav za razumijevanje internih konverzija potaknutih koničnim presjecištima.^{120,121} Naime, **pyr** ima dva svijetla stanja u bliskom UV području, $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$, čije se vrpce mogu vidjeti u apsorpcijskom spektru na oko 4 odnosno 5 eV (slika 2.1).¹²² Dok je $^1B_{3u}(n\pi^*)$ prvo pobuđeno (S_1) stanje, $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanje se može dobiti kao S_2 ili S_3 stanje, ovisno o korištenoj razini teorije.¹²³ Na točnijim razinama (ADC(2), CASPT2 itd.), ono odgovara S_3 stanju, dok je S_2 stanje tamno $^1A_u(n\pi^*)$ stanje. Proces koji nastupaju nakon pobuđivanja molekule **pyr** u svjetlije $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanje intenzivno su proučavani. Vremenski razlučeni eksperimenti^{23,124} sugerirali su da populacija $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja pokazuje eksponencijalni pad s približnim vremenom života od 22 fs. To je objašnjeno već poznatim $^1B_{2u}(\pi\pi^*)/{}^1B_{3u}(n\pi^*)$ koničnim presjecištem, do kojeg se od FC geometrije dolazi gibajući se po normalnom modu B_{1g} reprezentacije.²⁰ Nisu primijećene indicacije da je bilo koje drugo stanje osim od $^1B_{3u}(n\pi^*)$ uključeno u mehanizam depopulacije $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja. Nadalje, provedeno je nekoliko teorijskih istraživanja takve ultrabrze relaksacije. Simulirana je kvantna dinamika tog sustava uzimajući u obzir samo nekoliko normalnih modova^{125–127} te sva 24 moda²¹. Modeli su uključivali samo $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ i $^1B_{3u}(n\pi^*)$ stanja te su neki spektroskopski signali točno



Slika 2.1. Eksperimentalni apsorpcijski UV spektar molekule **pyr**. Prilagođeno iz ref.¹²²

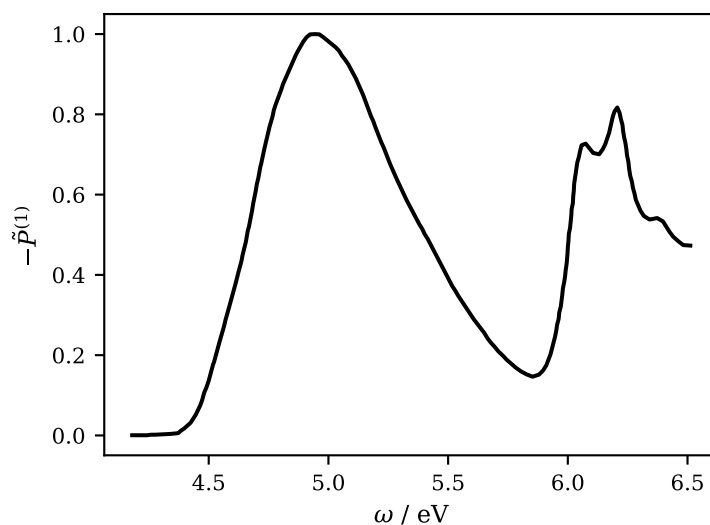
izračunati iz ovih simulacija dinamike. Međutim, kasnije FSSH studije i statički kvantno-kemijski izračuni^{128,129} pokazali su da se $^1A_u(n\pi^*)$ stanje populira nakon depopulacije $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja približno istovremeno sa $^1B_{3u}(n\pi^*)$ stanjem te da je stoga uključeno u relaksacijski mehanizam. Konačno, kvantna dinamika simulirana je s tri stanja, dok su PES-ovi i sprege prethodno izračunati na multireferentnoj razini teorije.²² Ove simulacije su pokazale da se $^1A_u(n\pi^*)$ doista populira u fotokemiji molekule **pyr**. Međutim, čvrsti eksperimentalni dokazi o populaciji $^1A_u(n\pi^*)$ stanja još nisu pronađeni.

2.6.3. Cikloheksa-1,3-dien

Molekula **chd** je modelni sustav za istraživanje fotoinducirane elektrocikličke reakcije otvaranja prstena, u kojoj **chd** nakon deaktivacije, tj. interne konverzije u osnovno stanje, prelazi u **ht**.^{130,131} Mehanizam reakcije slijedi dobro poznata Woodward-Hoffmannova (WH) pravila,¹³² koja predviđaju da se elektrocikličke reakcije mogu inicirati i termički i fotokemijski, pri čemu jedan pristup uključuje konrotatorno, a drugi disrotatorno gibanje supstituenata vezanih na atome u vezi koja puca prilikom otvaranja prstena. Također, utvrđeno je da se mehanizam ponaša prema modelu van der Lugta i Oosterhoffa (LO),¹³³ koji pretpostavlja da prvo pobuđeno stanje (S_1) prilikom deaktivacije mora biti iste simetrije kao i osnovno elektronsko stanje (S_0). U slučaju sustava **chd**, to implicira da reaktivno pobuđeno stanje mora biti A reprezentacije. Međutim, S_1 stanje molekule **chd** u FC geometriji je B reprezentacije (1B stanje) s energijom pobude od oko 5 eV, dok je prvo pobuđeno stanje A reprezentacije $S_2(2A)$ stanje s teorijski predviđenom energijom pobude oko 5,8 eV. Nadalje, stanje 2A je tamno i stoga se ne može populirati apsorpcijom, dok je stanje 1B svijetlo i stoga početno populirano stanje u reakciji. To implicira da prije deaktivacije valni paket mora proći internu konverziju iz 1B u 2A stanje. Doista, pronađeno je 2A/1B konično presjecište te je pretpostavljeno da ono

uzrokuje internu konverziju.¹³⁴ To je potvrđeno u nekoliko FSSH studija,^{135,136} kao i statičkih kvantno-kemijskih računa.^{137,138} Nakon toga, valni paket podliježe internoj konverziji iz 2A u 1A stanje, također uzrokovanoj koničnim presjecištem. Na ovom 2A/1A presjecištu, valni paket se grana, što rezultira formiranjem molekule **ht** ili regeneracijom molekule **chd**. Omjer grananja je i eksperimentalno i teoretski određen na oko 41%.^{136,139}

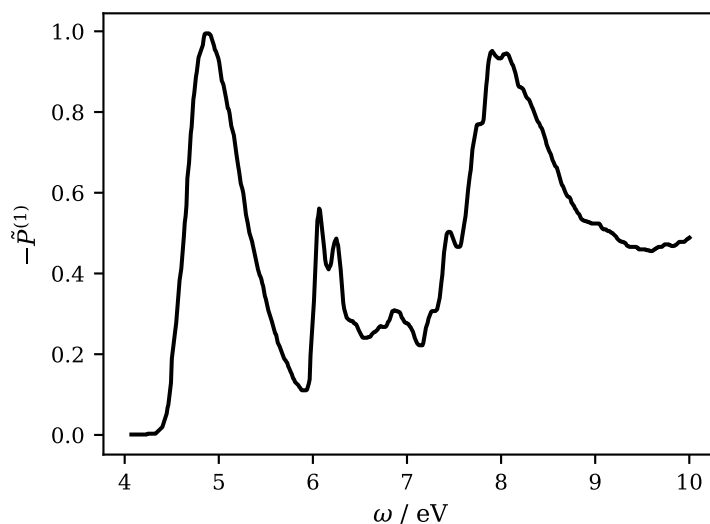
Iako je mehanizam otvaranja prstena u sustavu **chd** temeljito proučen, elektronski karakter reaktivnog stanja nije istražen. Naime, nije jasno je li stanje 2A "nakon" 2A/1B koničnog presjecišta istog elektronskog karaktera kao i stanje 2A u FC geometriji, ili njegov karakter odgovara nekom drugom (višem pobuđenom) stanju A simetrije na FC geometriji. Potonja hipoteza je podržana eksperimentalnim opažanjem Suzukija i suradnika,¹⁴⁰ koji su u TRPES signalu sustava **chd** otkrili komponentu koja proizlazi iz stanja S_1 nakon S_2/S_1 koničnog presjecišta. U terminima dviju π orbitala (π_1 i π_2) te dviju π^* (π_1^* i π_2^*) orbitala koje opisuju π -sustav molekule **chd**, 1B stanje je jednostruko pobuđeno stanje koje ima $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ karakter. Stanje 2A u FC regiji ima djelomično dvostruko pobuđeni karakter $\pi_2\pi_2 \rightarrow \pi_1^*\pi_1^*$, pomiješan s dva jednostruko pobuđena karaktera, $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ i $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$. Viša pobuđena stanja teško je ispitati apsorpcijskom spektroskopijom jer iznad tamnog stanja 2A postoji samo jedna vrpca prije ionizacijskog praga (oko 8 eV), kao što je prikazano na slici 2.2. Ova vrpca se



Slika 2.2. Eksperimentalni UV apsorpcijski spektar spoja **chd**. Prilagođeno iz ref.¹⁴¹

nalazi na oko 6 eV te odgovara svijetlom $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3p_z)$ prijelazu,¹⁴¹ pri čemu se za dotično Rydbergovo stanje zna da ne sudjeluje u mehanizmu reakcije.¹⁴⁰ Međutim, takva metastabilna stanja, u rezonanciji s ionizacijskim kontinuumom, mogu se ispitati drugim spektroskopskim tehnikama. Doista, elektronska stanja molekule **chd** proučavana su spektroskopijom gubitka energije elektrona (eng. *Electron Energy Loss Spectroscopy*)¹⁴² te su opažene vrpce dvaju stanja A simetrije na oko 8,3 eV, koja sačinjavaju tzv. *cis*-vrpcau molekule **chd** (slika 2.3).

Oba stanja su ispitana teorijski¹⁴³ te je utvrđeno da imaju značajan dvostruko-pobuđeni karakter. Međutim, njihova potencijalna uloga u mehanizmu otvaranja prstena nije istražena. Ta se stanja mogu označiti kao 1^1A^+ i 3^1A^- , prema plus-minus pseudosimetrijskoj notaciji korištenoj za konjugirane π -sustave.¹⁴⁴ U tom zapisu, osnovno stanje molekule **chd** je 1^1A^- , dok je stanje 2A ima oznaku 2^1A^- . U ovom radu koristit ćemo pseudosimetrijsku notaciju za dijabatska stanja, dok će adijabatska stanja biti označavana kao S_n .



Slika 2.3. Eksperimentalni spektar gubitka energije elektrona spoja **chd**. Prilagođeno iz ref.¹⁴²

§ 3. TEORIJSKE METODE

U ovom će poglavlju biti prezentirane teorijske metode (i odgovarajući tehnički detalji) korištene za simulaciju reakcijske dinamike sustava **dam**, **pyr** i **chd** te TRPES spektara sustava **pyr** i **chd**. Prvo će u podpoglavlju 3.1 biti prezentirana primjena CDW formalizma na TRPES kao PP tehniku te formulacija teorije za asignaciju neadijabatskih trajektorija i TRPES signala. Potom će u podpoglavlju 3.2 biti prezentirane konkretne metode primijenjene na tri izučavana sustava.

3.1. Vremenski razlučena fotoelektronska spektroskopija u CDW formalizmu

3.1.1. Izvod CDW izraza

Kako bismo izveli CDW izraze za TRPES kao PP tehniku, krenimo od CDW izraza za TA-PP signal. Budući da je u TRPES-u samo interakcija s probom različita u odnosu na TA-PP, potrebno je podesiti samo funkcije izlaznog probira. Ako bi se u TRPES eksperimentu mjerilo integralno transmitirano zračenje probe, SE funkcija izlaznog probira ostala bi potpuno ista kao i u TA-PP tehnici, dok se GSB i ESA funkcije izlaznog probira mijenjaju. Počnimo s ESA članom. Naime, skup konačnih stanja u fotoelektronskoj spektroskopiji unutar jednokanalne aproksimacije je $\mathcal{F} = \mathbf{F} \times \mathbf{C}$, gdje je \mathbf{F} skup vezanih kationskih stanja, \mathbf{C} skup orbitala u kontinuumu (na svim razmatranim E_k), a " \times " predstavlja Kartezijev produkt skupova. Dakle, "suma po konačnim stanjima" u ESA funkciji izlaznog probira postaje suma po vezanim kationskim stanjima i integral po energijama u kontinuumu. Također, vjerojatnost da se elektron izbaci s izlaznom energijom E_k iz stanja I , ostavljajući rezidualni kation u stanju F dana je fotoionizacijskim parcijalnim udarnim presjekom, koji zatim ulazi u izraz za ESA funkciju izlaznog probira umjesto kvadrata elektronskog prijelaznog dipolnog momenta. Što se tiče GSB člana, proba u TRPES-u ne može detektirati "šupljinu" u gustoći osnovnog stanja pobuđivanjem molekule u podprostor \mathbf{I} , već njenom ionizacijom iz osnovnog stanja (tj. pobuđivanjem u podprostor \mathcal{F}), zbog rezonancijskih uvjeta (ω_{pr} je u pravilu postavljen u rezonanciju s prijelazima iz 0 i \mathbf{I} u \mathcal{F} , a ne iz 0 u \mathbf{I}). Dakle, suma po stanjima iz podprostora \mathbf{I} u integralnoj GSB funkciji izlaznog probira zamjenjuje se sumom-integralom po stanjima iz podprostora \mathcal{F} te, analogno kao i za ESA funkciju izlaznog probira, prijelazni dipolni momenti se zamjenjuju fotoionizacijskim parcijalnim udarnim presjekom iz osnovnog stanja.

Konačno, integralne GSB i ESA funkcije izlaznog probira za TRPES glase

$$\tilde{W}_0^{\text{int}}(\tau) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \int_0^\infty \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2(\omega_{F0}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{F0}(\tau, E_k) dE_k \quad (3.1)$$

$$\tilde{W}_{\mathcal{F}}^{\text{int}}(\tau) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \int_0^\infty \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2(\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k) dE_k \quad (3.2)$$

gdje su $\omega_{F0}(\tau) + E_k$ i $\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k$ energije fotoionizacijskog prijelaza, dok su $\omega_{F0}(\tau)$ i $\omega_{FI(\tau)}(\tau)$ su energije ionizacije $0 \rightarrow F$ i $I(\tau) \rightarrow F$ kanala duž BOMD trajektorije u stanju 0, odnosno FSSH trajektorije na podprostoru \mathbf{I} . Ovi izrazi daju vjerojatnost apsorpcije fotona iz zračenja probe, bez obzira na izlaznu kinetičku energiju fotoelektrona. No, kao što je rečeno, u fotoelektronskoj spektroskopiji obično se ne mjeri transmitirano zračenje probe, već izlazna kinetička energija fotoelektrona. Kao što se može vidjeti, integrandi na desnoj strani jednadžbi 3.1 i 3.2 ovise o nezavisnoj varijabli E_k . Dakle, da bi se dobile GSB i ESA funkcije izlaznog probira za E_k -razlučen integralni signal, potrebno je jednostavno izostaviti integraciju po E_k u integralnim funkcijama izlaznog probira, što daje

$$\tilde{W}_0(\tau, E_k) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2(\omega_{F0}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{F0}(\tau, E_k) \quad (3.3)$$

$$\tilde{W}_{\mathcal{F}}(\tau, E_k) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2(\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k). \quad (3.4)$$

U ovoj dedukciji iskoristili smo aproksimaciju da, kad god se foton iz probe apsorbira (bilo iz osnovnog ili pobuđenog stanja), molekula se ionizira, tj. zanemarujemo mogućnost da zračenje probe pobudi molekulu iz 0 ili podprostora \mathbf{I} u visoko ležeća vezana elektronska stanja koja su u rezonanciji s ioniziranim stanjima iz \mathcal{F} .

Sada kada smo prešli na režim mjerenja E_k te zanemarili transmitirano zračenje probe, stimulirana emisija ne utječe na signal, jer, ako se i dogodi, nijedan elektron nije izbačen, tj. $\tilde{W}_{\mathbf{I}}(\tau, E_k) = 0$. Konačno, ukupni TRPES signal u E_k -režimu glasi

$$\tilde{P}(\tau, E_k) = -\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_0(\tau, E_k) \rangle + \langle D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathcal{F}}(\tau, E_k) \rangle. \quad (3.5)$$

Napomenimo da ovo nije ni ω -integralni ni ω -dispergirani signal, već ω -integralni signal dispergirani po E_k . ω -integralni signal se može dobiti integriranjem ovog signala po E_k , dok se ω -dispergirani signal ne može konstruirati iz njega.

Za izračun vremenski razlučene kutne distribucije fotoelektrona (eng. *Time-Resolved Photoelectron Angular Distribution*, TRPAD) – prosječnog parametra asimetrije kao funkcije vremena odmaka i kinetičke energije fotoelektrona – potrebne su male izmjene u pristupu. Naime, klasična točka će pridonijeti TRPAD-u samo ako se ionizira, pa je funkcija izlaznog

probira za TRPAD jednaka parametru asimetrije, uteženom s vjerojatnošću da se ionizacija dogodi. Ta vjerojatnost je za klasičnu točku dana produktom $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 \times \sigma$. Dakle, GSB i ESA funkcije izlaznog probira za TRPAD glase

$$\tilde{U}_0(\tau, E_k) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{F0}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}] \times \sigma_{F0}(\tau, E_k) \times \beta_{F0}(\tau, E_k) \quad (3.6)$$

$$\tilde{U}_{\mathcal{F}}(\tau, E_k) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 [\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}] \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k) \times \beta_{FI(\tau)}(\tau, E_k) \quad (3.7)$$

Uz to, prosječni parametar asimetrije je apsolutna veličina, pa se integrali po faznom prostoru moraju normalizirati na integrale težina, kao i obično u izračunu vaganog prosjeka. Dakle, konačni CDW izraz za TRPAD glasi

$$\tilde{B}(\tau, E_k) = - \frac{\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{U}_0(\tau, E_k) \rangle}{\langle D_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_0(\tau, E_k) \rangle} + \frac{\langle D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{U}_{\mathcal{F}}(\tau, E_k) \rangle}{\langle D_{\mathbf{I}}(I, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \tilde{W}_{\mathcal{F}}(\tau, E_k) \rangle}, \quad (3.8)$$

gdje su integrali težina zapravo ne-normalizirani GSB i ESA doprinosi TRPES signalu.

3.1.2. Funkcije izlaznog probira za dijabatske ionizacijske kanale

Kako bismo razdvojili ESA komponentu TRPES signala na doprinose različitih dijabatskih ionizacijskih kanala, definiramo ESA funkciju izlaznog probira za dijabatski kanal $a \rightarrow b$ kao

$$\tilde{W}_{\mathcal{F}}^{(a \rightarrow b)}(\tau, E_k) = \left| T_{aI(\tau)}^{(0)}(\tau) \right|^2 \sum_{F \in \mathbf{F}} \left| T_{bF}^{(+)}(\tau) \right|^2 \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 (\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k), \quad (3.9)$$

gdje su $\mathbf{T}^{(0)}$ i $\mathbf{T}^{(+)}$ neutralne i kationske matrice prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu duž FSSH trajektorija. Drugim riječima, parcijalni udarni presjeci (izračunati u adijabatskoj bazi) razlažu se na doprinose dijabatskih stanja sukladno raspisu odgovarajućih adijabatskih stanja u dijabatskoj bazi. Ovo je proširenje postupka Sapunara i suradnika^{145,146} za asignaciju jednodimenzionalnih spektra na PP spektre. Također, ovako definirana procedura dopušta (tj. uzima u obzir) i miješanje stanja, dok su u ref.¹⁴⁵ i¹⁴⁶ apsorpcijski spektri asignirani tako da je svako adijabatsko stanje asignirano kao jedno dijabatsko, primjenom mađarskog asignacijskog postupka¹⁴⁷ na matrici integrala prekrivanja. Kako bi se dobila komponenta TRPES signala koja nastaje ionizacijom jednog neutralnog dijabatskog stanja ili ionizacijom u jedno kationsko dijabatsko stanje, izraz 3.9 treba sumirati po svim b odnosno po svim a , što daje

$$\tilde{W}_{\mathcal{F}}^{(a)}(\tau, E_k) = \left| T_{aI(\tau)}^{(0)}(\tau) \right|^2 \sum_{F \in \mathbf{F}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2 (\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k) \quad (3.10)$$

i

$$\tilde{W}_{\mathcal{F}}^{(b)}(\tau, E_k) = \sum_{F \in \mathbf{F}} \left| T_{bF}^{(+)}(\tau) \right|^2 \tilde{\mathcal{E}}_{\text{pr}}^2(\omega_{FI(\tau)}(\tau) + E_k - \omega_{\text{pr}}) \times \sigma_{FI(\tau)}(\tau, E_k), \quad (3.11)$$

gdje je iskorištena činjenica da je svaki stupac matrica $\mathbf{T}^{(0)}$ i $\mathbf{T}^{(+)}$ normiran (budući da su to ortogonalne matrice). Da bi se ovakva asignacija TRPES signala mogla primijeniti, potrebno je provesti dijabatizaciju elektronskih stanja duž FSSH trajektorija.

3.1.3. Dijabatizacija duž neadijabatskih trajektorija

Dijabatizacija duž FSSH trajektorija problematična je jer se molekulska geometrija značajno mijenja, a s njom i elektronska stanja, što otežava praćenje njihovih karaktera. Stoga su osmišljena dva deduktivna dijabatizacijska pristupa, za neutralna i kationska stanja odvojeno, koja će biti što otpornija na navedene probleme. Metoda za neutralna stanja se sastoji se od sljedećih koraka:

1. Odabere se n dijabatskih stanja na FC geometriji koja će zadovoljavajuće dobro razapinjati trenutno populirano stanje u svakoj trajektoriji i svakom propagacijskom trenutku.
2. Izračuna se N elektronskih stanja na FC geometriji i duž FSSH trajektorija, gdje je N dovoljno velik broj da skup izračunatih stanja duž svake trajektorije dovoljno dobro razapinje n odabranih referentnih stanja s FC geometrije.
3. Izračunaju se $N \times N$ matrice integrala prekrivanja elektronskih stanja s FC geometrije i geometrija duž trajektorija.
4. Iz $N \times N$ matrice integrala prekrivanja ekstrahira se $n \times N$ pravokutna podmatrica, uzimajući n redaka koji odgovaraju odabranim dijabatskih stanjima. Da bi se dobila matrica prijelaza, potrebno je odabrati nekih n stupaca (adijabatskih stanja) $n \times N$ matrice.
5. Prvo se odabere stupac koji u toj trajektoriji i tom trenutku odgovara trenutno populiranom adijabatskom stanju. Time je osigurano da će trenutno populirano stanje, koje samo po sebi u potpunosti opisuje fotokemiju dotične trajektorije, biti uključeno u adijabatsku bazu.
6. Za preostalih $n - 1$ adijabatskih stanja (stupaca preostale $n \times (N - 1)$ matrice) odabire se onaj podskup stanja koji će rezultirati ekstrahiranom $n \times n$ matricom s najvećom Frobeniusevom (vektorskom) normom. Na ovaj način, adijabatska stanja na svakoj geometriji odabiru se tako da razapinju odabrana dijabatska što je bolje moguće.
7. Ekstrahirana $n \times n$ matrica se simetrično ortogonaliza, što konačno rezultira matricom prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu.

Dijabatizacija kationskih stanja u svrhu asignacije TRPES signala prvenstveno se odnosi

na dijabatizaciju onih stanja koja su svijetla prilikom ionizacije molekule iz populiranih neutralnih stanja. Stoga dijabatizacijska procedura za kationska stanja sadrži sljedeće korake:

1. Izračuna se M elektronskih stanja na FC geometriji te se među njima odabere n referentnih stanja koja imaju svijetle ionizacijske prijelaze s bilo kojim neutralnim dijabatskim stanjem koje će biti populirano tijekom dinamike.
2. Izračuna se N stanja duž FSSH trajektorija, gdje je N dovoljno velik broj da skup izračunatih stanja duž svake trajektorije dovoljno dobro razapinje n odabranih referentnih stanja s FC geometrije.
3. Izračunaju se $M \times N$ matrice integrala prekrivanja elektronskih stanja s FC geometrije i geometrija duž trajektorija.
4. Iz $M \times N$ matrice integrala prekrivanja ekstrahira se $n \times N$ pravokutna podmatrica, uzimajući n redaka koji odgovaraju odabranim dijabatskim stanjima.
5. Za n adijabatskih stanja (stupaca $n \times N$ matrice) odabire se onaj podskup stanja koji će rezultirati ekstrahiranom $n \times n$ podmatricom s najvećom Frobeniusevom normom.
6. Ekstrahirana $n \times n$ matrica se simetrično ortogonaliza, što konačno rezultira matricom prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu.

Bitno je naglasiti da je uputno računati integrale prekrivanja s rotacijom stanja u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti, tako da se minimizira utjecaj promjene geometrije na dijabatska stanja. Nakon što su matrice prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu poznate duž svih trajektorija, dijabatske komponente TRPES signala se lako mogu izračunati. Također, mogu se izračunati i FSSH populacije dijabatskih stanja koristeći (za dijabatsko stanje a) formulu¹⁴⁸

$$\Pi_a^{(d)}(t) = \frac{1}{N_{\text{traj}}} \sum_i^{N_{\text{traj}}} |T_{i,aI_i(t)}(t)|^2, \quad (3.12)$$

gdje je $I_i(t)$ trenutno populirano adijabatsko stanje u i -toj trajektoriji. Postoji dosljedniji način izračuna dijabatskih populacija u FSSH simulaciji koji uključuje i koeficijente ukupne elektronske valne funkcije,¹⁴⁸ ali se neće koristiti u ovom radu.

3.2. Primjena kvantno-klasičnog formalizma na proučavane sustave

3.2.1. Korišteni računalni programi i metode

Svi kvantno-kemijski izračuni na MP2/ADC(2) razini teorije provedeni su programom TURBOMOLE,¹⁴⁹ dok su svi izračuni s XMS-CASPT2 metodom provedeni programom BAGEL.¹⁵⁰ U svim XMS-CASPT2 izračunima, prethodno je proveden SA-CASSCF račun s jednakim težinama za sva računata stanja. Broj računatih stanja bit će dan u nastavku tijekom opisa konkretnih izračuna kao "XNS-CASPT2". U svim XMS-CASPT2 izračunima na sustavima **dam** i **chd** korišten je cc-pVDZ osnovni skup i realni pomak nivoa od 0,5 a.u., dok je za sustav **pyr** korišten aug-cc-pVDZ skup i realni pomak nivoa od 0,3 a.u. Za **dam** je korišten aktivni prostor od 12 elektrona i 10 orbitala, za **pyr** prostor od 10 elektrona i 8 orbitala, a za **chd** prostor od 6 elektrona i 6 orbitala. Svi kationski računi na sustavima **pyr** i **chd** imali su jedan aktivni elektron manje, ali iste aktivne orbitale. Aktivne orbitale za sva tri spoja prikazane su na slici 8.1.

Simulacije neadijabske dinamike sustava **dam** i **chd** provedene su LD-FSSH metodom koristeći postojeći program razvijen u Grupi za teorijsku kemiju (Institut Ruđer Bošković). U svima je bila korištena dekoherencijska korekcija temeljena na energiji te skaliranje nuklearnih momenata (bez promjene njihova smjera) prilikom skoka s ciljem očuvanja ukupne energije. Za simulacije na razini teorije MP2/ADC(2) korišteno je postojeće sučelje programa s kvantno-kemijskim programom TURBOMOLE te program `cis_nton`¹⁴⁵ za izračun integrala prekrivanja jednoreferentnih valnih funkcija (dostupan na poveznici https://github.com/marin-sapunar/cis_nton), koji uzima u obzir samo referentnu (HF) i sve jednostruko pobuđene Slaterove determinante u MP2/ADC(2) valnim funkcijama. Za simulacije dinamike na XMS-CASPT2 razini, implementirano je sučelje programa za dinamiku i programa BAGEL te je implementiran i program `overCAS` za izračun integrala prekrivanja elektronskih stanja na multikonfiguracijskim i multireferentnim (CASSCF, MS-CASPT2 i XMS-CASPT2) razinama teorije. Program radi točno na način opisan u podpoglavlju 2.3 (jednadžba 2.59), ali aproksimira XMS-CASPT2 valne funkcije njihovim projekcijama na prostor CASSCF konfiguracija. To se postiže rotacijom SA-CASSCF stanja s takozvanom XMS-CASPT2 rotacijskom matricom.^{52,150} Tako dobivena stanja se ponekad nazivaju perturbacijski modificirana CASSCF (PM-CASSCF) stanja¹⁵¹ i trebala bi biti dobra aproksimacija pravih XMS-CASPT2 stanja.

U svrhu izračuna fotoionizacijskih funkcija izlaznog probira, u program `overCAS` implementiran je i podprogram za izračun Dysonovih orbitala na CASSCF, MS-CASPT2 i XMS-CASPT2 razinama teorije, koji radi točno po jednadžbi 2.117 te, kao i podprogram za izračun integrala prekrivanja, aproksimira CASPT2 stanja PM-CASSCF stanjima. Također, kako bi se provela opisana dijabatizacijska procedura duž FSSH trajektorija, u program

overCAS implementiran je i podprogram za izračun integrala prekrivanja CASPT2 valnih funkcija s prethodnom transformacijom stanja u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti, izravno slijedeći jednadžbu 2.63, pri čemu se provodi dijabatizacija samo aktivnih orbitala. Najvažniji dijelovi programa overCAS bit će predstavljeni u poglavlju 4.1.

Na MP2/ADC(2) razini teorije, optimizacije koničnih presjecišta minimalne energije (eng. *Minimum-Energy Conical Intersection*, MECI) te koničnih presjecišta s najmanjom udaljenosti od odabrane geometrije (eng. *Minimum-Distance Conical Intersection*, MDCI) provedene su programom CIOpt,¹⁵² spregnutim s programom TURBOMOLE. Analogne optimizacije na XMS-CASPT2 razini provedene su programom BAGEL.

Orbitale u kontinuumu, diferencijalni i parcijalni udarni presjeci te parametri asimetrije računati su programskim paketom prof. Piera Decleve.¹¹³ Elektronska gustoća osnovnog stanja računata je programom Amsterdam Density Functional (ADC)¹⁵³ koristeći LB94 funkcional¹⁵⁴ i DZP osnovni skup. Sve korištene B-spline funkcije bile su desetog reda ($k = 10$), dok su ostali parametri B-spline osnovnog skupa bili (duljine su u atomskim jedinicama) $R^{(\text{COM})} = 25,0$, $R^{(\text{C})} = 1,0$, $R^{(\text{N})} = 1,2$, $R^{(\text{H})} = 0,7$, $L^{(\text{COM})} = 12$, $L^{(\text{C})} = 2$, $L^{(\text{N})} = 2$, $L^{(\text{H})} = 1$, $N_b^{(\text{COM})} = 59$, $N_b^{(\text{C})} = 15$, $N_b^{(\text{N})} = 15$ i $N_b^{(\text{H})} = 13$.

Mehanizmi fotokemijskih reakcija najjednostavnije se mogu prikazati linearno interpoliranim reakcijskim putovima (LIP-ovima). To su putovi u nuklearnom konfiguracijskom prostoru dobiveni linearnom interpolacijom nekog skupa koordinata (najčešće internih) između dvije značajne geometrije, kao što su minimumi na PES-ovima, prijelazna stanja i konična presjecišta. LIP-ovi su alternativa putovima minimalne energije ili izračunu intrinzične reakcijske koordinate, ali se češće koriste jer ne zahtijevaju izračun gradijenata PES-ova ni geometrijsku optimizaciju, samo izračune energije na interpoliranim geometrijama. Mehanizmi proučavanih procesa u sva tri spoja statički su prikazani LIP-ovima, čije će rubne točke biti navedene kasnije. Svi LIP-ovi načinjeni su interpolacijom skupa internih koordinata iz standardne Z-matrice na FC geometriji.

Prije opisa konkretnih računalnih detalja za svaki od proučavanih sustava, napomenimo da je evaluacija CDW izraza za TRPES sustava **pyr** i **chd** provedena uzorkovanjem funkcija ulaznog probira te potom evaluacijom funkcija izlaznog probira za svaku trajektoriju te uprosječavanjem istih duž ulaznog uzorka. Najlakši način generiranja D_0 - i $D_{\mathbf{I}}$ -uzorka je da se prvo generira $\rho_{00}^{(\text{W})}$ -uzorak, koji se zatim poduzorkuje koristeći distribuciju $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}^2(\omega_{I0} - \omega_{\text{pu}}) \times |\mu_{I0}|^2$. Kako bi se to postiglo, potrebno je provesti izračune energija pobude i oscilatorskih snaga pobuđenih elektronskih stanja duž $\rho_{00}^{(\text{W})}$ -uzorka. Za D_0 -uzorak poduzorkuju se samo \mathbf{q} i \mathbf{p} , dok se za $D_{\mathbf{I}}$ -uzorak poduzorkuju i indeksi pobuđenih stanja I . U praksi, $D_{\mathbf{I}}$ -uzorak se konstruira kako je opisano, dok se D_0 -uzorak onda dobiva jednostavno zanemarivanjem uzorkovanih pobuđenih stanja u točkama iz $D_{\mathbf{I}}$ -uzorka. Za oba sustava izračunati su i vremenski konvoluirani

CDW spektri (TCDW) pomoću jednadžbe 2.110. Izračun TRPES signala iz funkcija izlaznog probira proveden je programskom skriptom napisanom u jeziku Python3. Envelope pulsova pumpe i probe u vremenskoj i frekvencijskoj domeni promatrane su kao Gaussove funkcije s određenim širinama na polovici maksimuma (FWHM), koje će biti navedene u nastavku za svaki sustav odvojeno.

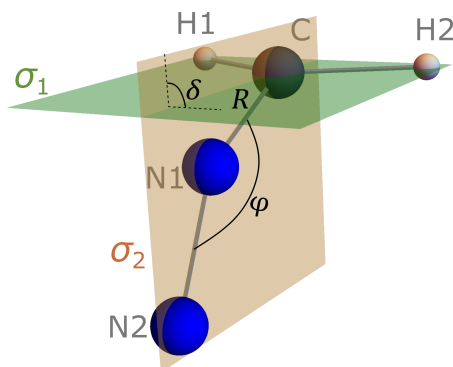
Za izračun elektronskog apsorpcijskog spektra pomoću NEA metode, potrebno je uzorkovati točke faznog prostora iz Wignerove distribucije te izračunati pobuđena stanja duž uzorka. Dakle, apsorpcijski spektar je nusprodukt uzorkovanja točaka iz funkcije ulaznog probira. U ovom radu su stoga izračunati apsorpcijski spektri spojeva **pyr** i **chd** NEA metodom uz proširenje linija klasičnih elektronskih prijelaza Gaussovom funkcijom (jednadžba 2.82) te su uspoređeni s eksperimentalnima. Parametar širine Gaussovih funkcija postavljen je na $\gamma = 25$ meV. Usporedba simuliranih spektara s eksperimentalnima iskorištena je kao provjera točnosti korištene metode elektronske strukture.

3.2.2. Diazometan

Fotokemija S_1 i S_2 stanja diazometana proučena je FSSH simulacijama na MP2/ADC(2)/cc-pVDZ razini teorije u bazi od prva četiri elektronska stanja. Isti skup od 70 nuklearnih položaja i momenata, uzorkovan iz Wignerove distribucije u harmoničkoj aproksimaciji na 10 K, pokrenut je iz S_1 i S_2 elektronskih stanja. Simulacije su provedene do 500 fs s integracijskim korakom od 0,5 fs, ali su zaustavljene kada bi razlika energije S_1 i S_0 stanja postala manja od 0,1 eV ako je trenutno populirano stanje S_1 .

Mehanizmi deaktivacije molekule **dam** iz S_1 i S_2 stanja prikazani su i statički. U tu svrhu optimizirane su geometrije S_0 minimuma, S_1/S_0 MECI-ja, S_2/S_1 MECI-ja te S_1/S_0 MDCI-ja (sa S_2/S_1 MECI-jem kao referentnom geometrijom). Potom su načinjena dva LIP-a, prvi povezujući S_0 minimum te S_1/S_0 MECI, a drugi povezujući S_0 minimum, S_2/S_1 MECI i S_1/S_0 MDCI. U prvom LIP-u načinjeno je 10 interpolacijskih koraka, a u drugom LIP-u 10 između prve i druge točke, te 3 između druge i treće točke. Izračunata su prva četiri singletna stanja duž LIP-ova. Navedeni računi provedeni su na MP2/ADC(2) i X4S-CASPT2 razinama teorije.

Nadalje, kako bi se objasnili fenomeni opaženi u reakcijskoj dinamici, proučena je topologija šava S_1/S_0 koničnog presjecišta molekule **dam** na MP2/ADC(2) i X4S-CASPT2 razinama teorije. To je učinjeno rigidnim pretraživanjem S_1 i S_0 PES-ova u presjeku dviju geometrijskih koordinata naznačenih na slici 3.1. To su duljina disocirajuće C-N1 veze (R) te kut među ravninama σ_1 (H1-C-H2) i σ_2 (C-N1-N2). Sve ostale koordinate fiksirane su na odgovarajuće vrijednosti u FC geometriji, osim međuveznog kuta φ (C-N1-N2), koji je fiksiran na 130° . Koordinata R je pretražena u rasponu od $1,2 \text{ \AA}$ do $2,0 \text{ \AA}$ s korakom od $0,1 \text{ \AA}$, dok je koordinata δ skenirana u rasponu od 0° do 90° s korakom od 5° , pri



Slika 3.1. Shema molekule **dam** s numeracijom atoma te naznačenim ravninama σ_1 i σ_2 te geometrijskim koordinatama R , δ i φ .

čemu su prikazani rezultati u rasponu od 90° do 180° dobiveni osnim zrcaljenjem podataka preko pravca $\delta = 90^\circ$ (zbog simetrije molekule). Gradijenti S_1 stanja po dvjema internim koordinatama na ADC(2) razini teorije dobiveni su analitički iz gradijenata po Kartezijevim koordinatama (direktno programom TURBOMOLE), dok su na X4S-CASPT2 razini teorije dobiveni numerički, metodom konačnih razlika oko centralne točke s koracima $\Delta R = 0,001 \text{ \AA}$ i $\Delta\delta = 0,5^\circ$.

3.2.3. Pirazin

U ref.⁶⁶, autori su proveli LD-FSSH simulaciju molekule **pyr** pobuđene u $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanje na razini teorije MP2/ADC(2)/aug-cc-pVDZ. Elektronska baza se sastojala od prvih pet singletnih elektronskih stanja. Dinamika je propagirana u lokalno dijabatskoj bazi s propagacijskim korakom od 0,5 fs. Također, korištena je dekoherencijska korekcija temeljena na energiji^{64,65} te su nuklearni momenti skalirani nakon skokova (bez promjene smjera). Uzorak ulaznog probira u tom radu konstruiran je uzorkovanjem položaja i momenata iz $\rho_{00}^{(W)}$ u harmoničkoj aproksimaciji na $T = 300 \text{ K}$, a zatim poduzorkovanjem položaja, momenata i pobuđenih stanja koristeći distribuciju $|\mu_{I0}|^2$ (tj. uz pretpostavku da je $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}} = 1$). To je učinjeno jer su autori htjeli istražiti fotokemiju samog $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja **pyr**-a, bez obzira na konkretan oblik zračenja koje će inicirati reakciju. Njihov ukupni uzorak ulaznog probira sadržavao je 300 točaka. Kako bismo proveli istraživanje ultrabrze spektroskopije sustava **pyr** konzistentno s ovim istraživanjem, iskoristili smo uzorak ulaznog probira iz tog istraživanja, ali smo ga ponovno uzorkovali prema distribuciji $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}^2(\omega_{I0} - \omega_{\text{pu}}) \times |\mu_{I0}|^2$ dobivenoj na X5S-CASPT2 razini teorije. Vrijednosti parametara kvadrata envelope pumpe u frekvencijskoj domeni su $\omega_{\text{pu}} = 4,7 \text{ eV}$ te $\delta\omega_{\text{pu}} = 0,2 \text{ eV}$, kao što je navedeno u ref.¹⁵⁵, koja opisuje generiranje pumpe korištene u TRPES eksperimentu Suzukija i suradnika. Međutim, pobuđena stanja I nisu ponovno uzorkovana, već su preuzeta iz originalnog D_1 -uzorka za svaku od 300 točaka. Ovo nam je omogućilo da iskoristimo FSSH trajektorije iz ovog rada, koje su se u samom radu pokazale točnima u usporedbi s kvantno dinamikom provedenom na multireferentnim

PES-ovima i neadijabatskim spregama. Za sustav **pyr**, BOMD nije simulirana te je GSB doprinos TRPES signalu zanemaren.

U svrhu izračuna ESA komponente funkcije izlaznog probira, singletna stanja molekule **pyr** i dubletna stanja molekule **pyr**⁺ izračunata su duž FSSH trajektorija na razinama teorije X5S-CASPT2 i X7S-CASPT2 s vremenskim korakom od 6 fs počevši od $t = 1$ fs do $t = 73$ fs. Zatim su izračunate energije ionizacije i Dysonove orbitale između trenutno populiranog stanja u FSSH dinamici i svakog od sedam razmatranih kationskih stanja. Nadalje, orbitale u kontinuumu za izlazne kinetičke energije između 0,000 i 0,240 a.u. izračunate su s korakom od 0,004 a.u. duž trajektorija, u istim trenucima kao i ionizacijski kanali. Izračunat je diferencijalni udarni presjek između svake Dysonove orbitale i svake orbitale u kontinuumu, što je konačno rezultiralo parcijalnim udarnim presjecima i parametrima asimetrije, potrebnima za evaluaciju CDW funkcija izlaznog probira. Budući da je vremenska domena diskretizirana s relativno velikim korakom (6 fs), prije izračuna funkcija izlaznog probira, energije ionizacije, parcijalni udarni presjeci i parametri asimetrije za svaku trajektoriju i svako kationsko stanje (i svaku izlaznu kinetičku energiju za σ i β), linearno su interpolirani u vremenu. Prije interpolacije, kationska stanja-uljezi su izbačeni, uz pretpostavku da je uljez bilo koje stanje koje ima energiju ionizacije iz trenutno populiranog stanja veću od 20 eV ili negativnu. Vrijednosti navedenih fotoionizacijskih veličina za to stanje rekonstruirane su vremenskom interpolacijom. Pri izračunu funkcija izlaznog probira, korišteni su parametri probe $\omega_{\text{pr}} = 9,3$ eV i $\delta\omega_{\text{pr}} = 0,3$ eV, kao što je dano u ref.¹⁵⁶ Pri izračunu TCDW spektra, uzete su odgovarajuće temporalne vrijednosti FWHM pumpe i probe, $\delta t_{\text{pu}} = 9$ fs i $\delta t_{\text{pr}} = 6$ fs.

Dijabatizacija neutralnih stanja molekule **pyr** duž FSSH trajektorija provedena je prethodno opisanom procedurom s $n = 3$ i $N = 5$. Tri odabrana referentna stanja na FC geometriji su bila S_1 , S_2 i S_3 stanja koja odgovaraju ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$, ${}^1A_u(n\pi^*)$ i ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ dijabatskim stanjima. Dijabatizacija za **pyr**⁺ provedena je s $M = 8$, $N = 7$ i $n = 6$. Šest odabranih dijabatskih stanja na FC geometriji su $D_0(A_g)$, $D_1(B_{1g})$, $D_3(B_{2g})$, $D_4(B_{3u})$, $D_5(B_{2u})$ i $D_7(B_{1u})$.

Kako bismo razjasnili opažanja iz neadijabatske dinamike molekule **pyr**, konstruiran je LIP između FC geometrije i S_1 minimuma simetrije C_i te su izračunata stanja na X5S-CASPT2 razini teorije duž LIP-a. Načinjeno je 10 interpolacijskih koraka. Također, izračunate su i dijabatske plohe, pri čemu su matrice prijelaza dobivene ekstrakcijom i ortogonalizacijom 3×3 podmatrica iz 5×5 matrica integrala prekrivanja. Odabrana dijabatska stanja na FC geometriji bila su ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$, ${}^1A_u(n\pi^*)$ i ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$, a u svakoj točki LIP-a odabrana su S_1 , S_2 i S_3 adijabatska stanja, budući da su ona u svakoj točki zadovoljavajuće dobro razapinjala dijabatska stanja od interesa.

3.2.4. Cikloheksa-1,3-dien

Ukupna funkcija ulaznog probira za sustav **chd** dobivena je na razini teorije X3S-CASPT2. Međutim, ovaj slučaj ima poteškoću u eksperimentalnim uvjetima. Naime, pumpa korištena u TRPES eksperimentu Piancastelli i suradnika ima $\delta\omega_{\text{pu}} \approx 7,5$ meV. Stoga bi generiranje dovoljno velikog $D_{\mathbf{I}}$ -uzorka zahtijevalo izuzetno veliki $\rho_{00}^{(\text{W})}$ -uzorak. Kako bismo prevladali ovaj problem, postavili smo $\mu_{I0} = 1$, a envelope pumpe na

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{pu}}(\omega) = \begin{cases} 1, & |\omega| \leq 5\delta\omega_{\text{pu}} \\ 0, & |\omega| > 5\delta\omega_{\text{pu}} \end{cases}, \quad (3.13)$$

tj. uzorkovali smo svaku točku iz $\rho_{00}^{(\text{W})}$ -uzorka s pobuđenim stanjem (ako postoji) s energijom pobude unutar $\pm 5\delta\omega_{\text{pu}}$ oko frekvencije pumpe, bez obzira na oscilatorsku snagu stanja. Frekvencija pumpe je postavljena na $\omega_{\text{pu}} = 4,687$ eV, prema eksperimentalnim uvjetima.

BOMD i FSSH simulacije za sve $D_{\mathbf{I}}$ -uzorkovane točke molekule **chd** provedene su na razini teorije X3S-CASPT2. LD-FSSH simulacija provedena je u bazi prva tri singletna elektronska stanja s propagacijskim korakom od 0,5 fs i maksimalnim vremenom propagacije od 2 ps.

Dubletna stanja molekule **chd**⁺ izračunata su duž BOMD i FSSH trajektorija na razini teorije X3S-CASPT2 s vremenskim korakom od 2 fs, kao i Dysonove orbitale između trenutno populiranog neutralnog stanja i svakog od kationskih stanja. Budući da je u TRPES eksperimentu na sustavu **chd** korištena proba s energijom u vakuumskom UV području (19,23 eV), pretpostavljeno je da su izlazne kinetičke energije fotoelektrona dovoljno velike da se udarni presjeci mogu aproksimirati kvadratima norma Dysonovih orbitala. Stoga orbitale u kontinuumu za **chd** nisu računane. Zbog relativno velikog realnog pomaka nivoa korištenog u XMS-CASPT2 izračunima za **chd** (0,5 a.u.), dobivene energije ionizacije pokazale su se sustavno podcijenjenima za 0,3 eV. Stoga su sve izračunate energije ionizacije uvećanje za 0,3 eV prije evaluacije klasičnih funkcija izlaznog probira. Korišteni su parametri kvadrata envelope probe u frekvencijskoj domeni $\omega_{\text{pr}} = 19,23$ eV i $\delta\omega_{\text{pr}} = 9,1$ meV (eksperimentalni podaci dobiveni od prof. Piancastelli i suradnika). Pri izračunu TCDW spektra, korišteni su odgovarajući temporalni parametri pumpe i probe $\delta t_{\text{pu}} = 260$ fs i $\delta t_{\text{pr}} = 200$ fs.

Dijabatizacija duž FSSH trajektorija sustava **chd** provedena je s $N = 7$ i $n = 4$. Četiri odabrana referentna stanja bila su S_0 , S_1 , S_2 i S_5 stanja na FC geometriji, koja odgovaraju 1^1A^- , 1^1B , 2^1A^- i 3^1A^- dijabatskim stanjima. Ukupnih sedam stanja duž trajektorija izračunato je na X7S-CASPT2 razini teorije. Dijabatizacija stanja molekule **chd**⁺ nije provedena te je TRPES signal ovog sustava asigniran samo prema karakteru početnog (neutralnog) spektroskopskog stanja.

Mehanizam otvaranja prstena molekule **chd** prikazan je LIP-om u simetriji C_2 , koji povezuje FC geometriju i minimum 2A stanja, dobiven optimizacijom geometrije na 2A PES-u u C_2 simetriji. Načinjeno je 12 interpolacijskih koraka te po 3 ekstrapolacijska koraka sa svake strane. Na taj način, geometrije duž LIP-a karakterizirane su koordinatom x s vrijednosti koja odgovara rednim brojem točke, počevši od $x = -3$ do $x = 15$. Izračunata su stanja na X7S-CASPT2 razini teorije te je provedena dijabatizacija stanja. Za $x \leq 7$, odabrano je prvih 6 stanja (S_0-S_5) koja su razapinjala dijabatska stanja 1^1A^- , 1^1B , 2^1A^- , 2^1B , 1^1A^+ i 3^1A^- . Za $x > 7$, odabrano je prvih 5 adijabatskih stanja (S_0-S_4), koja su razapinjala dijabatska stanja 1^1A^- , 1^1B , 2^1A^- , 2^1B , i 3^1A^- . Ekstrahirane 6×6 odnosno 5×5 podmatrice iz 7×7 matrica integrala prekrivanja su simetrično ortogonalizirane, rezultirajući matricama prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Programska implementacija

Kao što je rečeno, bit će predstavljeni neki ključni dijelovi programa overCAS napisanog u programskom jeziku Fortran, dok se cijeli izvorni kod može pronaći na poveznici <https://github.com/tpitesa/overCAS>. Prvi dio o kojem će se raspravljati jest podprogram za izračunavanje integrala prekrivanja dviju Slaterovih determinanti, naveden u nastavku.

```
1 subroutine calc_SD_overlap(SD1,SD2,SDo)
2   type(slater_determinant), intent(in) :: SD1, SD2
3   real(dp), intent(out) :: SDo
4
5   integer :: i, j
6   integer :: nalpha, nbeta
7   real(dp), allocatable :: M0mat_alpha(:,,:), M0mat_beta(:,,:)
8
9   nalpha1 = size(SD1%mos_alpha)
10  nalpha2 = size(SD2%mos_alpha)
11  nbeta1 = size(SD1%mos_beta)
12  nbeta2 = size(SD2%mos_beta)
13  if ( nalpha1 .ne. nalpha2 .or. nbeta1 .ne. nbeta2 ) then
14    SDo = 0.0_dp
15  else
16    allocate(M0mat_alpha(nalpha1,nalpha2))
17    allocate(M0mat_beta(nbeta1,nbeta2))
18    do i = 1, nalpha1
19      do j = 1, nalpha2
20        M0mat_alpha(i,j) = SMO(SD1%mos_alpha(i),SD2%mos_alpha(j))
21      end do
22    end do
23    do i = 1, nbeta1
24      do j = 1, nbeta2
25        M0mat_beta(i,j) = SMO(SD1%mos_beta(i),SD2%mos_beta(j))
26      end do
27    end do
28    SDo = det(M0mat_alpha(job%ncore+1:,job%ncore+1:))*det(M0mat_beta(
29      job%ncore+1:,job%ncore+1:))
30    deallocate(M0mat_alpha)
31    deallocate(M0mat_beta)
32  end if
33 end subroutine calc_SD_overlap
```

Podprogram uzima dvije varijable tipa `slater_determinant` i vraća njihov integral prekrivanja SDo. U retku 13, podprogram provjerava imaju li dvije determinante isti broj alfa orbitala te isti broj beta orbitala. Ako nemaju, integral prekrivanja je nula, zbog toga što je integral prekrivanja spinskih dijelova spin-orbitala nula. Ako imaju, njihov se integral prekrivanja računa recima koda 16 – 30. Ovaj dio koda jednostavno izdvaja dvije matrice u jednadžbi 2.60 (varijable `M0mat_alpha` i `M0mat_beta`) iz ukupne $\mathbf{S}^{(MO)}$ (varijabla `SMO`) te računa umnožak njihovih determinanti (redak 28). Tijekom ovog koraka, podprogram zane-maruje prvih `job%ncore` alfa i beta orbitala u obje determinante. Ova varijabla predstavlja broj zamrznutih orbitala u izračunu integrala prekrivanja (najčešće samo unutarnje orbitale).

Podprogram `calc_SD_overlap` se tada može lako iskoristiti u svrhu izračuna integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija. To je učinjeno u podprogramu `calc_elwf_overlap`, navedenom u nastavku.

```

1 subroutine calc_elwf_overlap(wf1,wf2,olap)
2   type(electronic_wavefunction), intent(in) :: wf1, wf2
3   real(dp), intent(out) :: olap
4
5   integer :: i, j
6   real(dp) :: SDolap, Cproduct
7
8   if ( job%SD2DSD ) then
9     olap = dot_product(wf1%C_SD,wf2%C_SD)
10    return
11  end if
12
13  olap = 0.0_dp
14
15  do i = 1, wf1%nSD
16    do j = 1, wf2%nSD
17      Cproduct = wf1%C_SD(i)*wf2%C_SD(j)
18      if ( abs(Cproduct) .ge. job%thresh ) then
19        call calc_SD_overlap(wf1%SD(i),wf2%SD(j),SDolap)
20        olap = olap + Cproduct*SDolap
21      end if
22    end do
23  end do
24 end subroutine calc_elwf_overlap

```

Podprogram uzima dvije varijable tipa `electronic_wavefunction` i vraća njihov integral prekrivanja. U retku 8 provjerava zahtjeva li korisnik SD→DSD rotaciju. Ako da, integral prekrivanja se računa kao skalarni produkt dvaju CI vektora, koji su već rotirani u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti prethodno pozvanim podprogramom `SD2DSD`, o kojem će biti riječ kasnije. Ako ne, podprogram računa integral prekrivanja točno slijedeći jednadžbu

2.60 (retci 13 – 23). U ovom dijelu podprogram prolazi kroz sve determinante u bra- i ket-stanju, izračunava umnožak CI koeficijenata (varijabla Cproduct) te izračunava integrale prekrivanja determinanti. U retku 18, podprogram provjerava je li Cproduct veći od nekog praga koji je dao korisnik. To se može koristiti za ubrzanje izračuna integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija.

Podprogram calc_SD_overlap također je iskorišten u podprogramu za izračun Dysonovih orbitala, calc_ICs, navedenom u nastavku.

```

1 subroutine calc_ICs(ctrl_neutral, wf_neutral, wf_cation, IC)
2   type(bagelinfo), intent(in) :: ctrl_neutral
3   type(electronic_wavefunction), intent(in) :: wf_neutral, wf_cation
4   type(ionization_transition), intent(out) :: IC
5
6   integer :: i, j, k
7   real(dp) :: SDolap, Cproduct
8   type(slater_determinant) :: minore
9
10  allocate(IC%DO_MObasis(ctrl_neutral%nmos))
11  allocate(IC%DO_AObasis(ctrl_neutral%nmos))
12  IC%DO_MObasis = 0.0_dp
13
14  do i = 1, wf_neutral%nSD
15
16    ! Laplace through alpha columns
17    allocate(minore%mos_alpha(ctrl_neutral%nalpha - 1))
18    allocate(minore%mos_beta(ctrl_neutral%nbeta))
19    do j = 1, ctrl_neutral%nalpha
20      minore%mos_alpha(1:j-1) = wf_neutral%SD(i)%mos_alpha(1:j-1)
21      minore%mos_alpha(j:) = wf_neutral%SD(i)%mos_alpha(j+1:)
22      minore%mos_beta = wf_neutral%SD(i)%mos_beta
23      do k = 1, wf_cation%nSD
24        Cproduct = wf_neutral%C_SD(i)*wf_cation%C_SD(k)
25        if ( abs(Cproduct) .ge. job%thresh ) then
26          call calc_SD_overlap(minore, wf_cation%SD(k), SDolap)
27          IC%DO_MObasis(wf_neutral%SD(i)%mos_alpha(j)) = IC%
DO_MObasis(wf_neutral%SD(i)%mos_alpha(j)) + (-1.0_dp)**(mod(j,2)+1)*
Cproduct*SDolap
28          end if
29        end do
30      end do
31      deallocate(minore%mos_alpha)
32      deallocate(minore%mos_beta)
33
34    ! Laplace through beta columns

```



```

35     allocate(minore%mos_alpha(ctrl_neutral%alpha))
36     allocate(minore%mos_beta(ctrl_neutral%beta - 1))
37     do j = 1, ctrl_neutral%beta
38         minore%mos_beta(1:j-1) = wf_neutral%SD(i)%mos_beta(1:j-1)
39         minore%mos_beta(j:) = wf_neutral%SD(i)%mos_beta(j+1:)
40         minore%mos_alpha = wf_neutral%SD(i)%mos_alpha
41         do k = 1, wf_cation%nSD
42             Cproduct = wf_neutral%C_SD(i)*wf_cation%C_SD(k)
43             if ( abs(Cproduct) .ge. job%thresh ) then
44                 call calc_SD_overlap(minore,wf_cation%SD(k),SDolap)
45                 IC%DO_MObasis(wf_neutral%SD(i)%mos_beta(j)) = IC%
DO_MObasis(wf_neutral%SD(i)%mos_beta(j)) + (-1.0_dp)**(mod(
ctrl_neutral%alpha+j,2)+1)*Cproduct*SDolap
46             end if
47         end do
48     end do
49     deallocate(minore%mos_alpha)
50     deallocate(minore%mos_beta)
51 end do
52
53 IC%DO_norm = norm2(IC%DO_MObasis)
54 IC%W = IC%DO_norm**2
55 IC%DO_AObasis = matmul(mos1,IC%DO_MObasis)
56 IC%IE = wf_cation%E - wf_neutral%E
57 end subroutine calc_ICs

```

Podprogram računa varijablu `DO_MObasis` objekta `IC`. To je Dysonova orbitala zapisana u bazi neutralnih molekulskih orbitala. Podprogram prolazi kroz sve neutralne Slaterove determinante (do-petlja u retku 14), provodi Laplaceovu ekspanziju determinante kroz alfa orbitale (do-petlja u retku 19), izračunava integral prekrivanja svake generirane minore iz neutralne determinante sa svakom kationskom Slaterovom determinantom (retci 23 – 29), pri čemu se opet zanemaruju svi članovi dvostruke sume koji imaju umnožak CI koeficijena niži od zadanog praga. Zatim podprogram izvodi Laplaceovu ekspanziju duž beta orbitala (linije 37 – 48). Nakon toga, zapis Dysonove orbitale u bazi neutralnih MO-ova je poznat. Podprogram konačno izračunava njenu normu (redak 53), kvadrat njene norme (redak 54), rotira ju u bazu neutralnih atomskih orbitala (redak 55) tako da se može ispisati za vizualizaciju (npr. kao `molden` datoteka) te izračunava energiju ionizacije razmatranog kanala (linija 56). Treba naglasiti da, ukoliko je neutralno stanje singletno, a kationsko stanje dubletno (kao u svim slučajevima u ovom radu), integral prekrivanja između svake alfa-anihilirane minore i kationske determinante je nula jer su dubletne Slaterove determinante, prema konvenciji, izražene s jednim alfa elektronom više. Međutim, bile bi potrebne i alfa- i beta-anihilacijske petlje ukoliko početno stanje ne bi bilo singletnog spina jer izborna pravila u fotoelektronskoj

spektroskopiji dopuštaju promjenu multipliciteta stanja od ± 1 . Na primjer, početno dubletno stanje dopušteno je ionizirati u singletno (uračunato alfa-anihilacijama) i tripletno (uračunato beta-anihilacijama) konačno stanje.

Za **pyr**, izračun Dysonovih orbitala bez praga za umnožak CI koeficijena zahtijevao bi izračun ≈ 250 milijuna 21×21 i 20×20 determinanti, što bi zahtijevalo mnogo računalnog vremena. Stoga smo u tom slučaju upotrijebili prag `job%thresh = 1e-5`, koji je značajno ubrzao izračun Dysonovih orbitala, ali nije značajno pogoršao njihovu točnost.

Posljednji podprogram programa overCAS koji će biti predstavljen je podprogram za rotaciju stanja u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti, SD2DSD, naveden u nastavku.

```

1 subroutine SD2DSD(ctrl,WFs)
2   type(bagelinfo), intent(in) :: ctrl
3   type(electronic_wavefunction), intent(inout) :: WFs(:)
4
5   integer :: i, j, k, ka, kb, l, la, lb, ma, mb, nactel_alpha,
6   nactel_beta, ncomb_alpha, ncomb_beta, nperm_alpha, nperm_beta
7   real(dp) :: tmp
8
9   integer, allocatable :: indices(:), comb_alpha(:, :), comb_beta(:, :),
10  perm_alpha(:, :, :), perm_beta(:, :, :), perma(:), permb(:), nswitch_alpha
11  (:, :), nswitch_beta(:, :), mos_alpha(:), mos_beta(:)
12  real(dp), allocatable :: TMO(:, :), Tmat(:, :)
13
14  nactel_alpha = ctrl%nalpha - ctrl%nclosed
15  nactel_beta = ctrl%nbeta - ctrl%nclosed
16  ncomb_alpha = binomial(ctrl%nact, nactel_alpha)
17  ncomb_beta = binomial(ctrl%nact, nactel_beta)
18  nperm_alpha = factorial(nactel_alpha)
19  nperm_beta = factorial(nactel_beta)
20
21  allocate(indices(ctrl%nact))
22  allocate(mos_alpha(nactel_alpha))
23  allocate(mos_beta(nactel_beta))
24  allocate(TMO(ctrl1%nact, ctrl2%nact))
25  allocate(Tmat(ncomb_alpha*ncomb_beta, ncomb_alpha*ncomb_beta))
26  allocate(comb_alpha(ncomb_alpha, nactel_alpha))
27  allocate(comb_beta(ncomb_beta, nactel_beta))
28  allocate(perm_alpha(ncomb_alpha, nperm_alpha, nactel_alpha))
29  allocate(perm_beta(ncomb_beta, nperm_beta, nactel_beta))
30  allocate(perma(nactel_alpha))
31  allocate(permb(nactel_beta))
32  allocate(nswitch_alpha(ncomb_alpha, nperm_alpha))
33  allocate(nswitch_beta(ncomb_beta, nperm_beta))

```

```

32   TMO = SMO(ctrl1%nclosed+1:ctrl1%nclosed+ctrl1%nact,ctrl2%nclosed+1:
ctrl2%nclosed+ctrl2%nact)
33   call orthog_lowdin(TMO)
34   do i = ctrl%nclosed+1,ctrl%nclosed+ctrl%nact
35       indices(i-ctrl%nclosed) = i
36   end do
37
38   call combinations(indices,nactel_alpha,comb_alpha)
39   call combinations(indices,nactel_beta,comb_beta)
40
41   do i = 1, ncomb_alpha
42       call permutations(comb_alpha(i,:),perm_alpha(i,:,:))
43       do j = 1, nperm_alpha
44           perma = perm_alpha(i,j,:)
45           call integer_bubble_sort(perma,nswitch_alpha(i,j))
46       end do
47   end do
48   do i = 1, ncomb_beta
49       call permutations(comb_beta(i,:),perm_beta(i,:,:))
50       do j = 1, nperm_beta
51           permb = perm_beta(i,j,:)
52           call integer_bubble_sort(permb,nswitch_beta(i,j))
53       end do
54   end do
55
56   perm_alpha = perm_alpha - ctrl%nclosed
57   perm_beta = perm_beta - ctrl%nclosed
58
59   Tmat = 0.0_dp
60   !$OMP PARALLEL DO private(mos_alpha,mos_beta,k,ka,kb,la,lb,ma,mb,
tmp)
61   do j = 1, WFs(1)%nSD
62       mos_alpha = WFs(1)%SD(j)%mos_alpha(ctrl%nclosed+1:ctrl%nclosed) -
ctrl%nclosed
63       mos_beta = WFs(1)%SD(j)%mos_beta(ctrl%nclosed+1:ctrl%nclosed) -
ctrl%nclosed
64       k = 0
65       do ka = 1, ncomb_alpha
66           do kb = 1, ncomb_beta
67               k = k + 1
68               do la = 1, nperm_alpha
69                   do lb = 1, nperm_beta
70                       tmp = 1.0_dp
71                       do ma = 1, nactel_alpha
72                           tmp = tmp*TMO(perm_alpha(ka,la,ma),mos_alpha(

```

```

ma))
73         end do
74         do mb = 1, nactel_beta
75             tmp = tmp*TMO(perm_beta(kb,lb,mb),mos_beta(mb
))
76         end do
77         Tmat(j,k) = Tmat(j,k) + tmp*(-1.0_dp)**
nswitch_alpha(ka,la)*(-1.0_dp)**nswitch_beta(kb,lb)
78         end do
79     end do
80 end do
81 end do
82 end do
83 !$OMP END PARALLEL DO
84
85 ! Rotation
86 do i = 1, ctrl%nstates
87     WFs(i)%C_SD = matmul(transpose(Tmat),WFs(i)%C_SD)
88     k = 0
89     do ka = 1, ncomb_alpha
90         do kb = 1, ncomb_beta
91             k = k + 1
92             WFs(i)%SD(k)%mos_alpha(ctrl%nclosed+1:ctrl%nalphabet) =
comb_alpha(ka,:)
93             WFs(i)%SD(k)%mos_beta(ctrl%nclosed+1:ctrl%nbeta) =
comb_beta(kb,:)
94             do l = ctrl%nclosed+1, ctrl%nclosed+ctrl%nact
95                 if ( any(comb_alpha(ka,:) .eq. 1) .and. any(comb_beta
(kb,:) .eq. 1) ) then
96                     WFs(i)%SD(k)%code(1:1) = '2'
97                 else if ( any(comb_alpha(ka,:) .eq. 1) ) then
98                     WFs(i)%SD(k)%code(1:1) = 'a'
99                 else if ( any(comb_beta(kb,:) .eq. 1) ) then
100                     WFs(i)%SD(k)%code(1:1) = 'b'
101                 else
102                     WFs(i)%SD(k)%code(1:1) = '.'
103                 end if
104             end do
105         end do
106     end do
107 end do
108 end subroutine SD2DSD

```

Podprogram prvo ekstrahira matricu integrala prekrivanja aktivnih MO-ova iz ukupne $S^{(MO)}$ (redak koda 32) te ju ortogonalizira (redak koda 33). Zatim generira sve dijabatske Slaterove

determinante na zadanom CAS prostoru (linije koda 38 – 39). Varijable `comb_alpha` i `comb_beta` sadrže indekse MO-ova koji su popunjeni alfa i beta elektronima u određenoj dijabatskoj determinanti. CI vektori su po konvenciji uvijek zapisani u bazi determinanti s MO-ovima poredanima tako da im redni brojevi rastu te je naša namjera konstruirati bazu upravo takvih dijabatskih determinanti. Međutim, na desnoj strani jednadžbe 2.63 ne stvaraju se samo takve "sortirane" dijabatske determinante, već i one s DMO-ovima koji su u determinanti poredani na sve moguće načine. Naravno, dvije dijabatske determinante koje imaju iste DMO-ove, ali s različitim redosljedom pojavljivanja su linearno zavisne (jedna se može generirati iz druge permutiranjem stupaca, što eventualno može promijeniti samo predznak ispred determinante). Međutim, takve dvije dijabatske determinante imat će različit T -produkt u jednadžbi 2.63. Stoga, za jednu "sortiranu" dijabatsku determinantu, sve "nesortirane" dijabatske determinante moraju biti kreirane, kako bi se uračunali njihovi T -produkti. DMO-ovi u svakoj "nesortiranoj" dijabatskoj determinanti moraju biti sortirani, tako da ona postane "sortirana" dijabatska determinanta. Ovisno o tome je li to zahtijevalo paran ili neparan broj permutacija, predznak T -produkta može se promijeniti. Linije koda 41 – 54 generiraju sve "nesortirane" dijabatske determinante te određuju broj permutacija stupaca za svaku (varijable `nswitch_alpha` i `nswitch_beta`). Nakon što je to učinjeno, podprogram pristupa izračunu $SD \rightarrow DSD$ rotacijske matrice (varijabla `Tmat`). Podprogram prolazi kroz sve adijabatske determinante (do-petlja u retku koda 61), sve "sortirane" dijabatske determinante (do-petlje u redovima koda 65 i 66), sve "nesortirane" dijabatske determinante za danu "sortiranu" dijabatsku determinantu (do-petlje u redovima koda 68 i 69) te izračunava T -produkt prolaskom kroz sve aktivne alfa i beta elektrone (reci koda 71 i 76). U retku 77, podprogram prilagođava predznak T -produkta te povećava element $SD \rightarrow DSD$ rotacijske matrice za razmatrani par adijabatske (indeks j) i dijabatske (indeks k) Slaterove determinante. Nakon što se dobije matrica rotacije, podprogram rotira CI vektore svakog elektronskog stanja (redak koda 87) i u skladu s tim prilagođava sve varijable svakog objekta SD (linije koda 89 – 106).

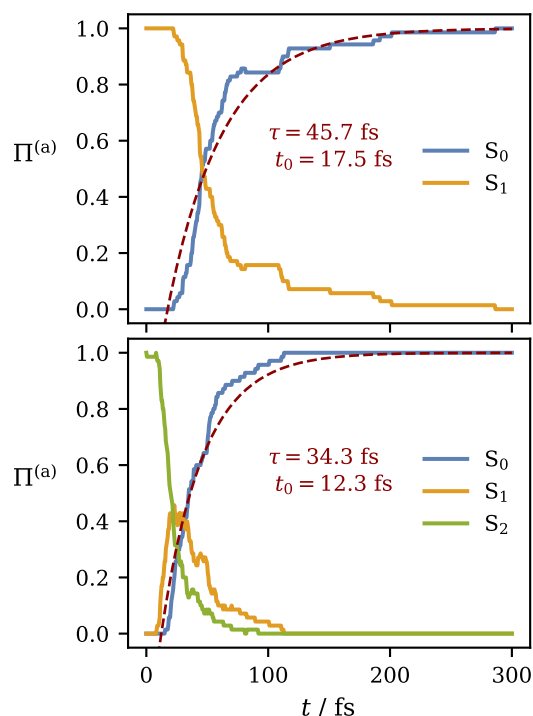
Napomenimo da ovaj postupak ima velike memorijske zahtjeve, iako se koristi CAS metoda te se samo aktivne orbitale dijabatiziraju. Naime, $SD \rightarrow DSD$ matrica rotacije je veličine $N_{SD} \times N_{SD}$. Najveći aktivni prostor koji je korišten u ovom radu je (9e,8o) za `pyr+` te ima 3920 determinanti, tj. za pohranu varijable `Tmat` potrebno je pohraniti ≈ 15 milijuna brojeva dvostruke preciznosti, što odgovara ≈ 120 MB radne memorije. Međutim, budući da broj determinanti približno eksponencijalno raste s brojem aktivnih orbitala, to bi lako moglo premašiti memorijske resurse prosječne radne stanice. Na primjer, ako bi se koristio (12e,12o) aktivni prostor, matrica rotacije bi zauzela ≈ 6 GB, dok bi na (14e,14o) prostoru zahtijevala ≈ 140 GB. Međutim, ova je matrica obično rijetka (eng. *sparse*), tj. jedna adijabatska determinanta je obično linearna kombinacija samo nekolicine dijabatskih, dok

druge dijabatske determinante imaju zanemarive koeficijente. Ovo svojstvo bi se stoga moglo iskoristiti za smanjenje memorijskih zahtjeva prilikom spremanja matrice SD→DSD rotacije.

4.2. Diazometan

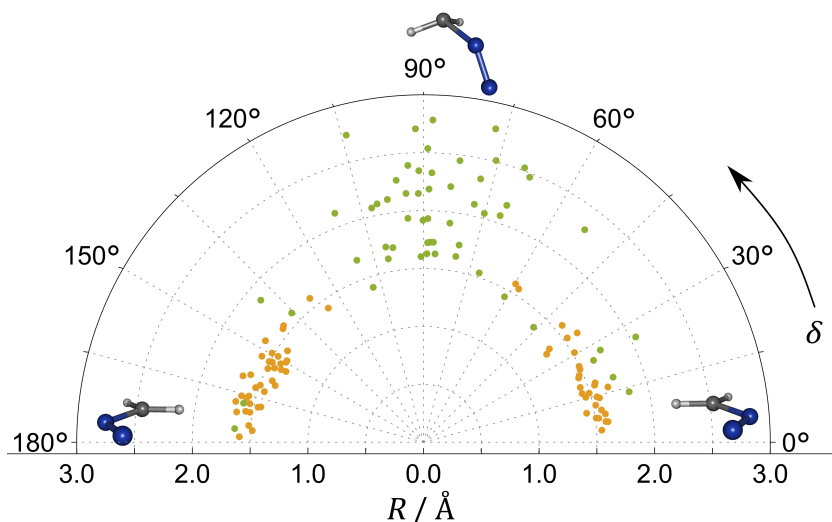
4.2.1. Neadijabatska dinamika i reakcijski mehanizam

Vremenska evolucija adijabatskih populacija sustava **dam** tijekom FSSH dinamike pokrenute iz S_1 i S_2 stanja prikazana je na slici 4.1. U obje simulacije populacija početno populirano



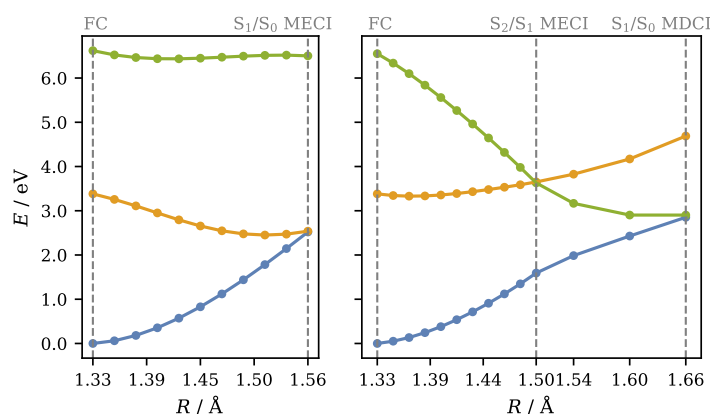
Slika 4.1. Vremenska evolucija populacija adijabatskih elektronskih stanja duž FSSH dinamike molekule **dam** pokrenute u S_1 stanju (gore) i S_2 stanju (dolje). Iscrtkane crvene linije prikazuju regresijske krivulje $1 - \exp\left[-\frac{t-t_0}{\tau}\right]$, čiji su parametri τ i t_0 određeni nelinearnom regresijom populacija osnovnog stanja te su navedeni pokraj krivulja.

stanja ultrabrzo pada, pri čemu se molekula deaktivira. U dinamici iniciranoj iz S_2 stanja, S_1 stanje se tranzijentno populira paralelno s deaktivacijom. Međutim, zanimljivo je opažanje da se u dinamici iniciranoj u S_2 stanju deaktivacija počinje događati ranije te se događa brže nego u dinamici iniciranoj u S_1 stanju, kao što se vidi iz vrijednosti regresijskih parametara na slici 4.1. Ovaj rezultat je kontraintuitivan jer bi molekula pobuđena u S_2 stanje trebala ostati duže aktivirana nego nakon pobude u S_1 stanje. Jedino moguće objašnjenje ovakve fotokemije diazometana jest da je $S_2 \rightarrow S_1$ interna konverzija jako brza te da se nakon nje valni paket brže giba prema S_1/S_0 koničnom presjecištu nego iz FC regije na S_1 PES-u. Također, razumno je pretpostaviti da će pri tomu valni paketi inicirani u S_1 odnosno S_2 stanju pristupiti S_1/S_0 presjecištu na drugim dijelovima njegovoga šava. Zaista, pronađene su dvije geometrijske koordinate duž kojih se vidi jasno klasteriranje trajektorija iniciranih u S_1 i S_2 stanjima u trenutku deaktivacije (slika 4.2). Te koordinate su naznačene na slici 3.1, a radi se o duljini



Slika 4.2. Rasap molekularnih geometrija u trenutku deaktivacije FSSH trajektorija iniciranih u S_1 (narančasto) te u S_2 (zeleno) stanju duž geometrijskih koordinata R i δ , prikazan u polarnom koordinatnom sustavu.

disocirajuće veze (R) te kutu među ravninama σ_1 i σ_2 (δ). Naime, trajektorije inicirane u S_1 stanju deaktiviraju se na nižim vrijednostima R te na vrijednostima $\delta \approx 0^\circ$ ili $\delta \approx 180^\circ$. To odgovara istezanju C-N1 veze u H1-C-H2 ravnini. S druge strane, trajektorije inicirane u S_2 stanju mahom se deaktiviraju na značajno višim vrijednostima R te na vrijednostima $\delta \approx 90^\circ$. Ovi rezultati sugeriraju da je eliminacija elementarnog dušika iz diazometana znatno povoljnija i brža uslijed pobude u S_2 stanje u odnosu na pobudu u S_1 stanje. Zaista, eksperimentalno je opažen $\approx 10 - 50$ puta veći kvantni prinos fotoeliminacijske reakcije na dva supstituirana derivata diazometana uslijed pobude s zračenjem valne duljine 300 nm u odnosu na pobudu zračenjem od 500 nm.¹⁵⁷

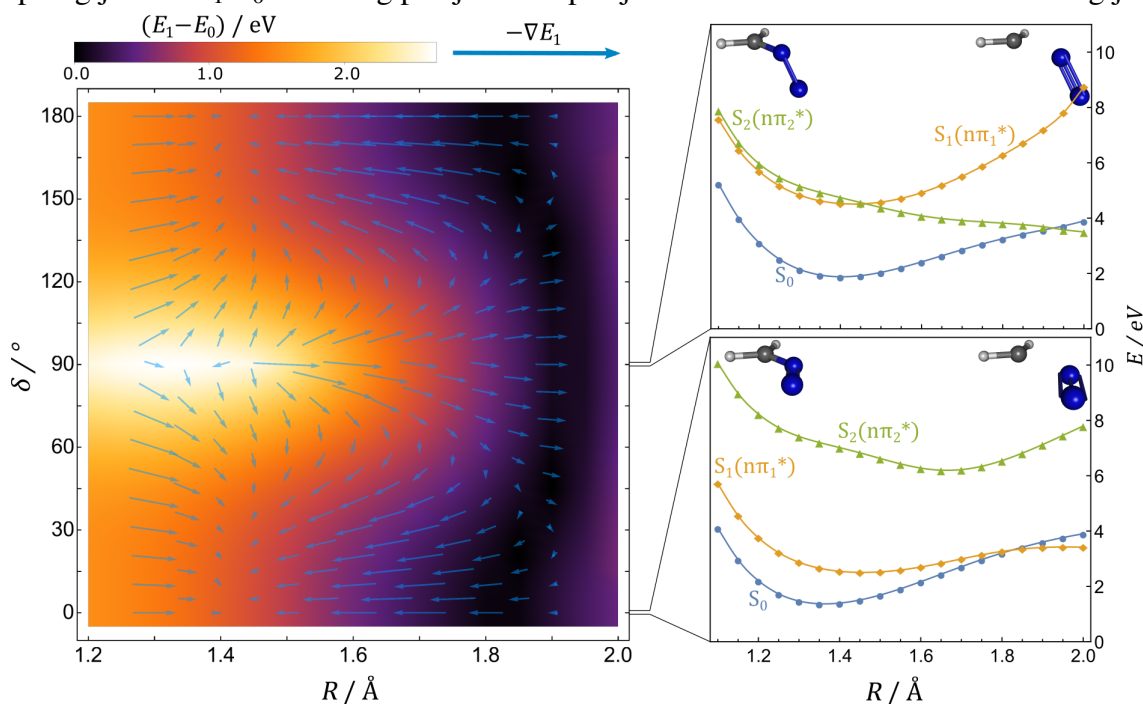


Slika 4.3. Plohe potencijalne energije prvih triju stanja molekule **dam** duž LIP-a koji povezuje S_0 minimum i S_1/S_0 MECI (lijevo) te S_0 minimum, S_2/S_1 MECI i S_1/S_0 MDCI (desno), izračunate na MP2/ADC(2) razini teorije. Adijabatske energije na različitim geometrijama povezane su tako da linija određene boje prati adijabatsko stanje određenog elektronskog karaktera (ispitanog ručno, proučavajući molekulske orbitale i CI vektore u svakoj geometriji duž LIP-a). Plava boja naznačava osnovno stanje, narančasta stanje $n\pi_1^*$ karaktera, a zelena stanje $n\pi_2^*$ karaktera.

Ova dva mehanizma jasno su prikazana LIP-ovima koji povezuju S_0 minimum i S_1/S_0 MECI, što odgovara reakcijskom putu nakon pobude u S_1 stanje, te S_0 minimum, S_2/S_1 MECI i S_1/S_0 MDCI, što odgovara reakcijskom putu nakon pobude u S_2 stanje (slika 4.3). Na LIP-ovima se jasno vidi da najbliža točka S_1/S_0 koničnog presjecišta S_2/S_1 MECI-ju ima za $\approx 0,1$ Å dužu vezu nego S_1/S_0 MECI, što se poklapa s rezultatima neadijabske dinamike. Također, ovo navodi na zaključak da se molekule pobuđene u S_1 stanje deaktiviraju na dijelu S_1/S_0 koničnog presjecišta u kojem je S_1 stanje $n\pi_1^*$ karaktera, dok valni paket iz S_2 stanja dolazi na dio koničnog presjecišta s osnovnim stanjem u kojem S_1 stanje odgovara $n\pi_2^*$ karakteru.

4.2.2. Topologija S_1/S_0 koničnog presjecišta

Da bi se objasnila opažena razlika u fotokemiji S_1 i S_2 stanja diazometana, proučena je topologija šava S_1/S_0 koničnog presjecišta u presjeku koordinata R i δ . Ovisnost energijske



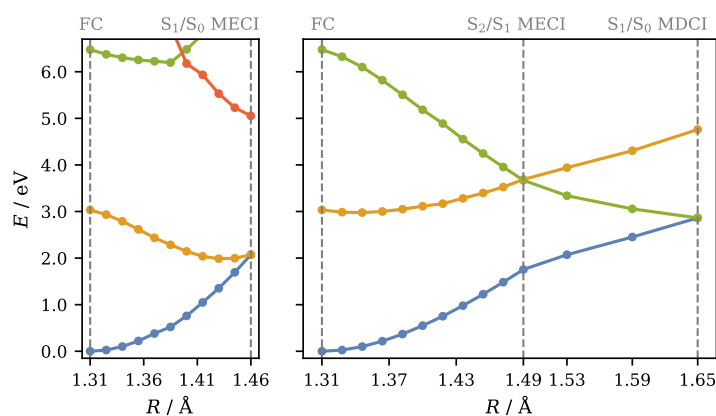
Slika 4.4. Lijevo: Energijska razlika S_1 i S_0 stanja molekule diazometana duž dvodimenzionalnog rigidnog pretraživanja po geometrijskim koordinatama R i δ , sa silama koje djeluju na jezgre na S_1 plohi (plave strelice). Desno: Jednodimenzionalni isječki duž $\delta = 0^\circ$ i $\delta = 90^\circ$ s prikazanim ploham osnovnog stanja (plavo), te pobuđenih $n\pi_1^*$ (narančasto) i $n\pi_2^*$ (zeleno) stanja, koja odgovaraju S_1 i S_2 adijabatskim stanjima u FC geometriji. Adijabatske energije na različitim geometrijama su povezane tako da linija određene boje prati adijabatsko stanje određenog elektronskog karaktera (ispitanog ručno, proučavajući molekulske orbitale i CI vektore u svakoj geometriji duž pretraživanja). Računi su provedeni na MP2/ADC(2) razini teorije.

razlike S_1 i S_0 stanja u dvodimenzionalnom skenu prikazana je na slici 4.4. Također su prikazane i sile (suprotni gradijenti) koje djeluju na atomske jezgre na S_1 plohi. Kao što se može vidjeti, za $\delta = 0^\circ$ i $\delta = 180^\circ$, šav koničnog presjecišta nalazi se na manjim vrijednostima

R nego za $\delta = 90^\circ$. Uz to, atomske sile na S_1 plohi za planarne geometrije udaljavaju molekulu od koničnog presjecišta (tj. vraćaju je u FC regiju), dok za geometrije s $\delta \approx 90^\circ$, one daju akceleraciju jezgrama u smjeru koničnog presjecišta. Drugim riječima, nakon što molekula pobuđena u S_2 stanje internom konverzijom prijeđe u S_1 stanje, ona se nalazi na dijelu S_1 plohe na kojem ju sile usmjeravaju prema disocijativnom dijelu S_1/S_0 presjecišta. S druge strane, sile na S_1 plohi u FC regiji produljuju vezu, ali savijaju kut φ u ravnini σ_1 te konačno dovode molekulu u regiju u kojoj sile počinju skraćivati vezu, odvrćajući molekulu od S_1/S_0 presjecišta. Ova analiza u potpunosti objašnjava opaženu razliku u fotokemijskom ponašanju S_1 i S_2 stanja.

4.2.3. Usporedba ADC(2) i CASPT2 statičkih izračuna

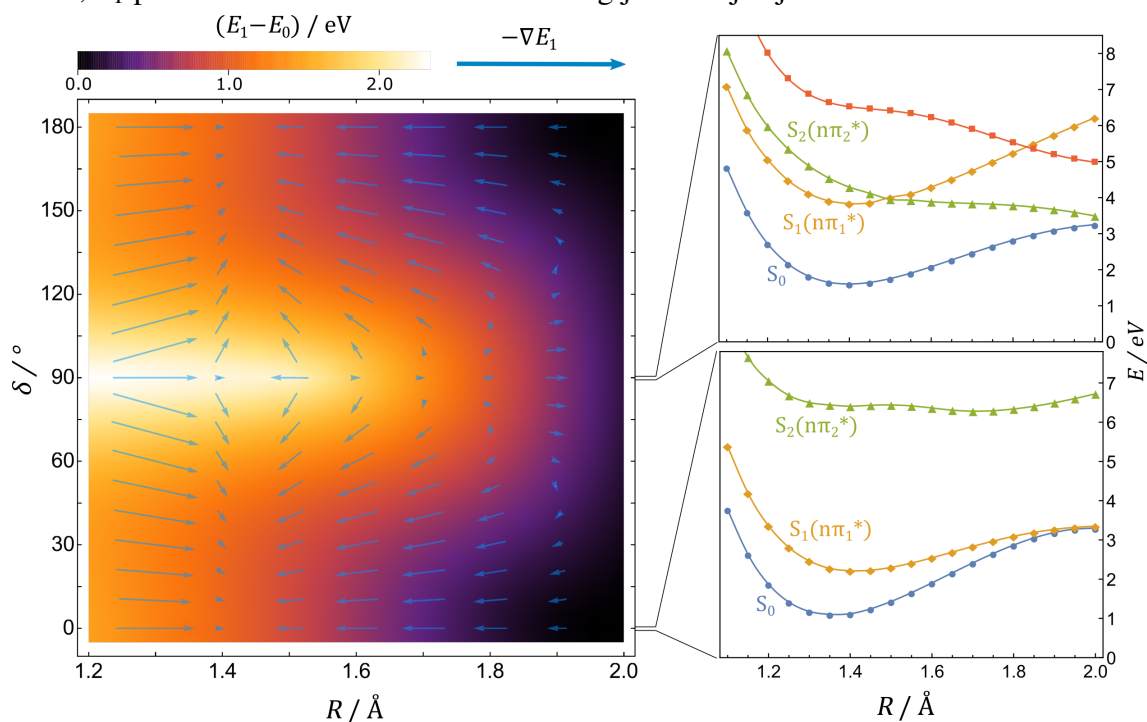
Kao što je rečeno, ADC(2) metoda je jednoreferentna te pri sumnji u multireferentni karakter proučavanih elektronskih stanja njeni rezultati trebaju biti potvrđeni multireferentnom metodom. Takva sumnja posebice postoji u blizini S_1/S_0 koničnog presjecišta, gdje u valnoj funkciji osnovnog stanja HOMO \rightarrow LUMO pobuda ima približno jednak doprinos kao i *aufbau* konfiguracija. Slika 4.5 prikazuje dva LIP-a dobivena na X4S-CASPT2 razini teorije. Kao



Slika 4.5. X4S-CASPT2 plohe potencijalne energije prvih triju stanja diazometana duž LIP-a koji povezuje S_0 minimum i S_1/S_0 MECI (lijevo) te S_0 minimum, S_2/S_1 MECI i S_1/S_0 MDCI (desno). Adijabatske energije na različitim geometrijama povezane su tako da linija određene boje prati adijabatsko stanje određenog elektronskog karaktera (ispitanog ručno, proučavajući molekulske orbitale i CI vektore u svakoj geometriji duž skena). Plava boja naznačava osnovno stanje, narančasta $n\pi_1^*$ stanje, a zelena $n\pi_2^*$ stanje. Karakter visoko pobuđenog stanja prikazanog crvenom linijom nije ispitan.

što se može vidjeti, dobiveni su slični profili kao i na MP2/ADC(2) razini teorije. Međutim, postoji nekoliko neslaganja. Prvenstveno, u S_1/S_0 MECI-ju na CASPT2 razini teorije C-N1 veza kraća je za $\approx 0,1$ Å nego u odgovarajućoj geometriji na ADC(2) razini, dok se duljine veze u S_2/S_1 MECI-ju i S_1/S_0 MDCI-ju približno slažu na ove dvije razine teorije. Ovo sugerira da je eliminacija dušika mehanizmom koji započinje iz S_1 stanja još nepovoljnija nego što to predviđa ADC(2) metoda. To se jasno vidi i na dvodimenzionalnom skenu (slika 4.6).

Naime, S_1 ploha za $\delta = 0^\circ$ ima nešto veću energiju disocijacije na CASPT2 razini. Također,



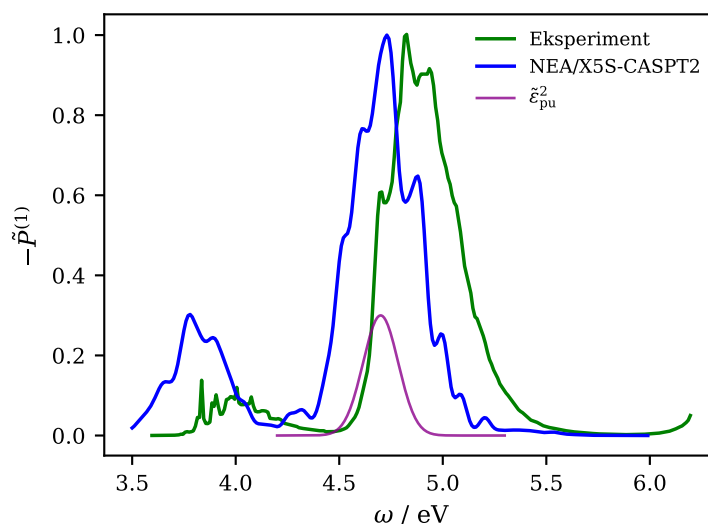
Slika 4.6. Lijevo: Energijska razlika S_1 i S_0 stanja molekule diazometana na X4S-CASPT2 razini teorije duž dvodimenzionalnog rigidnog skena po geometrijskim koordinatama R i δ , sa silama koje djeluju na jezgre na S_1 plohi (plave strelice). Desno: Jednodimenzionalni isječci duž $\delta = 0^\circ$ i $\delta = 90^\circ$ s prikazanom plohamo osnovnog stanja (plavo), te pobuđenih $n\pi_1^*$ (narančasto) i $n\pi_2^*$ (zeleno) stanja, koja odgovaraju S_1 i S_2 adijabatskim stanjima u FC geometriji. Karakter visoko pobuđenog stanja prikazanog crvenom linijom nije ispitan.

kao što pokazuje isječak za $\delta = 90^\circ$, S_1 ploha na CASPT2 razini je nešto manje disocijativna (strma) i nakon S_2/S_1 koničnog presjecišta. To se također vidi i na dvodimenzionalnom skenu po nešto manjem iznosu sila koje usmjeravaju molekulu prema S_1/S_0 presjecištu. Međutim, unatoč navedenim neslaganjima ADC(2) i CASPT2 metoda, očito je da su rezultati dobiveni jednoreferentnom metodom kvalitativno točni. S druge strane, njihova kvantitativna točnost, kakva je potrebna pri npr. izračunu spektroskopskih signala, je očekivano upitna u blizini S_1/S_0 koničnog presjecišta.

4.3. Pirazin

4.3.1. Ulazni probir klasičnih točaka

Eksperimentalni i simulirani elektronski (UV) spektar spoja **pyr** prikazan je na slici 4.7. Kao što se može vidjeti, NEA/XMS-CASPT2 simulacija predviđa sustavno niže energije



Slika 4.7. Usporedba eksperimentalnog (zeleno) i simuliranog (plavo) apsorpcijskog elektronskog spektra molekule **pyr** u području $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ vrpca. Simulacija je dobivena NEA metodom na razini teorije X5S-CASPT2, dok je eksperimentalni spektar preuzet iz ref.¹²². Također je prikazan kvadrat envelope pumpe koja je korištena u eksperimentu Suzukija i suradnika (ljubičasto).

pobude, za otprilike 0,1 eV. To bi moglo uzrokovati pogrešku u ulaznom probiru jer je, kao što je prikazano, pumpa (ljubičasta linija) postavljena u rezonanciju sa sporednim crvenopomaknutim vibronskim signalom u $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ vrpca, a ne s glavnim vibronskim signalom intenziteta 1. Simulirani spektar doista sadrži sporedni signal, ali, kako je rečeno, na nešto nižoj energiji pobude, dok se glavni signal poklapa s frekvencijom pumpe. To dovodi do pretjeranog uzorkovanja geometrija odgovornih za glavni signal u odnosu na geometrije odgovorne za sporedni. Ipak, zbog energijske neodređenosti pumpe, geometrije odgovorne za sporedni signal bit će uključene u ulazni probir. Također, dotična pogreška ne bi trebala drastično utjecati na FSSH dinamiku jer će nakon pobude molekula dobiti mnogo više vibracijske energije (zbog sila na PES-u $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja) od razlike u ukupnoj energiji osnovnog stanja geometrija odgovornih za ova dva signala. Sve u svemu, uzorkovanje funkcije ulaznog probira za **pyr** dalo je 86 točaka od njih 300 iz literarnog uzorka na MP2/ADC(2) razini teorije.

Vrijedi napomenuti da, iako simulirani spektar pokazuje sustavnu pogrešku u energiji, relativni položaj apsorpcijskih vrpca $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja je točno simuliran. Među-

tim, čini se da je relativni intenzitet ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ vrpce malo precijenjen. Ovo odstupanje nije od značaja za ulazni probir jer je intenzitet pumpe gotovo jednak nuli duž cijele ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ vrpce, tj. u eksperimentu Suzukija i suradnika nisu dopuštene ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ -pobude.

4.3.2. Spektroskopski signali: usporedba s eksperimentom

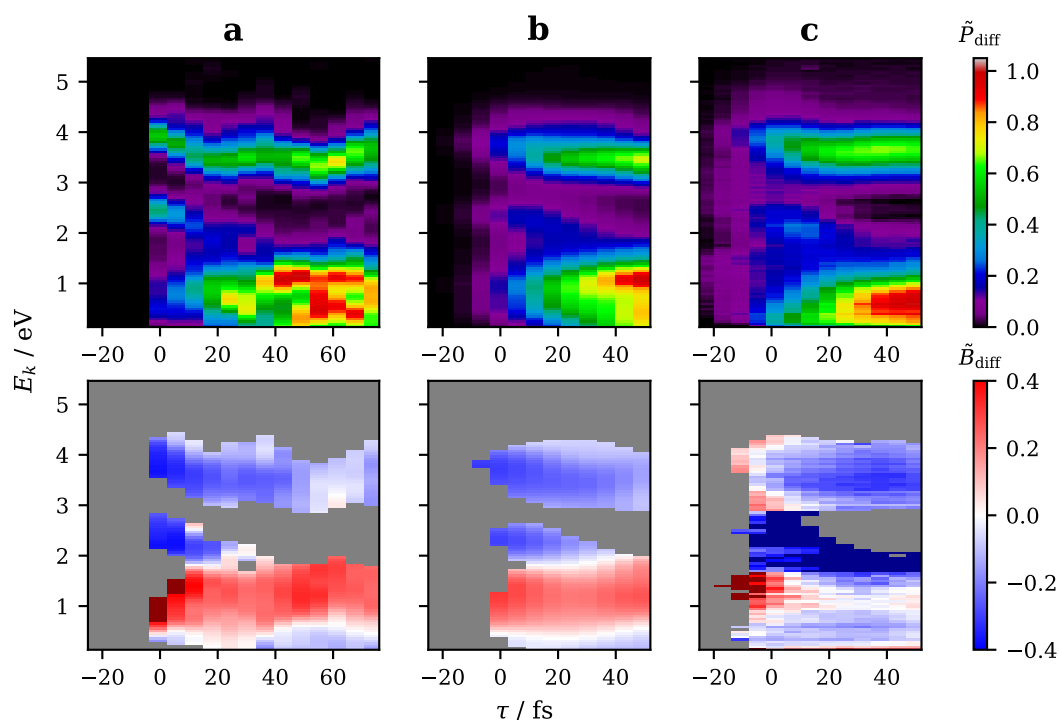
Usporedba eksperimentalnih i simuliranih TRPES i TRPAD signala za **pyr** prikazana je na slici 4.8. Prikazani su rezultati dobiveni CDW simulacijom te vremenskom konvolucijom CDW simulacije (TCDW). U ref.²⁶ dani su samo sirovi eksperimentalni podatci za TRPES i TRPAD (ne diferencijalni), prikazani na slici 8.2 u Dodatku. Stoga je eksperimentalni diferencijalni TRPES izračunat kao

$$\tilde{P}_{\text{diff}}(\tau, E_k) = \tilde{P}_{\text{raw}}(\tau, E_k) - \tilde{P}_{\text{raw}}(-50 \text{ fs}, E_k), \quad (4.1)$$

normiran na 1. Pri tomu je pretpostavljeno da stacionarni signal na $\tau = -50$ fs potječe isključivo od ionizacije molekule iz osnovnog stanja. S druge strane, eksperimentalni diferencijalni TRPAD dobiven je kao

$$\tilde{B}_{\text{diff}}(\tau, E_k) = \frac{\tilde{P}_{\text{raw}}(\tau, E_k)\tilde{B}_{\text{raw}}(\tau, E_k) - \tilde{P}_{\text{raw}}(-50 \text{ fs}, E_k)\tilde{B}_{\text{raw}}(-50 \text{ fs}, E_k)}{\tilde{P}_{\text{raw}}(\tau, E_k) - \tilde{P}_{\text{raw}}(-50 \text{ fs}, E_k)}. \quad (4.2)$$

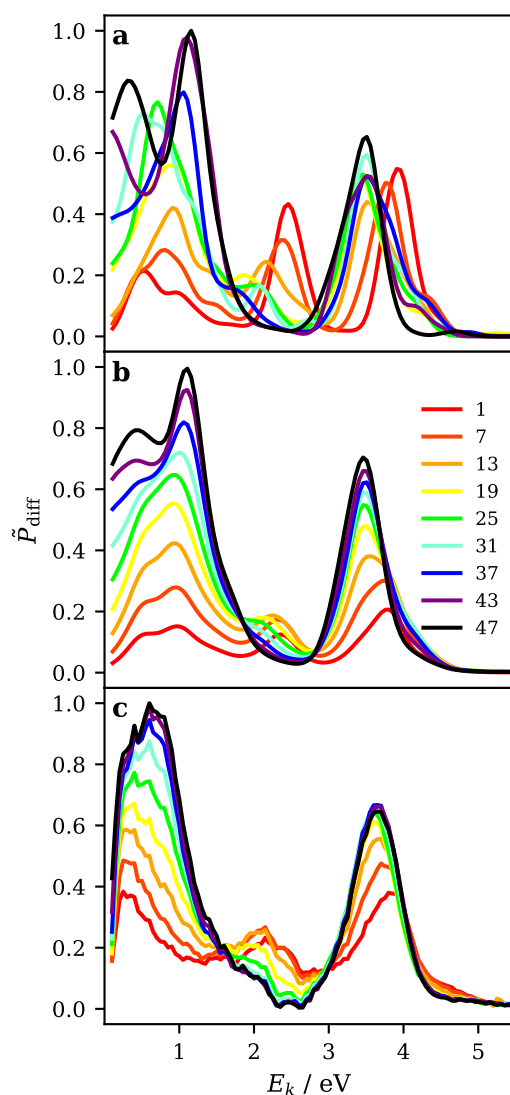
Na ovaj način apsolutnost parametra asimetrije je očuvana. Eksperimentalni TRPES signal se sastoji od tri ionizacijske vrpce, na 0 – 1 eV (vrpca A), 1 – 2,5 eV (vrpca B) i na 3,5 – 4 eV (vrpca C). Dok su vrpce A i C gotovo stacionarne (samo dobivaju na intenzitetu s vremenom), vrpca B se s vremenom pomiče prema nižim kinetičkim energijama te nestaje oko $\tau = 25$ fs. Slaganje između TCDW simulacije i eksperimenta je izvanredno, u smislu energijskog položaja i relativnih intenziteta različitih vrpca u spektru. Za prvo su zaslužne točne energije ionizacije (XMS-CASPT2), dok je za drugo zaslužan točan tretman ionizacijskih udarnih presjeka (XMS-CASPT2 Dysonove orbitale i SE-DFT orbitale u kontinuumu). Glavni nedostatak simulacije je intenzitet vrpce A neposredno iznad $E_k = 0$. To je očekivano jer je poznato da SE-DFT pristup u niskoenergetskom području ne opisuje orbitale dobro, budući da tako spori fotoelektroni "vide" finu strukturu elektronske gustoće rezidualnog kationa. Međutim, kao što se može vidjeti u DW simulaciji (panel **a**), svijetli signal se doista pojavljuje u području od 0 – 0,5 eV, ali malo prekasno (na oko 50 fs). Dakle, ova pogreška također potencijalno nastaje zbog netočne (malo spore) FSSH dinamike. Tomu u prilog govori i činjenica da vrpca B također malo sporije blijedi u TCDW simulaciji nego u eksperimentalnom spektru. Neslaganja se jasnije vide ako se iz vremenski razlučenog spektra izdvoji nekoliko vremenskih isječaka. Na slici 4.9 može se vidjeti da se u DW pristupu intenzitet vrpce C ponaša kaotično (smanjuje se u intervalu $\tau = 1 - 13$ fs, raste na $\tau = 13 - 31$ fs, smanjuje se na $\tau = 31 - 43$ fs i konačno raste na $\tau = 43 - 47$ fs), dok u eksperimentalnom spektru on



Slika 4.8. TRPES (gornji paneli) i TRPAD (donji paneli) ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ -pobuđenog sustava **pyr**. Stupci **a** i **b** prikazuju simulacije DW i TCDW redom, dok stupac **c** prikazuje eksperimentalne signale iz reference²⁶. Tamnocrvena i tamnoplava boja na TRPAD-ima označavaju vrijednosti $\tilde{B}_{\text{diff}} > 0,4$ i $\tilde{B}_{\text{diff}} < -0,4$ redom. Za TRPAD su prikazane samo točke na kojima je $\tilde{P}_{\text{diff}} > 0,1$.

monotono raste. Ovo ponašanje je međutim dobro simulirano TCDW pristupom. Ipak, i DW i TCDW pristupi dobro predviđaju pomak energijskog položaja vrpce C s 4 na 3,5 eV. Isti trend se može vidjeti i u vrpci A, koja se s vremenom pomiče prema višim energijama. I DW i TCDW pristupi dobro simuliraju nestanak vrpce B, ali DW malo precjenjuje njegov intenzitet u ranim vremenima odmaka.

Simulacija TRPAD signala za sustav **pyr** u ovom radu služi samo kao "proof-of-concept" te se neće koristiti za proučavanje fotokemije sustava **pyr**. Simulacija predviđa negativne vrijednosti parametra asimetrije za vrpce B i C te pozitivnu vrijednost za vrpce A. Ovo se dobro slaže s eksperimentom samo za vrpce C. Vrpca B pokazuje mnogo više negativan β od simuliranih, dok je samo mali dio vrpce A karakteriziran pozitivnim β (glavni dio ima negativan). Međutim, potrebno je razmotriti dva aspekta. Prvo, ukupne \tilde{B} vrijednosti su relativno male, tj. fotoionizacija elektronski pobuđene molekule **pyr** je gotovo izotropna. To međutim otežava točan izračun TRPAD signala. Drugo, velika pogreška proizlazi i iz odsutnosti GSB komponente u simulaciji. Naime, kao što se može vidjeti u sirovom eksperimentalnom TRPAD signalu (slika 8.2), vrpce osnovnog stanja karakterizirane su izrazito pozitivnim β te stoga uzrokuju veliku razliku između diferencijalnog TRPAD-a i njegove ESA komponente. Stoga možemo zaključiti da je TRPAD signal prilično osjetljiv

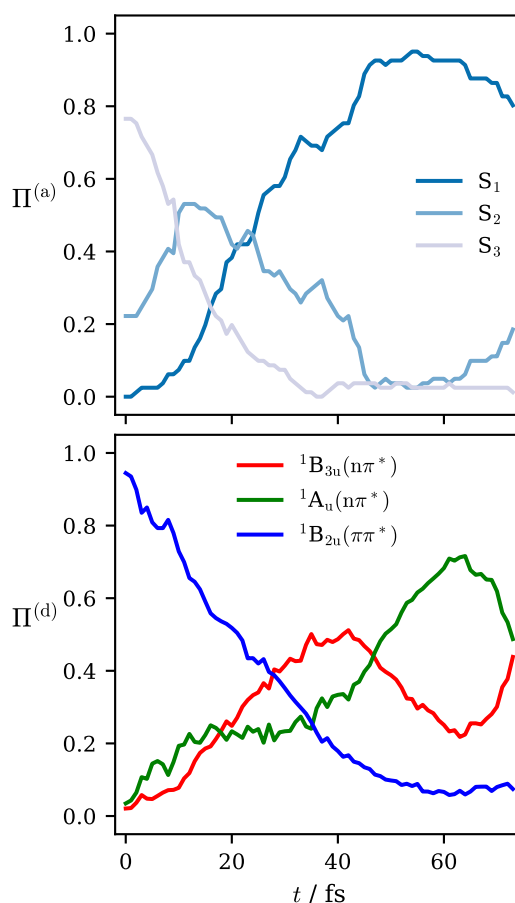


Slika 4.9. Fotoelektronski spektri ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ -pobuđenog sustava **pyr** za odabrana vremena odmaka, naznačena u femtosekundama na panelu **b**. Paneli **a** i **b** prikazuju simulacije DW i TCDW redom, dok panel **c** prikazuje eksperimentalne spektre iz reference²⁶.

na GSB komponentu signala, koju bi stoga trebalo uračunati da se dobije pouzdana i točna simulacija.

4.3.3. Analiza neadijabatske dinamike

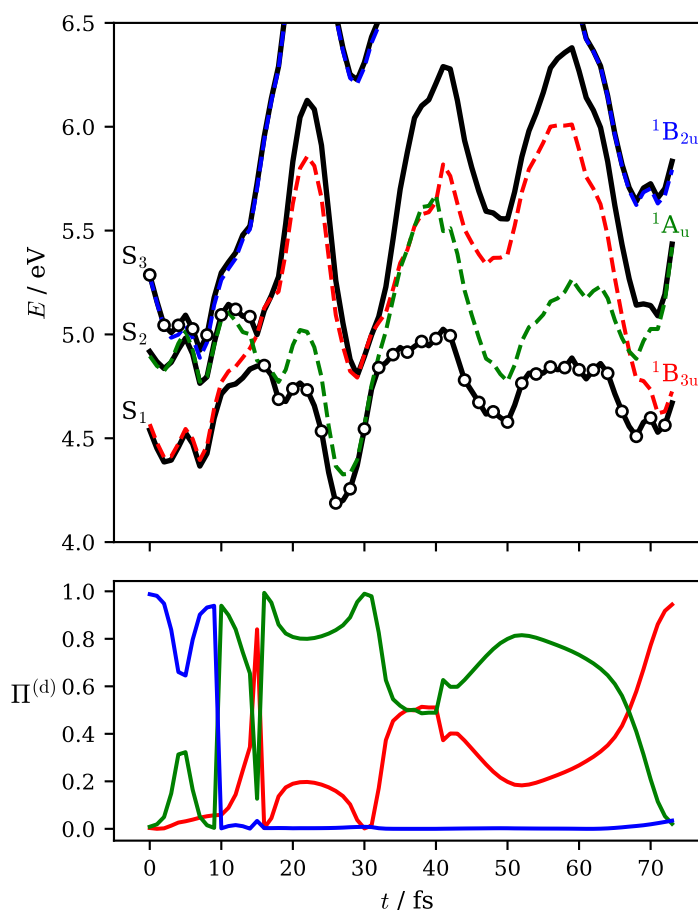
Kao što je rečeno, FSSH trajektorije sustava **pyr** već su propagirane na ADC(2) razini teorije u radu iz literature. Međutim, kako bismo točno simulirali TRPES eksperiment, izračunali smo elektronska stanja na X5S-CASPT2 razini duž trajektorija. Vremenska evolucija adijabatskih populacija u dinamici temeljenoj na ADC(2) razini teorije i odgovarajuće dijabatske populacije dobivene iz matrica integrala prekrivanja na razini X5S-CASPT2 prikazane su na slici 4.10. Kao što je prikazano, pumpa na početku stvara superpoziciju S_2 ($\approx 20\%$) i S_3 ($\approx 80\%$) stanja.



Slika 4.10. Vremenski ovisne populacije elektronskih stanja molekule **pyr** nakon pobuđivanja u $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanje s pumpom korištenom u eksperimentu Suzukija i suradnika. Na gornjem panelu prikazane su adijabatske populacije duž FSSH dinamike temeljene na ADC(2) razini teorije, dok donji panel prikazuje dijabatske populacije dobivene iz matrica integrala prekrivanja na razini X5S-CASPT2.

Međutim, dijabatske populacije otkrivaju da to odgovara gotovo čistoj $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ -pobudi ($\approx 95\%$), što je i bila namjera u eksperimentu. Mehanizam u terminima adijabatskih stanja je jasan: dio nuklearnog valnog paketa koji je pobuđen u stanje S_3 odmah nailazi na S_3/S_2 konično presjecište, koje inducira ultrabrzi prijenos populacije iz S_3 u S_2 stanje. Kada se valni paket nađe na PES-u S_2 stanja, ubrzo nailazi na S_2/S_1 konično presjecište i prelazi na PES S_1 stanja. Maksimalna S_2 populacija dostiže se nakon ≈ 10 fs. Konačno, i S_3 i S_2 populacije padaju gotovo na nulu oko ≈ 35 i ≈ 45 fs redom, kada gotovo cijeli valni paket prelazi u stanje S_1 . Populacija dijabatskog stanja $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ ponaša se slično kao ona S_3 stanja, ali kao što je rečeno, kreće od veće vrijednosti. S druge strane, dijabatske populacije $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ stanja uopće ne nalikuju onima u adijabatskim S_1 i S_2 stanjima. Naprotiv, obje rastu kako se stanje S_1 populira, dok na oko 40 fs populacije $^1B_{3u}(n\pi^*)$ stanja ima maksimum. Tada se populacija ultrabrzo prenosi iz $^1B_{3u}(n\pi^*)$ u $^1A_u(n\pi^*)$ stanje, uzrokujući maksimum $^1A_u(n\pi^*)$ - i minimum $^1B_{3u}(n\pi^*)$ -populacija oko 60 fs. Zatim se javlja interna

konverzija u suprotnom smjeru, uzrokujući izjednačavanje ovih dviju populacija oko 74 fs. Takvo oscilatorno ponašanje $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ populacija također je dobiveno na razini ADC(2) koristeći *ad hoc* konstruktivni dijabatizacijski pristup temeljen na oscilatorskim snagama adijabatskih stanja (vidi sliku 8 u ref.⁶⁶). Također, pokazano je da se to ponašanje nastavlja događati na duljoj vremenskoj skali (do približno 200 fs). Dakle, nakon depopulacije $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja, $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ stanja su snažno spregnuta nuklearnim gibanjem. To se jasno vidi na jednoj odabranoj trajektoriji (slika 4.11). Naime, nakon što je $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$



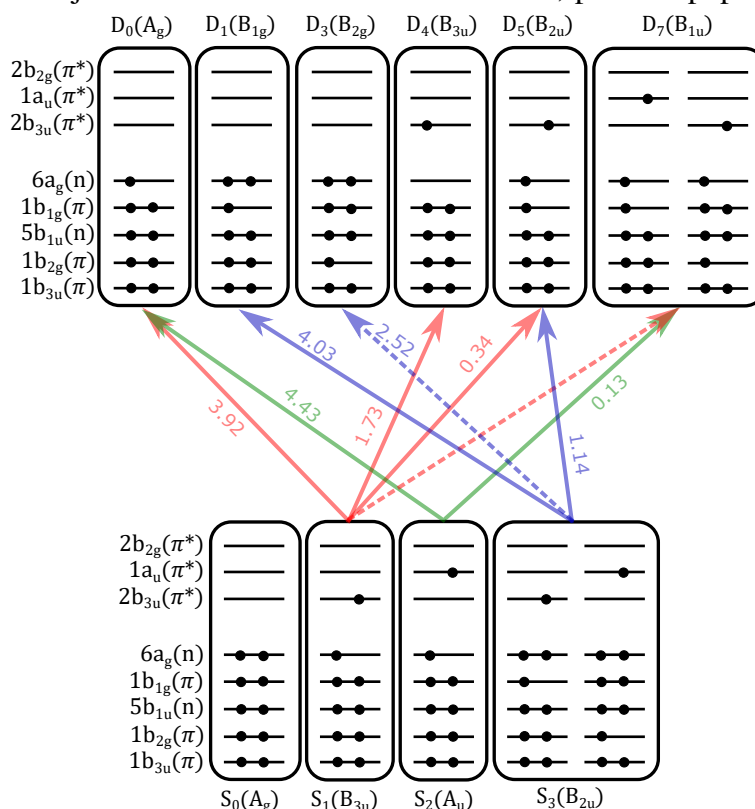
Slika 4.11. Gornji panel: adijabatske (crne, označene s lijeve strane) i dijabatske (isprekidane i obojene, označene s desne strane) plohe potencijalne energije molekule **pyr** duž odabrane FSSH trajektorije u kojoj se jasno vidi međuigra $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ stanja. Krugovi naznačavaju trenutno populirano adijabatsko stanje. Donji panel: dijabatske populacije duž trajektorije. Boje odgovaraju bojama dijabatskih ploha na gornjem panelu.

stanje depopulirano, trenutno populirano adijabatsko stanje brzo izmjenjuje svoj karakter između $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$. Također, oko 35 fs njegov karakter odgovara superpoziciji ovih dvaju dijabatskih stanja s jednakim težinama, koja se podudara s izbjegnute križanjem S_1 i S_2 ploha. U ovom području dijabatske plohe se ne poklapaju s adijabatskima, zbog jake sprege. Nakon toga, trenutno populirano stanje postaje $\approx 80\%$ $^1A_u(n\pi^*)$, a poslije

gotovo čisto ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$. Ova međuigra ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ dijabatskih stanja bit će kasnije objašnjena linearno interpoliranim putem.

4.3.4. Spektroskopski signali: asignacija

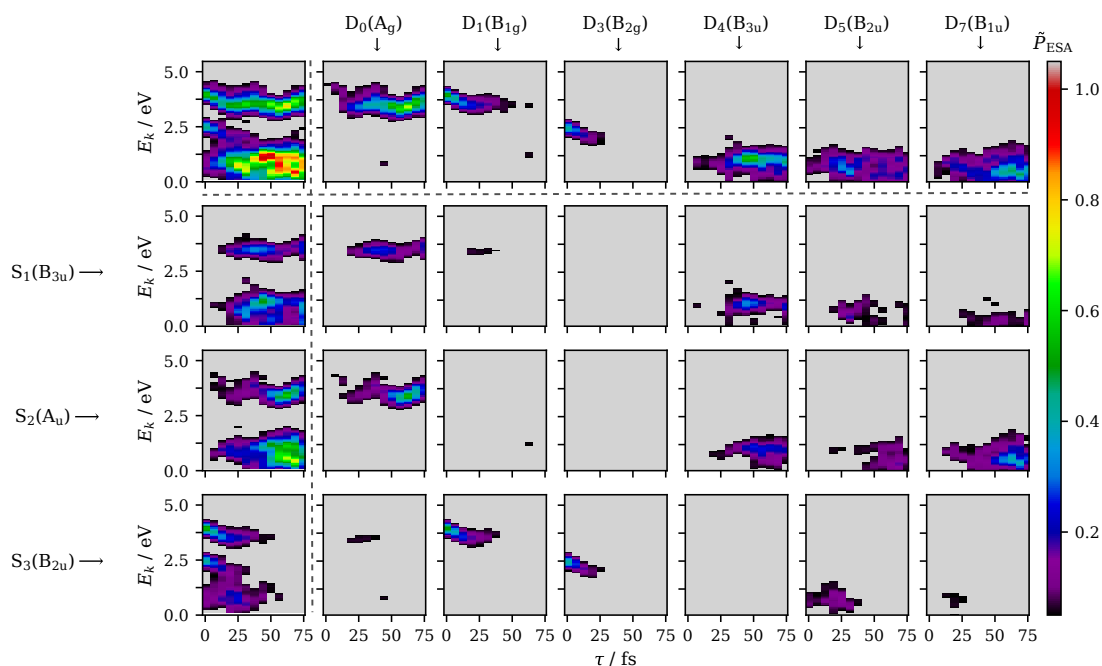
Sada prelazimo na asignaciju vrpce u TRPES signalu sustava **pyr** u terminima dijabatskih ionizacijskih kanala. Najprije ćemo ispitati otvorene kanale na FC geometriji. Energije ionizacije i kvadrati odgovarajućih Dysonovih normi za ionizaciju triju razmatranih pobuđenih stanja molekule **pyr** u dubletna stanja molekule **pyr**⁺, do kojih može doći korištenjem probnog pulsa iz eksperimenta Suzukija i suradnika, dane su u tablici 8.1. Svijetli ionizacijski kanali izdvojeni su na slici 4.12. Kao što se vidi, početno populirano ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$



Slika 4.12. Vodeće elektronske konfiguracije u trima razmatranim stanjima molekule **pyr** i u pet ionizacijski svijetlih stanja molekule **pyr**⁺ na FC geometriji. Stanja $S_3(B_{2u})$ i $D_7(B_{1u})$ imaju dvije dominantne konfiguracije, pri čemu lijeva ima veći CI koeficijent. Strelice označavaju svijetle ionizacijske prijelaze (crvene iz ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$, zelene iz ${}^1A_u(n\pi^*)$ i plave iz ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$). Ako je manja konfiguracija (bilo u stanju molekule **pyr** ili **pyr**⁺) odgovorna za Dysonovu normu različitu od nule, strelica tog kanala je isprekidana. Na strelicama je prikazana vrijednost kinetičke energije fotoelektrona na kojoj bi se trebao pojaviti signal pojedinog kanala ($E_k = \omega_{pr} - \omega_{FI}$) u TRPES eksperimentu Suzukija i suradnika. Energije ionizacije ω_{FI} dane su u tablici 8.1

stanje može se učinkovito ionizirati u kationska stanja $D_1(B_{1g})$ i $D_5(B_{2u})$, što očito dovodi do pojave vrpce C i A na ranim vremenima odmaka. Nešto manje učinkovita je ionizacija u $D_3(B_{2g})$ stanje, što rezultira vrpcom B. Nakon što se ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanja populiraju, vrpca C postaje posljedica ionizacijskih kanala ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_0(A_g)$ i ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_0(A_g)$.

Vrpca B nestaje jer su oba kanala ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_3(B_{2g})$ i ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_3(B_{2g})$ tamna. Zatim se vrpca A pojavljuje zbog nekolicine kanala ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_4(B_{3u})$, ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_5(B_{2u})$, ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_7(B_{1u})$ i, s nešto manjom težinom, ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_7(B_{1u})$. Kako bismo provjerili vrijedi li ova asignacija, određena ispitivanjem kanala na FC geometriji, također i duž mehanizma reakcije (tj. duž FSSH trajektorija), provedena je automatska asignacija ukupnog TRPES signala (slika 4.13). Kao što se može vidjeti, asignacija je doista kvalitativno očuvana



Slika 4.13. DW simulacija ESA komponente TRPES signala sustava **pyr** (panel u prvom redu i prvom stupcu), razdvojena prema početnom (neutralnom) dijabatskom stanju (prvi stupac) te prema konačnom (kationskom) dijabatskom stanju (prvi redak). Paneli u drugim recima i stupcima prikazuju signale pojedinih dijabatskih kanala, odnosno predstavljaju dekompoziciju ukupnog signala prema početnim i konačnim dijabatskim stanjima. Prikazane su samo točke u kojima je $\tilde{P}_{ESA} > 0,05$.

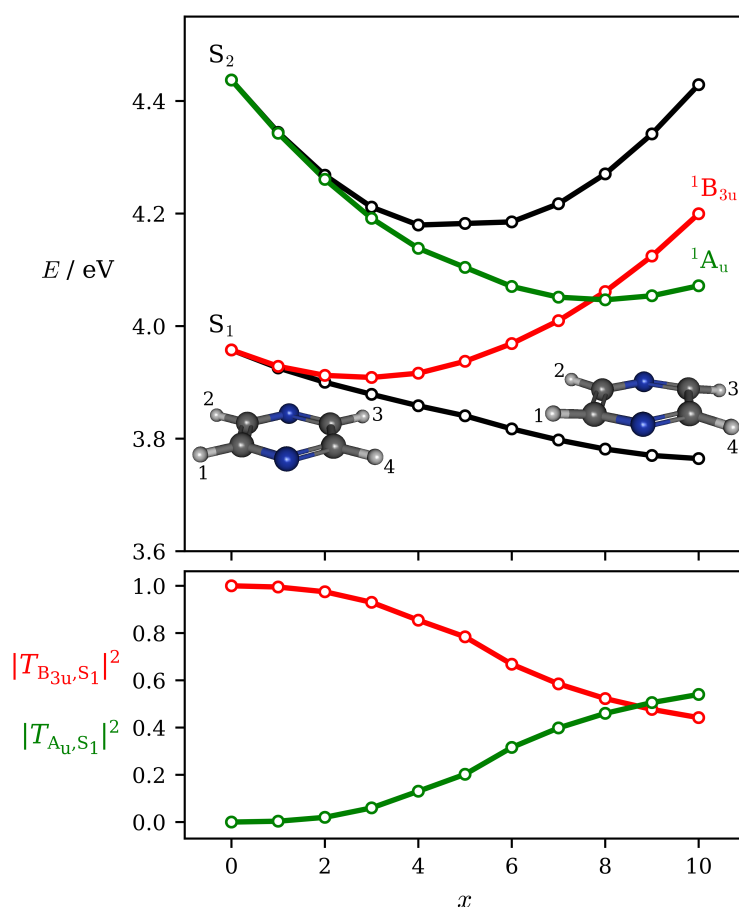
duž trajektorija. Međutim, neki detalji u *ab initio* dijabatskim signalima nude dublji uvid u mehanizam od proučavanja kanala na FC geometriji. Kao što je rečeno, vrpca C prvo potječe od ionizacije ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja. Međutim, nakon njegove depopulacije ona prvo odgovara svjetlom prijelazu ${}^1B_{3u}(n\pi^*) \rightarrow D_0(A_g)$, a tek nešto kasnije ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_0(A_g)$ prijelazu. To se poklapa s prvim maksimumom ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ populacije redom. Nadalje, zanimljivo je primijetiti da doprinos ${}^1A_u(n\pi^*)$ -ionizacije vrpce A ne dolazi samo od svijetle ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_7(B_{1u})$, već i od tamnih ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_4(B_{3u})$ i ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_5(B_{2u})$ prijelaza. Ovo je poznato kao fenomen posuđivanja intenziteta (eng. *intensity borrowing*),¹⁵⁸ u kojem jedno tamno dijabatsko stanje "posuđuje" intenzitet od svijetlog dijabatskog stanja. Ovdje je ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanje posuđilo fotoelektronski intenzitet od ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ stanja za ionizaciju u stanja $D_4(B_{3u})$ i $D_5(B_{2u})$. To se može dogoditi samo ako su stanja jako spregnuta nuklearnim

gibanjem, kao što je ovdje slučaj sa stanjima ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$.

Budući da je eksperimentalni TRPES signal sustava **pyr** potpuno asigniran, možemo odgovoriti na pitanje može li se u njemu vidjeti potpis stanja ${}^1A_u(n\pi^*)$. Odgovor je: u principu da, ali ne s probom korištenom u eksperimentu Suzukija i suradnika. Naime, jedina vrpca koji potječe isključivo od ${}^1A_u(n\pi^*)$ -ionizacije prisutna u spektru Suzukija i suradnika je ${}^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_7(B_{1u})$, koja je sastavni dio vrpce A, tj. nije izolirana. Međutim, korištenjem probe s većom energijom, ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanje bi se moglo ionizirati u neka druga (viša pobuđena) stanja molekule **pyr**⁺, svijetla samo prilikom ${}^1A_u(n\pi^*)$ -ionizacije, što može rezultirati izoliranim fotoelektronskim signalima. Ipak, čak i u ovoj situaciji, jaka sprega između ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanja vjerojatno bi inducirala posuđivanje intenziteta, tj. ta hipotetska ${}^1A_u(n\pi^*)$ -vrpca bi vjerojatno bila u određenoj mjeri kontaminirana karakterom ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ pa bi iz nje bilo teško ekstrahirati dinamiku ${}^1A_u(n\pi^*)$ populacije. Doista, tijekom izrade ovog doktorskog rada, fotokemija sustava **pyr** je eksperimentalno i teorijski praćena rentgenskom TA-PP spektroskopijom¹⁵⁹ i pronađen je potpis ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanja koji potječe od pobude $1s \rightarrow 2b_{3u}$ na ugljikovom K-rubu. Također, doista je utvrđeno da je ovaj signal kontaminiran pobudom ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ karaktera, zbog jakog miješanja stanja.

4.3.5. *Jako spregnuti minimumi*

Slika 4.14 prikazuje dva adijabatska i dijabatska PES-a molekule **pyr** duž LIP-a koji povezuje S_0 minimum D_{2h} simetrije i S_1 minimum C_i simetrije. Ovo nije reakcijski put koji slijedi pobuđena molekula **pyr** jer pobuda vodi molekulu u ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$, a ne u ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ stanje. Ipak, ovaj LIP dokazuje da se S_1 minimum može doseći iz FC geometrije putem bez barijere, pa je razumno pretpostaviti da se ovaj S_1 minimum također može doseći i nakon depopulacije ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja. LIP pokazuje da nuklearno gibanje koje povezuje FC geometriju i S_1 minimum snažno spreže ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanja, zbog izbjegnutog križanja s velikom razlikom u energiji S_1 i S_2 stanja, vidljivom na $x \approx 5$. U S_1 minimumu, S_1 stanje nije ni čisto ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ ni čisto ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanje, već superpozicija ova dva karaktera s približno jednakim težinama. Budući da je isto ponašanje uočeno i duž FSSH trajektorija, možemo zaključiti da je gibanje valnog paketa prema S_1 minimumu ono koje spreže ova dva stanja nakon ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ -depopulacije. Važno je napomenuti da zbog simetrije sustava postoje četiri simetrijski ekvivalentna S_1 minimuma, koja se razlikuju po tome koji su atomi vodika podignuti iznad, a koji spuštene ispod ravnine ugljik-dušik kostura. Minimum korišten u LIP-u ima H1 podignut iznad (H1 \uparrow) i H3 spušten ispod (H3 \downarrow) ravnine (vidi sliku 4.14 za numeraciju atoma). Ostali minimumi bi tada bili (H1 \downarrow , H3 \uparrow), (H2 \uparrow , H4 \downarrow) te (H2 \downarrow , H4 \uparrow). U literaturi je pokazano¹⁶⁰ na razini teorije ADC(2) da su ova četiri minimuma povezana prijelaznim stanjima s malim barijerama pa, kada valni paket dođe do jednog od minimuma, može slobodno oscilirati između svih njih. Također je pokazano da nuklearno gibanje koje



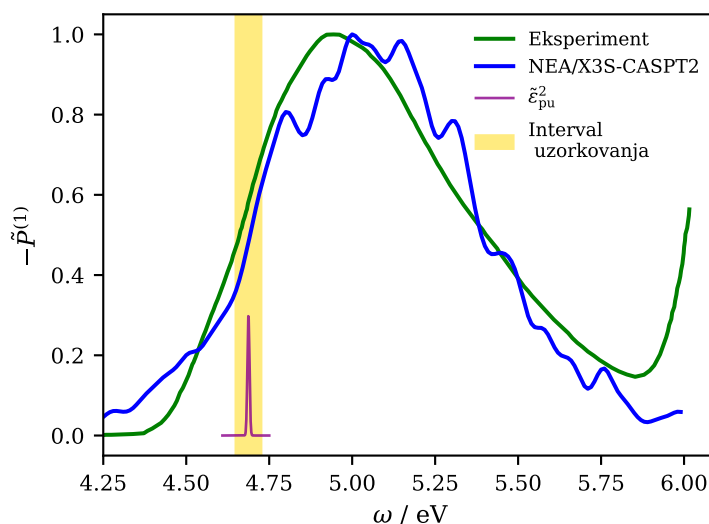
Slika 4.14. Gornji panel: adijabatske (crne, označene lijevo) i dijabatske (obojene, označene desno) plohe potencijalne energije molekule **pyr** duž linearno interpoliranog puta između S_0 minimuma ($x = 0$) i S_1 minimuma ($x = 10$). Naglasimo da je S_0 minimum planaran, dok S_1 minimum ima vodik H1 podignut iznad, a vodik H3 spušten ispod molekularne ravnine. Plohe S_3 i ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ nisu prikazane jer ne sudjeluju u miješanju stanja, ali su bile uključene u dijabatizaciju, kao što je prethodno opisano. Donji panel: kvadrati elemenata matrice prijelaza iz adijabatske u dijabatsku bazu koji povezuju ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i S_1 stanje (crveno) te ${}^1A_u(n\pi^*)$ i S_1 stanje (zeleno).

povezuje ova četiri minimuma također spreže ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ stanja. Dakle, oscilacije valnog paketa između ova četiri minimuma mogu biti uzrok oscilacija ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ i ${}^1A_u(n\pi^*)$ populacija u FSSH. Doista, Suzuki i suradnici opazili su primjetne oscilacije u TRPES vrpčama A i C na većim vremenskim skalama.²⁶

4.4. Cikloheksa-1,3-dien

4.4.1. Ulazno uzorkovanje i elektronski spektar

Na slici 4.15 prikazana je usporedba eksperimentalnog i simuliranog apsorpcijskog UV spektra spoja **chd**. Kao što se može vidjeti, slaganje energijskog položaja i oblika 1^1B

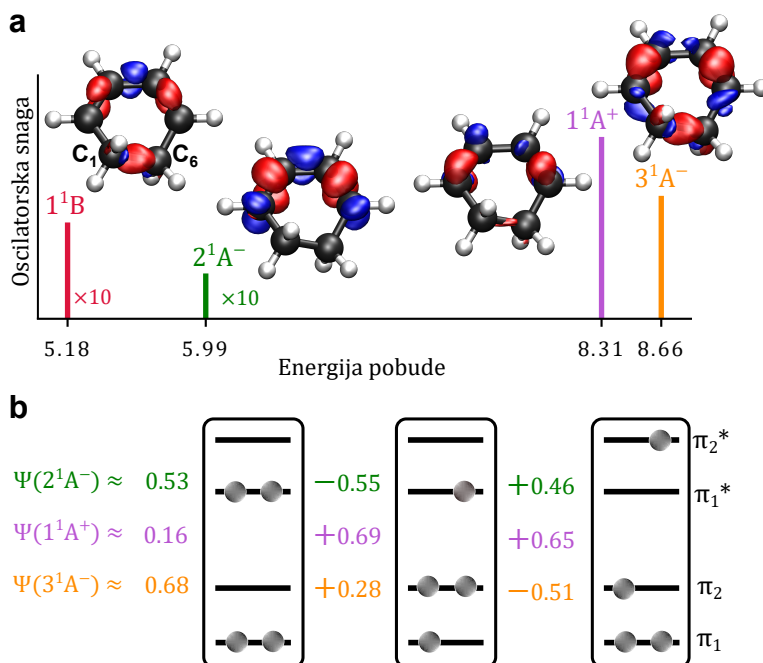


Slika 4.15. Usporedba eksperimentalnog (zeleno) i simuliranog (plavo) apsorpcijskog elektronskog spektra spoja **chd** u području 1^1B vrpce. Simulacija je dobivena NEA metodom na razini X3S-CASPT2, dok je eksperimentalni spektar preuzet iz ref.¹⁴¹ Prikazan je i kvadrat envelope pumpe koja je korištena u eksperimentu Piancastelli i suradnika (ljubičasto), kao i prozor za uzorkovanje (žuto) koji je korišten za generiranje ulaznog uzorka u našoj simulaciji TRPES signala.

vrpce između eksperimenta i teorije je dobro. Više pobuđene vrpce nisu simulirane jer su računata samo dva pobuđena stanja (na razini X3S-CASPT2), od kojih je 2^1A^- stanje tamno. Frekvencija pobude (pumpa) u eksperimentu Piancastelli i suradnika (ljubičasta linija) je crveno-pomaknuta u odnosu na maksimum apsorpcije te je lokalizirana u frekvencijskom području gdje se XMS-CASPT2 simulacija UV spektra dobro podudara s eksperimentom. Stoga možemo zaključiti da je naš uzorak ulaznog probira dovoljno točan. Dobiveno je 107 D_1 -uzorkovanih točaka od 2 000 točaka uzorkovanih iz Wignerove distribucije, među kojima je 106 bilo pobuđeno u S_1 stanje, dok je 1 bila pobuđena u S_2 stanje.

Prije nego što prijedemo na usporedbu simulacije TRPES signala s eksperimentom, ispitajmo karaktere viših pobuđenih stanja na FC geometriji molekule **chd**. Slika 4.16 shematski prikazuje X7S-CASPT2 apsorpcijski spektar molekule **chd** do 9 eV. U tablici 8.2 dane su energije pobude, oscilatorske snage te CI koeficijenti dominantnih elektronskih konfiguracija za prvih 6 pobuđenih stanja molekule **chd** na X7S-CASPT2 razini teorije. Kako bi potvrdili da dobivena stanja (posebice viša pobuđena iz *cis*-vrpce) nisu artefakt malog aktivnog prostora u CASPT2 izračunu, proveden je izračun prvih 10 pobuđenih stanja na EOM-

CC3 razini teorije te su vodeće konfiguracije dobivenih stanja sažete u tablici 8.3. Zaista, dva stanja iz *cis*-vrpce (1^1A^+ i 3^1A^-), dobivena kao S_4 i S_5 stanja na X7S-CASPT2 razini teorije, po elektronskoj valnoj funkciji odgovaraju stanjima $S_8(6A)$ i $S_{10}(7A)$ na EOM-CC3/cc-pVDZ razini teorije, te stoga nisu artefakti aktivnog prostora. Kao što se vidi, pobuda molekule

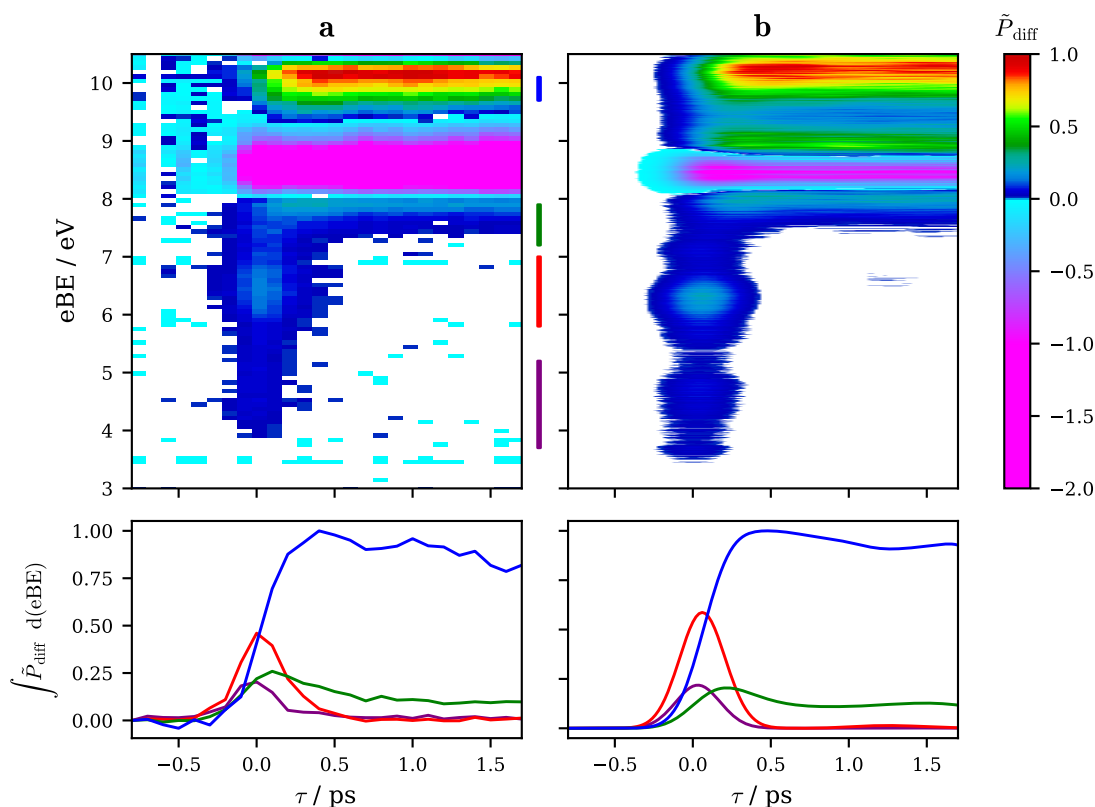


Slika 4.16. a) Shematski prikaz energija pobude i oscilatorskih snaga $S_1(1^1B)$, $S_2(2^1A^-)$, $S_4(1^1A^+)$ i $S_5(3^1A^-)$ stanja molekule **chd** izračunatih na X7S-CASPT2 razini teorije na FC geometriji. Signal svakog stanja popraćen je prikazom izoplohe razlike njegove elektronske gustoće u odnosu i gustoće osnovnog stanja ($\rho_{el}(S_n) - \rho_{el}(S_0) = \pm 0,0007$ au, crvena za pozitivne i plava za negativne vrijednosti). **b)** Tri vodeće konfiguracije u 2^1A^- , 1^1A^+ i 3^1A^- stanjima s odgovarajućim CI koeficijentima.

chd u stanje 1^1B stvara gubitak elektronske gustoće na vezi $C_1 - C_6$, tj. ona oslabljuje vezu te stoga izaziva njeno pucanje. Međutim, pobuda u 2^1A^- stanje ostavlja gustoću na vezi gotovo netaknutom. Ovo je bio prvi nagovještaj da dijabatsko 2^1A^- stanje možda nije ono koje vodi do formacije molekule **ht** nakon depopulacije 1^1B stanja. S druge strane, dva stanja u *cis*-vrpici spoja **chd** također imaju značajan dvostruko pobuđeni karakter, dok jedno od njih, 3^1A^- , pokazuje gubitak gustoće na vezi kao i stanje 1^1B . Kao što je prikazano na slici 4.16b, sva tri stanja (2^1A^- , 1^1A^+ i 3^1A^-) su superpozicije triju elektronskih konfiguracija, $\pi_2\pi_2 \rightarrow \pi_1^*\pi_1^*$, $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ i $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$, ali s nešto drugačijim težinama i, što je još važnije, s različitom kombinacijom predznaka CI koeficijenata. Ta razlika doista može uzrokovati potpuno različita svojstva i reaktivnost stanja. Međutim, tek treba vidjeti hoće li stanje 3^1A^- biti populirano u neadijabatskoj dinamici sustava **chd** nakon pobude u 1^1B stanje.

4.4.2. Spektroskopski signal: usporedba s eksperimentom

Slika 4.17 prikazuje usporedbu eksperimentalnog TRPES signala sustava **chd** pobuđenog u 1^1B stanje te njegove TCDW simulacije. Zbog uske širine probe u frekvencijskoj domeni, na osi y prikazane su energije vezivanja ($eBE = \omega_{pr} - E_k$), a ne kinetičke energije fotoelektrona. Kao što se može vidjeti, eksperimentalni diferencijalni spektar posjeduje četiri vrpce s



Slika 4.17. Gornji paneli: Usporedba eksperimentalnog diferencijalnog TRPES signala sustava **chd** (a) i njegove TCDW simulacije (b). U donjim panelima, signali su integrirani u četiri eBE-regije označene okomitim linijama u boji na desnoj strani gornjeg panela a.

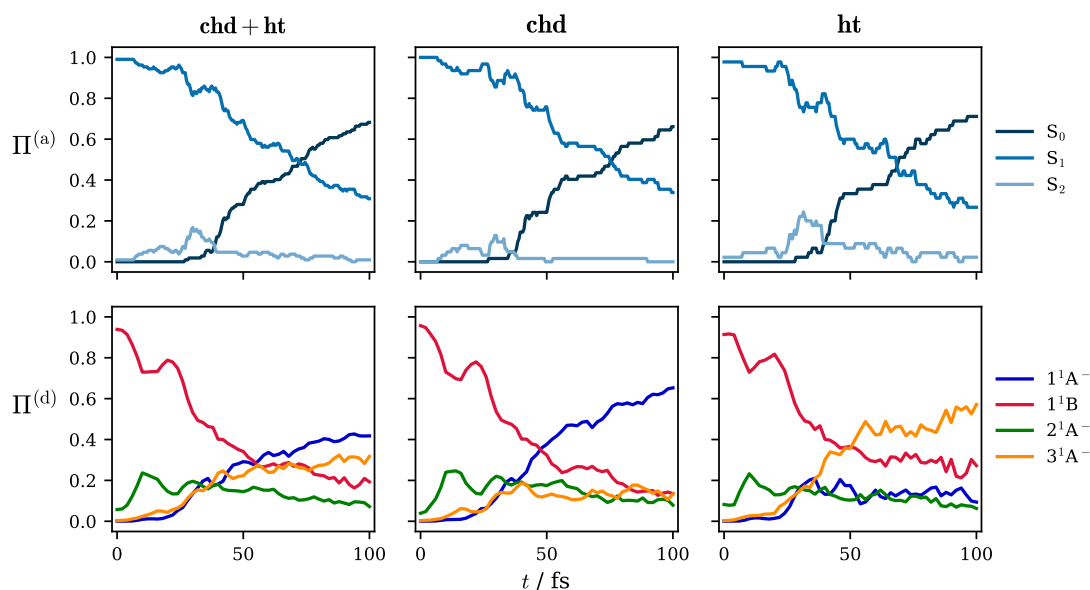
pozitivnim intenzitetom, koje se nalaze na oko 4 – 5 eV (vrpca A), 6 – 7 eV (vrpca B), 7 – 8 eV (vrpca C) i 9,5 – 10,5 eV (vrpca D). Također, postoji vrpca negativnog intenziteta (koja potječe od GSB komponente) na oko 8 – 9 eV. Sve ove vrpce dobro su opisane u simulaciji s vremenskom konvolucijom signala. Jedino očito neslaganje je širina GSB vrpce. Međutim, još se jedna nepodudarnost jasno vidi ako se četiri vrpce integriraju po energija vezanja, pri čemu su integracijski intervali označeno obojenim okomitim linijama na desnoj strani gornjeg panela a slike 4.17. To je prikazano na dvama donjim panelima slike te se jasno vidi da intenzitet vrpce C u simuliranom spektru raste sporije nego u eksperimentalnom. To je uglavnom zbog činjenice da su samo tri kationska stanja (D_0 , D_1 i D_2) uključena u simulaciju. Naime, nakon što je ovo istraživanje provedeno, u literaturi je pokazano da ionizacijski kanal $S_1 \rightarrow D_3$ također daje slab signal u ovoj energijskoj regiji.¹⁴⁰ Ipak, na

dužim vremenskim skalama S_1 stanje je depopulirano te je jedini izvor vrpce C ionizacijski kanal $S_0 \rightarrow D_0$. Sve u svemu, možemo zaključiti da je korištena teorija rezultirala dovoljno točnom simulacijom vremenski razlučenog fotoelektronskog spektra sustava **chd** te da se može koristiti za proučavanje njegove fotokemije.

4.4.3. Analiza neadijabatske dinamike

Simulacija neadijabatske dinamike 107 D_1 -uzorkovanih točaka FSSH metodom rezultirala je povratkom svih trajektorija u stanje S_0 . Od toga, 63 trajektorije završile su povratkom u osnovno stanje molekule **chd**, dok je u njih 44 nastala molekula **ht** u osnovnom stanju. To odgovara prinosu reakcije od $\approx 41,4\%$, što se dobro slaže s eksperimentalnom vrijednošću ($41\%^{139}$).

Vremenska evolucija adijabatskih (S_0 , S_1 i S_2) i dijabatskih (1^1A^- , 1^1B , 2^1A^- i 3^1A^-) populacija u prvih 100 fs simulacije prikazana je na slici 4.18. Populacije su izračunate za sve trajektorije te zasebno za trajektorije koje završavaju kao **chd** odnosno **ht**. Adijabatske populacije na dužim vremenskim skalama prikazane su na slici 8.3. Populacija početno

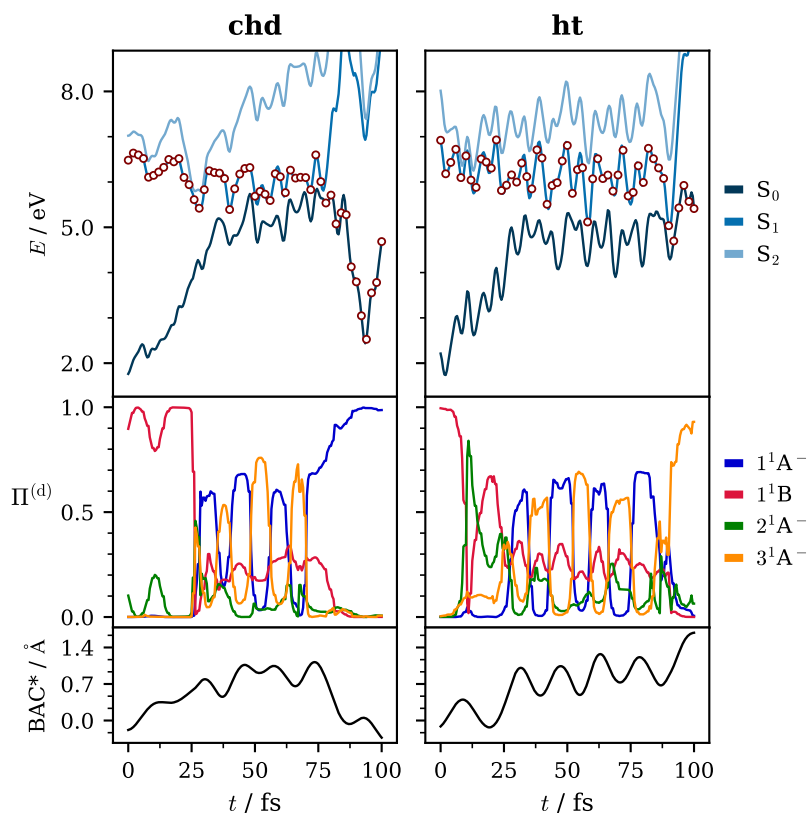


Slika 4.18. Vremenska ovisnost populacija adijabatskih (prvi red) i dijabatskih (drugi red) elektronskih stanja molekule **chd** nakon pobuđivanja u 1^1B stanje s pulsom pumpe korištene u eksperimentu Piancastelli i suradnika. Populacije su izračunate korištenjem svih trajektorija (prvi stupac) i samo onih koje završavaju kao **chd** (drugi stupac) odnosno kao **ht** (treći stupac).

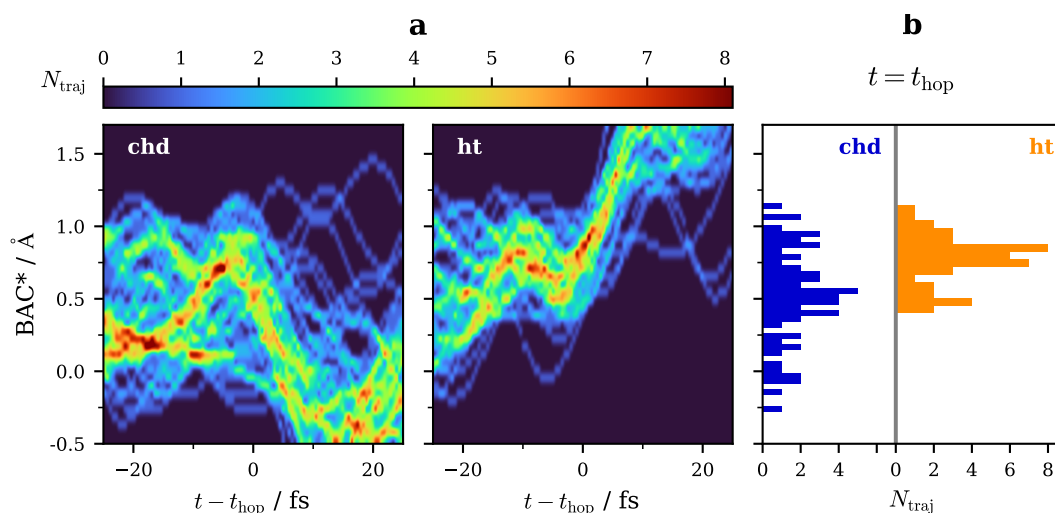
populiranog S_1 stanja počinje se smanjivati oko $t_0 = 16.0$ fs s približnim eksponencijalnim padom karakteriziranim konstantom brzine $\tau = 74.9$ fs (vidi opis slike 8.3 za konkretan oblik regresijske funkcije). To se događa zbog $S_1 \rightarrow S_2$ interne konverzije, budući da S_2 populacija istovremeno raste. Međutim, događa se i djelomični povratak valnog paketa u S_1 stanje, tj. $S_2 \rightarrow S_1$ interna konverzija. Nadalje, oko $t = 25$ fs, $S_1 \rightarrow S_2$ konverzija ponovno

uzrokuje rast S_2 populacije, ali ovaj put se također događa i $S_1 \rightarrow S_0$ interna konverzija, izazivajući eksponencijalni rast populacije S_0 ($t_0 = 25,2$, $\tau = 67,0$ fs, slika 8.3). Konačno, i S_1 i S_2 populacije se spuštaju na nulu te je ukupni valni paket deaktiviran. Može se vidjeti da nema značajne razlike u adijabatskim populacijama trajektorija koje završavaju kao **chd** i **ht**, osim nešto većeg drugog rasta populacije S_2 stanja u slučaju **ht**-trajektorija. Dijabatske populacije pružaju drugačiji pogled na mehanizam. Gotovo čisto 1^1B stanje je u početku populirano, što je i bila namjera eksperimenta. Međutim, kako se populacija 1^1B stanja smanjuje, 2^1A^- stanje se ultrabrzo populira, do čak 20%. To se događa mnogo prije nego što populacija S_2 stanja počinje rasti, što navodi na zaključak da molekula mijenja karakter elektronskog stanja pri čemu ostaje na plohi S_1 , tj. bez prijelaza na plohu S_2 . Oko 25 fs, kada se $S_1 \rightarrow S_0$ interna konverzija počinje događati, i 1^1A^- i 3^1A^- populacije rastu, s gotovo istim trendom. Oko 100 fs, one približno dosežu plato, s nešto većim 1^1A^- populacijama ($\approx 40\%$ vs $\approx 30\%$). Međutim, dijabatske populacije računane odvojeno s trajektorijama koje završavaju kao **chd** i **ht** otkrivaju najjasniju sliku mehanizma. Iako ne postoji značajna razlika u vremenskoj evoluciji populacija 1^1B i 2^1A^- , populacije 1^1A^- i 3^1A^- ponašaju se različito za **chd**- i **ht**-trajektorije. Na oko 40 fs, jedna od ove dvije populacije raste, a druga stagnira. U **chd**-trajektorijama rastuće stanje je 1^1A^- , dok je u **ht**-trajektorijama to 3^1A^- stanje. Stoga se **chd**-trajektorije vraćaju u FC područje molekule **chd** preko 1^1A^- dijabatske plohe, dok se **ht**-trajektorije približavaju FC području molekule **ht** po 3^1A^- plohi. To je u skladu s poznatom činjenicom da se, kako se prsten otvara, π_1^* orbitala (LUMO molekule **chd**) glatko mijenja u HOMO molekule **ht**, tj. osnovno stanje molekule **ht** mora imati dvostruko pobuđen karakter kada se izrazi u bazi konfiguracija na FC geometriji molekule **chd**. Međutim, budući da se vjerovalo da je reakcija otvaranja prstena posredovana 2^1A^- stanjem (koje uistinu ima značajan dvostruko pobuđeni karakter), također se pretpostavljalo da osnovno stanje molekule **ht** odgovara 2^1A^- stanju. Naši rezultati pokazuju da osnovno stanje molekule **ht** zapravo odgovara 3^1A^- stanju, koje ipak ima najveći ($C = 0,68$) doprinos dvostruko pobuđene konfiguracije među sva tri razmatrana pobuđena stanja A simetrije (slika 4.16b).

Pri ispitivanju dijabatskih populacija neke značajke mehanizama mogu ostati skrivene jer se populacije dobivaju uprosječavanjem po trajektorijama. Kako bismo dodatno razjasnili mehanizam otvaranja prstena i ulogu 3^1A^- karaktera u njemu, ispitali smo dijabatske populacije duž svake trajektorije zasebno. Trend prikazan na slici 4.19 (srednji paneli) za dvije reprezentativne trajektorije (jedna **chd**-trajektorija, jedna **ht**-trajektorija) pronađen je u mnogima od njih. Kao što se može vidjeti, u obje trajektorije 2^1A^- stanje je tranzijentno populirano u vrlo ranim vremenima. Međutim, kada se molekula nađe u blizini S_1/S_0 koničnog presjecišta (pogledaj energijsku razliku između S_1 i S_0 na gornjim panelima slike 4.19), dijabatska stanja 1^1B i 2^1A^- su depopulirana, dok 1^1A^- i 3^1A^- populacije počinju oscilirati u protufazi. To ukazuje da se molekula prije deaktivacije giba po šavu S_1/S_0 koničnog presjecišta, često

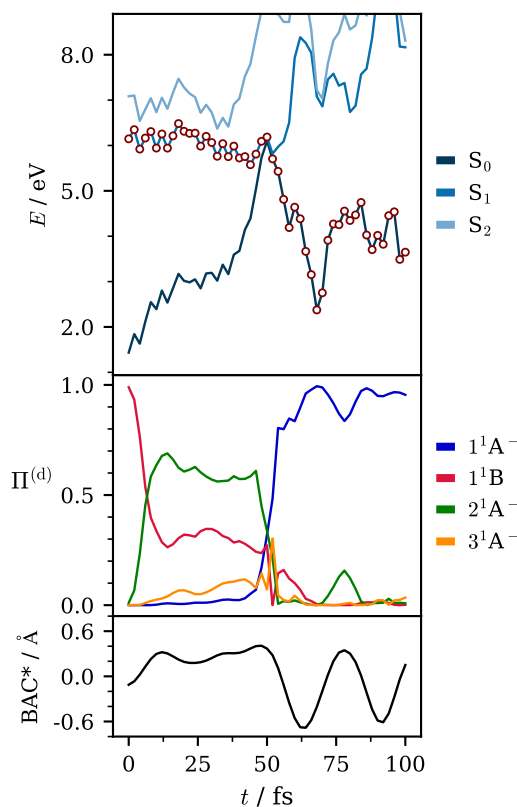


Slika 4.19. Dvije reprezentativne FSSH trajektorije sustava **chd**, jedna koja završava kao **chd** (lijevo), a druga kao **ht** (desno). Gornji paneli prikazuju vremensku evoluciju adijabatskih energija duž trajektorija, pri čemu je trenutno populirano stanje označeno kružićima. Srednji paneli prikazuju dijabatske populacije duž pojedine trajektorije. Donji paneli prikazuju vremensku evoluciju BAC* koordinate.



Slika 4.20. **a**) Dvodimenzionalni histogram **chd**-trajektorija (lijevo) i **ht**-trajektorija (desno) duž vrijednosti BAC*-a i propagacijskog vremena relativno u odnosu na vrijeme $S_1 \rightarrow S_0$ skoka ($t - t_{\text{hop}}$). **b**) Jednodimenzionalni histogram **chd**-trajektorija i **ht**-trajektorija duž BAC* vrijednosti za $t = t_{\text{hop}}$.

mijenjajući karakter stanja S_1 . Konačno, u nekom trenutku dolazi do skoka u stanje S_0 . U **chd**-trajektoriji, to se događa u periodu u kojem 1^1A^- populacije dominiraju nad 3^1A^- populacijama, dok se za **ht**-trajektoriju to događa u periodu kada populacija 3^1A^- stanja dominira. Dakle, možemo zaključiti da je sudbina neadijabatske trajektorije u FSSH dinamici određena dominantnim karakterom S_1 stanja u trenutku skoka $S_1 \rightarrow S_0$. Ako je stanje S_1 dominantno karaktera 3^1A^- formirat će se **ht**, dok će se **chd** regenerirati ako je ono 1^1A^- karaktera. Pitanje koje ostaje je – koje nuklearno gibanje spreže 1^1A^- i 3^1A^- dijabatska stanja duž šava S_1/S_0 koničnog presjecišta? Na donjim panelima slike 4.19 vidi se da je tzv. proširena koordinata promjene veze (eng. *Extended Bond Alternating Coordinate*, BAC^*), definirana kao $BAC^* = R_{6,1} + R_{2,3} + R_{4,5} - R_{1,2} - R_{3,4} - R_{5,6}$ ¹³⁶ (vidi numeraciju atoma na slici 1.3), odgovorna za to. Kao što je prikazano, oscilacije u koordinati BAC^* savršeno se poklapaju s oscilacijama u 1^1A^- i 3^1A^- populacijama, pri čemu su u fazi s 3^1A^- populacijama. Ovo opažanje ima smisla jer veće vrijednosti BAC^* -a odgovaraju molekuli **ht**, dok niže odgovaraju molekuli **chd**. Doista, kada se BAC^* analizira u vremenu u blizini $S_1 \rightarrow S_0$ skoka za sve



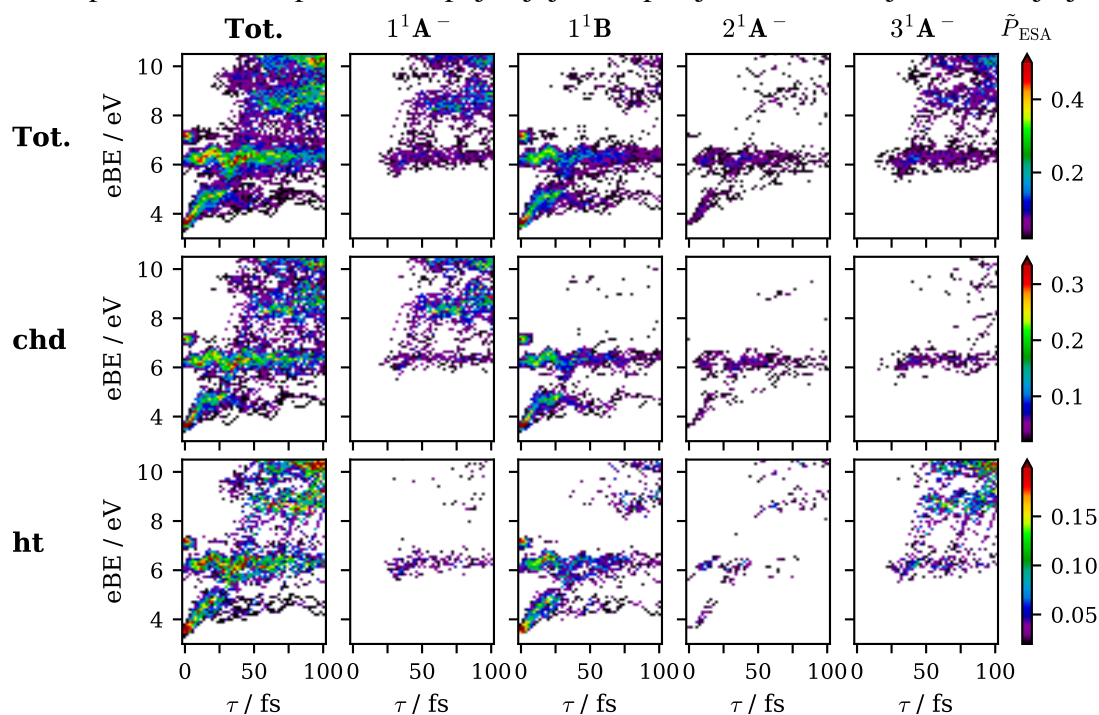
Slika 4.21. Reprezentativna FSSH trajektorija koja završava kao **chd**te koja se deaktivira s malom BAC^* vrijednošću. Gornji paneli prikazuju vremensku evoluciju adijabatskih energija duž putanje, pri čemu je trenutno populirano stanje označeno kružićima. Srednji paneli prikazuju dijabatske populacije duž trajektorije. Donji paneli prikazuju vremensku evoluciju koordinate BAC^* .

trajektorije (slika 4.20), može se primjetiti da se trajektorije koje će završiti kao **ht** u pravilu deaktiviraju na višim BAC^* vrijednostima od onih koje završavaju kao **chd**. Također, jasno se vidi da vrijednost BAC^* raste u trenutku skoka za trajektorije koje završavaju kao **ht**, a

opada za trajektorije koje završavaju **chd**. Međutim, još jedan fenomen može se vidjeti na slici 4.20. Naime, postoji nekoliko trajektorija koje rezultiraju regeneracijom molekule **chd**, a koje prelaze u osnovno stanje na značajno nižim BAC* vrijednostima (\approx od -0.25 do 0.25 Å). Ovo geometrijsko područje očito odgovara potpuno drugom dijelu šava S_1/S_0 koničnog presjecišta, koji možda ne odgovara presjecištu između 3^1A^- i 1^1A^- dijabatskih stanja. Ova hipoteza se pokazala točnom. Slika 4.21 prikazuje dijabatske populacije za jednu trajektoriju koja završava kao **chd**, prethodno se deaktivirajući s malom BAC* vrijednosti. Kao što se vidi, populirano stanje prije skoka je gotovo čistog 2^1A^- karaktera, dok je nakon skoka ono 1^1A^- karaktera. Stoga se čini da ovaj dio šava koničnog presjecišta odgovara $2^1A^-/1^1A^-$ presjecištu. To pokazuje da dosad pretpostavljeni mehanizam reakcije stvaranja molekule **ht** posredovan stanjem karaktera 2^1A^- nije moguć. Naprotiv, ukoliko je 2^1A^- stanje populirano pri dolasku molekule na S_1/S_0 konično presjecište, deaktivacija je isključivo nereaktivna, što se i događa u gotovo 22% trajektorija koje završavaju kao **chd**.

4.4.4. Spektroskopski signal: asignacija

Razdvajanje CDW simulacije TRPES signala sustava **chd** pobuđenog u 1^1B stanje na doprinose ionizacije različitih dijabatskih stanja neutralnog sustava prikazano je na slici 4.22. Sve tri vrpce A, B i C u početku se pojavljuju kao posljedica ionizacije 1^1B stanja jer je

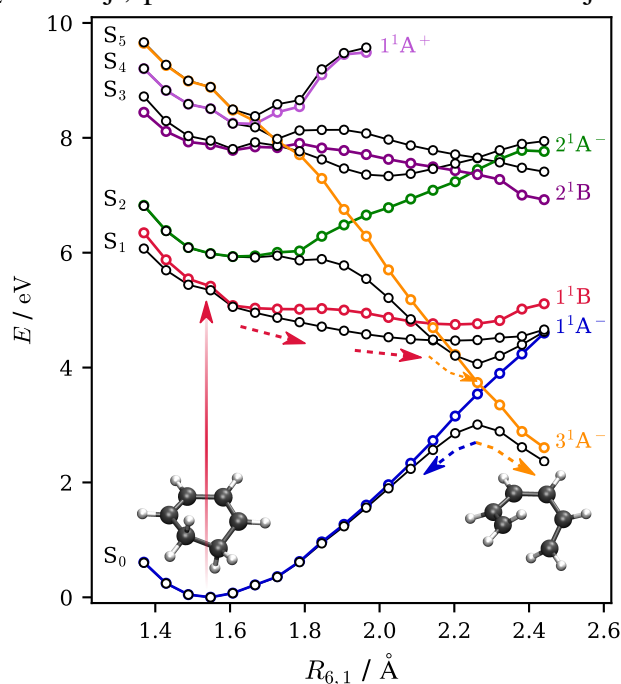


Slika 4.22. DW simulacija ESA komponente TRPES signala sustava **chd** (panel u prvom redu i prvom stupcu), razložena prema početnom (neutralnom) dijabatskom stanju (prvi red). To je također napravljeno i odvojeno za trajektorije koje završavaju kao **chd** (drugi red) odnosno kao **ht** (treći red). Spektri u različitim redovima prikazani su s različitim ljestvicama boje. Kako bi se naglasila fina struktura signala, ljestvica boja svakog retka preslikava sve vrijednosti $\tilde{P}_{ESA} > 0,5\max(\tilde{P}_{ESA})$ u istu (tamnocrvenu) boju. Prikazane su samo točke u kojima je $\tilde{P}_{ESA} > 0,02$.

ono jedino populirano. Kasnije, kako je 2^1A^- prolazno populirano, svaka vrpca dobiva mali 2^1A^- karakter. Međutim, treba primijetiti da je 2^1A^- komponenta u spektru izračunatom samo iz trajektorija koje završavaju kao **ht** značajno manja nego u komponenti izračunatoj iz trajektorija koje završavaju kao **chd**. To je u skladu s opažanjem da se samo mali dio trajektorija koje završavaju kao **chd** deaktivira preko 2^1A^- dijabatske plohe. Nadalje, vrpce B i C u kasnijim vremenima nastaju zbog ionizacije 1^1A^- i 3^1A^- stanja. Međutim, vrpca C, kao i vrpca $S_0 \rightarrow D_0$ (nešto iznad 8 eV), potječe gotovo isključivo od ionizacije 1^1A^- stanja za trajektorije koje završavaju kao **chd** odnosno od ionizacije 3^1A^- stanja za trajektorije koje završavaju kao **ht**. Ovo opet dokazuje da je osnovno elektronsko stanje molekule **chd** karaktera 1^1A^- dok je osnovno stanje molekule **ht** karaktera 3^1A^- .

4.4.5. Statička slika mehanizma otvaranja prstena

Mehanizam reakcije otvaranja prstena u molekuli **chd** najjasnije se vidi na linearno interpoliranom putu u C_2 -simetriji, prikazanom na slici 4.23. Očito je da se, kako se prsten



Slika 4.23. Adijabatske (crne, označene lijevo) i dijabatske (obojene, označene desno) plohe potencijalne energije molekule **chd** duž linearno interpoliranog puta između minimuma prvog i drugog adijabatskog stanja u A ireducibilnoj reprezentaciji točkine grupe C_2 . Isprekidane strelice pokazuju put valnog paketa nakon 1^1B -pobude, dok njihova boja označava dominantni karakter adijabatskog stanja po kojem se valni paket giba.

počinje otvarati, 3^1A^- dijabatsko stanje spreže s 1^1A^+ stanjem. Ove plohe sijeku se na oko $R_{6,1} = 1,65 \text{ \AA}$, kako energija 3^1A^- stanja pada, a energija 1^1A^+ stanja raste. Potom se 3^1A^- počinje sprežati s 2^1A^- stanjem te se tako njegova energija nastavlja smanjivati, dok energija 2^1A^- stanja počinje rasti. Te dvije dijabatske plohe sijeku se na oko $R_{6,1} = 1,9 \text{ \AA}$, kada odgovarajuće adijabatske plohe (S_2 i S_3) pokazuju izbjegnuto križanje s velikom energijskom razlikom. Konačno, 3^1A^- ploha poklapa se s plovom S_1 nakon S_2/S_1 koničnog presjecišta na oko $R_{6,1} = 2,15 \text{ \AA}$, otkrivajući pravi elektronski karakter S_1 stanja u ovom dijelu reakcijskog puta. Na oko $R_{6,1} = 2,3 \text{ \AA}$, plohe 3^1A^- i 1^1A^- se sijeku, dok odgovarajuće adijabatske plohe (S_1 i S_0) opet pokazuju izbjegnuto križanje s velikom energijskom razlikom. Ovdje simetrija valnog paketa puca (što nije prikazano na ovom LIP-u), valni paket se grana te približno njegova polovica formira produkt **ht**, dok se polovica vraća u reaktant **chd**.

§ 5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog rada bila je implementacija i primjena FSSH metode za simulaciju neadijabatske reakcijske dinamike te CDW formalizma za simulaciju vremenski razlučenih fotoelektronskih spektara. U tu svrhu, programski paket razvijan u Grupi za teorijsku kemiju (Institut Ruđer Bošković) proširen je programima za izračun integrala prekrivanja elektronskih valnih funkcija (sa i bez transformacije stanja u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti) te za izračun Dysonovih orbitala na multikonfiguracijskim i multireferentnim razinama teorije. Izvedeni CDW izrazi za TRPES signal evaluirani su pomoću (i) stohastičkog uzorkovanja nuklearnih koordinata položaja i količine gibanja te pobuđenih stanja iz klasične funkcije ulaznog probira, (ii) FSSH simulaciji neadijabatske dinamike, (iii) multireferentnog opisa ionizacijskih kanala te (iv) opisa fotoionizacijskog kontinuuma temeljenog na SE-DFT metodi. Simulirani vremenski razlučeni spektri i FSSH trajektorije analizirani su u terminima kvazidijabatskih elektronskih stanja kako bi se dobila nove saznanja o mehanizmima proučavanih procesa.

Koristeći FSSH metodu za simulaciju neadijabatske dinamike, proučen je mehanizam fotoinducirane eliminacije dušika iz molekule **dam** nakon pobude u prvo i drugo pobuđeno stanje. Potvrđena je literaturna hipoteza da se eliminacija elementarnog dušika iz molekule **dam** može inicirati i pobudom u drugo pobuđeno stanje. Također je otkriveno da pobuda u S_2 stanje dovodi do brže i efikasnije eliminacije dušika nego pobuda u S_1 stanje. To je objašnjeno analizom šava S_1/S_0 koničnog presjecišta jednoreferentnom i multireferentnom metodom elektronske strukture. Otkriveno je da PES prvog pobuđenog stanja u području planarnih geometrija ($\delta = 0^\circ$ i $\delta = 180^\circ$) uzrokuje sile na atomske jezgre koje odvrćaju molekulu od disocijacije tj. vraćaju ju prema FC regiji. S druge strane, sile na S_1 plohi za $\delta = 90^\circ$ pogoduju disocijaciji C-N1 veze, dajući molekuli akceleraciju u smjeru šava S_1/S_0 presjecišta. Također, utvrđeno je da jednoreferentna razina teorije ADC(2) daje samo kvalitativno točan opis šava koničnog presjecišta s osnovnim stanjem, u usporedbi s multireferentnoj XMS-CASPT2 metodom.

CDW pristup primijenjen je u svrhu izračuna TRPES signala molekule **pyr** nakon pobude u $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanje, praćene nizom internih konverzija. Simulacija TRPES signala odlično se slagala s eksperimentom prof. Suzukija, osim intenziteta nisko-ležeće vrpce, zbog poznate nepouzdanosti SE-DFT opisa orbitala u kontinuumu za tako spore fotoelektrone. Treba napomenuti da je ovo prvi slučaj primjene SE-DFT opisa kontinuuma na simulaciju vremenski razlučenog fotoelektronskog spektra. Analizom neadijabatskih trajektorija i TRPES signala u dijabatskoj bazi, dokazano je da je $^1A_u(n\pi^*)$ stanje molekule **pyr** populirano u ranim

vremenima te je pronađen je njegov trag u vremenski razlučenom spektru, koji potječe od $^1A_u(n\pi^*) \rightarrow D_7(B_{1u})$ ionizacijskog prijelaza. Nažalost, ovaj signal je uronjen u vrpce široku ≈ 1 eV zajedno s nekoliko drugih fotoionizacijskih prijelaza te se stoga ne može koristiti u svrhu precizne ekstrakcije vremenske evolucije populacije $^1A_u(n\pi^*)$ stanja iz eksperimentalnog spektra. Također, utvrđeno je da su $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ stanja snažno spregnuta nakon depopulacije $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja. To je objašnjeno pronalaskom minimuma potencijalne energije prvog pobuđenog stanja u kojima je stanje S_1 superpozicija $^1B_{3u}(n\pi^*)$ i $^1A_u(n\pi^*)$ dijabatskih stanja s približno jednakim težinama.

CDW pristup također je primijenjen i na primjer fotoinducirane reakcije otvaranja prstena u molekuli **chd**. Simulacija TRPES signala također se odlično slagala s eksperimentom prof. Piancastelli, osim širine vrpce negativnog intenziteta koja potječe od GSB doprinosa signalu. Analiza spektra i dinamike sustava **chd** otkrila je pravu dijabatsku sliku mehanizma otvaranja prstena. Utvrđeno je da je dvostruko pobuđeno stanje 3^1A^- , koje se nalazi neposredno iznad ionizacijskog praga u FC području, odgovorno za nastanak molekule **ht** nakon deaktivacije. Također je utvrđeno da je ovo stanje snažno spregnuto s osnovnim stanjem molekule **chd** (1^1A^-) preko BAC^* geometrijske koordinate. Većina FSSH trajektorija sadržavala je ultrabrze prijelaze između 1^1A^- i 3^1A^- stanja duž S_1/S_0 koničnog presjecišta, koji su se poklapali s oscilacijama u vrijednosti BAC^* . Utvrđeno je i da sudbina neadijabatske trajektorije (regeneracija spoja **chd** ili nastanak spoja **ht**) ovisi o dominantnom elektronskom karakteru (1^1A^- ili 3^1A^-) u trenutku deaktivacije. Međutim, također je otkriveno da su neke trajektorije koje završavaju kao **chd** deaktivirane preko 2^1A^- dijabatskog stanja, za koje se prethodno pretpostavljalo da je glavno reaktivno pobuđeno stanje nakon depopulacije 1^1B stanja.

§ 6. POPIS KRATICA

| Kratica | Pojam |
|------------|--|
| PP | Pobudno-testna spektroskopija (eng. <i>Pump-Probe Spectroscopy</i>) |
| TA-PP | Prolazna apsorpcijska pobudno-testna spektroskopija (eng. <i>Transient Absorption Pump-Probe Spectroscopy</i>) |
| TRPES | Vremenski razlučena fotoelektronska spektroskopija (eng. <i>Time-resolved photoelectron spectroscopy</i>) |
| QDW | Kvantni formalizam ulazno-izlaznog probira (eng. <i>Quantum Doorway-Widnow Formalism</i>) |
| CDW | Klasični formalizam ulazno-izlaznog probira (eng. <i>Classical Doorway-Widnow Formalism</i>) |
| dam | Diazometan |
| pyr | Pirazin |
| chd | Cikloheksa-1,3-dien |
| HF | Hartree-Fock |
| MO | Molekulska orbitala |
| CI | Konfiguracijska interakcija (eng. <i>Configuration Interaction</i>) |
| FCI | Potpuna konfiguracijska interakcija (eng. <i>Full Configuration Interaction</i>) |
| MP | Møller-Plesset |
| CC | Teorija spregnutih grozdova (eng. <i>Coupled Cluster Theory</i>) |
| EOM | Jednadžba gibanja (eng. <i>Equation of Motion</i>) |
| ISR | Reprezentacija posrednih stanja (eng. <i>Intermediate State Representation</i>) |
| ADC | Algebarska dijagramatska konstrukcija (eng. <i>Algebraic Diagrammatic Construction</i>) |
| CASCI | Konfiguracijska interakcija na potpunom aktivnom prostoru (eng. <i>Complete Active Space Configuration Interaction</i>) |
| CASSCF | Metoda samousklađenog polja na potpunom konfiguracijskom prostoru (eng. <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>) |
| SS-CASSCF | CASSCF za specifično stanje (eng. <i>State-Specific CASSCF</i>) |

| Kratice | Pojam |
|------------|--|
| SA-CASSCF | CASSCF s uprosječivanjem stanja (eng. <i>State-Averaged CASSCF</i>) |
| MRCI | Multireferentna konfiguracijska interakcija (eng. <i>Multireference Configuration Interaction</i>) |
| CASPT2 | Perturbacijska teorija drugog reda na potpunom aktivnom prostoru (eng. <i>Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory</i>) |
| SS-CASPT2 | CASPT2 za jedno stanje (eng. <i>Single-State CASPT2</i>) |
| MS-CASPT2 | CASPT2 za više stanja (eng. <i>Multi-State CASPT2</i>) |
| XMS-CASPT2 | Proširena CASPT2 za više stanja (eng. <i>Extended Multi-State CASPT2</i>) |
| TDSE | Vremenski ovisna Schrödingerova jednačba (eng. <i>Time-Dependent Schrödinger Equation</i>) |
| BH | Born-Huang |
| NACV | Vektor neadijabatske sprege (eng. <i>Nonadiabatic Coupling Vector</i>) |
| BO | Born-Oppenheimer |
| PES | Ploha potencijalne energije (eng. <i>Potential Energy Surface</i>) |
| MQC | Miješani kvantno klasični (eng. <i>Mixed Quantum-Classical</i>) pristup |
| QCLE | Kvantno-klasična Louvilleova jednačba (eng. <i>Quantum-Classical Louville's Equation</i>) |
| FSSH | Dinamika preskakanja među plohami s najmanjim brojem obrata (eng. <i>Fewest Switches Surface Hopping</i>) |
| TDC | Sprega po vremenu (eng. <i>Time-Derivative Coupling</i>) |
| LD-FSSH | FSSH u lokalno dijabatskoj bazi (eng. <i>Local-Diabatization FSSH</i>) |
| FC | Franck-Condon |
| AO | Atomska orbitala |
| DMO | Dijabatska molekulska orbitala |
| SD→DSD | Transformacija iz baze adijabatskih u bazu dijabatskih Slaterovih determinanti |
| DFT | Teorija funkcionala gustoće (eng. <i>Density Functional Theory</i>) |
| NEA | Metoda nuklearnog ansambla (eng. <i>Nuclear Ensemble Approach</i>) |
| GSB | Blijeđenje vrpci osnovnog stanja (eng. <i>Ground-State Bleach</i>) |

| Kratica | Pojam |
|----------------|---|
| SE | Stimulirana emisija |
| ESA | Apsorpcija iz pobuđenog stanja (eng. <i>Excited-State Absorption</i>) |
| BOMD | Born-Oppenheimerova molekulska dinamika |
| TCDW | DW formalizam s vremenskom konvolucijom signala (<i>Time-Convolution DW Formalism</i>) |
| MFPAD | Angularna distribucija fotoelektrona u molekulskom koordinatnom sustavu (eng. <i>Molecular-Frame Photoelectron Angular Distribution</i>) |
| SE-DFT | DFT sa statičkom izmjenom (eng. <i>Static-Exchange Density Functional Theory</i>) |
| KS | Kohn-Sham |
| COM | Centar mase (eng. <i>Center of Mass</i>) |
| WH | Woodward-Hoffmann |
| LO | van der Lugt-Oosterhoff |
| TRPAD | Vremenski razlučena kutna distribucija fotoelektrona (eng. <i>Time-Resolved Photoelectron Angular Distribution</i>) |
| BAC* | Proširena koordinata promjene veze (eng. <i>Extended Bond Alternating Coordinate</i>) |

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. Rosspeintner, B. Lang i E. Vauthey, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** (2013) 247–271.
2. D. Brinks, R. Hildner, E. M. H. P. van Dijk, F. D. Stefani, J. B. Nieder, J. Hernando i N. F. van Hulst, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2476–2491.
3. E. Teller, *Isr. J. Chem.* **7** (1969) 227–235.
4. W. Domcke, D. Yarkony i K. Horst, *Conical Intersections : Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. World Scientific, 2004.
5. W. E. Lamb Jr., *Phys. Rev.* **134** (1964) A1429.
6. J. Li, J. Lu, A. Chew, S. Han, J. Li, Y. Wu, H. Wang, S. Ghimire i Z. Chang, *Nat. Comm.* **11** (2020) 2748.
7. P. Anfinrud, R. de Vivie-Riedle i V. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** (1999) 8328–8329.
8. H.-Y. Chen, I.-R. Lee i P.-Y. Cheng, *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 076105.
9. V. Kumar, S. Schlücker i E. Hasselbrink, *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications*. Elsevier, 2020. Pogl. 16.
10. D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001) 255–277.
11. H. H. Fielding i G. A. Worth, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 309–321.
12. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2007. Pogl. 13.
13. W. B. Bosma, Y. J. Yan i S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 3863–3873.
14. Y. J. Yan i S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 179–190.
15. W. T. Pollard i R. A. Mathies, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 497–523.
16. Y. J. Yan, L. E. Fried i S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **93** (1989) 8149–8162.
17. L. E. Fried i S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 3063–3071.
18. Z. Li, J. Y. Fang i C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6919–6929.
19. N. Yamamoto, F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb i S. Wilsey, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2064–2074.
20. C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski i H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1400–1413.

21. A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer i L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 936–946.
22. M. Sala, B. Lasorne, F. Gatti i S. Guérin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 15957–15967.
23. V. Stert, P. Farmanara i W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 4460–4464.
24. T. Horio, T. Fuji, Y. Suzuki i T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 10392–10393.
25. T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** (2006) 555–592.
26. T. Horio, R. Spesyvtsev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y.-i. Suzuki i T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 044306.
27. O. Schalk, T. Geng, T. Thompson, N. Baluyot, R. D. Thomas, E. Tapavicza i T. Hansson, *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 2320–2329.
28. S. Adachi, M. Sato i T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 343–346.
29. C. C. Pemberton, Y. Zhang, K. Saita, A. Kirrander i P. M. Weber, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 8832–8845.
30. C. Svetina et al, *J. Synchrotron Radiat.* **22** (2015) 538–543.
31. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69–89.
32. J. A. Pople, R. Seeger i R. Krishnan, *Int. J. Quantum Chem.* **12** (1977) 149–163.
33. C. L. Benavides-Riveros, N. N. Lathiotakis i M. A. L. Marquesa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 12655–12664.
34. J. W. Hollett i P. M. W. Gill, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 114111.
35. Z. D. Pozun, X. Su i K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 13862–13869.
36. A. Khedkar i M. Roemelt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 17097–17112.
37. L. González, D. Escudero i L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Chem.* **13** (2012) 28–52.
38. H. Lischka, D. Nachtigallová, A. J. A. Aquino, P. G. Szalay, F. Plasser, F. B. C. Machado i M. Barbatti, *Chem. Rev.* **118** (2018) 7293–7361.
39. C. Møller i M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 0618–22.
40. J. Olsen, P. Jørgensen, T. Helgaker i O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 9736.
41. R. J. Bartlett i G. D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem.* **14** (1978) 561–581.
42. O. Christiansen, H. Koch i P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 409–418.
43. J. F. Stanton i R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7029–7039.
44. P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97** (1955) 1474–1489.

45. J. Schirmer i A. B. Trofimov, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 11449.
46. J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **26** (1982) 2395.
47. F. Plasser, R. Crespo-Otero, M. Pederzoli, J. Pittner, H. Lischka i M. Barbatti, *J. Chem. Theory Comput.* **10** (2014) 1395–1405.
48. R. H. A. Eade i M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **83** (1981) 362–368.
49. H.-J. Werner i E.-A. Reinsch, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3144.
50. K. R. Shamasundar, G. Knizia i H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 054101.
51. K. Andersson, P.-Å. Malmqvist i B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1218.
52. J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos i L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **288** (1998) 299–306.
53. T. Shiozaki, W. Győrffy, P. Celani i H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 081106.
54. P. Pualy, *Int. J. Quantum Chem.* **111** (2011) 3273–3279.
55. B. O. Roos i K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245** (1995) 215–223.
56. N. Forsberg i P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **274** (1997) 196–204.
57. H.-D. Meyer, U. Manthe i L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165** (1990) 73–78.
58. T. J. Martínez, M. Ben-Nun i R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **100** (1996) 7884–7895.
59. G. A. Worth, M. A. Robb i I. Burghardt, *Faraday Discuss.* **127** (2004) 307–323.
60. F. Agostini i B. F. E. Curchod, *WIREs Comput Mol Sci.* **9** (2019) e1417.
61. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2007. Pogl. 5.
62. J. E. Subotnik, W. Ouyang i B. R. Landry, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 214107.
63. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061.
64. C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 7658.
65. G. Granucci i M. Persico, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 134114.
66. W. Xie, M. Sapunar, N. Došlić, M. Sala i W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **150** (2019) 154119.
67. W. Xie i W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **147** (2017) 184114.
68. M. G. D. Nix, A. L. Devine, B. Cronin, R. N. Dixon i M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 133318.
69. S. Hammes-Schiffer i J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4657.
70. J. Pittner, H. Lischka i M. Barbatti, *Chem. Phys.* **356** (2009) 147–152.

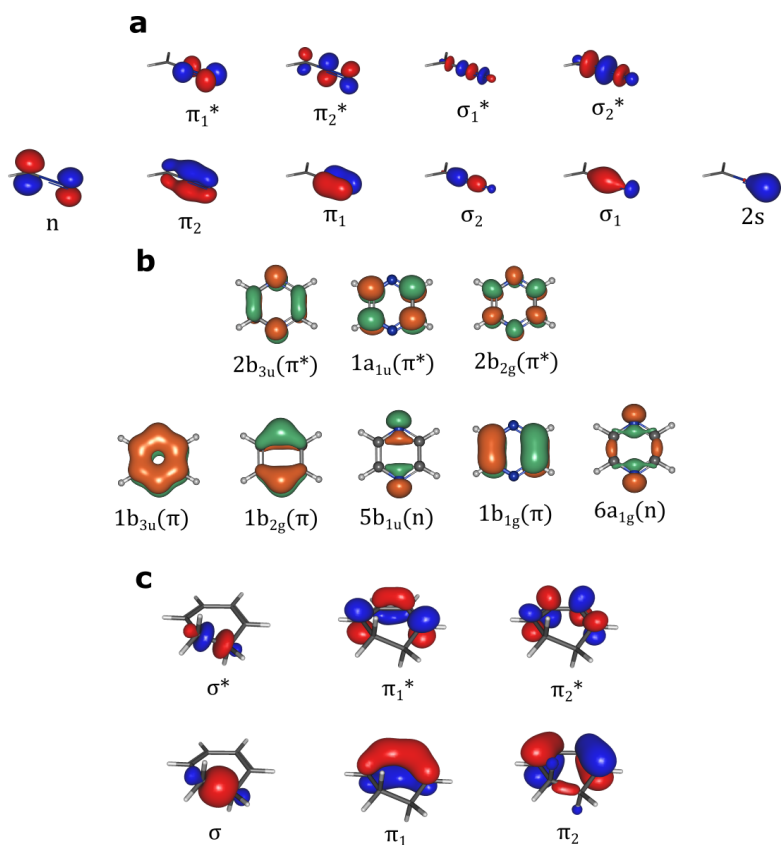
71. G. A. Meek i B. G. Levine, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 2351–2356.
72. A. Jain, E. Alguire i J. E. Subotnik, *J. Phys. Theory Comput.* **12** (2016) 5256–5268.
73. G. Granucci, M. Persico i A. Toniolo, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 10608–10615.
74. F. Plasser, G. Granucci, J. Pittner, M. Barbatti, M. Persico i H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 22A514.
75. M. Born i R. J. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389** (1927) 457–484.
76. T. Van Voorhis, T. Kowalczyk, B. Kaduk, L. P. Wang, C. L. Cheng i Q. Wu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61** (2010) 149–170.
77. C. A. Mead i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 6090–6098.
78. M. Baer i R. Englman, *Mol. Phys.* **75** (1992) 293–303.
79. T. Pacher, L. S. Cederbaum i H. Köppel, *Adv. Chem. Phys.* **84** (1993) 293–391.
80. H. Nakamura, *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** (1991) 123–188.
81. M. Baer, *Mol. Phys.* **40** (1980) 1011–1013.
82. T. Pacher, L. S. Cederbaum i H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7367–7381.
83. W. Domcke i C. Woywod, *Chem. Phys. Lett.* **216** (1993) 362–368.
84. D. Simah, B. Hartke i H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4523.
85. R. J. Cave i M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **249** (1996) 15–19.
86. C. E. Hoyer, X. Xu, D. Ma, L. Gagliardi i D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **141** (2014) 114104.
87. D. G. Truhlar, *J. Comp. Chem.* **28** (2007) 73–65.
88. L. C. Song i J. L. Gao, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12925–12935.
89. Q. Wu i T. van Vorhis, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 9212–9218.
90. S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
91. J. F. Triana, F. J. Hernández i F. Herrera, *J. Chem. Phys.* **152** (2020) 234111.
92. M. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 4483–4485.
93. C. S. Reddy i M. D. Prasad, *Mol. Phys.* **113** (2015) 3023–3030.
94. R. Borrelli i M. F. Gelin, *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 224101.
95. T. Begušić i J. Vaniček, *J. Chem. Phys.* **153** (2020) 024105.
96. R. Crespo-Otero i M. Barbatti, *Theor. Chem. Acc.* **131** (2012) 1237.
97. J. Provazza i D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **148** (2018) 181102.

98. T. Kloek i H. K. van Dijk, *Econometrica* **46** (1978) 1–19.
99. R. Schinke, *Photodissociation dynamics: spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*. Cambridge University Press, 1993.
100. W. T. Pollard, S.-Y. Lee i R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 4012.
101. M. F. Gelin, X. Huang, W. Xie, L. Chen, N. Došlić i W. Domcke, *J. Chem. Theory Comput.* **17** (2021) 2394–2408.
102. A. L. Thompson i T. J. Martínez, *Faraday Discuss.* **150** (2011) 293–311.
103. M. Ruckenbauer, S. Mai, P. Marquetand i L. González, *Sci. Rep.* **6** (2016) 35522.
104. P. Chakraborty, Y. Liu, S. McClung, T. Weinacht i S. Matsika, *J. Phys. Chem. Lett.* **12** (2021) 5099–5104.
105. V. Bonačić-Koutecký i R. Mitrić, *Chem. Rev.* **105** (2005) 11–65.
106. C. M. Oana i A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 124114.
107. A. Ponzi, C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Coriani i P. Decleva, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 204304.
108. T. Moitra, S. Coriani i P. Decleva, *J. Chem. Theory Comput.* **17** (2021) 5064–5079.
109. M. Stener, *Chem. Phys. Lett.* **356** (2002) 153–160.
110. C. M. Oana i A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 234106.
111. S. Gozem, A. O. Gunina, T. Ichino, D. L. Osborn, J. F. Stanton i A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 4532–4540.
112. M. Venuti, M. Stener i P. Decleva, *Chem. Phys.* **234** (1998) 95–109.
113. D. Toffoli, M. Stener, G. Fronzoni i P. Decleva, *Chem. Phys.* **276** (2002) 25–43.
114. T. H. Black, *Aldrichimica Acta* **16** (1983) 1–2.
115. G. Maas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 8186–8195.
116. V. Voskresenska, R. M. Wilson, M. Panov, A. N. Tarnovsky, J. A. Krause, S. Vyas, A. H. Winter i C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11535–11547.
117. J. Kubicki, Y. Zhang, S. Vyas, G. Burdzinski, H. L. Luk, J. Wang, J. Xue, H.-L. Peng, E. A. Pritchina, M. Sliwa, G. Buntinx, N. P. Gritsan, C. M. Hadad i M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 9751–9761.
118. A. P. Demchenko, V. I. Tomin i P. T. Chou, *Chem. Rev.* **117** (2017) 13353–13381.
119. J. F. Arenas, I. Lopez-Tocon, J. C. Otero i J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1728–1735.
120. K. K. Innes, I. G. Ross i W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.* **132** (1988) 492–544.

121. G. Stock, R. Schneider i W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 7184–7194.
122. B. Samir, C. Kalalian, E. Roth, R. Salghi i A. Chakir, *Chem. Phys. Lett.* **751** (2020) 137469.
123. T. Shiozaki, C. Woywod i H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 262–269.
124. Y.-I. Suzuki, T. Fuji, T. Horio i T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 174302.
125. R. Schneider i W. Domcke, *Chem Phys. Lett.* **159** (1989) 61–65.
126. G. Stock, C. Woywod, W. Domcke, T. Swinney i B. S. Hudson, *J. Chem Phys.* **103** (1995) 6851–6860.
127. U. Manthe i H. Köppel, *J. Chem Phys.* **93** (1990) 1658–1669.
128. U. Werner, R. Mitrić i V. Bonačić-Koutecký, *Chem. Phys.* **349** (2008) 319–324.
129. C. K. Lin, Y. Niu, C. Zhu, Z. Shuai i S. H. Lin, *Chem. – An Asian J.* **6** (2011) 2977–2985.
130. S. Deb i P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** (2011) 19–39.
131. B. C. Arruda i R. J. Sension, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 4439.
132. R. B. Woodward i R. Hoffmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **8** (1969) 781–853.
133. W. T. A. M. Van der Lugt i L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6042–6049.
134. H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida i H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 084313.
135. A. Ohta, O. Kobayashi, S. O. Denielache i S. Nanbu, *Chem. Phys.* **459** (2015) 45–53.
136. I. Polyak, L. Hutton, R. Crespo-Otero, M. Barbatti i P. J. Knowles, *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 3929–3940.
137. M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin i W. Fuss, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 4458–4469.
138. A. Nenov, P. Kölle, M. A. Robb i R. de Vivie-Riedle, *J. Org. Chem.* **75** (2010) 123–129.
139. N. G. Minnaard i E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **92** (1973) 1315–1320.
140. S. Karashima, A. Humeniuk, R. Uenishi, T. Horio, M. Kanno, T. Ohta, J. Nishitani, R. Mitrić i T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 8034–8045.
141. K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss i W. E. Schmid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 172–181.
142. R. McDiarmid, A. Sabljic i J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 2147–2152.
143. M. Merchán, L. Serrano-Andrés, L. S. Slater, B. O. Roos, R. McDiarmid i X. Xing, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 5468–5476.

144. R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 250–268.
145. M. Sapunar, T. Piteša, D. Davidović i N. Došlić, *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 3461–3469.
146. M. Sapunar, N. Došlić i W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** (2019) 22782–22793.
147. J. Munkres, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **5** (1957) 32–38.
148. B. R. Landry, M. J. Falk i J. E. Subotnik, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 211101.
149. F. Furche, R. Ahlrichs, W. Hättig C an; Klopper, M. Sierka i F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **4** (2014) 91–100.
150. T. Shiozaki, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8** (2018) e11311.
151. V. Sauri, L. Serrano-Andrés, A. R. M. Shahi, L. Gagliardi, S. Vancoillie i K. Pierloot, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 153–168.
152. B. G. Levine, J. D. Coe i T. D. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **112** (2014) 405–413.
153. G. de Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders i T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 931–967.
154. R. van Leeuwen i J. Baerends, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 2421–2431.
155. T. Horio, R. Spesyvtsev i T. Suzuki, *Opt. Express* **21** (2013) 22423–22428.
156. T. Horio, R. Spesyvtsev i T. Suzuki, *Opt. Lett.* **39** (2014) 6021–6034.
157. T. Piteša, M. Alešković, K. Becker, N. Basarić i N. Došlić, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 9718–9724.
158. G. Orlandi i W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 4513.
159. V. Scutelnic et al., *Nat. Comm.* **12** (2021) 5003.
160. T. Piteša et al., *J. Chem. Theory Comput.* **17** (2021) 5098–5109.

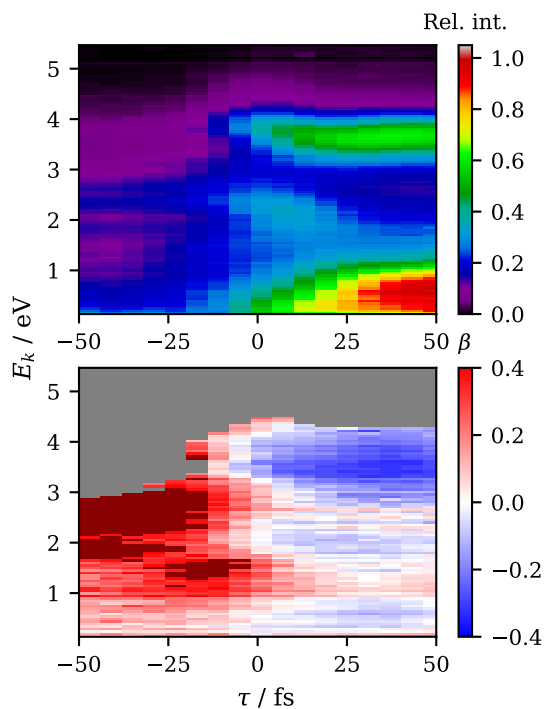
§ 8. DODATAK



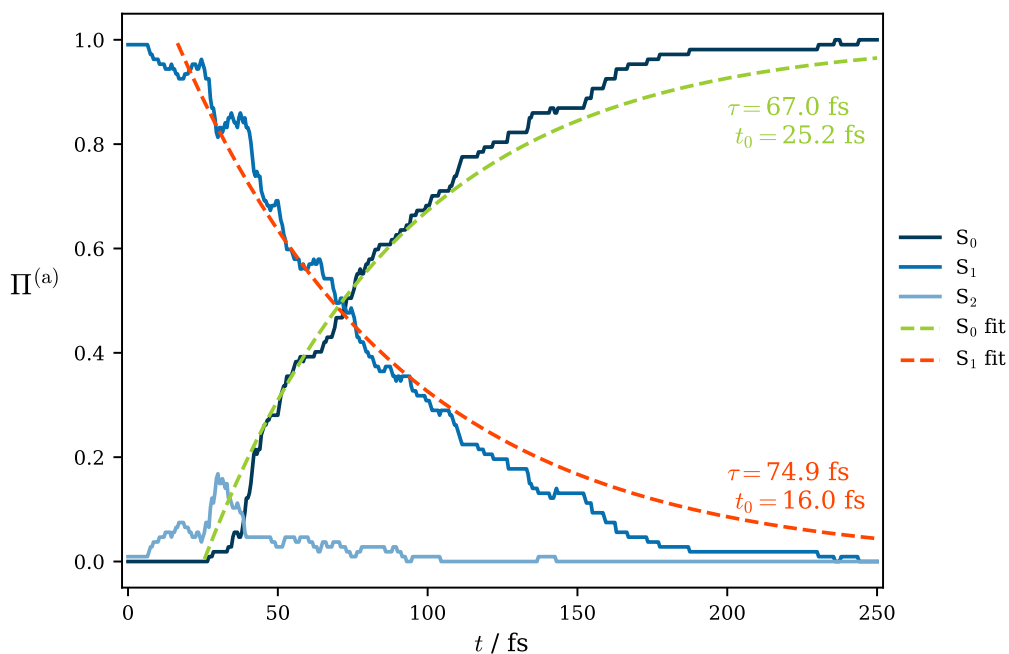
Slika 8.1. Aktivne molekulske orbitale u SA-CASSCF izračunu na molekuli **a)** diazometana, **b)** pirazina i **c)** cikloheksa-1,3-diena.

Tablica 8.1. Energije ionizacije u eV (lijevo) i kvadrati Dysonovih normi (desno) za ionizaciju prva tri pobuđena stanja molekule **pyr** u prvih osam stanja molekule **pyr⁺** na FC geometriji. Neutralna stanja izračunata su na razini teorije X5S-CASPT2, a kationska na X8S-CASPT2.

| | ω_{FI} / eV | | | $\langle \phi_{FI}^{\text{Dys}} \phi_{FI}^{\text{Dys}} \rangle$ | | |
|---------------|---------------------------|---------------|---------------|---|---------------|---------------|
| | $S_1(B_{3u})$ | $S_2(A_{1u})$ | $S_3(B_{2u})$ | $S_1(B_{3u})$ | $S_2(A_{1u})$ | $S_3(B_{2u})$ |
| $D_0(A_g)$ | 5.38 | 4.87 | 4.58 | 0.43 | 0.41 | 0.00 |
| $D_1(B_{1g})$ | 6.07 | 5.56 | 5.27 | 0.00 | 0.00 | 0.31 |
| $D_2(B_{1u})$ | 6.92 | 6.41 | 6.12 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| $D_3(B_{2g})$ | 7.57 | 7.06 | 6.78 | 0.00 | 0.00 | 0.15 |
| $D_4(B_{3u})$ | 8.80 | 8.28 | 8.00 | 0.33 | 0.00 | 0.00 |
| $D_5(B_{2u})$ | 8.96 | 8.44 | 8.16 | 0.19 | 0.07 | 0.25 |
| $D_6(B_{3u})$ | 9.67 | 9.15 | 8.87 | 0.00 | 0.00 | 0.04 |
| $D_7(B_{1u})$ | 9.68 | 9.17 | 8.88 | 0.07 | 0.53 | 0.00 |



Slika 8.2. Sirovi eksperimentalni TRPES (gornji panel) i TRPAD (donji panel) signali ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ -pobuđenog sustava **pyr** iz ref²⁶. Tamnocrvena boja u TRPAD-u označava $\beta > 0,4$.



Slika 8.3. Adijabatske populacije duž FSSH dinamike sustava **chd** na dužoj vremenskoj skali. Također, prikazani su i nelinearni fit S_0 populacije na funkciju $1 - \exp\left[-\frac{t-t_0}{\tau}\right]$ te nelinearni fit S_1 populacije na funkciju $\exp\left[-\frac{t-t_0}{\tau}\right]$.

Tablica 8.2. Dijabatske oznake, energije pobude, oscilatorske snage, vodeće elektronske konfiguracije te njihove CI koeficijenti za prvih 6 pobuđenih singletnih stanja molekule **chd** izračunatih na X7S-CASPT2/cc-pVDZ razini teorije na FC geometriji.

| Stanje | Dijabatska oznaka | ω_{I0} / eV | f_I | Vodeće konfiguracije | CI koeficijenti |
|----------------|-------------------------------|---------------------------|-------|---|-----------------|
| S ₁ | 1 ¹ B | 5.18 | 0.017 | $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.97 |
| | | | | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.53 |
| S ₂ | 2 ¹ A ⁻ | 5.99 | 0.008 | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | -0.55 |
| | | | | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.46 |
| S ₃ | 2 ¹ B | 7.50 | 0.007 | $\sigma \rightarrow \pi_1^*$ | 0.97 |
| | | | | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.16 |
| S ₄ | 1 ¹ A ⁺ | 8.31 | 0.321 | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.69 |
| | | | | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.65 |
| S ₅ | 3 ¹ A ⁻ | 8.66 | 0.217 | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.68 |
| | | | | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.28 |
| S ₆ | 3 ¹ B | 10.11 | 0.000 | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | -0.51 |
| | | | | $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.96 |

Tablica 8.3. Energije pobude, vodeće elektronske konfiguracije te njihovi CI koeficijenti za prvih 10 pobuđenih singletnih stanja molekule **chd** (6 iz A reprezentacije i 4 iz B reprezentacije) izračunatih na EOM-CC3/cc-pVDZ razini teorije na FC geometriji. Orbitala σ_2 približno odgovara aktivnoj SA-CASSCF orbitali σ .

| Stanje | ω_{I0} / eV | Vodeće konfiguracije | CI koeficijenti |
|----------------------|---------------------------|---|-----------------|
| S ₁ (1B) | 5.45 | $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.94 |
| | | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.46 |
| S ₂ (2A) | 6.54 | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | -0.41 |
| | | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.22 |
| | | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3p_z)$ | -0.34 |
| S ₃ (3A) | 7.26 | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3s)$ | 0.90 |
| S ₄ (2B) | 7.29 | $\sigma_2 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.91 |
| S ₅ (4A) | 7.71 | $\sigma_1 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.92 |
| S ₆ (5A) | 8.19 | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3p_z)$ | 0.84 |
| | | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.29 |
| | | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3s)$ | 0.20 |
| | | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.18 |
| S ₇ (3B) | 8.34 | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3p_x)$ | 0.90 |
| | | $\pi_1 \rightarrow \text{Ry}(3s)$ | 0.23 |
| S ₈ (6A) | 8.82 | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.29 |
| | | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | 0.53 |
| | | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.67 |
| S ₉ (4B) | 8.94 | $\pi_2 \rightarrow \text{Ry}(3p_y)$ | 0.90 |
| S ₁₀ (7A) | 9.09 | $\pi_2 \pi_2 \rightarrow \pi_1^* \pi_1^*$ | 0.44 |
| | | $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ | -0.56 |
| | | $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ | 0.35 |

§ 9. ŽIVOTOPIS

Opći podaci

Ime i prezime: Tomislav Piteša
Datum rođenja: 15. veljače 1994.
Mjesto rođenja: Split, Hrvatska



Obrazovanje

2015. – 2018. **Diplomski studij kemije**
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet

2012. – 2015. **Preddiplomski studij kemije**
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet

Radno iskustvo

2018. – 2022. **Asistent, znanstveni novak**
Institut Ruđer Bošković

2017. – 2018. **Vanjski znanstveni suradnik**
PLIVA HRVATSKA d.o.o.

Nastavne aktivnosti

2018. – 2020. **Seminar**
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Diplomski studij kemije
Kolegij *Kvantna kemija*

2020. – 2021. **Praktikumske vježbe**
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Diplomski studij kemije
Kolegiji *Viši praktikum fizikalne kemije 1 i 2*

Znanstveno usavršavanje

2021. **Kratki posjet**
Tehničko sveučilište u Minhenu (TUM)
Zavod za teorijsku kemiju
Domaćin: prof. Wolfgang Domcke
15.5. – 30.6.
- Škola**
Virtual Winter School on Computational Chemistry, CECAM
15.2. – 18.2.
2019. **Škola**
From quantum to classical molecular dynamics, CECAM
Pariz, Francuska
20.5. – 24.5.
2018. **Kratki posjet**
Tehničko sveučilište u Minhenu (TUM)
Zavod za teorijsku kemiju
Domaćin: prof. Wolfgang Domcke
1.3. – 15.5.

Organizacijske aktivnosti

2021. **Organizacija međunarodnog simpozija**
Young Scientist Symposium, Attochemistry
14. – 17.9.
Član Organizacijskog odbora

Nagrade

2021. Nagrada Instituta Ruđer Bošković za najbolje znanstvene radove objavljene u 2020. godini

Znanstvene publikacije

1. O. Travnikova, T. Piteša et. al. "The photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene: complex dynamical evolution of the reactive state", na recenziji u časopisu *Nature Communications*

2. V. Vuković, T. Piteša, C. Jelsch, E. Wenger, K. Molčanov, "An unusual intermolecular interaction between a lone pair and an electron-rich π -electron system of a quinoid dianion", *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 5651 – 5658.
3. T. Piteša, M. Sapunar, A. Ponzi, M. F. Gelin, N. Došlić, W. Domcke, P. Decleva, "Combined Surface-Hopping, Dyson Orbital, and B-Spline Approach for the Computation of Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy Signals: The Internal Conversion in Pyrazine", *J. Chem. Theory Comput.* **17** (2021) 5098 – 5109.
4. V. Nemeč, T. Piteša, T. Frišćić, D. Cinčić, "The Morpholinyl Oxygen Atom as an Acceptor Site for Halogen-Bonded Cocrystallization of Organic and Metal-Organic Units", *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617 – 3624.
5. T. Piteša, M. Alešković, K. Becker, N. Basarić, N. Došlić, "Photoelimination of Nitrogen from Diazoalkanes: Involvement of Higher Excited Singlet States in the Carbene Formation", *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 9718 – 9724.
6. M. Sapunar, T. Piteša, D. Davidović, N. Došlić, "Highly Efficient Algorithms for CIS Type Excited State Wave Function Overlaps", *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 3461 – 3469.
7. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, "Bifurcated and Monocentric Halogen Bonds in Cocrystals of Metal(II) Acetylacetonates with p-Dihalotetrafluorobenzenes", *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245 – 1256.
8. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Piteša, "Aromatic versus Aliphatic Carboxyl Group as a Hydrogen Bond Donor in Salts and Cocrystals of an Asymmetric Diacid and Pyridine Derivatives", *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 5732 – 5743.

Odabrana konferencijska priopćenja

1. T. Piteša, M. Sapunar, A. Ponzi, M. F. Gelin, N. Došlić, W. Domcke, P. Decleva, "Mixed quantum-classical approach to the simulation and assignment of the time-resolved photoelectron spectra", *MD-GAS COST Action (CA18212): 2nd General Meeting*, 4. – 8.10.2021, kratki izvještaj.
2. T. Piteša, M. Sapunar, A. Ponzi, M. F. Gelin, N. Došlić, W. Domcke, P. Decleva, "Ab initio simulation of time-resolved photoelectron spectra by the classical doorway-window approach: a case study of B_{2u} ($\pi\pi^*$)-excited pyrazine", *Light Induced Processes in Physical, Chemical, and Biological Systems*, 9. – 10.6.2021, usmeno priopćenje.

3. T. Piteša, Nađa Došlić, "Ab initio simulation of time-resolved photoelectron spectra of $B_{2u}(\pi\pi^*)$ -excited pyrazine from the surface hopping dynamics", *Virtual Winter School on Computational Chemistry*, 15. – 18.2.2021, usmeno priopćenje.
4. T. Piteša, M. Alešković, K. Becker, C. Bohne, N. Basarić, N. Došlić, "Anti-Kasha nitrogen photoelimination from diazoalkanes", *11th Symposium on Computing π -conjugated Compounds*, 30.1. – 1.2.2020, postersko priopćenje.
5. M. Alešković, T. Piteša, K. Becker, C. Bohne, N. Basarić, N. Došlić, "Anti-Kasha nitrogen photoelimination from diazoalkanes", *17th Central European Symposium on Theoretical Chemistry*, 9. – 12.9.2019, postersko priopćenje.
6. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, V. Nemeč, D. Cinčić, "Agonistic-antagonistic effects of multiple halogen bonding in the cocrystals of polytopic donors and acceptors", *Solid-State Science & Research (SCIRES)*, 28. – 30.6.2017, postersko priopćenje.