

Vrednovanje teorijskih alata za modeliranje apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara

Rožić, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:332602>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Rožić

Vrednovanje teorijskih alata za modeliranje apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara

Diplomski rad

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

Zagreb, 2020.

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

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

Zahvale

Zahvaljujem mentorici, dr. sc. Nađi Došlić, na prenesenom iskustvu i entuzijazmu za istraživački rad;
dečkima iz grupe – Marinu, Tomislavu, Mihaelu i Jovanu na korisnim savjetima i ugodnom društvu;
prof. dr. sc. Tomici Hrenaru i Karlu Soviću na svim kolegijima koje izvode;
te svima iz udruge PRIMUS, s kojom je studij bio znatno zanimljiviji.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Tradicionalna i „netradicionalna“ luminiscencija	3
2.2. Rydbergova stanja	4
§ 3. TEORIJSKA OSNOVA	7
3.1. Prirodne prijelazne orbitale	7
3.2. Vertikalne ekscitacije.....	10
3.2.1. Einsteinovi koeficijenti i oscilatorske snage	11
3.2.2. Put do molarne apsorptivnosti	15
3.3. Vibronski spektri.....	18
3.4. Poluklasični pristup apsorpcijskoj spektroskopiji.....	22
3.5. Odabir kvantnokemijskih metoda i osnovnih skupova	24
3.5.1. Određivanje elektronske strukture osnovnog stanja	24
3.5.2. Određivanje elektronske strukture pobuđenih stanja: problem Rydbergovih stanja	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Netradicionalna luminiscencija rigidnih alifatskih amina – DABCO i ABCO	27
4.1.1. Lom simetrije u osnovnom i pobuđenim stanjima	30
4.1.2. Razrada i odabir metode.....	34
4.1.3. Apsorpcijski spektar DABCO-a	38
4.1.4. Fluorescencijski spektar DABCO-a.....	45
4.1.5. Apsorpcijski spektar ABCO-a	47
4.2. Apsorpcijski i fluorescencijski spektri pirazina	52
4.2.1. Simetrijski efekti i odabir metode.....	53
4.2.2. Apsorpcijski spektri pirazina.....	54
4.2.3. Fluorescencijski spektar pirazina	58
§ 5. ZAKLJUČAK	60
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	61
§ 7. DODATAK	XV
§ 8. ŽIVOTOPIS	XVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

VREDNOVANJE TEORIJSKIH ALATA ZA MODELIRANJE APSORPCIJSKIH I FLUORESCENCIJSKIH SPEKTARA

Tomislav Rožić

Uspješnim modeliranjem spektara apsorpcije i/ili fluorescencije dovodimo se u položaj iz kojeg možemo relativno pouzdano donositi zaključke o tom sustavu – jer poznajemo model na temelju kojeg je spektar generiran. Nas je zanimala skupina tercijarnih amina kod kojih je opisana tzv. netradicionalna intrinzična luminiscencija. Cilj je bio razjasniti uzrok luminiscencije kod dva takva sustava – DABCO-a i ABCO-a usporedbom računanih spektara s dostupnim eksperimentalnim spektrima visoke rezolucije. Unatoč simetrijskim efektima i korištenju harmoničke aproksimacije, dobiveno je vrlo dobro slaganje izračunanih apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara DABCO-a s eksperimentom, čime smo povezali njegovu netradicionalnu luminiscenciju s procesima apsorpcije i fluorescencije te Rydbergovom prirodom njihovih pobuđenih elektronskih stanja. Nadalje su izračunani i optički spektri "tradicionalnog" pirazina - prototipske fotokemijske molekule s delokaliziranim π -elektronskim sustavom. Dobiveni rezultati poslužit će nam za vrednovanje dostupnih teorijskih alata za modeliranje optičkih spektara molekula netrivialne složenosti.

(62 stranice, 28 slika, 12 tablica, 41 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: netradicionalna luminiscencija, apsorpcijski spektar, fluorescencijski spektar

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

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

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. nasl. prof. dr. sc. Nađa Došlić, zn. savj.
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
 4. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
- Zamjena: prof. dr. sc. Tajana Begović

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ASSESSING THEORETICAL TOOLS FOR MODELING ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA

Tomislav Rožić

Successfully modeling absorption and/or fluorescence spectra allows us to make more reliable conclusions about the system since we know the base model on which the spectrum was generated. We were interested in a group of tertiary amines in which the phenomenon of non-traditional luminescence was observed. Our goal was to clarify the cause of the luminescence in two such molecules – DABCO and ABCO by comparing the computed spectra with available high-resolution experimental ones. Despite symmetry effects and staying within the harmonic approximation, we have achieved a good agreement with experiment which allowed us to link its non-traditional luminescence with absorption and fluorescence to and from excited states of Rydberg character. Furthermore, we calculated the optical spectra of “traditional” pyrazine, a prototype photochemical molecule with a delocalized π -electron system. The obtained results will also serve as a review of the available tools for modeling optical spectra for molecules of non-trivial complexity.

(62 pages, 28 figures, 12 tables, 41 references, original in Croatian)

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

Keywords: nontraditional luminescence, absorption spectrum, fluorescence spectrum

Mentor: Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist

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

Reviewers:

1. Dr. Nađa Došlić, Senior Scientist
 2. Dr. Tomica Hrenar, Professor
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
 4. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
- Substitute: Tajana Begović, Professor

Date of exam: 30th September, 2020

§ 1. UVOD

Nakon više desetljeća intenzivnog rada, metode za rješavanje elektronske strukture molekula razvijene su do stupnja u kojem je moguće postignuti kvantitativno slaganje teorije i eksperimenata te dobiti pouzdane informacije o strukturi, svojstvima i dinamici molekula u osnovnom elektronskom stanju. U tom smislu posebno valja istaknuti metode temeljene na teoriji funkcionala gustoće i teoriji spregnutih grozdova jer omogućavaju, s jedne strane opis velikih molekulskih sustava, a s druge strane opis sustava s jakom elektronskom korelacijom.¹

Situacija je kompliciranija u pobuđenim elektronskim stanjima. Pouzdan opis elektronske strukture molekula s brojnim, energetski bliskim i interagirajućim elektronskim stanjima je iznimno težak zadatak. Iako su kvantno-kemijske metode znatno napredovale, a s njima i određivanje energija i karaktera pobuđenih elektronskih stanja, opis takvih sustava je i dalje relativno nepouzdan. Konkretno, pouzdanost kvantno-kemijskih metoda u osnovnom elektronskom stanju približava se tzv. kemijskoj preciznosti od 0,1 kcal/mol dok je pouzdanost najboljih metoda u pobuđenom elektronskom stanju oko 0,1 eV (2,5 kcal/mol).²

Modeliranje optičkih spektara u području elektronskih prijelaza, tj. apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara molekula, zahtijeva ne samo preciznu karakterizaciju energije elektronskih stanja u i oko Franck-Condonove regije, nego i pouzdan opis nuklearnog gibanja na plohama potencijalne energije pobuđenih elektronskih stanja uz razmatranje valjanosti Born-Oppenheimerove aproksimacije. Ako modeliranjem vibronskih spektara apsorpcije i/ili fluorescencije dođemo do dobrog slaganja s eksperimentom, stavljamo se u položaj iz kojeg možemo pouzdanije donositi zaključke o tom sustavu – jer poznajemo model pomoću kojeg je spektar generiran. Posebne zahtjeve pred teorijom postavljaju sustavi čije je osnovno elektronsko stanje multireferentnog karaktera, elektronska stanja za čiji je opis potrebno uključiti dvostruke i trostruke elektronske pobude te elektronska stanja Rydbergovog karaktera.

U ovom radu nas zanima skupina spojeva kod kojih je opisana tzv. "netradicionalna intrinzična luminiscencija". Riječ je poglavito o supstituiranim aminima i amidima. Pokušat ćemo objasniti uzrok luminiscencije kod dva takva sustava – DABCO-a (1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana) i ABCO-a (1-azabiciklo[2.2.2]oktana ili kinuklidina) usporedbom izračunanih spektara s dostupnim eksperimentalnim spektrima visoke rezolucije. U opisu

takvih sustava susrest ćemo se s elektronskim stanjima Rydbergovog tipa i izazovima koje takva stanja postavljaju pred kvantno-kemijskim metodama. Nadalje, opisat ćemo metode koje smo koristili pri izračunu vibronskih spektara te procijeniti njihovu primjenjivost u sustavima s višestrukim minimumima. Promotrit ćemo i pirazin, koji je sličnog sastava, no u potpunosti „tradicionalna“ molekula u smislu karaktera stanja koja apsorbiraju, odnosno emitiraju, UV zračenje te pokušati razriješiti neke nedoumice vezane za pojam "netradicionalne" fluorescencije.

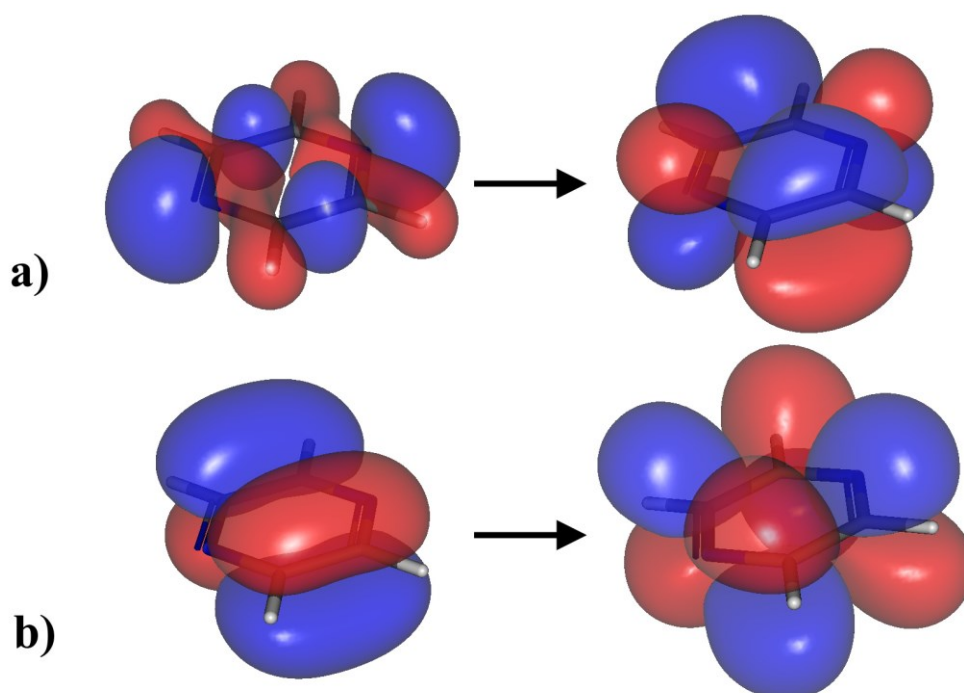
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Tradicionalna i „netradicionalna“ luminiscencija

Ovisno o njihovoj strukturi, kod nekih molekula može doći do pojave luminiscencije, tj. spontane emisije svjetlosti. Radi se o kompleksnoj pojavi čiji uzroci mogu biti vrlo različiti. Luminiscencija može biti posljedica kemijske reakcije (kemoluminiscencija), djelovanja različitih sila na krutine (mehanoluminiscencija) ili rezultat apsorpcije elektromagnetskog zračenja (fotoluminiscencija). U ovom radu će nas posebno zanimati fotoluminiscencija koja obuhvaća pojave fluorescencije i fosforescencije. Energije elektronskih prijelaza reda su veličine nekoliko elektronvolta (eV) tj. oko 8000 cm^{-1} u iznosu valnog broja. Većina takvih prijelaza prema tome spada u UV (ultraljubičasti) dio elektromagnetskog spektra. Emisija vidljive svjetlosti je relativno rijetka jer ljudsko oko može prepoznati raspon od samo $\sim 1,7\text{ eV} - 3,3\text{ eV}$. Svejedno, proučavanje procesa koji se nalaze i izvan ovog raspona može dati korisnu informaciju jer elektronski prijelazi koji ih uzrokuju mogu pasti u raspon od interesa promjenom okoline sustava koji se pobuđuje, bilo to vrsta otapala, biološko ili kristalno okruženje. Najpopularniji primjeri luminiscencije dolaze iz kompleksnih bioloških sustava (tzv. bioluminiscencija), kao što je zeleni fluorescentni protein, izuzetno korisni biološki marker. Međutim, ona se može pronaći i u brojnim drugim sustavima, od kristalnih faza do malih molekula.³

Koncept netradicionalne luminiscencije (NTIL, engl. *non-traditional intrinsic luminescence*) javlja se kao novi skupni pojam za sve pojave luminiscencije koje nije moguće lako uklopiti u tradicionalnu paradigmu luminiscencije, koja je zasnovana na opisu procesa fluorescencije i fosforescencije preko standardnih valentnih pobuda.³ Valentne pobude su jednoelektronski prijelazi iz veznih molekulskih orbitala, kao što su to σ i π -orbitale te n-orbitala, koje opisuju prijelaze iz slobodnih elektronskih parova. Takvi valentni elektroni se najčešće pobuđuju u protuvezne σ^* i π^* -orbitale. Pobude su lokalizirane na kromoforima – onim dijelovima (funkcionalnim skupinama) molekula zaslužnim za optičku apsorpciju.³ Aromatski sustavi, posljedicom stabilizacije konjugiranih π -veza, izrazito su česti kromofori. Samim time predstavljaju srž tradicionalnog opisa (pa i dizajna) luminiscentnih tvari.

Opis mnogih pojava netradicionalne luminiscencije još uvijek nije razjašnjen. Njihova klasifikacija kreće se u dva dominantna smjera koji nisu međusobno isključivi – luminiscencija kao posljedica agregiranja molekula u velike nakupine (engl. *aggregation induced emission*) te luminiscencija uzrokovana apsorpcijom/emisijom netradicionalnih kromofora. Budući da je opis izrazito velikih sustava, kao što su to agregati, teško ostvariv na zadovoljavajućoj razini teorije, posvetit ćemo se asignaciji optičkih spektara u manjim molekulama bez tradicionalnih kromofora.



Slika 1. Dominante prirodne prijelazne orbitale kod tradicionalnih valentnih a) $n \rightarrow \pi^*$
b) $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza u pirazinu; prikazano 90% elektronske gustoće

2.2. Rydbergova stanja

U ovom radu posebnu pozornost posvetit ćemo Rydbergovim stanjima čiji je opis iznimno metodološki zahtjevan. Specifično, proučavat ćemo elektronske prijelaze $n \rightarrow \text{Ryd}$ oblika. Rydbergovi atomi su atomi kod kojih je barem jedan elektron pobuđen u stanje glavnog kvantnog broja n većeg od onog valentne ljuske. Sam naziv potječe iz Rydbergove formule tj.

namjere (*J. Balmer, J. Rydberg*) da se empirijski opišu pravilnosti u elektronskom spektru vodika:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1)$$

gdje je λ valna duljina elektronskog prijelaza, R_H Rydbergova konstanta (za vodik), a n su prirodni brojevi koji su, nakon uvođenja kvantizacije, poslužili za opis glavnog kvantnog broja elektrona. Napominjemo da je uz glavni kvantni broj te kvantni broj za kutnu količinu gibanja vezan izgled orbitala vodikovog atoma – s, p, d, f (...) koje su nam bitne i u višeatomnim sustavima kao model za izgradnju atomskih osnovnih funkcija.

U kontekstu pobuđenih elektronskih stanja, Rydbergova stanja su ona u čijem konfiguracijskom razvoju dominiraju konfiguracije gdje se elektron pobuđuje u stanje s višim glavnim kvantnim brojem, tzv. Rydbergove orbitale čiji niz nalikuje nizu orbitala vodikovog atoma, ali koje se prostiru oko cijele molekule – kao da im cijela molekula predstavlja jezgru. Budući da je oblik valne funkcije određen potencijalom u kojemu se elektron kreće, postoje dva logična razloga za pojavu tzv. Rydbergovih pobuda. Prvi slučaj je da se elektron nalazi dovoljno daleko te skup atoma koji čine molekulu sve više nalikuju jednoj cjelovitoj jezgri. To je razlog zašto se Rydbergova stanja uvijek mogu pronaći ako je energija dovoljno visoka, a brojna su u blizini energije ionizacije. Budući da serije Rydbergovih orbitala odstupaju kod višeelektronskih sustava, u praksi se uvodi kvantni defekt δ u Rydbergovu formulu za atome nalik vodik. Zapisano preko energije to glasi:

$$E_{\text{ekscitacije}} = E_{\text{ionizacije}} - \frac{hcR_H}{(n - \delta)^2}, \quad (2)$$

gdje je R_H Rydbergova konstanta, a n glavni kvantni broj. No valja napomenuti da se kvantni defekt određuje pri procjeni energije ionizacije i to prilagodbom (engl. *fitting*) položaja spektralnih linija Rydbergove serije tamo gdje je ona najmanje perturbirana – blizu energije ionizacije⁴ te izraz (2) vrlo vjerojatno neće dobro opisivati njihov položaj u dijelu spektra koji nas zanima.

U drugom slučaju molekula je vrlo simetrična i/ili malena što rezultira stabilizacijom Rydbergovih stanja. No budući da uvijek ugrubo prate princip postavljen u (2), kada je energija ionizacije niska, također su niske i prve pobude u Rydbergovoj seriji. One se stoga

mogu spustiti u isti dio spektra kao i dobro poznate valentne ekscitacije. Kemija radikala je primjer područja u kojemu to predstavlja opće pravilo. Dodatno, ako su razlike u energiji stanja dovoljno malene, doći će do njihovog miješanja te pojava poput posuđivanja intenziteta i mnogo jače apsorpcije nego što bi očekivali od izolirane Rydbergove pobude.

Slučajevi gdje dolazi do miješanja Rydbergovih i valentnih stanja zanimljivi su jer vode do komplicirane dinamike za čiji je opis nužan neadijabatski pristup, a tijekom koje može doći do nastanka novih vrsta. Jedan od razloga njihove reaktivnosti/disocijativnosti je poprilično plitka i široka ploha potencijalne energije duž mnogih modova gibanja, što je posebice evidentno kod sferno simetričnih Ryd(s) orbitala. Takva ploha potencijalne energije često dovodi do preddisocijacije tj. križanja sa drugim (neveznim) pobuđenim stanjima koja će zatim relaksacijom dovesti do raspada molekule.⁵ Također treba imati na umu da zbog asimetričnosti molekularne jezgre orbitale istog l ne moraju biti degenerirane, a iako je vizualizacijom orbitale možda jasno o kojoj se simetriji radi – moguća su miješanja i kod orbitala nazivno iste simetrije. Veliki broj reakcijskih puteva moguć je upravo zbog križanja Rydbergovih stanja s valentnima, ali i drugim Rydbergovim stanjima. Čak se pretpostavlja da bi trostruki konični presjek trebao biti moguć u slučaju gdje dvije $nRyd(p)$ plohe sijeku treću, valentnu plohu, duž koordinate koja obnavlja njihovu degeneraciju.⁵

Interpretaciju da su Rydbergove pobude suprotnost valentnim pobudama tj. da tako pobuđeni elektron više ne pripada specifičnom dijelu molekule može podržati i analiza vibracijskih frekvencija – kada npr. π -elektron prijeđe u Rydbergovu orbitalu, pad pripadne frekvencije istezanja (koji možemo povezati s padom reda veze) može biti isti kao pri njegovoj ionizaciji. No kod takvih usporedbi treba uzeti u obzir da za one skupine udaljene od ishodišne orbitale može doći do suprotnog efekta – otežanih (viših) vibracija zbog pridošle elektronske gustoće u njihovoj okolini.⁵

Iako se uglavnom ne spominju uz valentne pobude, nisko-ležeća Rydbergova stanja nisu tolika rijetkost. Očekuje se da će biti niskih oscilatorskih snaga, no kod miješanja s valentnim stanjima to ne mora biti slučaj – a čak i da je, postojanje križanja može ih učiniti relevantnim za ponašanje vrste nakon pobude. U ovom radu će jedan primjer apsorpcije i netradicionalne fluorescencije biti objašnjen u potpunosti preko nekoliko Rydbergovih stanja.

§ 3. TEORIJSKA OSNOVA

3.1. Prirodne prijelazne orbitale

Nakon provedenog Hartree-Fockovog računa raspoložemo s N_{occ} okupiranih i N_{virt} virtualnih molekularnih orbitala te njihovim pripadnim Hartree-Fockovim energijama. Ukupna energija Hartree-Fockove valne funkcije, koja je zapisana kao jedna Slaterova determinanta, suma je energija okupiranih orbitala, s time da u svaku možemo smjestiti po dva elektrona. Može nam pasti na pamet prebaciti (pobuditi) jedan elektron iz okupirane u virtualnu orbitalu te procijeniti energiju takve valne funkcije – no ako jednostavno zbroju energija dodamo energiju nove okupirane orbitale umjesto stare, nećemo dobiti pouzdan rezultat. Orbitale i njihove energije izračunate su varijacijski, SCF postupkom, prema početnoj konfiguraciji (osnovnom stanju) i ne vrijede u proizvoljnom slučaju. Problem nastaje ako pokušamo provesti SCF postupak na novoj (pobuđenoj) konfiguraciji budući da iz njega za svaku pojedinu ireducibilnu reprezentaciju dobivamo onu valnu funkciju najniže energije. Ako je pobuđeno stanje koje nas zanima iste simetrije kao neko drugo stanje koje je na tom geometriji niže energije (što može biti i osnovno stanje), nećemo ga uspjeti pronaći.¹

Taj problem nestaje u primjeni konfiguracijske interakcije (engl. *Configuration Interaction*) – metode čiji je cilj korigirati Hartree-Fock teoriju uključivanjem dodatnih konfiguracija u opis valne funkcije. Te dodatne konfiguracije kreiraju se kao u gornjem primjeru, prebacivanjem jednog ili više elektrona iz okupiranih u virtualne orbitale. Uz pretpostavku da je jednodeterminantna HF valna funkcija, $|\Psi_0\rangle$, dovoljno dobra aproksimacija valne funkcije osnovnog stanja, nova (CI) funkcija glasi:¹

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3)$$

Gdje su $|\Psi_a^r\rangle$ također Slaterove determinante u kojoj su elektroni pobuđeni (prebačeni) iz molekularnih orbitala a, b, c... u orbitale r, s, t..., a c_a^r koeficijenti koji prikazuju doprinos pripadne determinante ukupnoj valnoj funkciji. Takav razvoj u beskonačno velikom osnovnom skupu daje egzaktno rješenje, no broj konfiguracija koje se trebaju uzeti u obzir sa

svakim članom razvoja raste iznimno brzo. Osnova većine metoda koje koristimo u ovom radu je tzv. CIS ekspanzija (engl. *CI Singles*) tj. iz razvoja (3) uključujemo prva dva člana – HF osnovno stanje te determinante svih jednostrukih pobuda. Dok god je proces koji pokušavamo opisati dominantno jednostruka pobuda, takva aproksimacija je relativno dobra i računski isplativa.

Analiza elektronskih prijelaza je ključna za razumijevanje fotofizičkih i fotokemijskih procesa. Jedan alat koji nam je tada dostupan za opis karaktera stanja je generiranje prirodnih prijelaznih orbitala – NTO-ova (engl. *Natural Transition Orbitals*)⁶ za pobude na danoj geometriji. Budući da se determinante u (3) grade od popunjenih i virtualnih Hartree-Fockovih orbitala, svaka pobuda biti će opisana linearnom kombinacijom slučajeva gdje se razlikuju okupirana orbitala koju elektron napušta („*hole*“) te virtualna orbitala u koju elektron prelazi („*particle*“) prema $\sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle$. Ako nas osim pripadne energije pobude zanima i konkretna promjena u elektronskoj gustoći („što je pobuđeno gdje“), logično je očekivati da bi takav skup *particle* i *hole* orbitala trebali moći (u istom vektorskom prostoru) zarotirati tako da dobijemo nove *particle* i *hole* orbitale, takve da prvi par najbolje opisuje prijelaz, a sve iduće lošije. Princip je analogan analizi glavnih komponenata, a novi parovi biti će poredani po njihovoj težini tj. koliko doprinose promatranj pobudi. Prema tome elektronsku valnu funkciju stanja i , koja je prvotno zapisana preko svih mogućih jednostrukih pobuda^{6,7}:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle \quad (4)$$

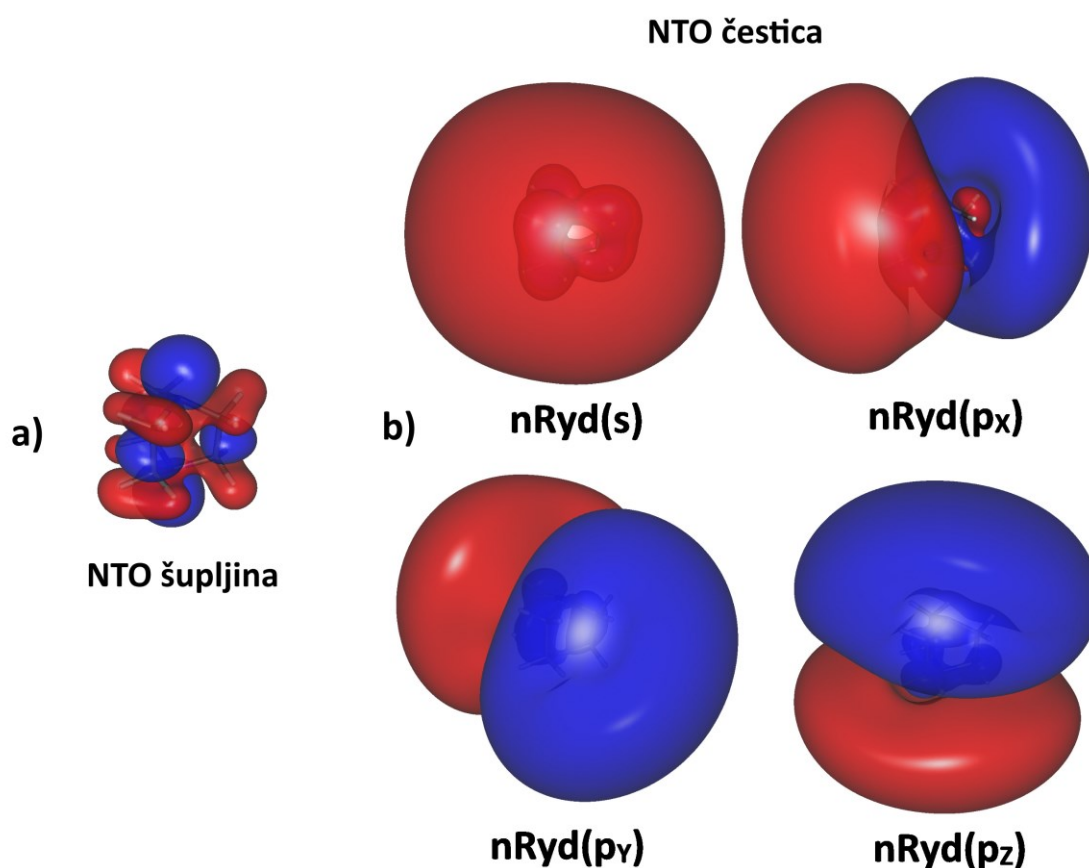
možemo primjenom dekompozicije singularnih vrijednosti nad matricom koeficijenata CIS ekspanzije D , gdje su O i V prikladne unitarne matrice koje sadrže informaciju o transformaciji, a A dijagonalna matrica singularnih vrijednosti,

$$D = O^\dagger A V, \quad (5)$$

zapisati u novoj bazi NTO-ova, koja je svojstvena za tu pobudu. Iznos singularnih vrijednosti $\lambda_{k,i}$ opravdava prekidanje sume nakon k -tog člana:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_k \lambda_{k,i} |\Theta_{k,i}\rangle. \quad (6)$$

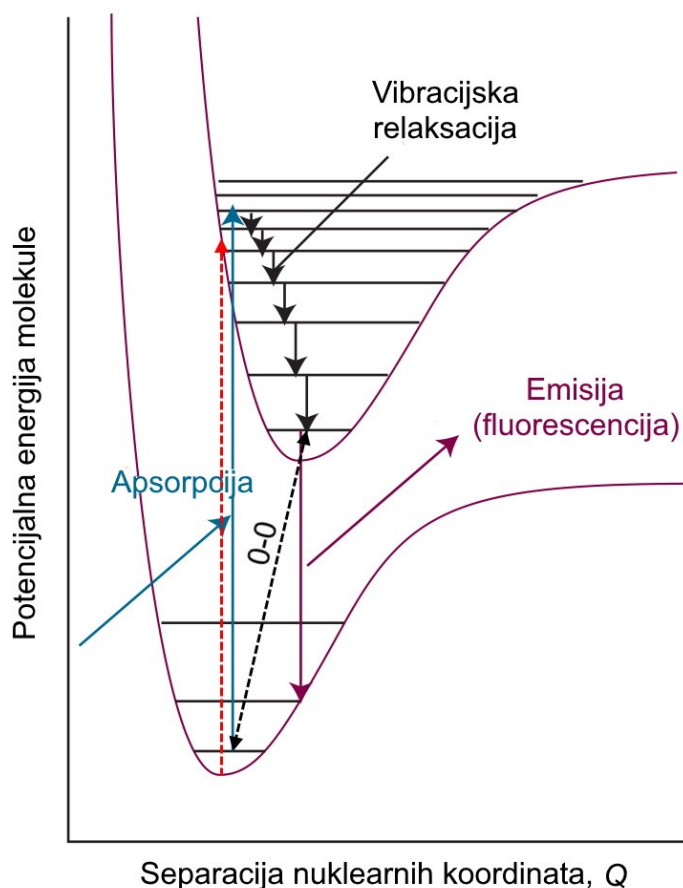
U idealnom slučaju par čestice (*particle*) i šupljine (*hole*) s najvećom populacijom opisivati će skoro cijelu normu, a njihovom vizualizacijom vidimo iz kojih dijelova molekula elektronska gustoća nestaje, a u koje prelazi. Na taj način možemo karakterizirati elektronski prijelaz. Generiranje NTO-ova je korisno i u mnogim drugim računskim metodama jer za opis jedne pobude CIS valnu funkciju (linearnu kombinaciju apsolutno svih determinanti) može svesti najčešće na samo jednu novu determinantu (opisanu najboljim NTO parom) te tako znatno ubrzati sve daljnje korake koji ju koriste. Upravo zato je procedura kojom generiramo NTO-ove dio šireg programa razvijenog u grupi koji ih koristi pri izračunu prekrivanja (engl. *overlap-a*) valnih funkcija i asignaciji apsorpcijskih spektara.⁸



Slika 2. Prvih četiri parova prirodnih prijelaznih orbitala (NTO) DABCO-a: a) zajednička *hole* orbitala n karaktera, b) *particle* orbitale Rydberg karaktera. Elektronski prijelazi su oblika $S_1(nRyd(s))$, $S_2(nRyd(px))$, $S_2(nRyd(py))$ i $S_3(nRyd(pz))$. Prijelazi $nRyd(px)$ i $nRyd(py)$ su degenerirani. Prikazano je 90% elektronske gustoće.

3.2. Vertikalne ekscitacije

Prije govora o izračunu spektara, važno je imati na umu što se događa tijekom pobude. Pri tome može vizualno pomoći dijagram Jablonskoga koji prikazuje odnos elektronskih stanja i prijelaze između njih:



Slika 3. Dijagram Jablonskoga, preuzet i modificiran iz ref. 9

Ljubičasto ucrtane krivulje predstavljaju presjek ploha potencijalne energije oba stanja duž koordinate Q , koja može predstavljati najveću promjenu u geometrijama minimuma ta dva stanja. Mnoštvo crnih razina predstavljaju vibracijska stanja pojedinih elektronskih stanja, a budući da su realni potencijali anharmonični ona neće biti jednako razmaknuta u energiji.

Franck-Condonov princip nam govori da je gibanje molekularnih jezgara dovoljno sporo u odnosu na elektrone da tijekom pobude ne dolazi do promjene geometrije. Plavom bojom prikazana je vertikalna ekscitacija koja prati takav princip – molekula se pobuđuje u

neko od stanja direktno „iznad“ početnog. Kvantno-mehanička interpretacija sugerira koje će to stanje biti, tj. da će vjerojatnost (a time i intenzitet) prijelaza ovisiti o sličnosti početne i završne vibracijske valne funkcije, što se može procijeniti izračunom integrala prekrivanja, tzv. Franck-Condonovih faktora.⁹

S druge strane, 0-0 prijelaz je onaj prijelaz iz nulte točke (gdje su sve vibracije u svom osnovnom stanju) jednog stanja u nultu točku drugog. Sukladno FC principu, kada je 0-0 prijelaz znatno slabiji u odnosu na ostatak vrpce možemo pretpostaviti da zbog lošijeg preklapanja dolazi zbog značajne promjene u geometriji. Vrpce apsorpcije i fluorescencije za dva ista stanja dijeliti će 0-0 prijelaz. Pri sobnoj temperaturi većina vibracija biti će u svom osnovnom stanju tako da u općenitom slučaju vrpca apsorpcije započinje 0-0 prijelazom i nastavlja u više energije. Pobuđena stanja koja fluoresciraju uglavnom imaju dovoljno dug život da dođe do vibracijske relaksacije te vrpca emisije možemo pronaći pri nižim energijama.

Kao napomena da računi pobuđenih stanja na određenim geometrijama daju isključivo odnos ploha elektronskih stanja, na slici je crveno naznačen rezultat tzv. vertikalnog računa. Kasnije ćemo koristiti i termin adijabatska energija koji predstavlja razliku (elektronske) energije minimuma dva stanja. Nazivom se asocira na adijabatski tretman elektronskih stanja u korištenim metodama elektronske strukture. Energiju opservable, 0-0 prijelaza, dobivamo tek kada toj energiji pridodamo razliku energija nulte točke vibracija.

3.2.1. Einsteinovi koeficijenti i oscilatorske snage

U spektroskopiji je tokom godina definirano mnoštvo veličina koje govore o učestalosti tj. količini inducirane apsorpcije te inducirane i spontane emisije elektromagnetskog zračenja, a koje se daju svesti na ovisnost o kvadratu prijelaznog dipolnog momenta. Najpoznatiji su možda Einsteinovi A i B koeficijenti; A koeficijent opisuje brzinu spontane emisije:

$$W_{21}^{spont} = A_{21}N_2, \quad (7)$$

gdje W predstavlja brzinu, a N_2 broj atoma/molekula u stanju koje emitira. S druge strane, B koeficijenti opisuju brzinu inducirane apsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja:

$$W_{12}^{ind} = B_{12}^{\omega} \rho_{\omega} N_1; \quad W_{21}^{ind} = B_{21}^{\omega} \rho_{\omega} N_2. \quad (8)$$

Gdje N_i označava broj molekula u i -tom stanju, a ρ_{ω} spektralnu gustoću energije elektromagnetskog zračenja koja je s intenzitetom povezana preko brzine svjetlosti:

$$\rho_{\omega} = \frac{E}{V} = \frac{P_{\omega} \cdot t}{S \cdot x} = \frac{I_{\omega}}{c}. \quad (9)$$

P_{ω} ovdje predstavlja snagu zračenja, a površina S i put x dimenzije infinitezimalnog prostora gdje je intenzitet zračenja konstantan. U ovom slučaju ta gustoća je definirana preko ovisnosti o kružnoj frekvenciji zračenja i potrebno je uzeti u obzir da drugačija definicija spektralne gustoće energije povlači i nešto drugačiji izraz za B koeficijente. Budući da je spontana emisija proces koji ne ovisi o vanjskim utjecajima, A je univerzalan te iz (7) izravno slijedi veza sa srednjim trajanjem (životnim vijekom) pobuđenog stanja, na isti način kao kod spontanog raspada jezgara atoma:

$$\frac{1}{t_{spon}(S)} = \sum_i A_{Si} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(S)}. \quad (10)$$

Gdje i predstavlja svako moguće stanje u koje se stanje S može relaksirati emisijom zračenja. Upravo ta veza čini Einsteinove koeficijente i njihove relacije popularnima u eksperimentalnoj spektroskopiji. Njihov međusobni odnos (ovisan o odabiru spektralne gustoće energije) je tada:

$$B_{21}^{\omega} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{21}, \quad B_{12}^{\omega} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}^{\omega} \quad (11)$$

gdje g_2 i g_1 označavaju degeneraciju pripadnih stanja.

Oscilatorska snaga je bezdimenzionalna veličina koja govori o vjerojatnosti prijelaza između dva elektronska stanja povodom apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja. U suštini sadrži ovisnost o energiji prijelaza te prijelazni električni dipolni moment, što je posljedica korištenja aproksimacije električnog dipola – molekula se pri određivanju interakcije s elektromagnetskim zračenjem i drugim molekulama promatra kao jedan dipol.

Ova aproksimacija je prihvatljiva kada je valna duljina zračenja znatno veća od dimenzije molekule te je vektorski potencijal elektromagnetskog polja približno konstantan, što je još uvijek slučaj kod vidljive i ultraljubičaste svjetlosti. U tom slučaju prijelazni električni dipolni moment izravno govori o vjerojatnosti da se taj prijelaz dogodi, a oscilatorska snaga iznosi:

$$f_{12} = \frac{2m_e}{3\hbar^2} \Delta E \cdot \sum_{m_1} |\langle 1m_1 | \mathbf{r} | 2m_2 \rangle|^2 = \frac{2m_e}{3\hbar^2 e^2} \Delta E \cdot \sum_{m_1} \mu_{m_1, m_2}^2, \quad (12)$$

$$\mu_{12} = e \cdot \langle 1 | \mathbf{r} | 2 \rangle.$$

Oznake m_1 i m_2 u (12) označavaju sva degenerirana stanja od **1** i **2** (ako postoje) budući da će ona dijeliti istu vrijednost oscilatorske snage, a sumom po podstanjima uzima se u obzir da prijelaz može započeti u bilo kojem od njih.

Iako se oscilatorske snage kod vertikalnih ekscitacija neke molekule mogu međusobno uspoređivati, a iz snage oscilatora koja iznosi 0 (do na numeričku grešku) možemo zaključiti o zabranjenom prijelazu, za povezivanje s mjerenim veličinama poput apsorptivnosti nužno je promotriti iz kojeg modela potječe. U ovom slučaju najjednostavniji model je klasični jednoelektronski oscilator – elektron koji oscilira u svom položaju i zajedno sa pripadnom jezgrom atoma čini električni dipol, koji također oscilira.¹⁰ Možemo započeti sa snagom koji takav oscilator zrači dok oscilira, koja se u klasičnoj elektrodinamici dobiva integracijom Poynting-ovog vektora po svim mogućim smjerovima i iznosi:

$$P = \frac{k^4 c}{12\pi\epsilon} |p|^2, \quad (13)$$

gdje je P snaga, $|p|$ iznos električnog dipolnog momenta, a k (kutni) valni broj.

Uvođenjem sljedećih supstitucija: $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$, $p = e \cdot d$,

i pretpostavkom da p predstavlja prosječni električni dipolni moment, čime d zatim predstavlja ravnotežnu (prosječnu) udaljenost elektrona i jezgre dobivamo:

$$P = -\frac{dE}{dt} = \frac{\omega^4 e^2 d^2}{12c^3\pi\epsilon} = \frac{m\omega^2 d^2}{2} \cdot \frac{e^2 \omega^2}{6\pi m c^2 \epsilon} = E \cdot \gamma. \quad (14)$$

Budući da se radi o oscilatoru, uvođenjem mase s obje strane razlomka izraz smo razdvojili na energiju oscilatora E i član koji nadalje označavamo s γ , iz čega slijedi:

$$\frac{dE}{E} = -\gamma dt, \quad E = E_0 e^{-\gamma t}, \quad \gamma = \frac{e^2 \omega^2}{6\pi m c^2 \epsilon}. \quad (15)$$

Vidimo da γ predstavlja svojevrsnu konstantu brzine za gubitak energije zračenjem, što ga u ovoj klasičnoj aproksimaciji čini ekvivalentnim Einstenovom A koeficijentu.

U jednom alternativnom izvodu¹¹ identični γ se može dobiti kao faktor prigušenja u prigušenom oscilatoru, ako se kao sila prigušenja uvede Abraham-Lorentzova sila $\frac{q^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \dot{a}$. Poznata kao i sila zakočnog zračenja (engl. *radiation reaction force*), ona se u klasičnoj elektrodinamici javlja kada nabijena čestica akcelerira te posljedično emitira elektromagnetsko zračenje. Oscilatorska snaga se ovdje javlja iz potrebe za bezdimenzionalnom mjerom koja opisuje koliko dobro klasični model oscilatora opisuje prijelaz:

$$f_{12} = \frac{A_{21}}{\gamma} \quad (16)$$

Oscilatorska snaga za apsorpciju zračenja, česti rezultat kvantno-kemijskih računa, je tada izravno povezana s Einstenovim koeficijentima preko svog klasičnog modela. S obzirom na degeneraciju u smjeru apsorpcije i emisije postavlja se poput B koeficijenta (vidi 11):

$$gf = g_1 f_{12} = -g_2 f_{21} \quad (17)$$

Budući da je iznos u (17) konstanta za pojedini prijelaz, često se koristi u eksperimentalnoj spektroskopiji pod nazivom „gf“ vrijednost ili f-faktor prijelaza.

Ovdje bi podjednako mogli definirati f_{21} kao omjer u (16), što i često dovodi do pogreški u izvodima. Budući da se za omjer denegeracija uzima 3 kao rezultat Zeemanovog efekta, oni se međusobno odnose:

$$f_{21} = -\frac{g_1}{g_2} f_{12} = -\frac{g_1}{g_2} \frac{A_{21}}{\gamma} = -\frac{1}{3} \frac{A_{21}}{\gamma}. \quad (18)$$

3.2.2. Put do molarne apsorptivnosti

Najkorištenija mjera apsorpcije elektromagnetskog zračenja u kemiji je molarna apsorptivnost, također poznata kao molarni koeficijent atenuacije. Označavamo ju s ε , ovisi o valnoj duljini (ili frekvenciji) zračenja i javlja se u Beer-Lambertovom zakonu:

$$A = -\log_{10} \frac{\Phi_{\text{prolazna}}}{\Phi_{\text{ulazna}}} = \varepsilon cl, \quad (19)$$

gdje Φ označava snagu (fluks) zračenja, c koncentraciju vrste koja apsorbira te l optički put kroz tvar koja apsorbira. Budući da se radi o intenzivnoj veličini karakterističnoj za vrstu koja apsorbira, možemo ju povezati s drugim takvim veličinama.

Prvo što treba uzeti u obzir je da je molarna apsorptivnost varijanta apsorpcijskog udarnog presjeka $\sigma(\omega)$, veličine koja je to ime dobila jer dimenzijski odgovara površini koja često po redu veličine odgovara površini molekule koja apsorbira. Javlja se kao faktor proporcionalnosti između promjene intenziteta duž optičkog puta i upadnog intenziteta, uz volumnu gustoću vrste koja apsorbira, n_1 .

$$\frac{dI(\omega)}{dx} = -n_1\sigma(\omega)I(\omega); \quad (20)$$

$$-\ln \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = n_1\sigma(\omega)l. \quad (21)$$

Budući da je ε molarna veličina, a Beer-Lambertov zakon definiran preko dekadskog logaritima slijedi jednostavna poveznica:

$$\varepsilon = \frac{N_A}{\ln 10} \sigma \quad (22)$$

Nadalje trebamo dopustiti da se funkcija $\sigma(\omega)$ (koja pripada nekoj vrsti) sastoji od više mogućih prijelaza, koji svaki ima svoju širinu. Kada prijelazi ne bi imali širinu, tj. kada bi se mogao apsorbirati foton samo egzaktne frekvencije, apsorbirani intenzitet bi bio infinitezimalan i zanemariv. Širinu prijelaza (i općenito spektralnih linija) dobro opisuje Lorentzova funkcija („Lorentzian“) jer je odgovarajuća funkcija za širenje uzrokovano životnim vijekom vrste te sudarima u plinovima (engl. *pressure broadening*), a često se

zamjenjuje Gaussianom u opisu vrlo širokih vrpca u otopinama. Može se koristiti i Voigtov profil dobiven konvolucijom Lorentziana i Gaussiana. Sve tri funkcije su tzv. linijske funkcije ili profili linija koje nadalje označavamo s $g(\omega)$ neovisno o kojoj se radi. Po definiciji su normirane:

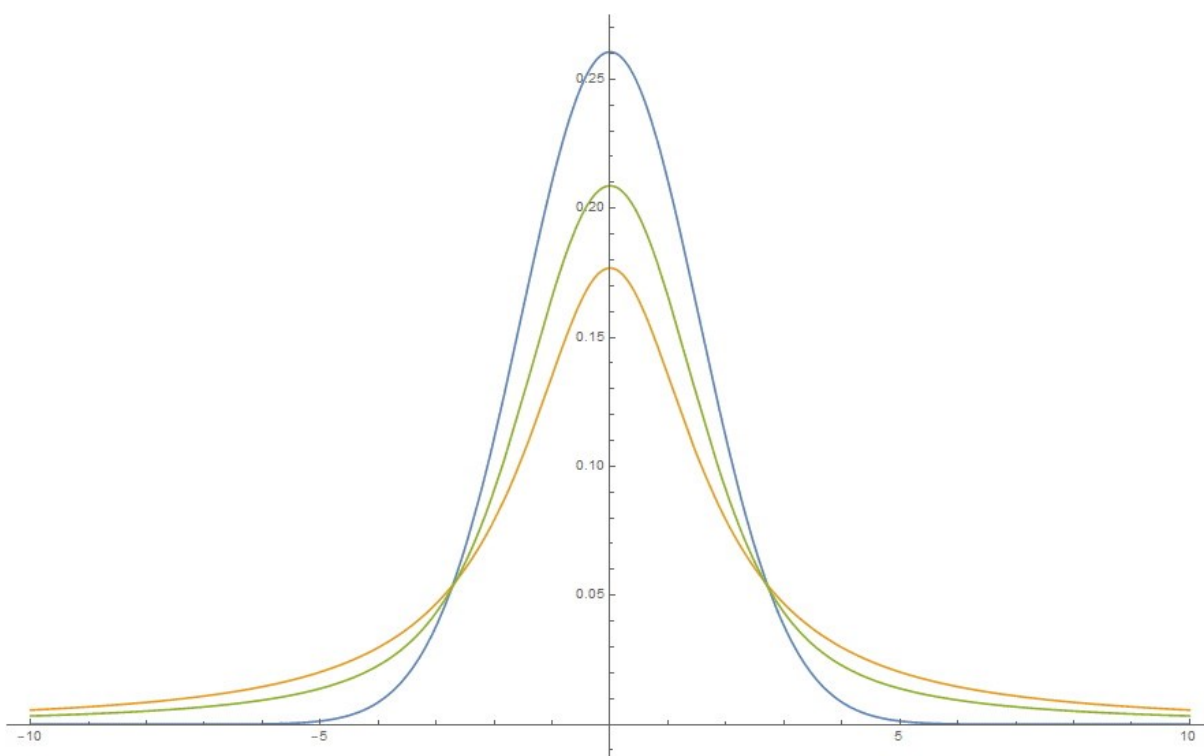
$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1 \quad (23)$$

iz čega slijedi da integriranjem po cijelom spektru uvijek dobivamo natrag konstantu koju smo proširili. Tada za ukupni spektar vrijedi:

$$\sigma_{uk}(\omega) = \sum_i \sigma_{0,i} g_i(\omega), \quad (24)$$

ali i kod analognih veličina:

$$b_{12}(\omega) = B_{12}^{\omega} g(\omega). \quad (25)$$



Slika 4: Usporedba Gaussiana (plavo), Voigtovog profila (zeleno) i Lorentziana (narančasto) jednake širine pri polovici maksimalne vrijednosti

Preostaje nam povezati molarnu apsorptivnost s Einsteinovim koeficijentima, a time i računanim oscilatorskim snagama. Krećemo od njihovih definicija:

$$\frac{dI(\omega)}{dx} = -n_1\sigma(\omega)I(\omega). \quad (26)$$

Zamislimo tada infinitezimalno mali sloj tvari koja apsorbira u kojemu će se dogoditi dio prijelaza dW_{12}^{ind} proporcionalan dijelu molekula (u početnom stanju **1**) dN_1 koje se nalaze u tom sloju.

$$dP(\omega) = -E(\omega) \cdot dW_{12}^{ind}(\omega) = -\hbar\omega \cdot b_{12}(\omega) \cdot \rho(\omega) \cdot dN_1 \quad (27)$$

Pretvorimo spektralnu gustoću u intenzitet te raspíšemo brojnost preko brojne koncentracije:

$$dP(\omega) = -\hbar\omega \cdot b_{12}(\omega) \cdot \frac{I(\omega)}{c} n_1 A dx, \quad (28)$$

$$\frac{dP(\omega)}{A dx} = \frac{dI(\omega)}{dx} = -n_1 \frac{\hbar\omega}{c} b_{12}(\omega) I(\omega). \quad (29)$$

Iz čega slijedi: $\sigma(\omega) = \frac{\hbar\omega}{c} b_{12}(\omega), \quad (30)$

ili jednostavnije: $\sigma_0 = \frac{\hbar\omega}{c} B_{12}^\omega \quad \text{te} \quad \sigma_0 = \frac{1}{4} \frac{g_2}{g_1} \lambda^2 A_{21}. \quad (31)$

I na kraju, izraženo preko oscilatorske snage $f_{12} = \frac{A_{21}}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{0,cl}} \text{ i } \frac{g_2}{g_1} = 3$

za sve potencijalne prijelaze:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{N_a}{n \ln 10} \cdot \sum_{i \neq j} \frac{3}{4} \lambda_{ij}^2 \cdot \gamma_{ij} \cdot f_{ij} \cdot g(\omega) = \frac{N_a}{n \ln 10} \cdot \sum_{i \neq j} \frac{\pi e^2}{2 \varepsilon_0 m_e c} \cdot f_{ij} \cdot g(\omega). \quad (32)$$

3.3. Vibronski spektri

Vjerojatnost apsorpcije zračenja se može znatno promijeniti promjenom nuklearnih koordinata sustava, nešto što se u sustavu konstantno događa dok vibrira. Tipični primjeri su simetrijski zabranjeni prijelazi koji postaju dozvoljeni lomom simetrije molekule. Dobivanje egzaktnih spektara dakle povlači i određenu razinu poznavanja dinamike promatranog sustava, a spektar koji uključuje istovremene promjene elektronskih i vibracijskih stanja naziva se vibronski spektar. Kada ih je moguće razaznati u plinskoj fazi, ovaj pojam uključuje i promjene u rotacijskim stanjima – no mi ih u ovom radu nećemo opisivati.

Moguće je pokušati spektar opisati nizom računa elektronske strukture na geometrijama za koje smatramo da dobro opisuju termički dozvoljene fluktuacije molekulske strukture. Primjer jednog takvog pristupa opisan je u idućem poglavlju. Međutim, takav pristup brzo postaje neefikasan ako se pokaže da manji set geometrija ne daje dovoljno dobre rezultate jer će broj potrebnih geometrija za opis spektra rasti s ukupnim brojem vibracijskih modova (tj. atoma).

Egzaktno poznavanje dinamike sustava kreće od rješavanja vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe u osnovnom elektronskom stanju. Zatim pobuđivanjem početnog valnog paketa u Franck-Condonovu regiju možemo određivati njegovu propagaciju u vremenu, koristeći diskretne vremenske korake. Drugim riječima rješava se vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba na spregnutim plohama potencijalne energije pobuđenih elektronskih stanja. Takva kvantna dinamika je iznimno skupa te je trenutno ograničena na sustave s 15ak vibracijskih modova na vremena propagacije od nekoliko pikosekundi. Za usporedbu, prosječan životni vijek pobuđenog stanja koje fluorescira je red veličine nanosekunde.

Pristup koji je primijenjen u programskom paketu Orca ne promatra izravno vremensku evoluciju valne funkcije, već računa vjerojatnost prijelaza (iz stanja i u stanje f) pomoću Fermijeovog „zlatnog pravila“, relacije koja proizlazi iz vremenski ovisne perturbacijske teorije:^{12,13}

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (33)$$

gdje δ označava Diracovu delta funkciju, a H prikladni vremenski neovisni operator. Iz kvantne elektrodinamike u dipolnoj aproksimaciji slijedi da ovaj izraz kod apsorpcije (ili emisije) fotona postaje:

$$k_{if}(\omega) = \frac{4\omega^3 n^2}{3\hbar c^3} |\langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f \pm \hbar\omega) \quad (34)$$

Ponovno imamo izraz sličan oscilatorskoj snazi (12), no koji koristi ukupnu valnu funkciju osnovnog i pobuđenog stanja. Primjenom Born-Oppenheimerove aproksimacije ukupne valne funkcije rastavljamo na umnožak elektronskih ψ_i i vibracijskih θ_{iv_i} valnih funkcija (koje dalje određuje i vibracijski kvantni broj v_i) iz čega ponovno možemo uvesti pojam prijelaznog dipolnog momenta:

$$\langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle = \langle \psi_i \theta_{iv_i} | \vec{\mu} | \psi_f \theta_{fv_f} \rangle = \langle \theta_{iv_i} | \langle \psi_i | \vec{\mu} | \psi_f \rangle | \theta_{fv_f} \rangle = \langle \theta_{iv_i} | \vec{\mu}_{if} | \theta_{fv_f} \rangle \quad (35)$$

U ovom slučaju treba uzeti u obzir da prijelazni dipolni moment nije konstantan pri promjeni nuklearnih koordinata te ga proširujemo kao:

$$\vec{\mu}_{if} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}_{if}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}_{if}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (36)$$

Korištenje samo prvog člana ovog niza predstavlja Franck-Condonovu aproksimaciju koju smo spomenuli u poglavlju o vertikalnim ekscitacijama. Ona prestaje biti uspješna kada je potrebno opisati dipol-zabranjene te slabije dipol-dozvoljene prijelaze budući da do njih dolazi zbog odstupanja od geometrije minimuma na kojima prijelaz prestaje biti zabranjen. Tada je potrebno uzeti barem sljedeći član niza u kojem slučaju primjenjujemo Herzberg-Tellerovu aproksimaciju.

Vibracijsku valnu funkciju možemo aproksimirati kao umnožak vlastitih funkcija neovisnih jednodimenzionalnih harmoničkih oscilatora opisanih sljedećim Hamiltonianom:

$$\hat{H}_{ik} = \frac{1}{2} (\hat{P}_{ik}^2 + \omega_{ik}^2 \hat{Q}_{ik}^2), \quad (37)$$

u kojemu su operatori količine gibanja \hat{P}_{ik} i koordinate \hat{Q}_{ik} (koji odgovaraju elektronskom stanju i te vibraciji k) već zapisani u sustavu maseno uteženih normalnih koordinata, sustavu u

kojemu je (masom-vagani) Hessian dijagonalna matrica te čiji se svojstveni vektori nazivaju normalni modovi vibriranja.

S takvim postavkama, sve potrebno za račun spektra može se dobiti iz statičkih računa koji su implementirani u raznim programskim paketima i uključuje: optimizirane geometrije, račun Hessiana te vertikalnih ekscitacija. Korištenje Herzberg-Tellerove aproksimacije implementirano je numerički te prva derivacija prijelaznog dipolnog momenta slijedi iz niza vertikalnih računa za mali pomak duž svakog normalnog moda. Ako ne uzimamo u obzir prethodeći izračun Hessiana, izračun HT doprinosa je računalno najzahtjevniji dio generiranja spektra.

Budući da se geometrije, pa time i normalni modovi, osnovnog i pobuđenih stanja razlikuju, prije njihove usporedbe potrebno ih je postaviti u isti referentni sustav – vibracijska relaksacija nakon pobude ne bi trebala uključivati ikakvu translaciju ili rotaciju sustava. To postizemo najboljim mogućim zadovoljavanjem Eckartovih uvjeta:

- I. $\sum_{\alpha}^N m_{\alpha} r_{i\alpha}^0 = \sum_{\alpha}^N m_{\alpha} r_{f\alpha}^0 = 0$ ishodišta oba sustava su u centru mase
- II. $\sum_{\alpha}^N m_{\alpha} r_{i\alpha}^0 \times r_{f\alpha}^0 = 0$ sustavi nisu zarotirani jedan u odnosu na drugog

Analogno tome i normalne koordinate dva različita elektronska stanja povezane su rotacijom S te translacijom D :

$$Q_{ik} = \sum_l^{3N-6} S_{i \leftarrow f, kl} Q_{fl} + D_{i \leftarrow f, k}. \quad (38)$$

Takva rotacija naziva se Duschinskijeva rotacija – ako ju ne koristimo pri izračunu spektra pretpostavljamo da je S jedinična matrica. Takva greška nije velika ako su modovi (tj. plohe potencijalne energije) oba stanja slični, no sami izračun i korištenje točne matrice rotacije nije pretjerano zahtijevan.

U ovom trenutku treba uzeti u obzir da član $\langle \theta_{iv_i} | \vec{\mu}_{if} | \theta_{fv_f} \rangle$ ne uzima u obzir samo sve normalne modove vibriranja koji sačinjavaju vibracijsku funkciju, već mora dopustiti i da prijelaz započinje i završava u pobuđenim vibracijskim stanjima tih modova. Kod početnog elektronskog stanja možemo odrediti koja su stanja termalno dostupna preko Boltzmannove populacije za danu temperaturu tj. vibracijska stanja skaliramo sa $P_i(T) = e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} / Z$ gdje je Z vibracijska particijska funkcija, a ϵ_i ukupna vibracijska energija stanja i . Time se smanjuje broj Franck-Condonovih faktora (FCF) za izračunati, ali njihov broj je i dalje velik.

Jedan od pristupa rješavanju tog problema je prijelaz iz frekvencijske u vremensku domenu. Diracova delta funkcija se može zapisati u obliku Fourierove transformacije:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \quad (39)$$

te njenim uvrštavanjem u (34) koristeći Boltzmannovu populaciju, izraz koji računamo postaje:

$$k_{if}(\omega) = \frac{2\omega^3 n^2}{3\pi\hbar c^3 Z} \sum_{if} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \langle \theta_i | \vec{\mu}_{tr} | \bar{\theta}_f \rangle \langle \bar{\theta}_f | \vec{\mu}_{tr} | \theta_i \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_i - E_f \pm \omega)t} dt. \quad (40)$$

(da skratimo zapis i/f ovdje predstavljaju početno i finalno stanje općenito, uzimajući u obzir da su to vibracijska stanja pojedinih elektronskih stanja, a crta iznad vektora predstavlja da je zapisan u koordinatama finalnog stanja)

Ovaj izraz možemo pojednostaviti ako razliku energija $E_i - E_f$ zapišemo kao razliku elektronskih energija, ΔE , i energija vibracijskih stanja $\epsilon_f - \epsilon_i$ tj.

$$e^{i(E_i - E_f \pm \omega)t} = e^{i\epsilon_i t} e^{-i\epsilon_f t} e^{i(\Delta E \pm \omega)t}. \quad (41)$$

Vibracijske energije su svojstvene vrijednosti vibracijskog Hamiltoniana te vrijedi $e^{i\epsilon_i t} |\theta_i\rangle = e^{i\hat{H}t} |\theta_i\rangle$ pa ih možemo uvesti u vibracijske integrale.

No prije toga definiramo $\bar{\tau} = t$ i $\tau = -t - \frac{i}{k_B T}$ kako bi s njima uklopili i Boltzmannov faktor:

$$k_{if}(\omega) = \frac{2\omega^3 n^2}{3\pi\hbar c^3 Z} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{if} \langle \theta_i | \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\bar{\tau}} | \bar{\theta}_f \rangle \langle \bar{\theta}_f | \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\tau} | \theta_i \rangle e^{i(\Delta E \pm \omega)t} dt. \quad (42)$$

Koristeći rezoluciju identiteta $\sum_f |\bar{\theta}_f\rangle \langle \bar{\theta}_f| = 1$ ovaj integral spada na:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \langle \theta_i | \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\bar{\tau}} \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\tau} | \theta_i \rangle e^{i(\Delta E \pm \omega)t} dt. \quad (43)$$

Takva suma dijagonalnih elemenata trag je odgovarajuće matrice:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Tr \left(\vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\bar{\tau}} \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}\tau} \right) e^{i\Delta E t} e^{\pm i\omega t} dt, \quad (44)$$

te se račun svodi na određivanje Fourierove transformacije tzv. korelacijske funkcije koja je vremenski ovisna, a čiji će sastav ovisiti o redu aproksimacije ovisnosti prijelaznog dipolnog momenta o nuklearnim koordinatama.

$$\chi(t) = \text{Tr}(\vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}t} \vec{\mu}_{tr} e^{i\hat{H}t}) e^{i\Delta Et} \quad k_{if}(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t) e^{\pm i\omega t} dt \quad (45)$$

Implementacija ovih metoda dalje ovisi o konstrukciji matrica čije tragove treba izračunati, što izlazi iz opsega ovog diplomskog rada. Korisno je imati na umu da se Fourierova transformacija određuje u konačnom vremenu, koje će ovisiti o željenoj rezoluciji i da je moguće da numerička integracija ne konvergira – no to prestaje biti problem uključivanjem linijskih funkcija za proširenje na delta funkciju.

3.4. Poluklasični pristup apsorpcijskoj spektroskopiji

Nekada nije moguće odrediti geometrije (i Hessiane) minimuma pobuđenih stanja koja promatramo – npr. ako nas zanimaju otopine, za koje dostupne metode za istraživanje plohe potencijalne energije nisu pouzdane i/ili isplative. Moguće je i da dijelu spektra koji nas zanima doprinosi toliko pobuda (elektronskih stanja) da ih nije izvedivo promatrati pojedinačno. U takvim slučajevima je za izračun elektronskih spektara koji nisu vibracijski razlučeni moguće koristiti poluklasične metode. U poluklasičnom pristupu kreira se set geometrija u kojima bi se molekula mogla pronaći u trenutku pobude te na njima provesti račune vertikalnih ekscitacija. Budući da su vertikalne ekscitacije inače prvi korak prema implementaciji određenih metoda za pobuđena stanja, trenutno ih je dostupno više od metoda u kojima su implementirani npr. računi gradijenta za optimizaciju pojedinih stanja, a isti je slučaj i za račune koji koriste nekakav model solvatacije.

Takav set geometrija generiramo iz geometrije minimuma osnovnog stanja nakon nasumičnih pomaka duž normalnih modova vibriranja određenih (u harmoničkoj aproksimaciji) iz njegovog Hessiana. Glavni problem postaje kako odrediti te nasumične pomake kako bi dobiveni skup geometrija što bolje opisao gibanje molekule u svom osnovnom stanju. Pomak koji generiramo možemo množiti s $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ kako bi uzeli u obzir da je on manji kod vibracija viših frekvencija, no i dalje ne dajemo prednost onim pomacima koji su vjerojatniji. U tu svrhu primjenjujemo Wignerovu distribuciju kvantnog harmoničkog oscilatora koja predstavlja analogon vjerojatnosne raspodjele koordinata i brzina u faznom

prostoru. Funkcija Wignerove distribucije, f_W , za proizvoljni valni paket $\psi(x)$ definira se na sljedeći način:¹⁴

$$f_W(q, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(q - \frac{s}{2} \right) \psi \left(q + \frac{s}{2} \right) e^{\frac{i}{\hbar}ps} ds. \quad (46)$$

Ako Wignerovu transformaciju provedemo na analitičkom izrazu za normaliziranu termalnu gustoću harmoničkog oscilatora (Feynman, 1972):

$$\frac{\langle x' | e^{-\beta H} | x \rangle}{Q} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh \left(\frac{f}{2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{-m\omega}{2\hbar \sinh(f)} [(x^2 + x'^2) \cosh(f) - 2xx'] \right\}, \quad (47)$$

gdje je $f = \frac{\hbar\omega}{kT}$, dolazimo do Wignerove distribucije za termalnu gustoću harmoničkog oscilatora¹⁴ pomoću koje možemo uzorkovati početne uvjete za potrebe dinamike ili, u ovom slučaju, simulaciju spektra molekule koja vibrira:

$$\rho_W(p, q) = 2 \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} e^{-\tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \left(\frac{m\omega}{\hbar} q^2 + \frac{1}{m\omega\hbar} p^2 \right)}. \quad (48)$$

Koordinata q i količina gibanja p bira se neovisno za svaki od $3N-6$ normalnih modova. Izračunani ρ se uspoređuje sa nasumičnim ρ te se par (q, p) prihvaća ako je izračunata gustoća veća od nasumične. Na taj način kroz proces selekcije češće prolaze one kombinacije p i q koje su vjerojatnije. Budući da nas zanimaju samo koordinate, pospremaju se one koje nisu odbačene te na tim geometrijama provodimo račune vertikalnih ekscitacija.

Takvim pristupom ne možemo dobiti precizne vibronske spektre, no položaji pikova većih poliatomskih molekula bi ugrubo trebali odgovarati položaju i obliku njihovih vrpca – uz dovoljno proširenje. S obzirom da je proširenje vrpca inače veliko u kondenziranim fazama poput otopina (te se i u eksperimentu gube detalji vibracijske strukture), a postupak ovisi o računima za koje su modeli solvatacije razrađeniji, ovaj pristup je koristan u razmatranju elektronskih spektara molekula u otopinama.

3.5. Odabir kvantnokemijskih metoda i osnovnih skupova

3.5.1. Određivanje elektronske strukture osnovnog stanja

Odabir referentne metode za izračun elektronske strukture molekula u osnovnom elektronskom stanju uglavnom je ovisio o metodi za pobuđena stanja. Primarna metoda bila nam je perturbacijska teorija drugog reda – MP2 te njena SCS varijanta, dok smo za usporedbu s DFT pristupom koristili hibridni PBE0 funkcional s 25% Hartree-Fockove izmjene. PBE0 se općenito smatra preciznim funkcionalom za elektronsku strukturu kada se koristi barem triple-zeta osnovni skup.¹⁵

Osnove perturbacijske teorije te teorije funkcionala gustoće (engl. *DFT – Density Functional Theory*) su redovito opisane u udžbenicima teorijske i/ili komputacijske kemije (što često nije slučaj kod metoda za pobuđena stanja) te zato neće biti navedene u ovom radu.

SCS (engl. *Spin Component Scaling*) je pristup koji nije specifičan za perturbacijsku teoriju, a temelji se na različitom skaliranju doprinosa paralelnih i anti-paralelnih dvostruko pobuđenih determinanti izračunatoj korelacijskog energiji. Cilj je korigirati poznate nedostatke MP2 metode s parametrima koji potječu iz vrednovanja rezultata na velikom broju sustava.¹⁶ U našem slušaju iznosili su $\frac{6}{5}$ za komponente suprotnog spina te $\frac{1}{3}$ za komponente istog spina.

Sličan pristup je i SOS (engl. *Spin Opposite Scaling*) u kojemu se doprinos komponenti istog spina u potpunosti zanemaruje. Budući da se tada ni ne moraju određivati, ovaj pristup se tretira kao znatno jeftiniji način za doći do usporedivih rezultata.

3.5.2. Određivanje elektronske strukture pobuđenih stanja: problem Rydbergovih stanja

Budući da očekujemo Rydbergova stanja, nužno je odabrati dovoljno kvalitetnu metodu za njihov opis – preciznost nam je bitna ako račun želimo povezati s eksperimentalnom apsorpcijom i fluorescencijom. Kod prethodno opisane višedeterminantne CI ekspanzije za sustave poput naših već uključene dvostrukih pobuda – CISD postaje računski vrlo zahtjevno. Princip postupnog uključivanja sve većeg broja višestrukih pobuda preslikao se u niz drugih metoda od kojih je najpopularnija metoda spregnutih grozdova (engl. *Coupled Cluster*, CC). S obzirom da je CCSD metoda veličinski konzistentna i daje potpuniji opis korelacijske energije, češće je korištena od CISD kada je namjera uključiti dvostruke pobude.

Na toj razini postoje i brže aproksimativne metode – CC2 te CIS(D), no pokazalo se da daju znatno lošije rezultate za Rydbergova stanja.¹⁷ Bolji opis elektronskih stanja možemo dobiti aproksimativnim uključivanjem trostrukih pobuda kao što je to u CC3 i CCSD(T) metodi. Međutim, s obzirom da je za račun vibronskih spektara potrebno imati Hessiane, te metode nismo uzimali u obzir. Njihovom usporedbom^{2,17} već možemo procijeniti da se najboljim procjenama energije pobuda možemo približiti na 0,1-0,2 eV prije nego njihov izračun postane nerazmjerno skup.

ADC(2), metoda koju smo ujedno najviše primjenjivali, bazirana je na ADC (engl. *Algebraic Diagrammatic Construction*) opisu propagatora polarizacije. Također je veličinski konzistentna. Možemo ju pojasniti preko reprezentacije intermedijarnih stanja (engl. *intermediate state representation, ISR*).^{18,19} Recimo da pobuđeno stanje $|\Psi_J^N\rangle$ dobivamo djelovanjem ekscitacijskog operatora \hat{C}_J na egzaktnu N -elektronsku valnu funkciju osnovnog stanja, $|\Psi_0^N\rangle$:

$$|\Psi_J^N\rangle = \hat{C}_J |\Psi_0^N\rangle. \quad (49)$$

Nizom takvih pobuda dobivamo set svih koreliranih pobuđenih stanja, no one ne čine ortonormiranu bazu. Provodi se Gram-Schmidtova ortogonalizacija tih stanja redom po klasama pobuda (jednostruke, dvostruke...) čime dobivamo bazu intermedijarnih stanja, $\{|\tilde{\Psi}_J^N\rangle\}$. U takvoj bazi Hamiltonian sustava se može prikazati preko hermitske ADC matrice u kojoj energiju određujemo u odnosu na egzaktnu energiju osnovnog stanja, E_0^N :

$$M_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I^N | \hat{H} - E_0^N | \tilde{\Psi}_J^N \rangle. \quad (50)$$

Svojtvene vrijednosti ove matrice biti će egzaktne ekscitacijske energije, a svojstveni vektori egzaktna pobuđena stanja, zapisana u bazi intermedijarnih stanja. Iz tih vektora se dalje mogu određivati prijelazni dipolni momenti i ostala svojstva pobuđenih stanja. Međutim, u računima nam nije poznata egzaktna valna funkcija osnovnog stanja te je smisleno koristiti valnu funkciju dobivenu pomoću perturbacijske teorije u kojem slučaju ADC(2) i ADC(3) povlače korištenje MP2 te MP3.

Prema tome, ova metoda ostaje prikladna dok god MP2 daje dobar opis osnovnog stanja, što uglavnom isključuje sustave sa značajnim multireferentnim karakterom. Računski

gledano nešto je brža od aproksimativne CC2 metode s kojom dijeli mnoštvo sličnosti, pa tako i sustavno podcjenjivanje energije Rydbergovih pobuda.²⁰ Glavna razlika je u opisu elektronskih stanja blizu tzv. koničnih presjeka gdje CC2 metoda vrlo često daje kompleksne vlastite vrijednosti, dok su vrijednosti od ADC(2) ostaju realne. U ovom radu odlučili smo koristiti SCS-ADC(2) (analog SCS-MP2) koji za Rydbergova stanja daje znatno bolje rezultate. Iako se ovdje u suštini radi o korištenju skaliranja kako bi dobili rezultate bliže eksperimentu, pokazalo se da SCS pristup u nekim slučajevima gdje ADC(2) i CC2 podbacuju „spektakularno“ poboljšava plohu potencijalne energije,²⁰ čime postoji opravdanje da se smatra poboljšanjem običnog ADC(2). U nizu dostupnih metoda kod ADC(2) nam je bila ključna isplativost njezinih rezultata s obzirom na utrošeno računsko vrijeme, kako bi dolazio u obzir izračun Hessiana i s *triple-zeta* osnovnim skupom.

DFT za pobuđena stanja koristili smo za usporedbu budući da je u kategoriji hibridnih funkcionala moguće doći do sličnih rezultata s još manje resursa. TD-DFT (engl. *Time – Dependent DFT*) nazvan je tako jer je postavljen prema vremenski ovisnoj Kohn-Shamovoj jednadžbi u koju ponovno nećemo ulaziti budući da postoji obilje literature koja se njime bavi. Često se koristi termin TDA-DFT kako bi se naglasilo korištenje Tamm-Dancoff aproksimacije u implementaciji TD-DFT-a.²¹ U njoj se zanemaruju matricni elementi koji odgovaraju de-ekscitaciji, koja uglavnom nema značajan doprinos opisu procesa ekscitacije, čime se prepolavlja cijena računa, ali i dopušta korištenje jednostavnijih računskih algoritama. U kategoriji hibridnih funkcionala najmanja srednja apsolutna greška kreće se u rasponu od 0,2 do 0,5 eV, no „najbolji“ funkcional će ovisiti o skupu podataka na kojima se testira.^{22,23} Minnesota funkcionali poput M06-2X često daju najbolje rezultate ako je korišten dovoljno velik osnovni skup i mreža, no to još dodatno usporava već temeljno skuplji meta-GGA funkcional. Kao kompromis smo od popularnih GGA funkcionala odabrali PBE0, budući da je davao konzistentno dobre rezultate. Korisno je primijetiti da, kao i ADC(2), većina ovih funkcionala podcjenjuje energiju Rydbergovih stanja.

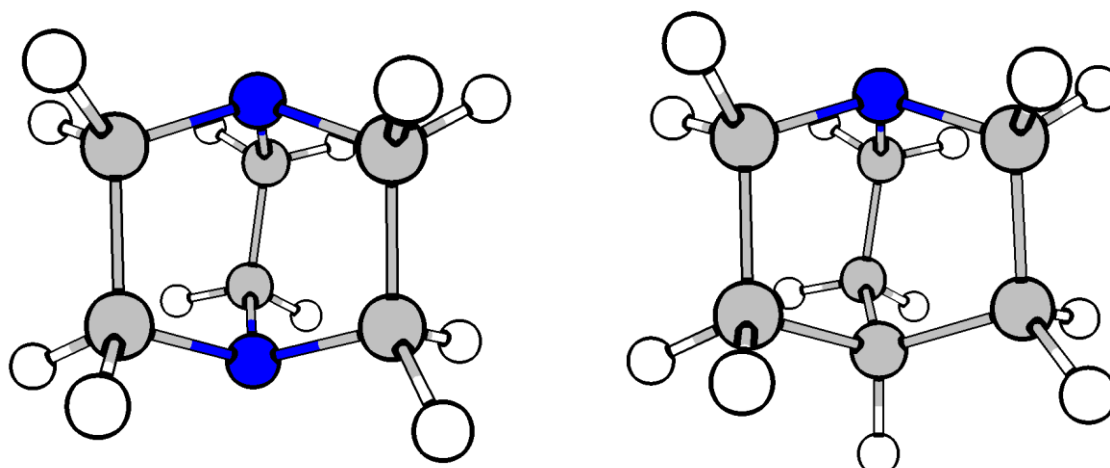
Sasvim je razumno očekivati da bi neprikladni i premaleni osnovni skup mogao imati lošije posljedice od izbora metode koja će ga koristiti. Za Rydbergova stanja se uglavnom preporučaju difuzni skupovi razvijeni za opis aniona. Jedan od trikova kojima se služilo prije više godina, dok su skupovi morali biti relativno maleni te nije bilo izvedivo pridodati difuznu funkciju svakom težem atomu, je dodavanje vrlo difuznih s ili p funkcija u centar mase molekule, no taj se pristup sad rjeđe koristi. Ako osnovni skup ne sadrži difuzne funkcije

možemo na to gledati kao da je dio prostora, u kojemu se nalazi većina elektronske gustoće Rydbergovih orbitala, znatno lošije opisan od „valentnog prostora“. To će rezultirati (pre)visokom energijom Rydbergovih pobuda. Za primjer možemo uzeti naš DABCO, kod kojeg razlika između SCS-ADC(2) rezultata za prvo pobuđeno stanje s cc-pVDZ (6,16 eV) te difuznim aug-cc-pVDZ skupom (4,54 eV) iznosi značajnih 1,62 eV – sigurno postoje slučajevi gdje je ta razlika presudna za ispravan poredak valentnih i Rydbergovih stanja. Pri odabiru metode na umu treba imati činjenicu da ako je metoda ikako parametrizirana, vrlo je vjerojatno da je parametrizirana nad skupom molekula gdje dominiraju valentne pobude. Isto vrijedi i za radove koji uspoređuju kvalitetu metoda nad eksperimentalnim podacima (engl. *benchmark* radovi). Srećom, sve je veći broj radova koji pri *benchmarku*^{2,17,22,23} i razvoju²⁴ metoda odvojeno promatraju valentne te Rydbergove pobude.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

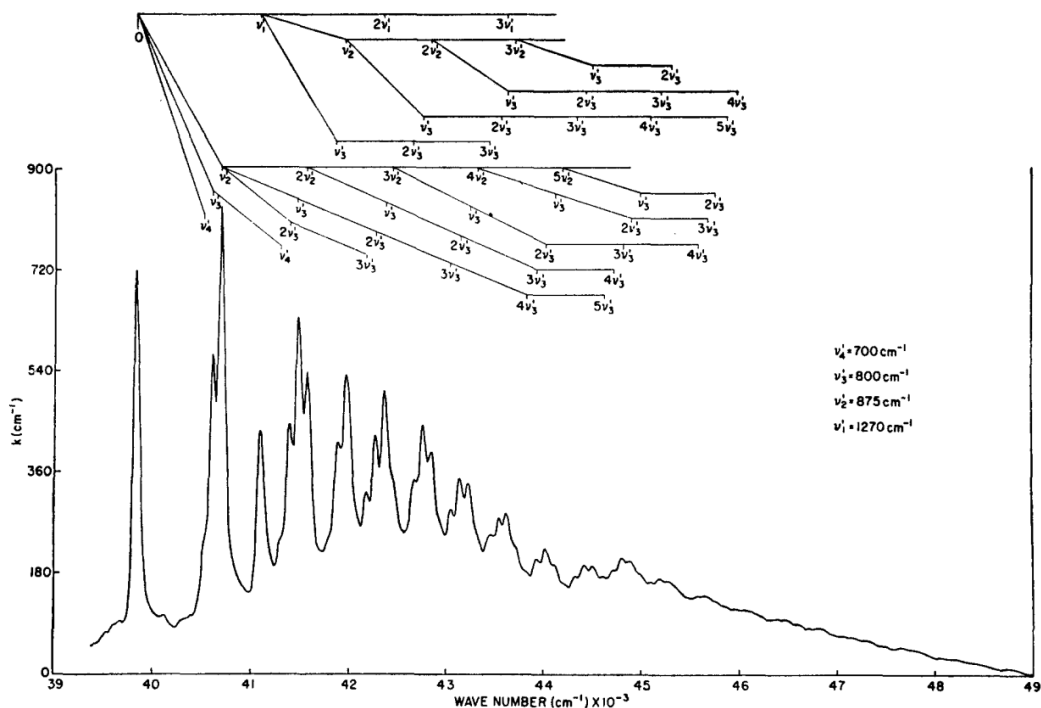
4.1. Netradicionalna luminiscencija rigidnih alifatskih amina – DABCO i ABCO

Slika 5. prikazuje DABCO (1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan) i ABCO (1-azabiciklo[2.2.2]oktan, poznat i kao kinuklidin) koji su među prvim spojevima kod kojih je spomenut pojam netradicionalne luminiscencije.^{25,26} Osim što ne sadrže tradicionalne kromofore, luminiscencija kod amina nije bila očekivana zbog relativno visokih energija pri kojima apsorbiraju (5 eV nadalje) te posljedičnih procesa koji izbjegavaju emisiju vidljive svjetlosti – predisocijacije kod amonijaka, izravne fotodisocijacije koja se javlja kod tercijarnih amina te interne konverzije u osnovno elektronsko stanje.²⁵

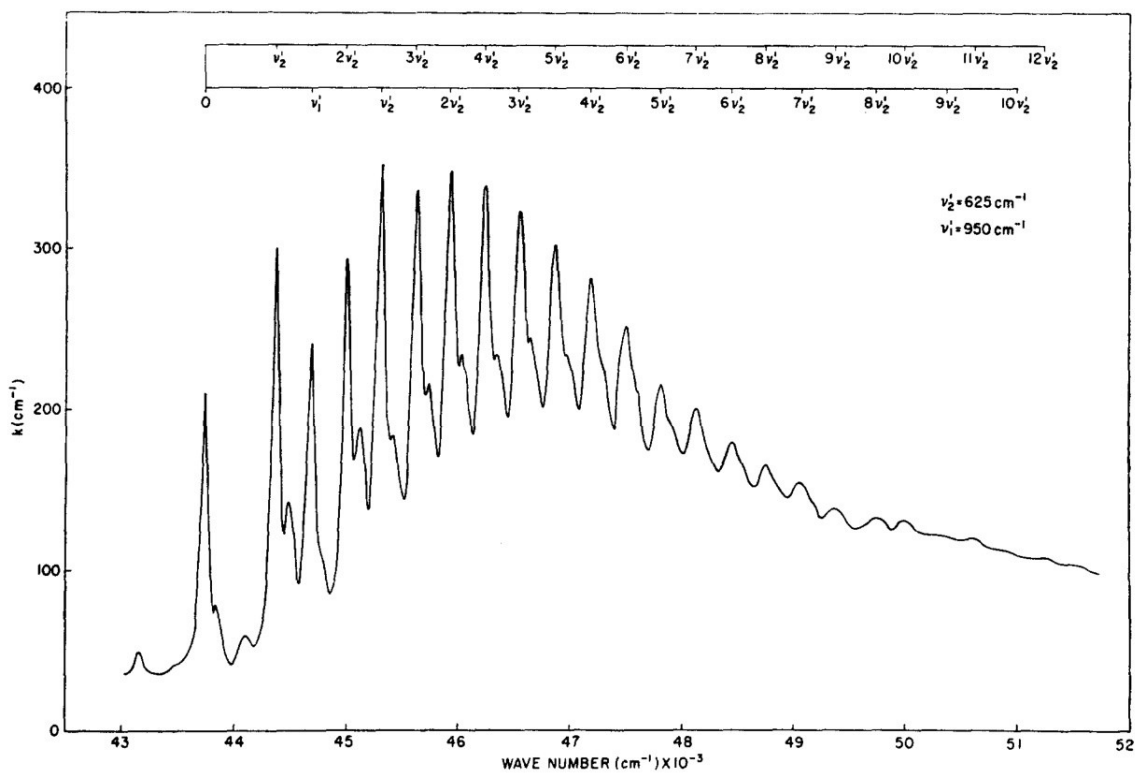


Slika 5. Optimizirane geometrije osnovnog stanja a) DABCO b) ABCO
na MP2/aug-cc-pVTZ razini teorije

Na početku ovog rada bili su nam poznati eksperimentalno određeni apsorpcijski te emisijski spektri za prvu snažnu vrpca oba spoja. Apsorpcijska vrpca se u oba slučaja ugrubo proteže u rasponu 200 do 250 nm (bliski UV) dok fluorescencija ulazi u vidljivi dio spektra. Postoji i jedan prijelaz pri nižoj energiji, no on je simetrijski zabranjen – moguće ga je uočiti u spektru zbog narušavanja simetrije tijekom vibracija, no njegov intenzitet je znatno manji. Spektri su snimljeni u plinovitoj fazi te je na njima moguće promatrati vibronsku strukturu – poslužiti će nam za izravnu usporedbu s našim spektrima računanim u vakuumu. Osim izmjerenih spektara, prijašnji računi elektronske strukture sugerirali su da prvih nekoliko pobuđenih stanja pripadaju seriji nisko-ležećih Rydbergovih stanja. Isto se dalo i naslutiti²⁵ iz apsorpcijskih spektara budući da su vrpce nalikovale po izgledu i kvantnom defektu Rydbergovih vrpca amonijaka i drugih alkilamina. Nedavno snimljeni spektri TRPES^{27,28} (eng. *Time-resolved photoelectron spectroscopy*) i dalje podupiru prijašnje analize. Kroz sve naše račune karakter i poredak stanja je pratio dosad objavljene, a pripadni NTO parovi su prethodno prikazani na Slici 2. Zbog nazivno visoke simetrije molekule pretpostavlja se da dolazi do barem dva simetrijska efekta koji plohu potencijalne energije pobuđenih stanja čini visoko kompleksnom. Budući da je rezultat tih efekata, koje ćemo razmotriti u idućoj cjelini, veći broj minimuma povezanih izrazito anharmoničnim modovima gibanja, cilj nam je bio provjeriti možemo li se realnom spektru približiti ostajući u harmoničkoj aproksimaciji te istovremeno povezati eksperimentalno opaženi spektar s predloženom elektronskom strukturom.



Slika 6. Eksperimentalni apsorpcijski spektar prve snažne vrpce DABCO-a u plinskoj fazi pri 300K, preuzeto iz ref. 25

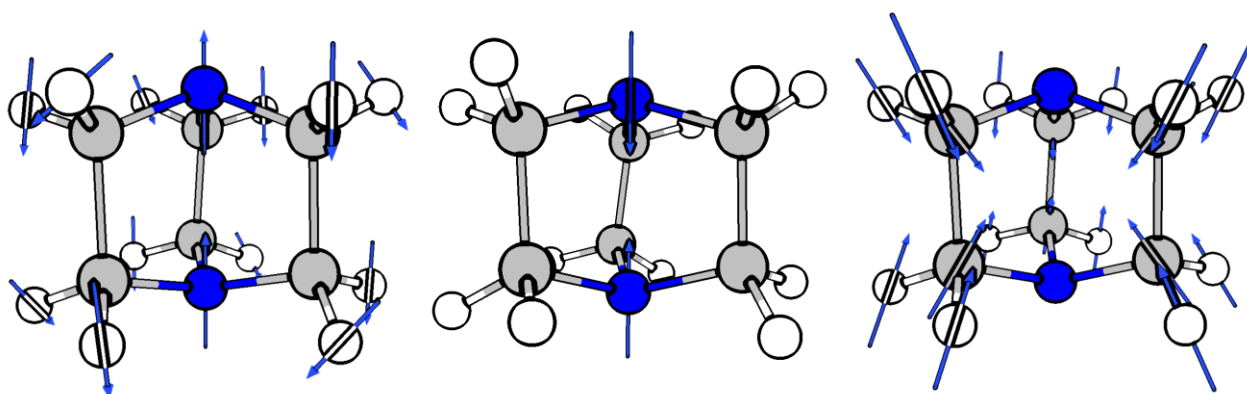


Slika 7. Eksperimentalni apsorpcijski spektar prve snažne vrpce ABCO-a u plinskoj fazi pri 300K, preuzeto iz ref. 25

4.1.1. Lom simetrije u osnovnom i pobuđenim stanjima

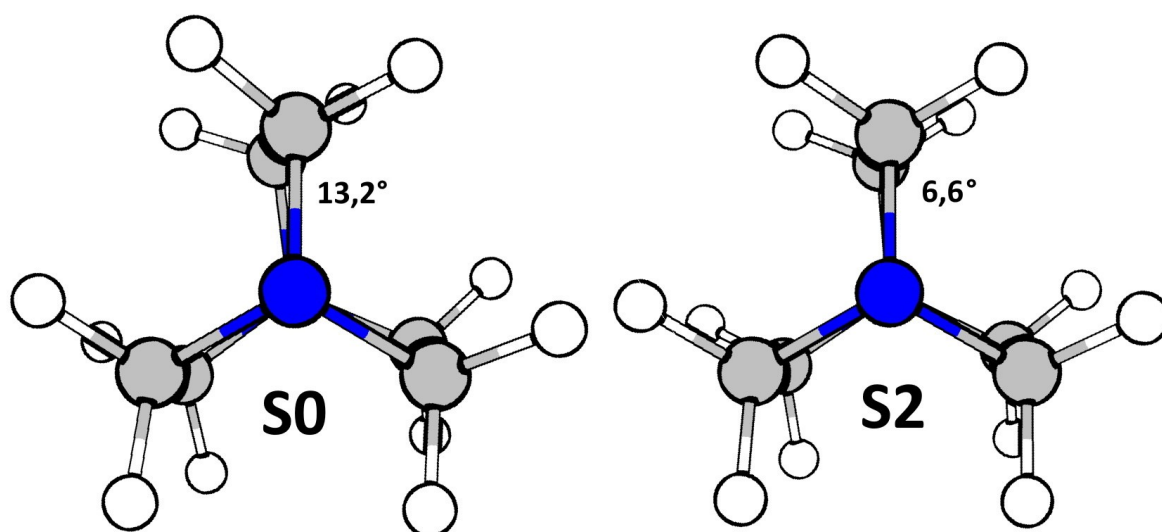
Poznato je da alifatski amini, koji prate geometriju amonijaka, u osnovnom stanju poprimaju oblik trigonske piramide dok u pobuđenim stanjima dolazi do njihove planarizacije. To u ovim kavezastim molekulama nije moguće bez pucanja veza, no svejedno je moguće uočiti normalne modove gibanja koji odgovaraju otvaranju i zatvaranju „kišobrana“ kojeg tercijarni dušik tvori sa svojim ugljicima. To gibanje je značajno kod amonijaka jer u njegovom osnovnom stanju vodi do inverzije trigonske piramide, pri čemu se planarna geometrija (minimum pobuđenih stanja) nalazi na vrhu relativno malene barijere. Stoga je mod simetričnog savijanja kod amonijaka pocijepan na dvije komponente koje se razlikuju za 36 cm^{-1} . Činjenica da cijepanje nije prisutno u njegovim pobuđenim stanjima (što se može vidjeti iz njegovog apsorpcijskog spektra) jedan je od spektroskopskih dokaza planarnosti pobuđenih stanja.

Kod DABCO-a (i ABCO-a) mogu se uočiti modovi koji odgovaraju otvaranju jedne skupine uz simultano otvaranje (ili zatvaranje) druge (Slika 8). Još ranije se smatralo da bi takva gibanja mogla biti odgovorna za glavnu vibronsku strukturu spektra,²⁹ a u eksperimentalnom spektru dominiraju dva periodička ponavljanja od oko 800 i 900 cm^{-1} uz slabiji pik pri 700 cm^{-1} . Ti iznosi su u skladu s našim računanim frekvencijama za ta gibanja u drugom pobuđenom stanju (primjerice 679 , 689 , 821 i 911 cm^{-1} na SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ razini teorije). Tablica računanih frekvencija D1, u kojoj su naglašene vibracije od posebnog interesa, nalazi se u Dodatku.



Slika 8. Simetrični i antisimetrični normalni modovi otvaranja kišobrana u DABCO-u

No visoka simetrija ovih molekula dovodi do zanimljivih simetrijskih efekata. Iako se na prvi pogled radi o molekulama D_{3h} i C_{3v} simetrije, posljedicom Jahn-Tellerovog efekta dolazi do vrlo blagog izvijanja kaveza oko osi trećeg reda, čime se gubi ravnina simetrije i molekule prelaze u grupe D_3 i C_3 . Barijera duž te koordinate je vrlo malena (iznosi oko 35 cm^{-1}) s maksimumom u geometriji više simetrije. Budući da je odmak relativno malen, simetrija osnovnog stanja prozvana je „kvazi- D_{3h} “.²⁷ Takav oblik plohe potencijalne energije se preslikava i u pobuđena stanja.



Slika 9. Pogled duž glavne osi simetrije na geometrije minimuma osnovnog i drugog pobuđenog stanja

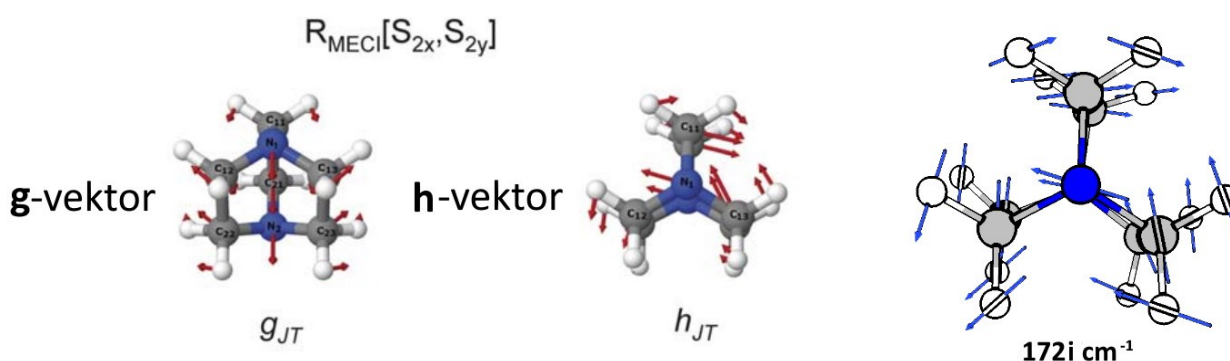
Budući da je potencijal duž ovog moda gibanja izrazito plitak, teško je procijeniti koliko je točno geometrija odmaknuta u minimumu, no sigurno je da pri sobnoj temperaturi preko barijere prelazi praktički neometano. Rezultat varira od metode do metode, u našim SCS-ADC(2) rezultatima torzija je zanemariva u S_1 stanju, dok je u ref. 27 MR-CISD metodom dobiveno obrnuto – izostanak torzije u S_2 stanju. Literatura se barem slaže da je barijera općenito niža u pobuđenim stanjima. Na Slici 9 prikazan je primjer izvijanja geometrije dobiven na MP2 i SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ razinama teorije.

Bilo kakva torzija izostaje u TD-DFT/PBE0 rezultatima. No to ne znači da nam DFT neće biti koristan budući da naš izračun spektra ionako ovisi o tome da takvi nisko frekvencijski, anharmonični modovi nemaju ključan doprinos spektru. Ipak, treba imati na

umu da različite metode daju različit opis plohe. Neki značajniji geometrijski parametri naših rezultata zapisani su u Tablici D2.

Još jedan efekt javlja se u drugom i trećem pobuđenom stanju koja odgovaraju pobudama u Rydbergove $3p_x$ i $3p_y$ orbitale. Ove dvije orbitale simetrijski su ekvivalentne te će i pobude u njih biti degenerirane u energiji, dok god je glavna os 3. reda očuvana. Budući da se ovdje radi o jednom stanju degeneriranog E karaktera,²⁷ nadalje ćemo ih zajedno označavati kao $S_2(nRyd(p_x))$ i $S_2(nRyd(p_y))$ dok će $S_3(nRyd(p_z))$ odgovarati četvrtom singletu u rezultatima vertikalnih računa. No torzija oko glavne osi ne remeti simetriju Rydbergovih p -orbitala položenih duž x i y smjerova – dok god je glavna os očuvana, „krakovi“ kaveza su ekvivalentni, a time i elektronska gustoća oko njih. Kako apsorpcijom pobuđujemo samo jedan elektron u E stanje, logično je očekivati da će daljnje razbijanje simetrije (i denegeracije E stanja) biti povoljno. Upravo se to i događa te u plohi potencijalne energije imamo još jedan mod duž kojeg očekujemo dvostruki potencijal i solidnu količinu anharmoničnosti. Simetrija takvog pobuđenog stanja spušta se u C_{2v} grupu.

Ti modovi su potencijalno ozbiljan problem za modeliranje apsorpcije u ovo stanje budući da se oslanjamo na harmoničku aproksimaciju vibracija i ne uključujemo (eksplicitno) neadijabatske efekte. Nakon razbijanja simetrije S_2 stanja moguće je provesti optimizaciju te račun frekvencija na onoj plohi niže energije (recimo da je to $nRyd(p_x)$), a možemo vidjeti da korištene metode elektronske strukture do neke mjere prepoznaju utjecaj loma simetrije na oblik ploha potencijalne energije. Primjer toga je imaginarna frekvencija u jednoj od stacionarnih točaka dobivenoj tijekom optimizacije na donjoj plohi. Ona se poklapa s vektorom neadijabatske sprege dviju ploha, tzv. \mathbf{h} -vektorom dobivenim multi-referentnom metodom.²⁷



Slika 10. Usporedba **g** i **h** vektora u koničnom presjeku dvije nRyd(p) plohe preuzetih iz ref. 27 te imaginarna frekvencija u našoj stacionarnoj točki

Koničnim presjecima (CI, engl. *conical intersection*), točkama gdje se dvije ili više plohe potencijalne energije sijeku, **g** i **h** vektori su značajni jer definiraju dvodimenzionalni potprostor grananja u kojemu dolazi do razbijanja degeneracije stanja koja se sijeku. Iako koristeći ADC(2) i TD-DFT metode ne možemo dobiti **g** i **h** vektore, **h** vektor se približno može dobiti tako da se optimizira konični presjek najniže energije, odnosno izračuna minimum na $3N-8$ dimenzionalnom šavu koničnih presjeka. U toj se geometriji se zatim evaluira Hessian niže plohe potencijalne energije. Aproksimativno geometrija minimuma šava koničnih presjeka ima sličnosti s geometrijom prijelaznog stanja na nižoj plohi. U tom slučaju mod s imaginarnom frekvencijom odgovara vektoru **h**. U našem slučaju računanjem Hessiana u prijelaznom stanju nRyd(px) plohe dobivamo mod prikazan na Slici 10. Očekivano, taj mod te mod torzije jedine su vibracije ispod 200 cm^{-1} . S obzirom da su minimumi na suprotnim stranama barijera uzrokovanih Jahn-Tellerovim efektom simetrijski ekvivalentni, procijeniti ćemo kvalitetu računatog spektra koji nam je dostupan iz takvog minimuma, tj. jednostavnije adijabatske slike sustava.

4.1.2. Razrada i odabir metode

Iako je već u uvodu argumentiran odabir korištenih kvantnokemijskih metoda, ovdje ćemo navesti dio procesa koji nas je do toga doveo. Osim što nas je zanimao odnos rezultata vertikalnih računa, jednako nam je bitno i potrebno računsko vrijeme. Mnogi (krupniji) spojevi i fragmenti kod kojih se javlja netradicionalna luminiscencija slične su građe te bi njihovo modeliranje moglo postati moguće primjenom efikasnijih metoda – pogotovo ako znamo koju pogrešku uvode.

Proveden je niz računa vertikalnih ekscitacija za prvih pet stanja na identičnoj geometriji određenoj pri MP2/aug-cc-pVTZ razini teorije. Ovdje je bitno napomenuti dvije stvari: korištena geometrija nije egzaktni minimum svake navedene metode – iako su razlike u geometriji malene, razlike u energiji mogu postati značajnije. Međutim, naše je iskustvo da su nakon optimizacije geometrija za neke od metoda, razlike energije vertikalnih ekscitacija između različito dobivenih geometrija znatno manje od razlika u odabiru same metode, no to ne mora uvijek biti slučaj. Tablice 1. i 2. donose relativno grubu usporedbu kako se odnose energije pobuđenih stanja te procjenu isplativosti korištene metode. Druga stvar koju treba imati na umu je da ovako dobivene vertikalne ekscitacije ne možemo izravno uspoređivati s 0-0 prijelazom koji se eksperimentalno traži i koji je često jasno uočljiv u spektru. Razlika u energiji nulte točke početnog i završnog stanja, kao i razlika elektronske energije njihovih minimuma, mogu znatno utjecati na položaj i intenzitet 0-0 prijelaza te stvarne usporedbe kreću kasnije u rezultatima, nakon izračunanih Hessiana.

Česta je to slučajna pogreška (ili pak ciljana aproksimacija) budući da je optimizacija geometrije pobuđenog stanja i račun njenog Hessiana znatno kompleksniji problem (pogotovo kada krenemo dalje od vakuuma) i da kod mnogih sustava pretpostavka da se geometrija i oblik plohe ne mijenjaju bitno u pobuđenom stanju daje zadovoljavajuće rezultate.

Tablica 1. Računate energije (i oscilatorske snage) prvih četiri vertikalnih ekscitacija pri različitim razinama teorije

Metoda	Osnovni skup	Postavke	S ₁ nRyd(s) / eV	S ₂ nRyd(p _X) / eV	S ₂ nRyd(p _Y) / eV	S ₃ nRyd(p _Z) / eV	Vrijeme†	
ADC(2)	aug-cc- pVDZ	SCF conv 8	4,047 (0,000)	4,527 (0,022)	4,528 (0,022)	4,694 (0,003)	8 min	
ADC(2)	aug-cc- pVTZ		4,303 (0,000)	4,776 (0,022)	4,776 (0,022)	4,931 (0,002)	49 min	
CC2	aug-cc- pVDZ		4,086 (0,000)	4,564 (0,037)	4,565 (0,037)	4,740 (0,08)	17 min	
SOS- ADC(2)	aug-cc- pVDZ		4,714 (0,000)	5,194 (0,025)	5,195 (0,025)	5,309 (0,001)	8 min	
SCS- ADC(2)	aug-cc- pVDZ		ADC(2) conv 7	4,491 (0,000)	4,970 (0,024)	4,970 (0,024)	5,104 (0,002)	8 min
SCS- ADC(2)	aug-cc- pVTZ		4,750 (0,000)	5,222 (0,024)	5,222 (0,024)	5,344 (0,001)	48 min	
SCS- ADC(2)	aug-cc- pVQZ		4,852 (0,000)	5,319 (0,024)	5,319 (0,024)	5,438 (0,001)	5h 20min	
TDA- DFT PBE0	ma-def2- TZVPP	RIJCOSX Grid5 GridX8	4,543 (0,000)	5,026 (0,045)	5,027 (0,045)	5,246 (0,012)	6 min	
bt-PNO- EOM- CCSD	aug-cc- pVDZ	TightSCF TightPNO	4,610	5,117	5,118	5,267	263 min	

†Sva vremena odgovaraju računu 5 ekscitacija na četiri identične procesorske jezgre

U programskom paketu Orca pri DFT računu dostupno je nekoliko aproksimativnih implementacija koje znatno ubrzavaju račun. RI (engl. *Resolution of Identity*) pristup općeprisutan je kod mnogih metoda i ovdje se RI-J odnosi na izračun Coulombskih integrala. Budući da radimo s hibridnim funkcionalima, potrebno je izračunati i Hartree-Fock doprinos izmjenjskoj energiji. DX predstavlja Hartree-Fock račun bez dodatne aproksimacije, dok

COSX predstavlja numeričku (engl. *Chain of Spheres*) integraciju koja ga znatno ubrzava. Za nju je nužno, osim mreže samog DFT-a (engl. *Grid*), definirati dodatnu mrežu, GridX. Procijenili smo da je Grid5 GridX8 isplativa opcija nakon koje nema značajnih poboljšanja.

Tablica 2. Utjecaj razine aproksimacije i mreže integracije u TDA-DFT-u na energije[†] vertikalne ekscitacije

Funkcional	Osnovni skup	Postavke	S ₁ nRyd(s) / eV	S ₂ nRyd(px) / eV	S ₃ nRyd(pz) / eV	Vrijeme [‡]
PBE0	aug-cc- pVDZ	bez RI Grid5	4,407 (0,000)	4,872 (0,046)	5,082 (0,016)	41 min
PBE0	aug-cc- pVDZ	bez RI Grid7	4,407 (0,000)	4,872 (0,046)	5,082 (0,016)	73 min
PBE0	aug-cc- pVDZ	RIJCOSX default grid	4,407 (0,000)	4,876 (0,047)	5,066 (0,015)	2 min
PBE0	aug-cc- pVDZ	RIJCOSX Grid5 GridX8	4,407 (0,000)	4,872 (0,046)	5,082 (0,016)	3 min
PBE0	aug-cc- pVDZ	RIJDX Grid5 GridX8	4,407 (0,000)	4,872 (0,046)	5,082 (0,016)	22 min
PBE0	ma-def2- TZVPP	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,512 (0,000)	4,999 (0,052)	5,200 (0,014)	7 min
PBE0	ma-def2- TZVPP	bez RI Grid7	4,512 (0,000)	4,999 (0,052)	5,200 (0,014)	165 min

[†] U zagradi se nalaze računane snage oscilatora pripadnih ekscitacija

[‡] Sva vremena odgovaraju računa većeg broja (15) ekscitacija na geometriji PBE0/aug-cc-pVDZ minimuma koristeći četiri usporedive procesorske jezgre

Također je dostupno nekoliko različitih difuznih osnovnih skupova, od kojih smo odabrali Truhlarov difuzni osnovni skup ma-def2-TZVPP. Ta kategorija skupova preporuča se za DFT račune,¹⁵ a odabrani skup je dovoljno velik da ne moramo brinuti da će njegova nepotpunost imati značajan utjecaj na rezultat.

Tablica 3. Utjecaj odabranog funkcionala i osnovnog skupa u TDA-DFT-u na energije[†] vertikalne ekscitacije

Funkcional	Osnovni skup	Postavke	S ₁ nRyd(s) / eV	S ₂ nRyd(px) / eV	S ₃ nRyd(pz) / eV	Vrijeme [‡]
PBE0	aug-cc- pVDZ	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,407 (0,000)	4,874 (0,046)	5,083 (0,016)	5 min
PBE0	aug-cc- pVTZ	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,412 (0,000)	4,862 (0,043)	5,063 (0,012)	31 min
PBE0	aug-pc-1	RIJCOSX Grid5 GridX8	4,437 (0,000)	4,880 (0,045)	5,065 (0,014)	12 min
PBE0	aug-pc-2	RIJCOSX Grid5 GridX8	4,439 (0,000)	4,878 (0,042)	5,066 (0,011)	74 min
PBE0	ma-def2- TZVP	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,514 (0,000)	5,003 (0,053)	5,204 (0,014)	5 min
PBE0	ma-def2- TZVPP	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,512 (0,000)	4,999 (0,052)	5,200 (0,014)	7 min
PBE0	ma-def2- TZVPP	no RI Grid 7	4,512 (0,000)	4,999 (0,052)	5,200 (0,014)	165 min
M06-2X	aug-cc- pVDZ	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,676 (0,000)	5,154 (0,036)	5,332 (0,006)	6 min
M06-2X	aug-cc- pVTZ	RIJCOSX Grid7 GridX7	4,686 (0,000)	5,138 (0,036)	5,306 (0,006)	29 min

4.1.3. Apsorpcijski spektar DABCO-a

Vibronski spektri izračunani su (ako nije naglašeno drugačije) metodom „adijabatskog Hessiana“ (engl. *Adiabatic Hessian*) opisanom u uvodnom dijelu rada u ESD (engl. *Excited State Dynamics*) modulu programskog paketa Orca 4.2.0,³⁰ koristeći Duschinskyevu rotaciju, no ne i Herzberg-Teller efekt. Za simulaciju spektra odabran je Lorentzov profil linija FWHM širine (engl. *full width at half maximum*) od 20 cm^{-1} , osim ako je drugačije naznačeno. Osim DFT računa, koji su također provedeni u Orca, svi ostali računi elektronske strukture provedeni su u programskom paketu TURBOMOLE, verziji 7.0.1.³¹

Budući da ESD modul dopušta korištenje bilo kojeg Hessiana, energije prijelaza i pripadnih prijelaznih dipolnih momenata, napisana je Python skripta koja TURBOMOLE Hessiane pretvara u format prikladan za čitanje u Orca. Python i njegov Matplotlib library su također poslužili za prikazivanje računanih spektara te njihovu usporedbu s eksperimentalnim spektrima. Digitalizacija eksperimentalnih spektara provedena je izravno iz slika pomoću online alata WebPlotDigitizer.

Komentar na kvantitativnost spektara:

Samo je za apsorpcijske eksperimentalne spektre navedena veličina koja opisuje intenzitet, no nije u potpunosti jasno što k u cm^{-1} predstavlja. Ako pretpostavimo da se radi o konstanti u padu intenziteta duž optičkog puta x :

$$\frac{I_x}{I_0} = e^{-kx}, \quad (51)$$

uz pretpostavku da je u mjernoj ćeliji bio očekivani tlak para DABCO-a od 0,742 mmHg, poveznica je $\varepsilon = 10,95 k$ što se u dobroj mjeri poklapa s našim rezultatima. U slikama koji slijede eksperimentalni apsorpcijski spektri su prikazani koristeći taj omjer.

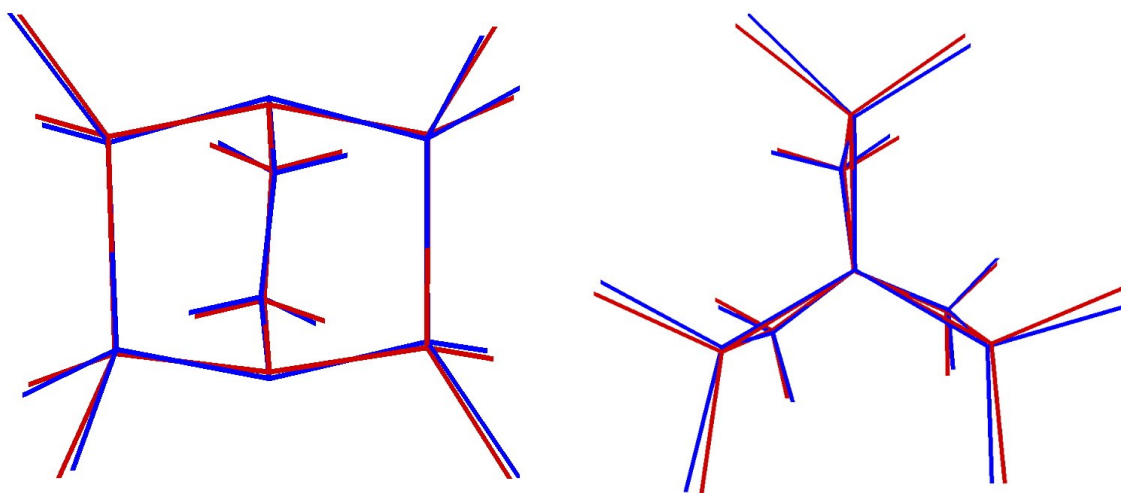
Komentar na izračun adijabatske energije prijelaza:

Bitno je uočiti da primjena SCS ili SOS skaliranja uz bilo koju metodu može znatno promijeniti iznos izračunate energije nulte točke u odnosu na standardni račun. U računu vertikalnih ekscitacija to nije problem jer je rezultat dan u odnosu na energiju osnovnog stanja koja je također izračunata s jednakim skaliranjem. No naše geometrije i Hessiani osnovnih stanja bili su izračunani običnim MP2, a ne SCS-MP2 ili SOS-MP2 metodama, te bi bilo

pogrešno pretpostaviti da se SCS-ADC(2) energije pobuđenih stanja nalaze na istoj energetskej „skali“ pri određivanju adijabatske razlike u energiji. Kod DABCO-a to bi uvelo grešku veću od 0,5 eV te su u tu svrhu izračunate i korištene SCS-MP2 energije osnovnih stanja.

Budući da se radi o problemu dvije „skale“, on ne utječe na izračun frekvencija po istom principu kao za vertikalne ekscitacije. Za provjeru je MP2/aug-cc-pVDZ osnovno stanje reoptimizirano uz SCS te je ponovno izračunat Hessian. Razlika u vertikalnim ekscitacijama bila je zanemarivih 0,01 eV, a spektar je bio vrlo sličan (Slika D1) te smo nastavili koristiti prvotne MP2 geometrije i Hessiane.

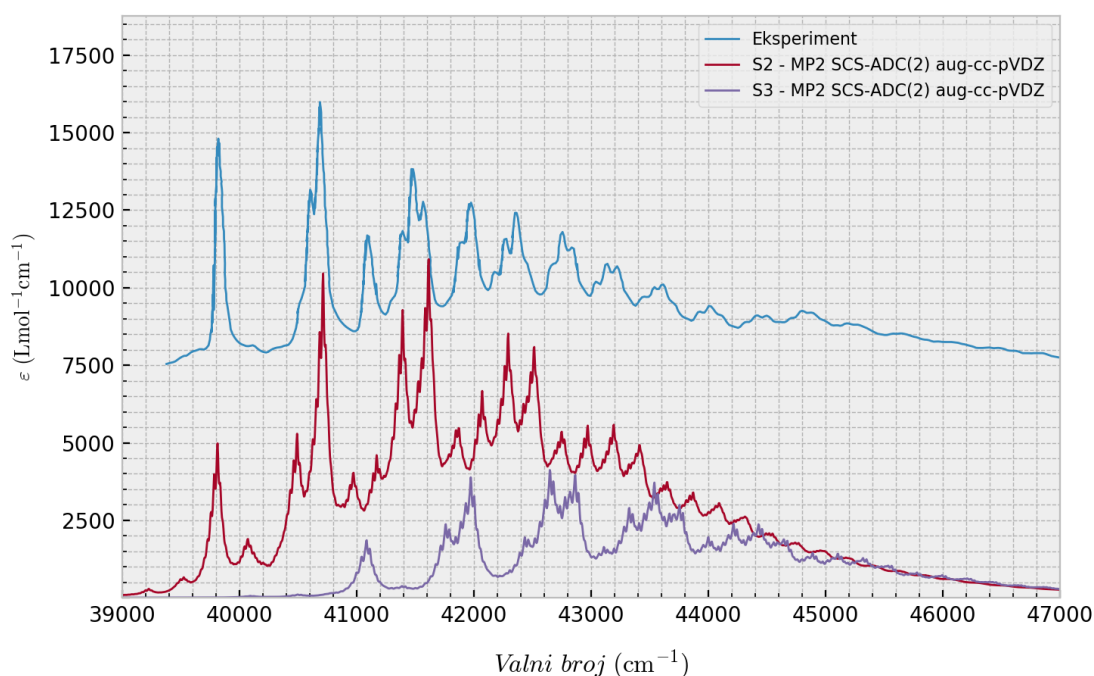
U radu³² koji je na temelju eksperimentalno određenog spektra proučavao strukturu pobuđenog stanja sugerirano je da bi mod kojemu odgovara velik broj progresija od 880 cm^{-1} ujedno trebao biti mod duž kojeg se geometrija pobuđenog stanja najviše razlikuje od geometrije osnovnog stanja. Ako usporedimo naše računane geometrije (Slika 11.), možemo uočiti da je minimum donje S_2 plohe nešto manje izvijen oko glavne osi te ujedno pomaknut u smjeru zatvaranja oba „kišobrana“. U istom radu je i analizom rotacijske strukture zaključeno da bi „kišobrani“ trebali biti „spljošteniji“ u pobuđenom stanju (u smjeru planarnosti amino skupine), a isti trend se javlja i kod drugih računa.^{33,34} Jedan mod koji u računu možemo pronaći pri 910 cm^{-1} odgovara simetričnom gibanju kišobrana, što se također uklapa u ranije spomenutu pretpostavku da su takvi modovi značajni za spektre tercijarnih amina.

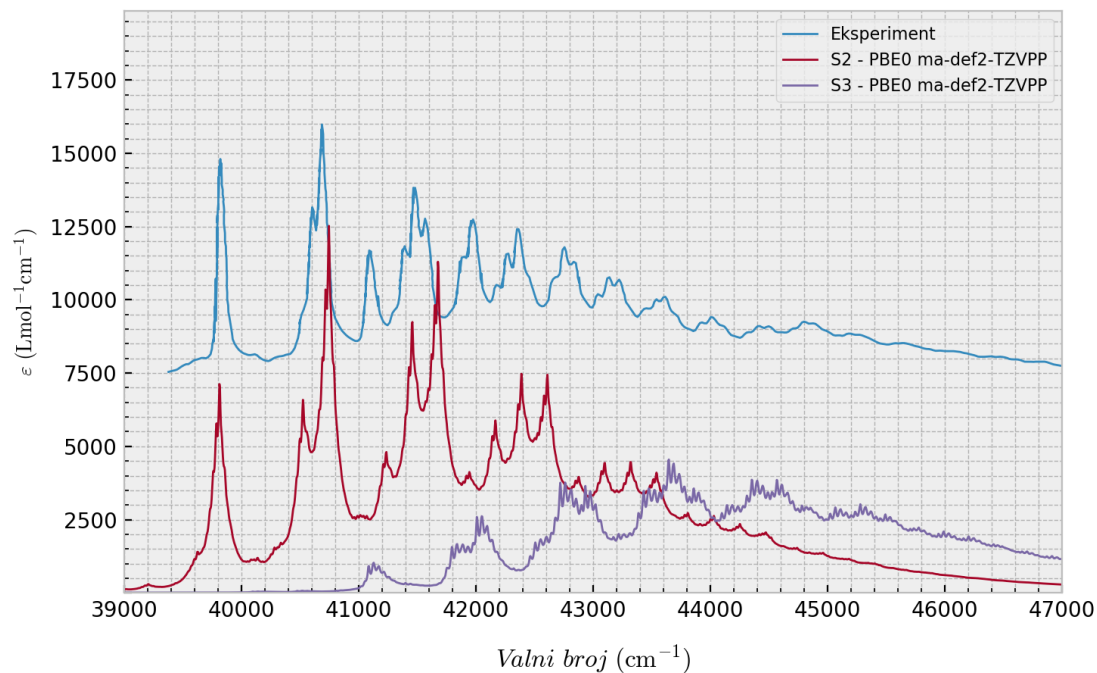
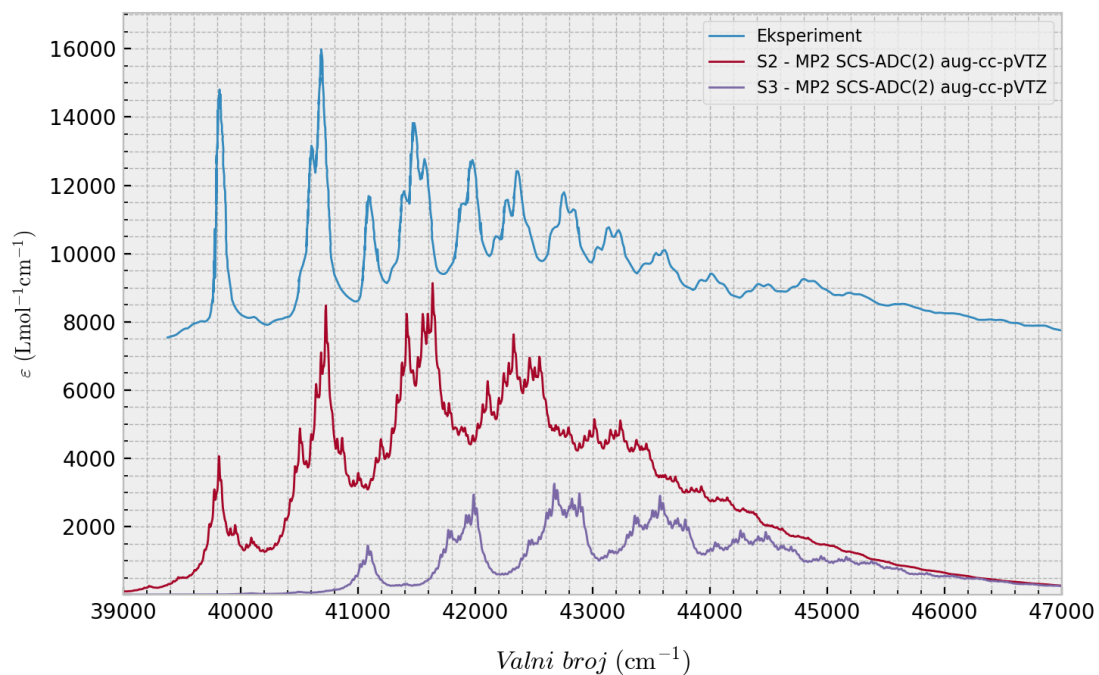


Slika 11. Preklopljene geometrije minimuma osnovnog te drugog pobuđenog stanja na MP2 i SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ razini teorije

U istom radu³² je temeljem analize spektra postulirano da se u pobuđenom stanju odgovornom za snimljenu vrpca javljaju dva potencijala s dvostrukom jamom, što je u skladu sa simetrijskim efektima opisanima ranije. Autori su te potencijale pripisali modovima torzije oko glavne osi te jednom od modova otvaranja kišobrana. Dosadašnji računi ne ukazuju na postojanje potencijala dvostruke jame duž takvih modova te se vrlo vjerojatno radi o torziji i modu prikazanom na Slici 10. (razbijanje simetrije E karaktera $nRyd(p)$ stanja), što tada nije bilo moguće pouzdano odrediti.

Iz eksperimentalnog spektra se također nije moglo prepoznati koliki je doprinos iduće pobude, u $nRyd(pz)$ stanje, na svojoj optimalnoj geometriji energetski blizu S_2 stanja. Pik koji se javlja na 1271 cm^{-1} je u biti 0-0 prijelaz idućeg pobuđenog stanja, vrlo slične vibronske strukture. Opažena vrpca dakle nastaje preklapanjem dvije apsorpcijske vrpce koje odgovaraju $n \rightarrow Ryd(p)$ pobudama. Budući da precizno određivanje razlike u energiji ostaje problem te će dvije vrpce zahtijevati nešto drugačiji pomak duž apscise, kako bi dobili poklapanje s eksperimentom. Korišteni pomaci prikazani su u Tablici 4., a metoda odgovara razini teorije za geometriju, frekvencije i energije pobuđenih stanja.





Slika 12. Izračunani apsorpcijski spektri DABCO-a na različitim razinama teorije; položaj 0-0 prijelaza pomaknut je na vrijednost iz literature

U SCS-ADC(2) spektrima je intenzitet obje vrpce udvostručen radi boljeg poklapanja s eksperimentom. Kod nRyd(p_x) smo to izvorno i namjeravali napraviti budući da modeliramo apsorpciju u dvostruko degenerirano stanje, no intenzitet nRyd(p_z) pobude je vjerojatno bio podcijenjen. TD-DFT spektar je prikazan bez skaliranja. Eksperimentalni spektar nalazi se 7000 Lmol⁻¹cm⁻¹ iznad računanih.

Naknadno je račun ponovljen s uključenim Herzberg-Teller doprinosom, što je dovelo do mnoštva novih pikova tj. općenitog proširenja vibracijske strukture popraćenog većim ukupnim intenzitetom. Takav spektar više nije pokazivao poklapanje s eksperimentom, a trajanje računa spektra je zbog potrebnog numeričkog diferenciranja prijelaznog dipolnog momenta naraslo s nekoliko minuta na nekoliko sati. Lako možemo vidjeti da numeričko diferenciranje (provedeno duž normalnih modova) nije pouzdano u našem sustavu s dva pseudo-degenerirana stanja.

Tablica 4. Odstupanje položaja 0-0 prijelaza (u cm⁻¹) u računatom spektru u odnosu na eksperimentalni spektar

Metoda	Osnovni skup	S ₁ nRyd(s)	S ₂ nRyd(p _x)	S ₃ nRyd(p _z)
SCS-ADC(2)	aug-cc-pVDZ	-2022	-2692	-2406
	aug-cc-pVTZ	+54	-1143	-941
PBE0	ma-def2-TZVPP	-1488	-2377	-1712
Eksperiment ³⁵		35 783	39 814	41 084 [†]

[†] ne smatra se 0-0 prijelazom u eksperimentu, ali je određen razmak pika od 0-0 prijelaza na početku vrpce

Poznato je da u harmoničkoj aproksimaciji obje korištene metode precjenjuju vibracijske frekvencije jer zanemaruju anharmoničnost vibracijskih modova gibanja. To je mnoge potaklo da pokušaju parametrizirati faktor kojim bi se računale frekvencije skalirale za realnije rezultate. Budući da Orcin ESD modul dopušta skaliranje frekvencija, korišteni su parametri iz jednog takvog rada³⁶ u kojemu na istom setu molekula parametriziraju (uz ostale) rezultate od MP2 i PBE0. Za MP2 je preuzet faktor skaliranja 0,9615 parametriziran na aug-cc-pVDZ osnovnom skupu te faktor skaliranja 0,9598 parametriziran na aug-cc-pVTZ. Faktor skaliranja za PBE0 nije parametriziran na korištenom osnovnom skupu, no budući da je na analognom triple-zeta Pople-ovom skupu iznosio sličnih 0,9594 kao kod MP2, korišten je taj. Isti faktori skaliranja primijenjeni su i na Hessiane pobuđenih stanja. Bitno je napomenuti da za to

nemamo čvrstog opravdanja (parametrizacija je provedena na frekvencijama osnovnih stanja molekula), no budući da je sami faktor vrlo sličan od metode do metode (smanjenje za kojih 4% do 5%), cilj nam je procijeniti bi li značajno utjecao na položaj 0-0 prijelaza (a time i cijelog spektra). Iz tablice D1 se može vidjeti da su frekvencije pobuđenog stanja općenito manje u iznosu – to će utjecati na razliku u energijama nultih točaka elektronskih stanja, a kod većeg broja modova ta razlika ubrzo postaje značajna. Njen doprinos prije i nakon korištenja skaliranja frekvencija prikazan je u Tablici 5.

Tablica 5. Doprinos razlike energija nulte točke osnovnog i pobuđenog stanja položaju 0-0 prijelaza (u cm^{-1})

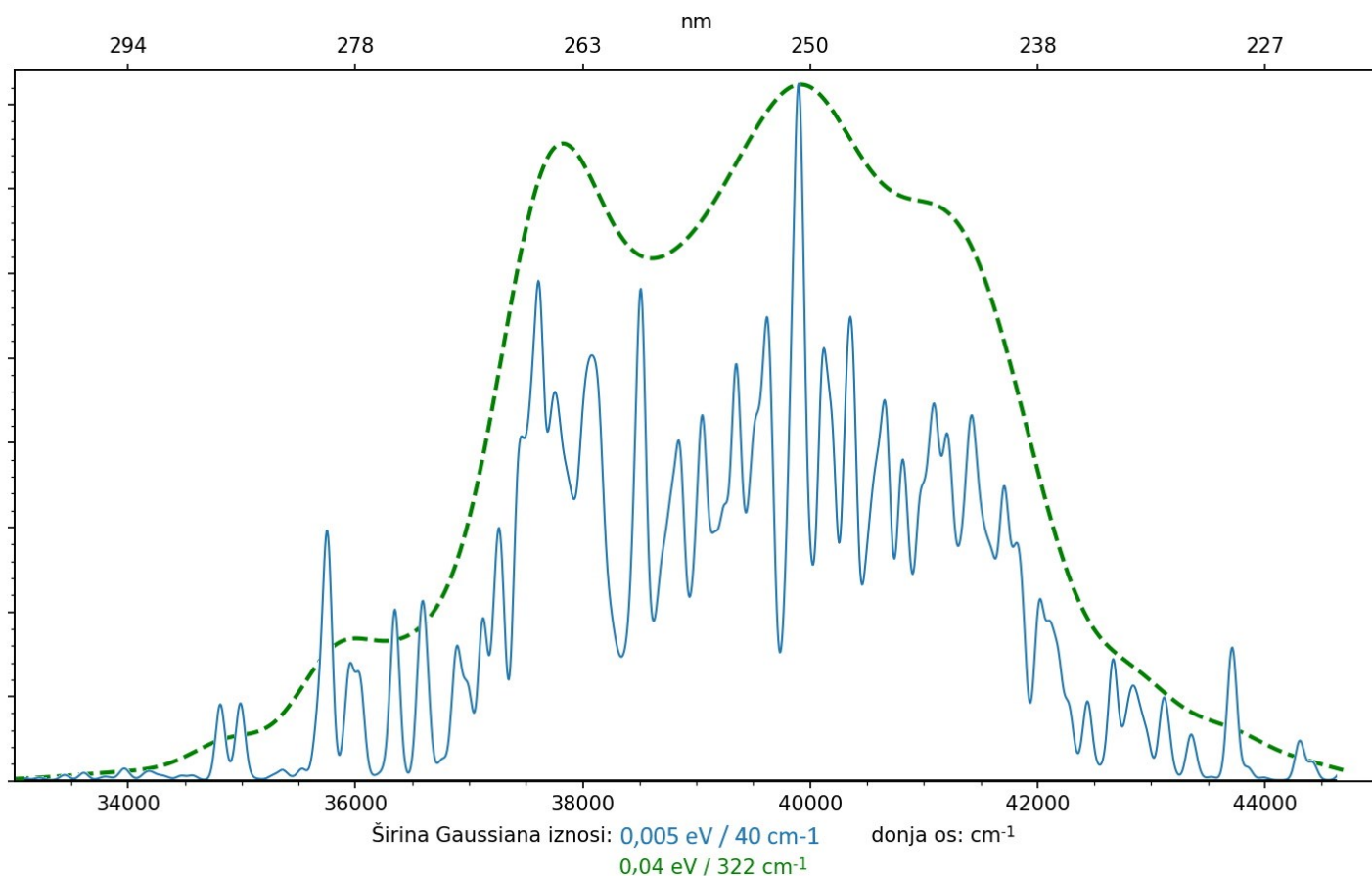
Metoda	Faktor skaliranja	Osnovni skup	S ₁ nRyd(s)	S ₂ nRyd(px)	S ₃ nRyd(pz)
SCS-ADC(2)	/	aug-cc-pVDZ	-179	-520	-47
	0,9615	aug-cc-pVDZ	-172	-500	-45
	/	aug-cc-pVTZ	+136	-626	-157
	0,9598	aug-cc-pVTZ	+131	-602	-151
PBE0	/	ma-def2-TZVPP	-80	-450	+13
PBE0	0,9594	ma-def2-TZVPP	-77	-433	+12

Kod DABCO-a, koji se smatra molekulom srednje veličine, doprinos od razlike u energiji nulte točke se približava 0,1 eV, što je usporedivo s greškom koja proizlazi iz odabrane metode za energiju pobuđenih stanja. Vidimo da je precizno određivanje frekvencija, osim za cijelu vibronsku strukturu, jednako bitno i za sami položaj spektra. Korekcija skaliranjem frekvencija smanjit će to odstupanje, no ovdje nije značajna u usporedbi s greškom koju uvodi određivanje energija elektronskih stanja. Zato je račun energija ponovljen na najboljim geometrijama koje imamo s još većim osnovnim skupom, čime je odstupanje od eksperimenta za sva tri stanja palo ispod očekivanih 0,1 eV (807 cm^{-1}).

Tablica 6. Odstupanje položaja 0-0 prijelaza u računatom spektru u odnosu na eksperimentalni spektar nakon vertikalnog računa s većim osnovnim skupom

Razina teorije: SCS-ADC(2) / aug-cc-pVQZ // SCS-ADC(2) / aug-cc-pVTZ		
S_1 nRyd(s)	S_2 nRyd(p _x)	S_3 nRyd(p _z)
+680	-524	-378

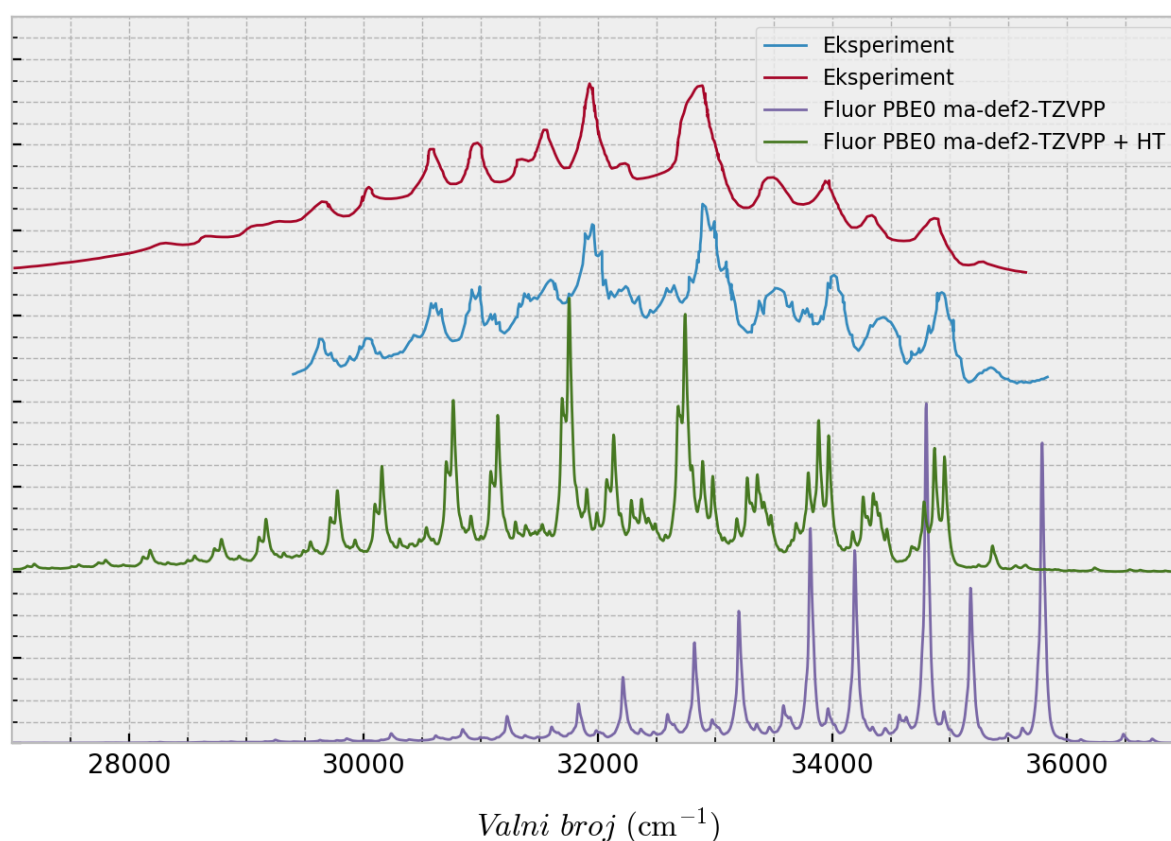
Iz spektra dobivenog Wignerovom distribucijom ne možemo shvatiti vibracijsku strukturu, barem pri ovom broju korištenih geometrija. Ono što saznajemo su gruba širina i položaj vrpce, što ipak pruža bolji uvid od korištenja samo jedne vertikalne ekscitacije.



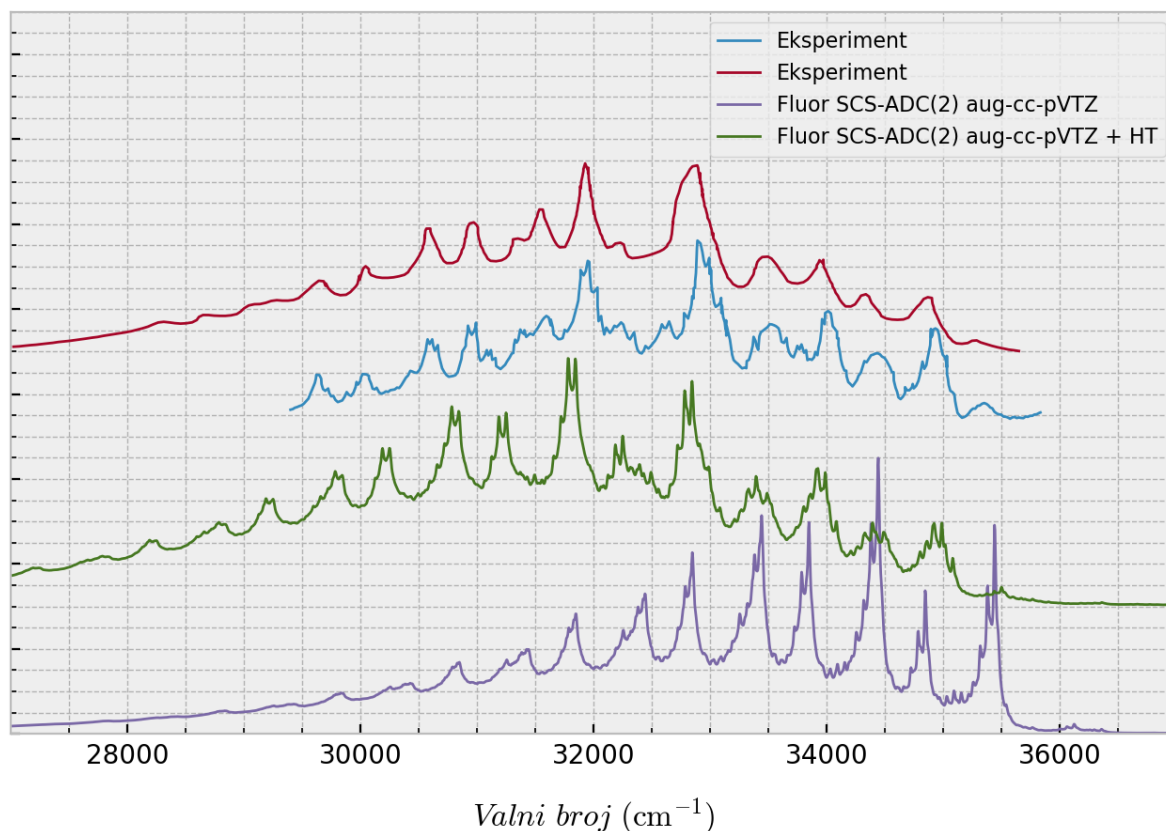
Slika 13. Apsorpcijski spektar DABCO-a dobiven Wignerovom distribucijom koristeći 100 geometrija pri 300K na SCS-ADC(2)/aug-cc-pVDZ // MP2/aug-cc-pVTZ razini teorije

4.1.4. Fluorescencijski spektar DABCO-a

Do fluorescencije dolazi emisijom iz S_1 stanja u koje pobuđena molekula tijekom svog života dođe spuštajući se niz konični presjek koji postoji²⁷ za obje nRyd(p) plohe. Za očekivati je da u nRyd(s) stanju provede dovoljno vremena da se populacije vibracija izbalansiraju, neovisno duž kojih modova je molekula od CI dospijela u minimum, pa su za modeliranje spektra fluorescencije korišteni minimum i Hessian S_1 stanja.



Slika 14. Fluorescencijski spektri DABCO-a izračunani TD-DFT-om, crveni eksperimentalni spektar preuzet je iz ref. 37, plavi eksperimentalni spektar preuzet je iz ref. 38



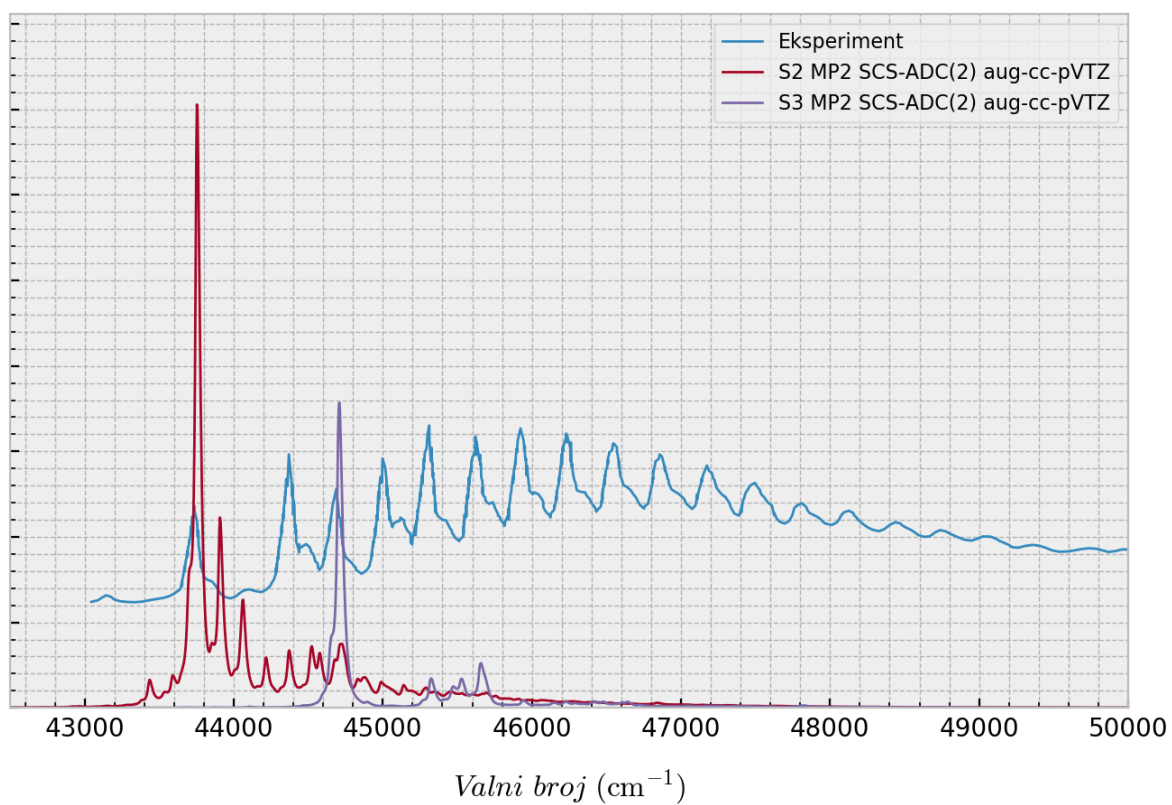
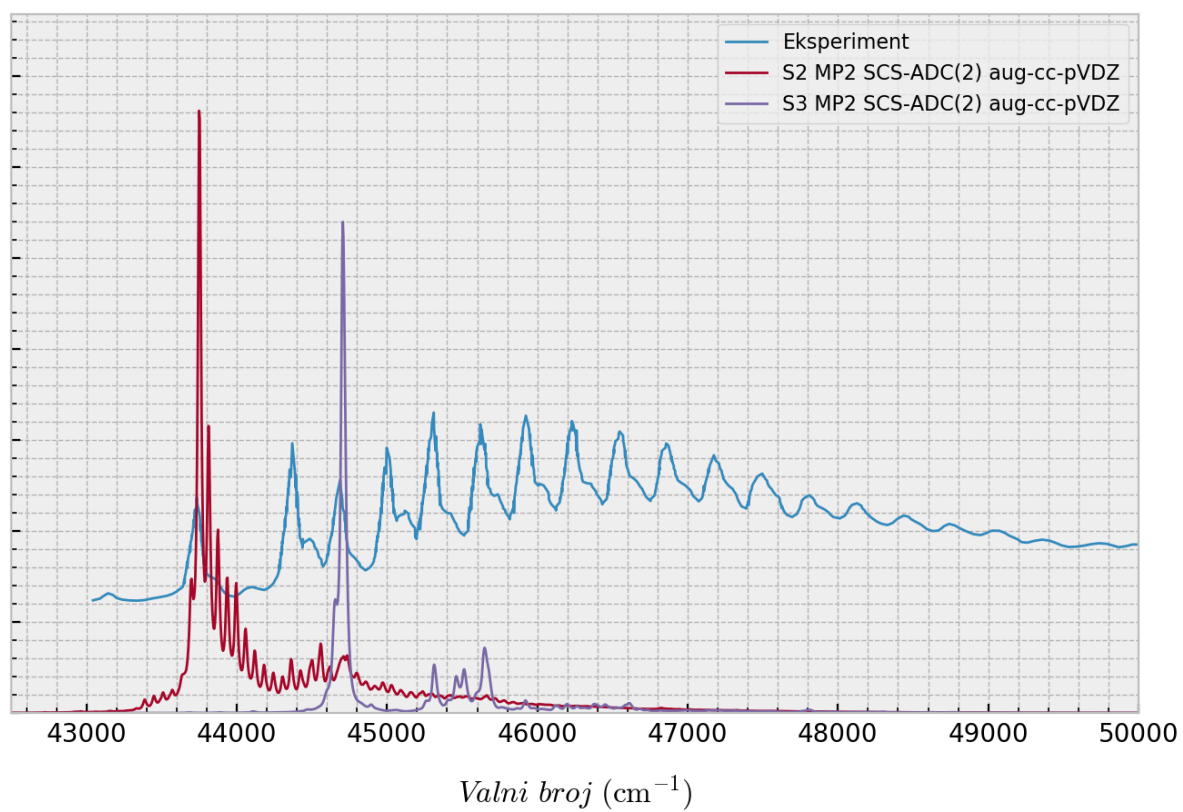
Slika 15. Fluorescencijski spektri DABCO-a izračunani sa SCS-ADC(2), crveni eksperimentalni spektar preuzet je iz ref. 37, plavi eksperimentalni spektar preuzet je iz ref. 38

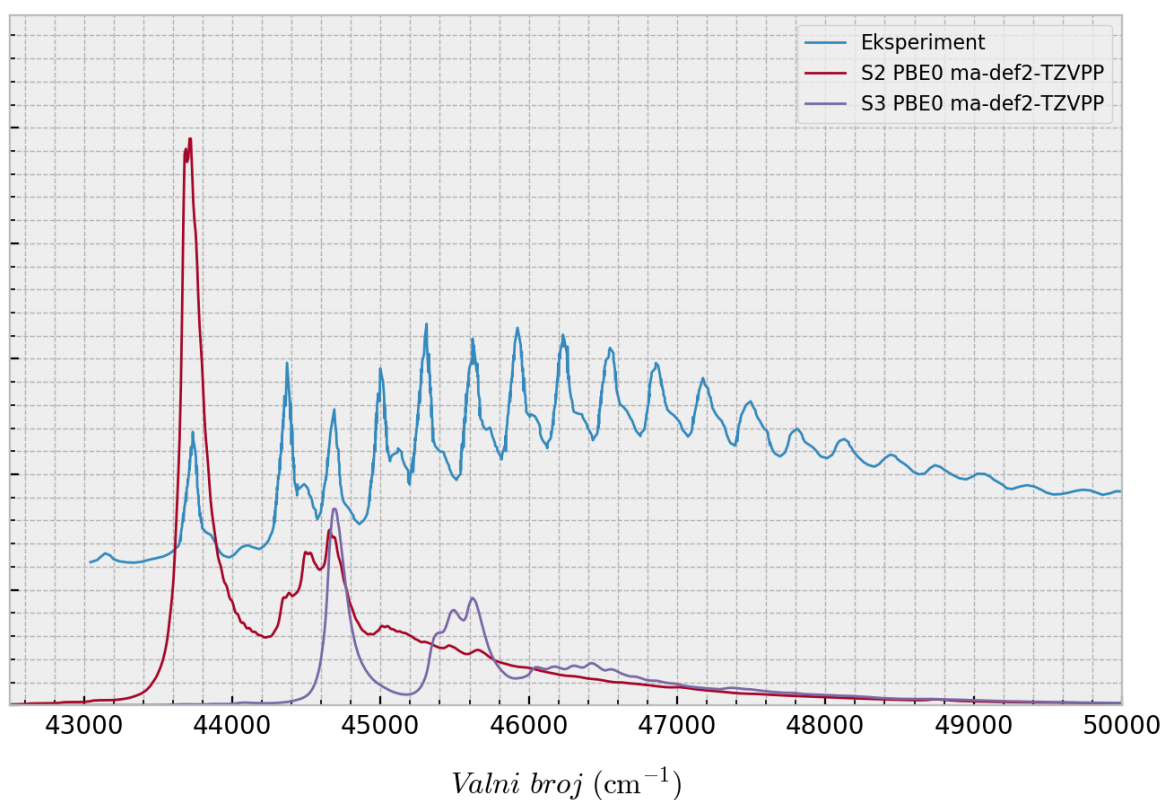
Budući da je S_1 stanje u svom minimumu jasno razdvojeno u energiji od drugih stanja, imamo dobar razlog uključiti i HT doprinos. U oba slučaja je HT doprinos, tj. numerički račun prijelaznih dipolnih momenata, dobiven na PBE0/ma-def2-TZVPP razini teorije zbog njene niže računске cijene. Nakon njegovog izračuna vibracijska struktura se odlično poklapa s eksperimentom, pogotovo kod SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ geometrija i frekvencija. Ovdje možemo pretpostaviti da je „brijeg“ koji u TD-DFT rezultatima izostaje, među ostalom, rezultat brojnih pikova niskog intenziteta koji proizlaze iz niskofrekventne torzije koju PBE0 ne uočava. Štoviše, to smo jednom prilikom i potvrdili izrezivanjem dvije frekvencije ispod 200 cm^{-1} iz Hessiana tijekom računa apsorpcijskog spektra (Slika D2) gdje je zatim „glavna“ vibracijska struktura postala mnogo jasnija. Ukupni intenzitet nije bilo moguće razmatrati jer nije određen u eksperimentu.

4.1.5. Apsorpcijski spektar ABCO-a

Kao i kod DABCO-a, signal koji odgovara 0-0 prijelazu nije najsnažniji u vrpce što sugerira da tijekom pobude dolazi do značajne promjene u geometriji. Frekvencija od 625 cm^{-1} je ovdje dominantna, a povezuje se s modom zatvaranja kišobrana (nazvan „*cage-squashing*“ modom) koji se u IR spektru nalazi pri 604 cm^{-1} .²⁵ Time je stvar još jasnija nego kod DABCO-a i podupire tezu da takvo gibanje određuje vibronsku strukturu. Razliku u optimiziranim geometrijama osnovnog i pobuđenog stanja prate i naši računi. Drugi dominantni pik pri 950 cm^{-1} , čija je progresija praktički identična onoj koja započinje 0-0 prijelazom, ponovno ukazuje na preklapanje dvije Rydbergove vrpce. U eksperimentalnom spektru²⁵ se nakon 53000 cm^{-1} javlja vrpca u kojoj na četiri različita pika započinju progresije od 625 cm^{-1} . Naši vertikalni računi sugeriraju da se radi o Rydbergovim d-orbitalama iste Rydbergove serije.

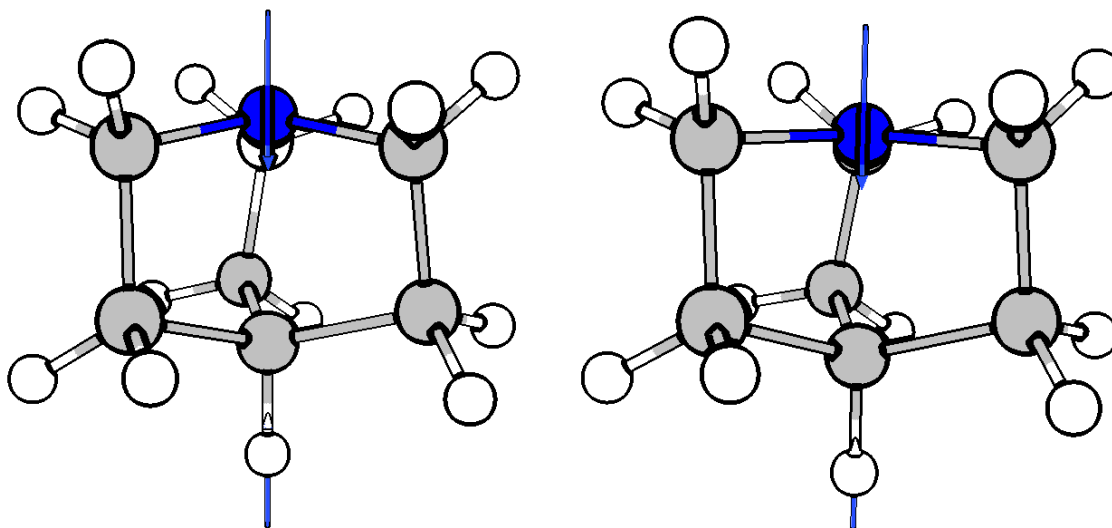
Nažalost, činjenica da strukturu vrpce sačinjavaju doprinosi od nekoliko dominantnih modova stvara ozbiljne probleme ako ih nije moguće dobro modelirati. U našim računanim spektrima izostaje ikakva značajna vibracijska struktura nakon 0-0 prijelaza. Razlog je skoro sigurno loše preklapanje harmoničkih vibracijskih funkcija koje te modove aproksimiraju, što je i razlog zašto uključivanje HT doprinosa ne dovodi do poboljšanja.





Slika 16. Izračunani apsorpcijski spektri ABCO-a na različitim razinama teorije; položaj 0-0 prijelaza pomaknut je na vrijednost iz literature

Naša je pretpostavka da je uzrok tome fleksibilnija struktura ABCO-a. Budući da je prisutan samo jedan dušikov atom, geometrije minimuma razlikuju se najviše po obliku dušikovog „kišobrana“ koji je u pobuđenim stanjima planarniji no što to može postati u DABCO-u. Pripadni modovi su također niže simetrije, a veća fleksibilnost potencijalno dovodi i do veće anharmoničnosti u realnom sustavu. Sve to zajedno može dovesti do lošeg prekrivanja vibracija osnovnog i pobuđenih stanja u aproksimaciji koju koristimo.



Slika 17. Geometrija pripadnih minimuma nakon jednakog pomaka duž „cage squashing“ moda u osnovnom (604 cm^{-1}) i S_2 nRyd(px) stanju (617 cm^{-1})

Tablica 7. Odstupanje položaja 0-0 prijelaza u računatom spektru u odnosu na eksperimentalni spektar (u cm^{-1})

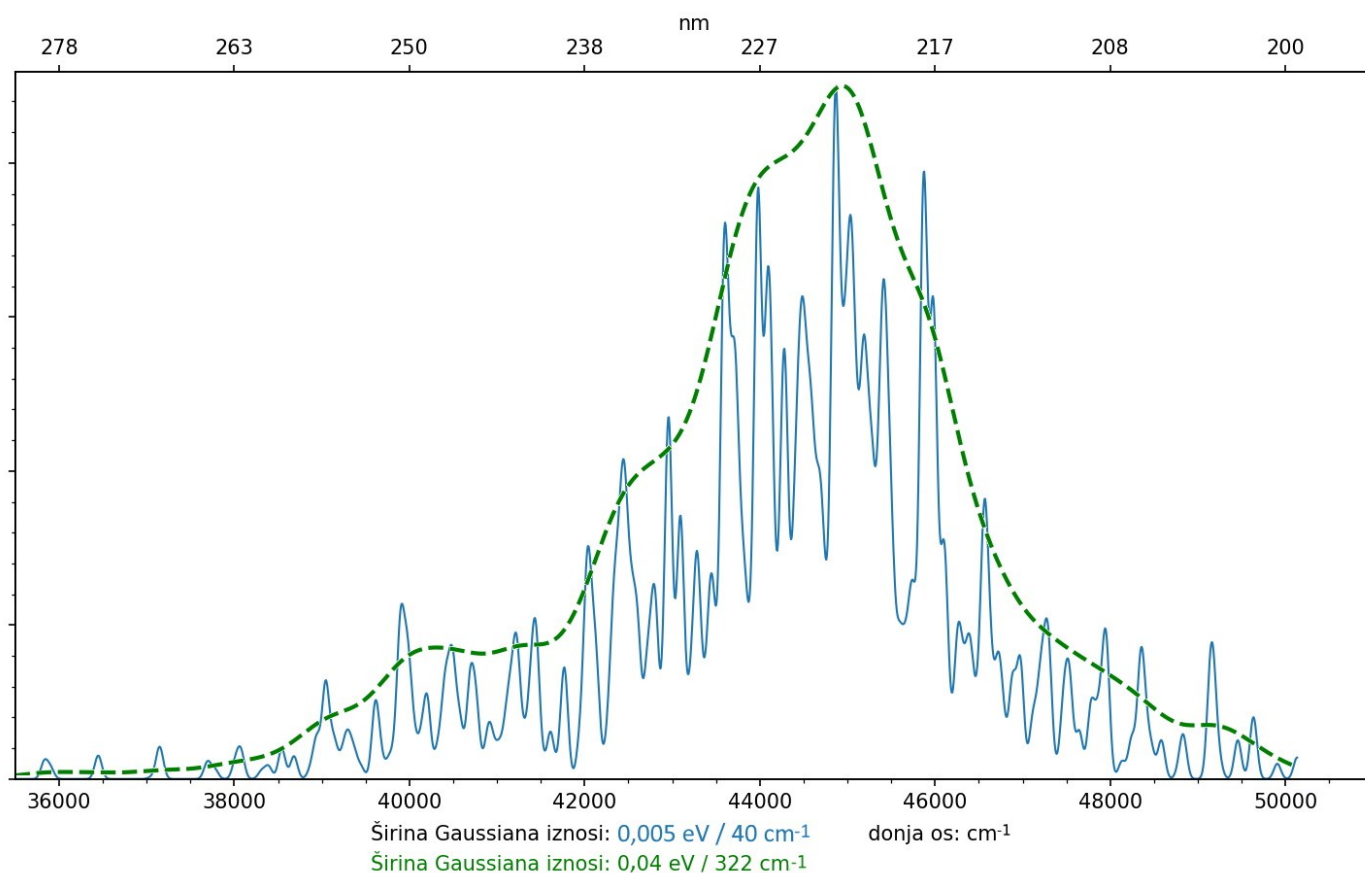
Metoda	Osnovni skup	S_1 nRyd(s)	S_2 nRyd(px)	S_3 nRyd(pz)
SCS-ADC(2)	aug-cc-pVDZ	-2795	-3617	-3216
	aug-cc-pVTZ	-958	-1844	-1551
PBE0	ma-def2-TZVPP	-1935	-1280	-1746
Eksperiment		39095^{38}	43750^{25}	44700^\dagger

† ne smatra se 0-0 prijelazom u eksperimentu, ali je određen razmak pika od 0-0 prijelaza na početku vrpce, ref aps caged

Tablica 8. Doprinos razlike energija nulte točke osnovnog i pobuđenog stanja položaju 0-0 prijelaza (u cm^{-1})

Metoda	Osnovni skup	S_1 nRyd(s)	S_2 nRyd(px)	S_3 nRyd(pz)
SCS-ADC(2)	aug-cc-pVDZ	-167	-616	-22
	aug-cc-pVTZ	-211	-564	-17
PBE0	ma-def2-TZVPP	-267	+96	+18

Naravno, to ne predstavlja problem za spektar dobiven Wignerovom distribucijom. U ovom slučaju on može poslužiti kao pokazatelj da određena vibracijska struktura postoji i procijeniti njenu širinu. U grubom smislu se može koristiti kao indikator za postojanje vrpca, ako eksperimentalni spektar nije dostupan.

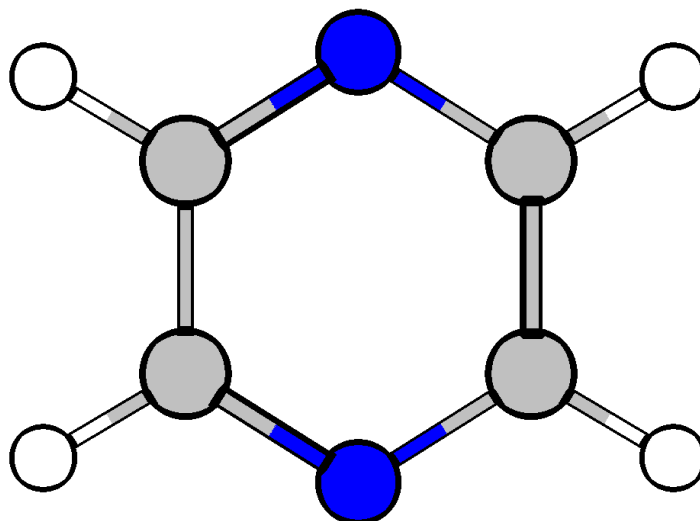


Slika 18. Apsorpcijski spektar ABCO-a dobiven Wignerovom distribucijom koristeći 100 geometrija pri 300K na SCS-ADC(2)/aug-cc-pVDZ // MP2/aug-cc-pVDZ razini teorije

4.2. Apsorpcijski i fluorescencijski spektri pirazina

Na Slici 19. prikazan je pirazin, heterociklički prsten vrlo sličan DABCO-u. Može ga se smatrati njegovim dvodimenzionalnim analogom, sa samo dva kraka. No takva jednostavnija struktura dovodi do velikih razlika budući da je pirazinski prsten aromatski sustav. Kao rezultat njegove aromatičnosti možemo očekivati pobude koje uključuju vezujuće i protuvezujuće π molekulske orbitale.

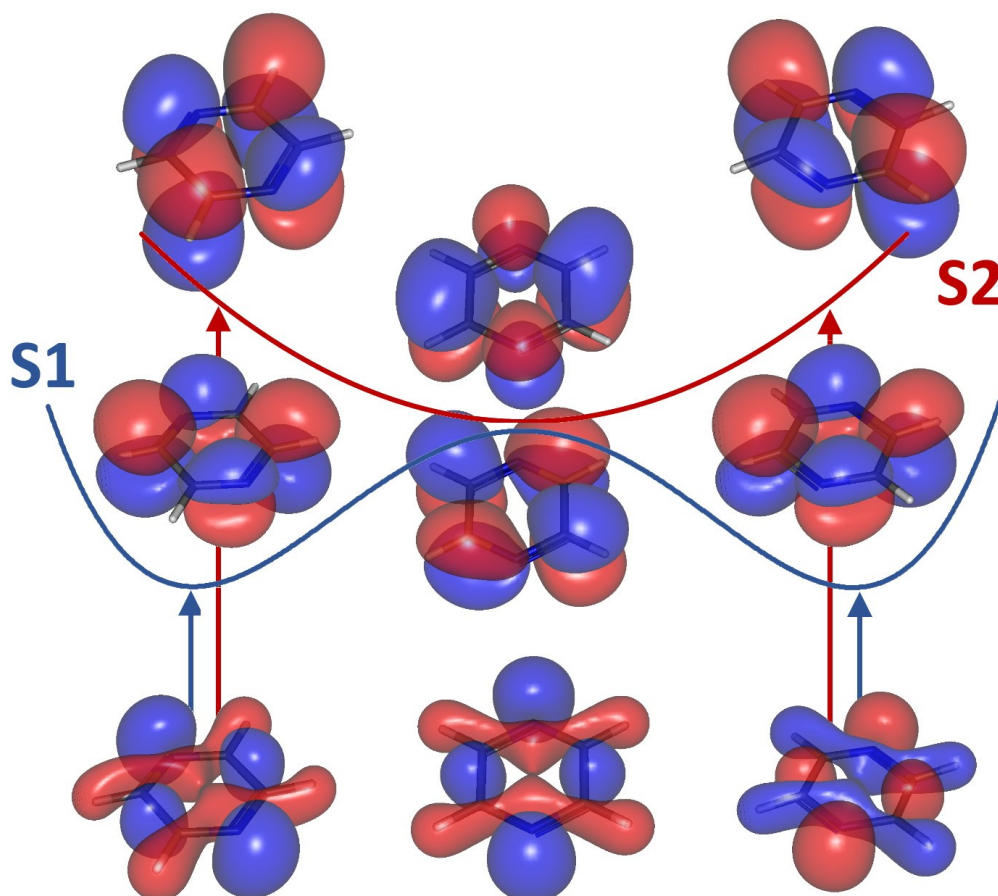
Prve tri pobude su redom B_{3u} ($n \rightarrow \pi^*$), A_{1u} ($n \rightarrow \pi^*$) i B_{2u} ($\pi \rightarrow \pi^*$). B_{2u} ($\pi \rightarrow \pi^*$) stanje jako apsorbira, a u spektru odgovara širokoj vrpici nejasne vibracijske strukture. Uzrok te širine je vrlo kratak srednji život pobuđenog stanja od samo 20 fs koji povlači veliku neodređenost energije vibronskih stanja i prirodno proširenje spektralnih linija. Kratko vrijeme života $\pi \rightarrow \pi^*$ stanju je posljedica lako dostupnog koničnog križanja s B_{3u} ($n \rightarrow \pi^*$) i A_{1u} ($n \rightarrow \pi^*$) stanjima te dolazi do vrlo brze unutarnje konverzije.³⁹ Ta pojava je mnogima pirazin učinila zanimljivim modelnim sustavom za proučavanje ultrabrze višedimenzionalne kvantne dinamike.



Slika 19. Optimizirana geometrija osnovnog stanja pirazina na MP2/aug-cc-pVTZ razini teorije

4.2.1. Simetrijski efekti i odabir metode

Budući da nismo očekivali Rydbergova stanja, korištena je standardna ADC(2) metoda. I u ovoj molekuli moguće je uočiti simetrijske utjecaje na oblik ploha pobuđenih stanja. Dvije $n \rightarrow \pi^*$ pobude istog su karaktera, ali budući da su duljine C-N i C-C veza različite, nisu iste simetrije i dobro su razdvojene u energiji. No postoji geometrija više simetrije gdje to nije slučaj. Minimum A_{1u} ($n \rightarrow \pi^*$) stanja nije bilo moguće odrediti budući da optimizacija adijabatskog S_2 stanja završava u koničnom presjeku sa S_1 stanjem. Na ADC(2) nivou daljnja optimizacija nije bila moguća.

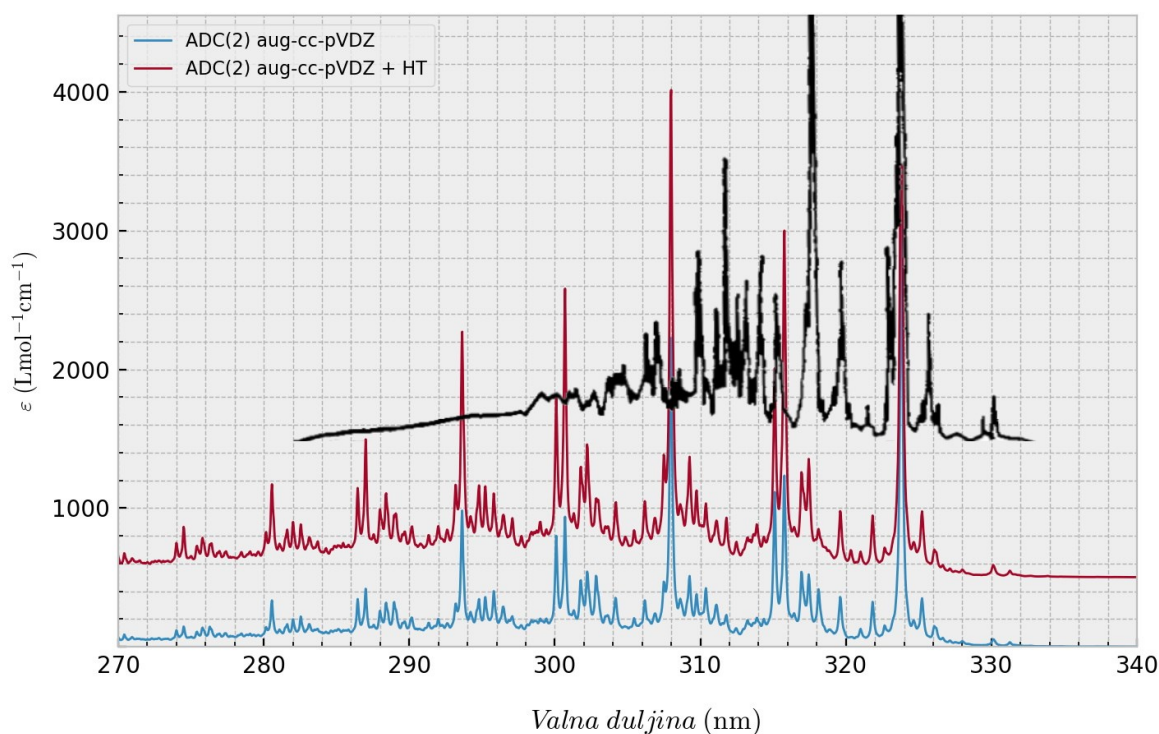


Slika 20. Shema odnosa S_1 i S_2 ploha pirazina kako je dobiveno koristeći ADC(2) metodu. Na karakterističnim geometrijama prikazane su prirodne prijelazne orbitale.

Duž putanje koja povezuje minimum i konični presjek pratili smo karakter stanja pomoću NTO te izračuna njihovog integrala prekrivanja. Mogli smo uočiti da postupno dolazi do miješanja, tj. *particle* orbitale u minimumima kombinacija su onih u koničnom presjeku (ili obratno). Koordinata na Slici 20. odgovara kombinaciji barem dva normalna moda koji razbijaju simetriju molekule. Ohrabrujuće je da smo tijekom tih računa našli putanju, onu najmanje geometrijske promjene od jednog minimuma do njegove zrcalne slike, koja konični presjek u potpunosti zaobilazi. Barijera duž tog puta je relativno niska, što sugerira da su oba simetrijski ekvivalentna minimuma molekuli dostupni, kao i kod DABCO-a. Prateći logiku iz prethodnog poglavlja, odlučili smo optičke spektre za $n \rightarrow \pi^*$ vrpcu modelirati koristeći jedan od minimuma donje plohe.

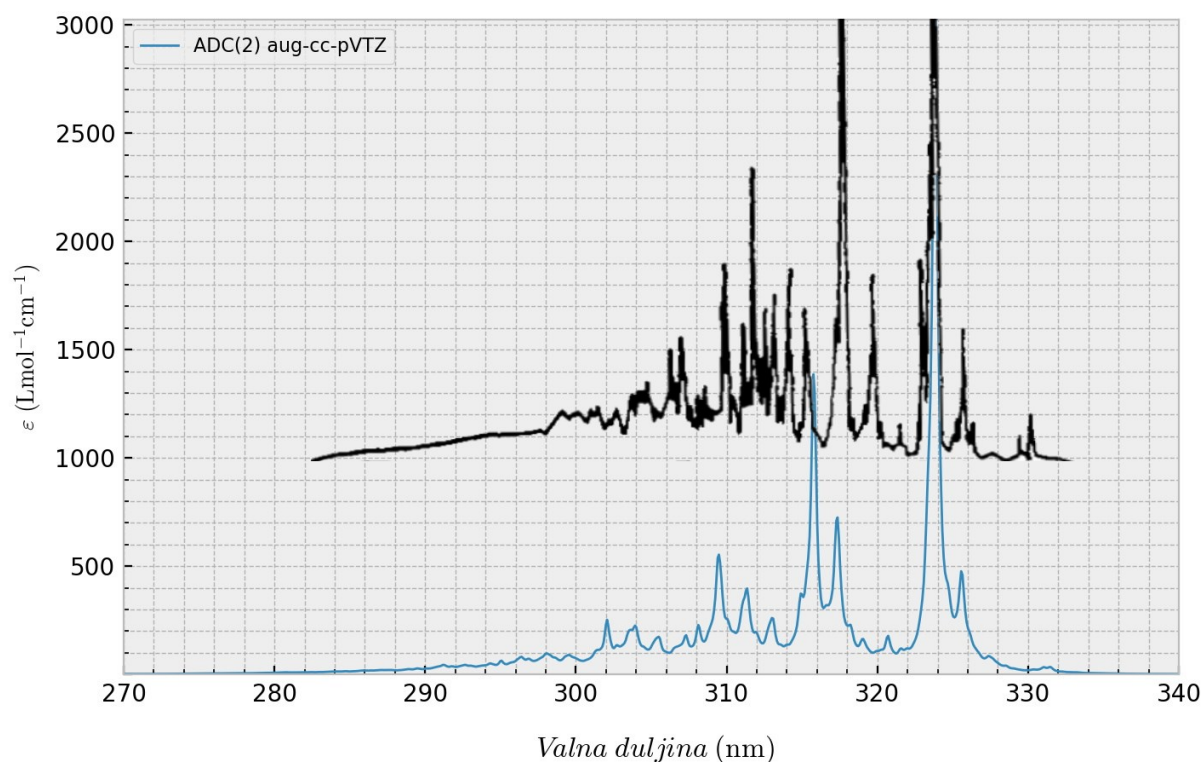
4.2.2. Apsorpcijski spektri pirazina

Zbog svog oblika eksperimentalni spektar nije bilo moguće precizno digitalizirati pa je preuzet izravno iz rada⁴⁰ u kojemu se nalaze svi korišteni eksperimentalni spektri pirazina. Intenzitet je poznat te se spektri mogu uspoređivati, s time da su u Slici 21. međusobno razdvojeni za 500 i 1000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Širina Lorentziana iznosila je 40 cm^{-1} .



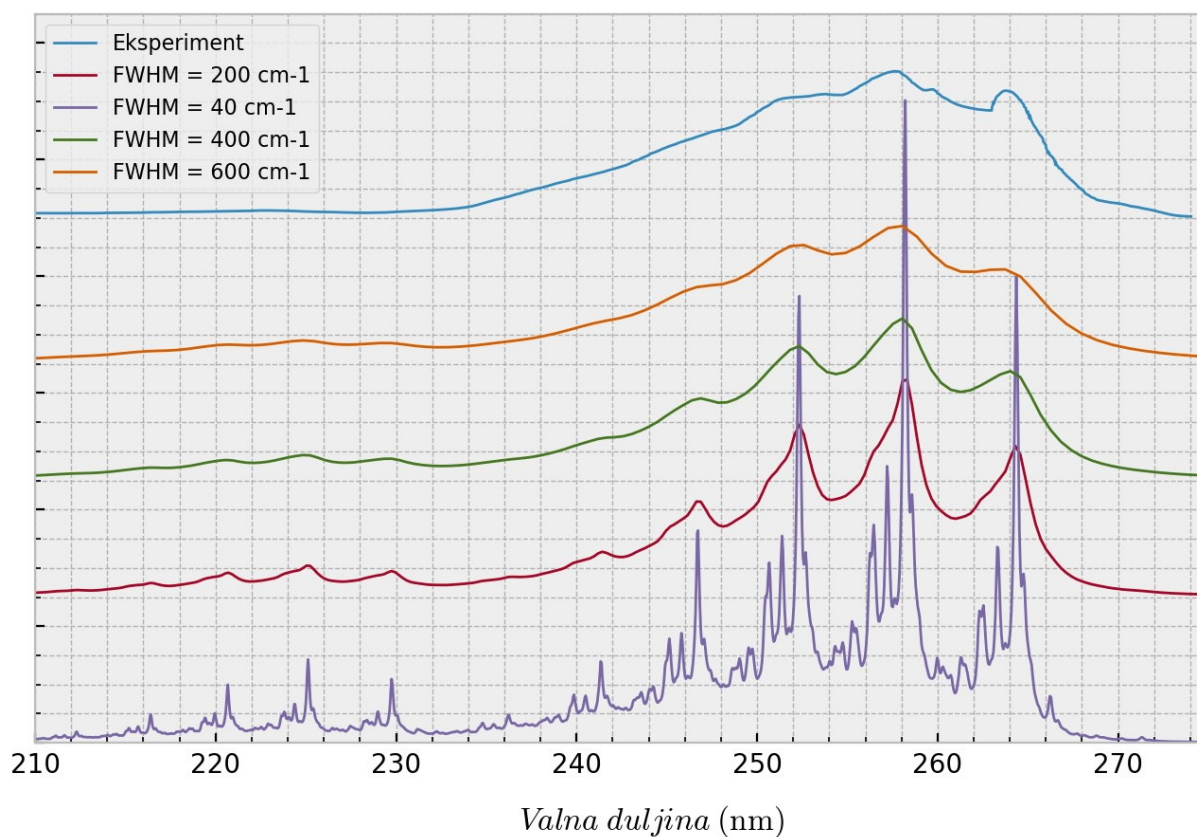
Slika 21. Izračunani apsorpcijski spektar $n \rightarrow \pi^*$ vrpce na ADC(2)/aug-cc-pVDZ razini teorije

Možemo uočiti da kod pirazina uključivanje HT doprinosa ne utječe značajno na izgled apsorpcijskog spektra – pirazin je malena molekula s relativno harmoničnim vibracijama. Također smo se 0-0 prijelazima približili već pri manjem osnovnom skupu, no zato korištenje većeg osnovnog skupa znatno poboljšava poklapanje vibracijske strukture s eksperimentom.



Slika 22. Izračunani apsorpcijski spektar $n \rightarrow \pi^*$ vrpce na ADC(2)/aug-cc-pVTZ razini teorije

Budući da zbog kratkog života $B_{2u}(\pi\pi^*)$ stanja njegova apsorpcijska vrsta u eksperimentu nije vibracijski razlučena, računatom spektru ove vrpce smo postepeno povećavali širinu korištenog profila spektralnih linija. Postupak je prikazan na Slici 23.



Slika 23. Približavanje eksperimentalnom apsorpcijskom spektru kratkoživućeg $S_3 (\pi\pi^*)$ stanja proširivanjem spektra izračunatog na MP2/ADC(2)/aug-cc-pVDZ razini teorije

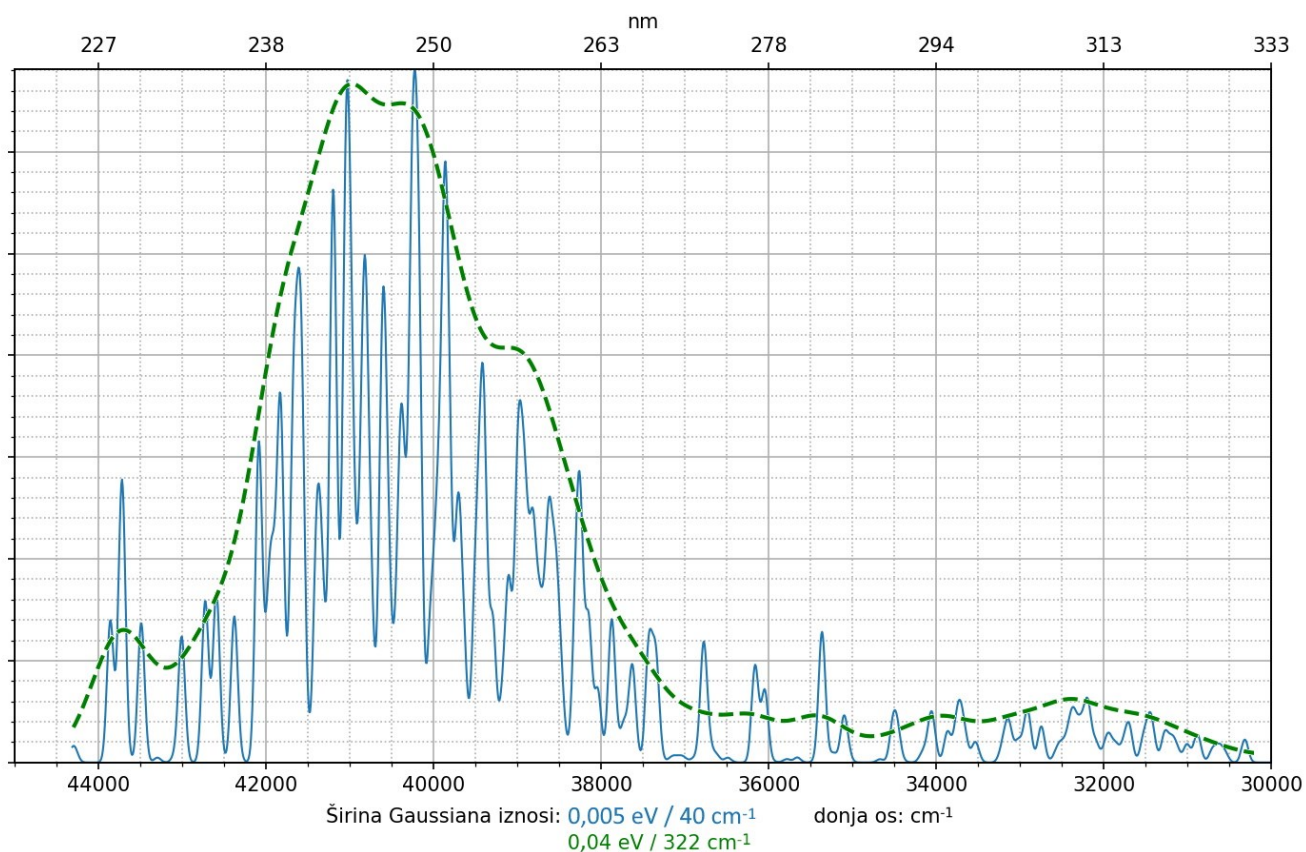
Tablica 9. Odstupanje položaja 0-0 prijelaza u računatom spektru u odnosu na eksperimentalni spektar (u cm^{-1})

Metoda	Osnovni skup	$S_1 (\pi\pi^*)$	$S_3 (\pi\pi^*)$
ADC(2)	aug-cc-pVDZ	+75	+912
ADC(2)	aug-cc-pVTZ	-117	/
Eksperiment ⁴¹		3,829 eV (30883 cm^{-1})	4,69 eV (37827 cm^{-1})

Tablica 10. Doprinos razlike energija nulte točke osnovnog i pobuđenog stanja položaju 0-0 prijelaza (u cm^{-1})

Metoda	Osnovni skup	$S_1 (\text{n}\pi^*)$	$S_3 (\pi\pi^*)$
ADC(2)	aug-cc-pVDZ	-1508	-94
ADC(2)	aug-cc-pVTZ	-1742	/

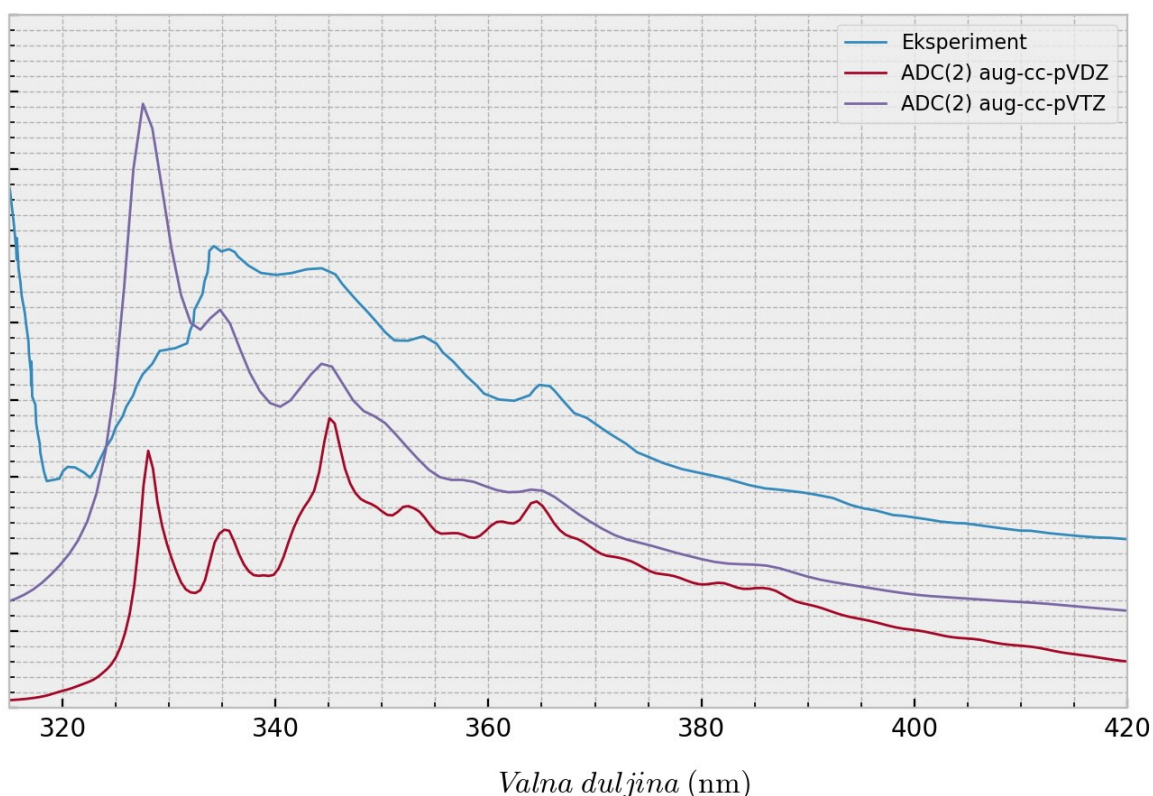
Na spektru dobivenom Wignerovom distribucijom istovremeno vidimo obje vrpce te njihov relativni odnos – $\pi\pi^*$ vrpca znatno bolje apsorbira.



Slika 24. Apsorpcijski spektar pirazina izračunat preko 100 geometrija Wignerove distribucije pri 300K i prva tri stanja na ADC(2)/aug-cc-pVDZ razini teorije

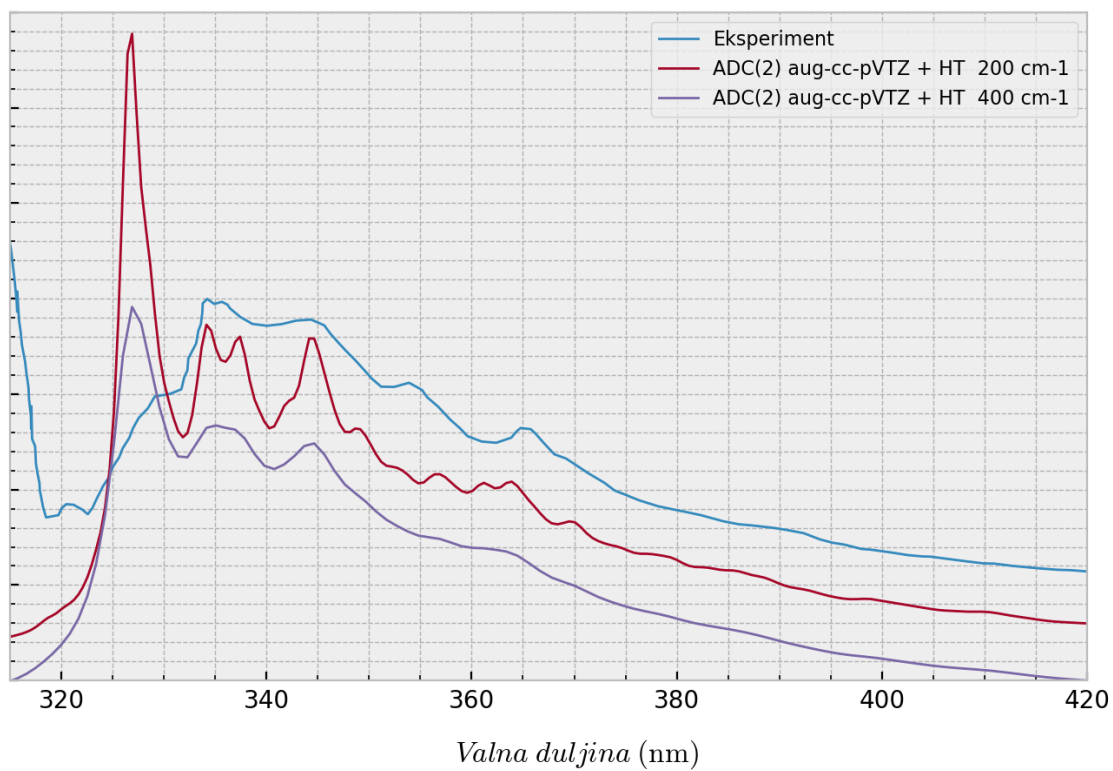
4.2.3. Fluorescencijski spektar pirazina

Kao i u prethodnim slučajevima fluorescencija je modelirana iz prvog pobuđenog stanja, u ovom slučaju $S_1(n\pi^*)$. Korišten je Lorentzov profil FWHM širine od 200 cm^{-1} . HT doprinos određen je koristeći prijelazne dipolne momente na PBE0/ma-def2-TZVPP razini. Bitno je naglasiti da početni pik ispod 320 nm odgovara raspršenju svjetlosti kojom se pirazin pobuđuje te se ne uzima u obzir.



Slika 25. Fluorescencijski spektar pirazina izračunat u Franck-Condonovoj aproksimaciji

Spektri su poravnati prema najboljem poklapanju s eksperimentom. Vidimo da je prvi pik znatno precijenjen u odnosu na ostatak vrpce. Uključivanjem HT doprinosa dolazimo do poboljšanja u relativnom omjeru pikova, no može se argumentirati da veći utjecaj ima odabir širine linija. Eksperiment je određen za proizvoljnu jedinicu intenziteta, pa ne možemo komentirati njegov iznos.



Slika 26. Fluorescencijski spektar pirazina izračunat uz Herzberg-Teller doprinos pri dvije različite FWHM širine spektralnih linija

§ 5. ZAKLJUČAK

Nismo uočili nikakve elemente kojima bi se potvrđivao poseban status netradicionalne luminiscencije u DABCO-u i ABCO-u. Pojava je posljedica fluorescencije iz najnižeg pobuđenog stanja nRyd(s) karaktera u kojemu molekula završava internom konverzijom nakon apsorpcije zračenja u nRyd(p) stanja. Apsorpciju zračenja u nRyd(d) stanja nismo proučavali. Opis stanja nRyd karaktera je neintuitivan i zahtjevan zbog potrebe za difuznim osnovnim funkcijama, velikim osnovnim skupom i sofisticiranim metodama elektronske strukture.

Pojavu luminiscencije smo povezali s elektronskom strukturom molekule preko izračuna optičkih spektara i usporedbe s eksperimentom. Metodama koje su nam trenutno dostupne (za molekule srednje veličine) položaju vrpce smo se približili do na grešku od 0,1 eV. Poklapanje pojedinih vibronskih prijelaza unutar vibracijske strukture otežano je u harmoničkoj aproksimaciji što više odmičemo od 0-0 prijelaza, a pogotovo kod sustava s izraženom anharmoničnosti. Međutim, ohrabrujuće je što smo u simetrijski kompleksnom sustavu poput DABCO-a postigli dobro slaganje s eksperimentom koristeći računski isplativije metode poput ADC(2) i TD-DFT-a. Ovo istraživanje stoga ukazuje da se kombinacijom pouzdanih metoda elektronske strukture i metode „adijabatskog Hessiana“ za izračun spektara mogu dobiti korisni apsorpcijski i fluorescencijski spektri i tada kad proučavane molekule sadrže nestandardne kromofore. To otvara vrata razumijevanju širokog područja aminskih i amidnih sustava koji se često svrstavaju u skupinu netradicionalnih luminofora.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2004
2. P. F. Loos, A. Scemama, A. Blondel, Y. Garniron, M. Caffarel, D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **14** (2018) 4360–4379.
3. D. A. Tomalia, B. Klajnert-Maculewicz, K. A. M. Johnson, H. F. Brinkman, A. Janaszewska, D. M. Hedstrand, *Prog. Polym. Sci.* **90** (2019) 35–117.
4. M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, R. T. Jongma, D. H. Parker, G. Meijer, U. Even, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 4357–4364.
5. H. Reisler, A. I. Krylov, *Int. Rev. Phys. Chem.* **28** (2009) 267–308.
6. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **437** (2007) 284–286.
7. M. Sapunar, W. Domcke, N. Došlić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** (2019) 22782–22793.
8. M. Sapunar, T. Piteša, D. Davidović, N. Došlić, *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 3461–3469.
9. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman And Company, New York, 2010
10. A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1977
11. D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Pearson, 2013
12. B. De Souza, F. Neese, R. Izsák, *J. Chem. Phys.* **148** (2018)
13. Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 7817–7831.
14. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics, a Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007
15. “ORCA Input Library” <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/> (datum pristupa: 12.04.2020.)
16. S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 9095–9102.
17. D. Kánnár, A. Tajti, P. G. Szalay, *J. Chem. Theory Comput.* **13** (2017) 202–209.
18. J. Schirmer, A. B. Trofimov, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 11449–11464.
19. “Q-Chem 4.3 User Manual,” https://www.q-chem.com/qchem-website/manual/qchem43_manual/sect-exadc.html (datum pristupa: 17.09.2020.)
20. A. Tajti, L. Tulipán, P. G. Szalay, *J. Chem. Theory Comput.* **16** (2020) 468–474.

21. S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **314** (1999) 291–299.
22. D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **5** (2009) 2420–2435.
23. T. M. Maier, H. Bahmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **144** (2016)
24. S. L. Li, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **11** (2015) 3123–3130.
25. A. M. Halpern, J. L. Roebber, K. Weiss, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1348–1357.
26. Y. Muto, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Chem. Phys. Lett.* **9** (1971) 597–599.
27. A. E. Boguslavskiy, M. S. Schuurman, D. Townsend, A. Stolow, *Faraday Discuss.* **150** (2011) 419–438.
28. L. B. Klein, T. J. Morsing, R. A. Livingstone, D. Townsend, T. I. Sølling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 9715–9723.
29. S. Patai, *Supplement F: The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives: Part 1*, John Wiley & Sons, 2010
30. F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 73–78.
31. TURBOMOLE V7.0 2015, University of Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, od 2007; <http://www.turbomole.com>
32. Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *J. Mol. Spectrosc.* **47** (1973) 440–456.
33. L. Poisson, R. Maksimenska, B. Soep, J. M. Mestdagh, D. H. Parker, M. Nsangou, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 3313–3319.
34. G. Balakrishnan, T. Keszthelyi, R. Wilbrandt, J. M. Zwier, A. M. Brouwer, W. J. Buma, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 1834–1841.
35. D. Consalvo, M. Drabbels, G. Berden, W. Leo Meerts, D. H. Parker, J. Reuss, *Chem. Phys.* **174** (1993) 267–276.
36. J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 11683–11700.
37. A. M. Halpern, *Chem. Phys. Lett.* **6** (1970) 296–298.
38. N. Gonohe, N. Yatsuda, N. Mikami, M. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2796–2802.
39. W. Xie, M. Sapunar, N. Došlic, M. Sala, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **150** (2019)
40. K. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3138–3140.
41. M. Stener, P. Decleva, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44** (2011)

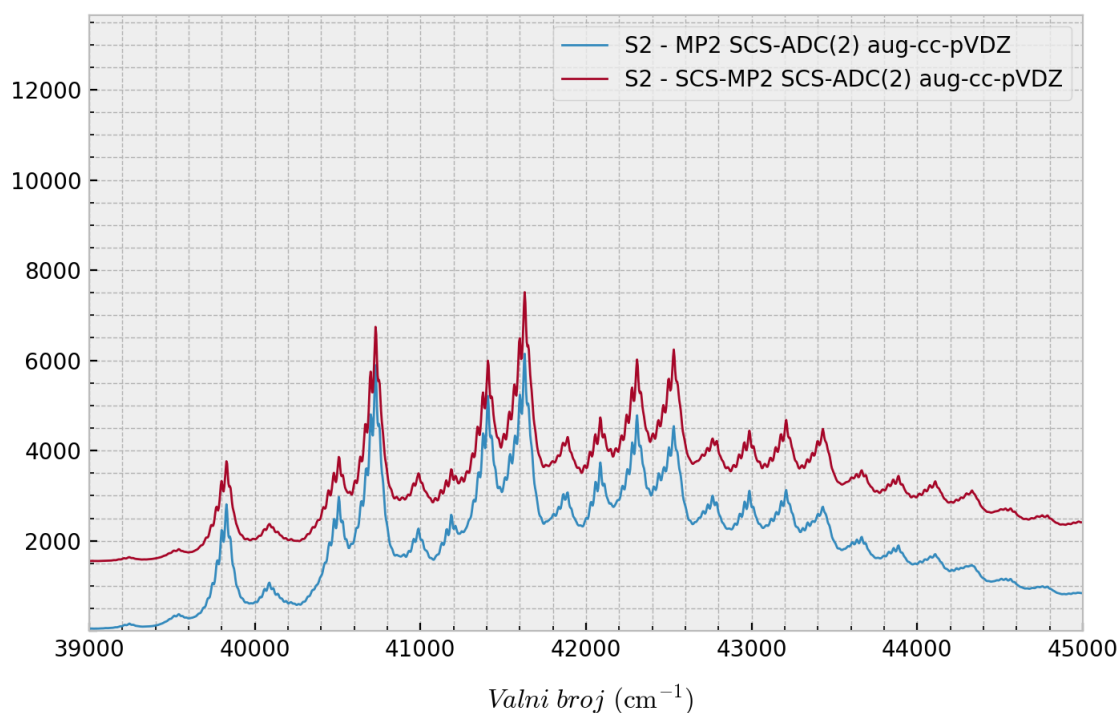
§ 7. DODATAK

Tablica D1. Prvih 16 računanih frekvencija DABCO-a na MP2/aug-cc-pVTZ i SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ razinama teorije, poboldani su modovi od interesa; „kišobrani“

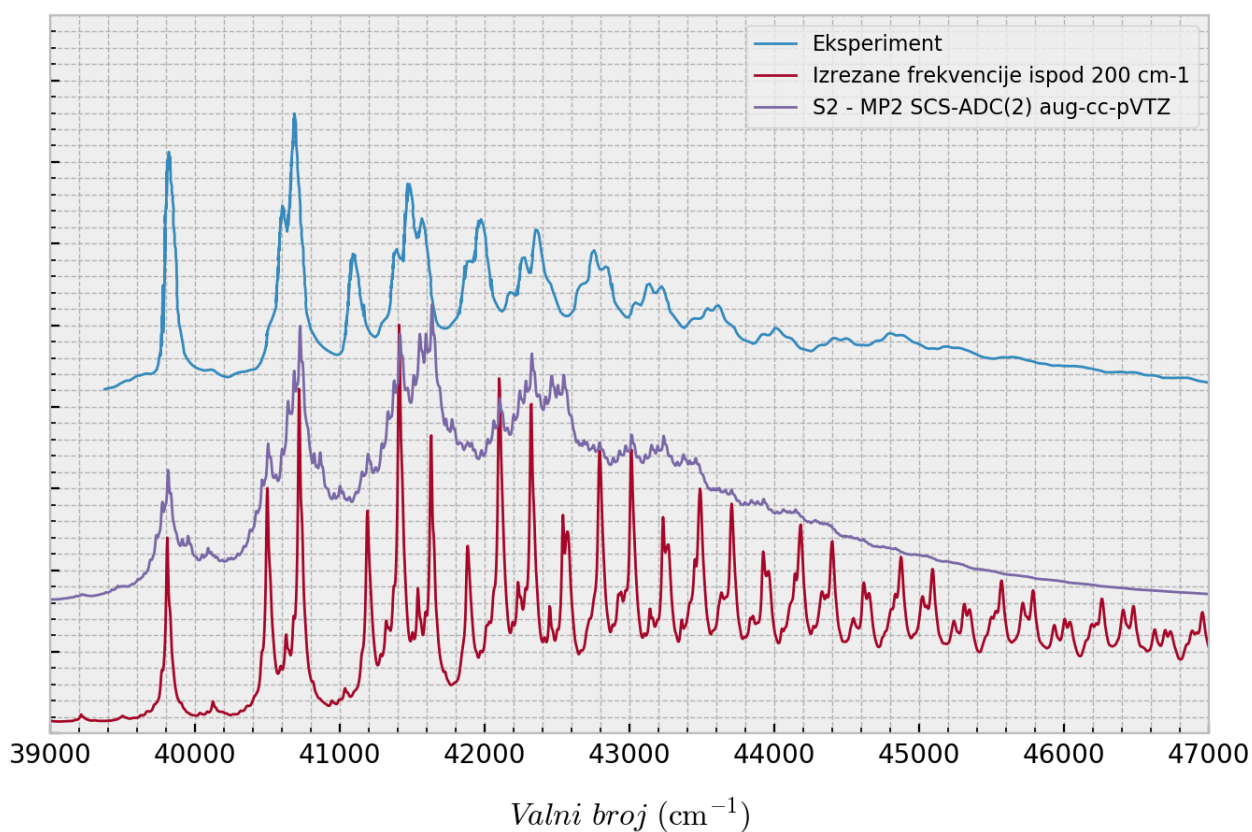
redni broj	S ₀ / cm ⁻¹	S ₁ nRyd(s) / cm ⁻¹	S ₂ nRyd(px) / cm ⁻¹	S ₃ nRyd(pz) / cm ⁻¹
7	112	50	69	47
8	326	333	71	348
9	326	333	344	348
10	416	444	348	447
11	416	444	440	447
12	580	537	541	539
13	580	537	542	539
14	595	653	679	687
15	772	682	689	705
16	813	749	690	744
17	835	749	744	744
18	837	805	794	809
19	929	818	821	816
20	929	851	831	858
21	999	913	878	858
22	1006	917	911	902

Tablica D2. Značajniji računani geometrijski parametri DABCO-a na MP2/aug-cc-pVTZ i SCS-ADC(2)/aug-cc-pVTZ razinama teorije; C₁₂ je drugi ugljikov atom vezan na prvi dušikov atom itd.

	S ₀	S ₁ nRyd(s)	S ₂ nRyd(px)	S ₃ nRyd(pz)
kut N ₁ C ₁₁ C ₂₁ N ₂ / °	13,22	0,03	6,64	4,83
kut C ₁₁ N ₁ C ₁₂ / °	108,28	111,79	111,60	112,19
kut C ₁₁ N ₁ C ₁₃ / °	108,28	111,80	112,18	112,19
kut N ₁ C ₁₁ C ₂₁ / °	110,09	107,05	106,67	106,65
kut N ₂ C ₂₁ C ₁₁ / °	110,03	107,04	106,64	106,65
N ₁ -N ₂ / Å	2,566	2,458	2,442	2,436
C ₁₁ -C ₂₁ / Å	1,545	1,619	1,617	1,622
N ₁ -C ₁₁ / Å	1,461	1,431	1,430	1,428



Slika D1. Usporedba apsorpcijskih spektara DABCO-a dobivenih koristeći Hessiane osnovnog elektronskog stanja izračunanih na MP2 i SCS-MP2 razinama teorije



Slika D2. Usporedba apsorpcijskih spektara DABCO-a dobivenih s potpunim Hessianom te Hessianom iz kojega su izrezana dva niskofrekventna moda – samo prva vrpca

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Rožić

Datum rođenja: 25. siječnja 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2003–2011 Osnovna škola Otona Ivekovića, Zagreb

2011–2015 XV. gimnazija, Zagreb

2015–2018 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2017.-2018. STEM stipendija Ministarstva znanosti i obrazovanja

2018.-2020. Stipendija grada Zagreba

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. 11. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2017.-2019. Tajnik Prirodoslovno-matematičke udruge studenata („PRIMUS“)

2019.- Tajnik Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva