

INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PRACA DOKTORSKA

Dynamika wzbudzenia elektronowego
w dimerze wody O_2H_4 i rodniku $O_2\dot{H}_3$

Autor:
Bartosz Chmura

Promotor:
Prof. dr hab.
Andrzej L. Sobolewski

Warszawa 7 czerwca 2010

Podziękowania

Ta praca doktorska, będąca zwieńczeniem blisko pięciu lat pracy, nie powstałaby bez wsparcia i zrozumienia ze strony szerokiej grupy ludzi. Ich obecność, zrozumienie i bezkresna rzeka pomocy pozwoliły mi dotrwać do końca pomimo trudnych chwil.

Dziękuję mojemu promotorowi, profesorowi Andrzejowi Sobolewskiemu, który wprowadził mnie w zupełnie nowy dla mnie obszar chemii kwantowej, pomógł zgłębić niezliczone meandry tego obszaru wiedzy, inspirował mnie w pracy zawsze służył dyskusją by wyjaśnić moje wątpliwości. Dziękuję też za wsparcie i rozmowy, które pozwoliły pokonywać problemy spoza obszaru pracy naukowej.

W tym miejscu chcę też wyrazić wdzięczność wszystkim współpracownikom, kolegom i koleżankom z Instytutu Fizyki PAN. Dzięki Arturowi, Sergiejowi, Michałowi, Lenie, Marzenie, Darkowi i wielu, wielu innym na zawsze zapamiętam miłą i sympatyczną atmosferę w pracy podczas naszych przerw na „herbatę i ciastka”.

Podczas wyjazdów do Instytutu Chemii Monachijskiego Uniwersytetu Technicznego miałem możliwość spotkania wielu przyjaznych ludzi. Profesor Domcke wspierał mnie podczas pisania publikacji będącej podstawą tej pracy. Dzięki pomocy Zhengganga Lana mogłem napisać swój program do propagacji pakietów falowych, poznać zagadnienia związane z numerycznym rozwiązywaniem równań Schrödingera. Zhenggang udzielił mi bezcennej pomocy podczas pisania publikacji i tej pracy. Podziwiam go za wyrozumiałość, cierpliwość, pracowitość, profesjonalizm i chęć pomagania mi przez cały ten czas. Z wielką przyjemnością wspominam czas, który miałem możliwość z nim spędzić.

Chcę też podziękować za wieloletnią możliwość prowadzenia obliczeń w Centrum Obliczeniowym im. Leibniza Bawarskiej Akademii Nauk. Dziękuję też za wsparcie przyznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - grant N N202 204534.

Pragnę podziękować wszystkim moim przyjaciołom, którym nie znudziło się pytać „Jak tam doktorat?”, ani słuchać o kolejnym „ostatnim tygodniu” pisania pracy. Dziękuję za to, że pomogli mi nauczyć się programowania i oczyścić pisany przeze mnie kod z gnieźdzących się w nim „robali”. Za to, że pomogli mi walczyć z niedoskonałościami stylu i struktury, które niszczyły

czytelność tej pracy. Za to, że dawali mi odskocznię od codziennej pracy i dawali poczucie, że jestem im potrzebny. Za to, że w moich chwilach słabości wsparli mnie i nie pozwolili porzucić niedokończonej pracy. Za to, że pokazywali mi dobre strony gdy nie potrafiłem, ich dostrzec. Dziękuję więc Piotrkowi, Łukaszowi, Jankowi, Błażejowi, Michałowi, Robertowi... Dziękuję też wszystkim tym, których nie dam rady tutaj wymienić. W tym samym miejscu pragnę też przeprosić wszystkich za moje gorsze chwile, które mogły im dać się we znaki.

Korzystając z możliwości pisania szczerej prawdy, choćby nie wiem jak zabawnej, pragnę też podziękować autorowi PhD Comics i twórcom gier z firmy Blizzard - jakkolwiek się nie znamy. Twórczość pierwszego z nich pozwalała mi z przymrużeniem oka patrzeć na różne frustrujące sytuacje w trakcie studiów doktoranckich. Zaś owoce pracy drugiej grupy (i pewien łut szczęścia) dały mi zastrzyk energii na ostatnim etapie moich studiów.

Dziękuję za niezłomną wiarę we mnie okazywaną mi przez moich rodziców, za bezgraniczną miłość, za liczne rozmowy, które dawały mi nowych sił do pracy. Dziękuję im też za niewyczerpane wsparcie finansowe, które pozwoliło mnie i mojej rodzinie przetrwać ten wymagający okres czasu. Dziękuję też całej mojej rodzinie, która wierzyła we mnie przez cały ten czas.

Największe podziękowania składam moim dzieciom: Wojtusiowi i Malwinie. Przez całe ich dzieciństwo wykazywały się wyjątkowym zrozumieniem tego, że popołudniami i weekendami „tataś pracuje”, i że nie zawsze może się z nimi pobawić.

Równie wielkie podziękowania kieruję dla mojej kochanej żony - Ewy, która podczas wszystkich dni mojej pracy udzielała mi wielkiego i bezcennego wsparcia. Wielokrotnie przyjmowała na siebie ciężar prowadzenia domu i zajmowania się dziećmi, dzięki czemu mogłem „po godzinach” kontynuować swoją pracę. Moja rodzina była dla mnie fundamentem, podstawą bez której zrealizowanie tej pracy byłoby niewykonalne.

Często stosowane skróty

CAS - (ang. *Complete Active Space*) - kompletna przestrzeń aktywna,

CI - (ang. *Conical Intersection*) - przecięcie stożkowe,

CI - (ang. *Configuration Interaction*) - oddziaływanie konfiguracji,

CM - (ang. *Coupling Mode*) - mod sprzęgający,

CSF - (ang. *Configurational State Function*) - konfiguracyjna funkcja stanu,

EDPT - (ang. *Electron Driven Proton Transfer*) - elektronowo indukowane przeniesienie protonu,

FC - najczęściej w odniesieniu do obszaru Francka-Condon,

FFT - (ang. *Fast Fourier Transform*) - szybka transformata Fouriera,

GM - (ang. *Global Minimum*) - minimum globalne

HB - (ang. *Hydrogen Bond*) - wiązanie wodorowe

HOMO - (ang. *Highest Occupied MO*) - najwyższy obsadzony orbital molekularny,

LCAO - (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*) - lin. komb. orbitali atomowych,

LUMO - (ang. *Lowest Unoccupied MO*) - najniższy nieobsadzony orbital molekularny,

metoda HF - Hartree-Fock,

metoda SCF - (ang. *Self Consistent Field*) - metoda pola samouzgodnionego,

metoda ROHF - (ang. *Restricted Open-shell HF*) - metoda ograniczonego, otwartopowłokowego HF,

metoda UHF - (ang. *Unrestricted HF*) - metoda nieograniczonego HF,

metoda MCSCF - (ang. *Multi-Configurational SCF*) - metoda wielokonfiguracyjnego SCF,

metoda CASSCF - met. pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej,

metoda CC - (ang. *Coupled Cluster*) - metoda sprzężonych klasterów,

metoda DFT - (ang. *Density Functional Theory*) - metoda funkcjonału gęstości,

metoda MP - metoda Møllera-Plesseta,

metoda MRCI - (ang. *Multi-Reference CI*) - metoda wieloreferencyjnego CI,

MM - (ang. *Molecular Mechanics*) - mechanika molekularna,

MD - (ang. *Molecular Dynamics*) - dynamika molekularna,

MO - (ang. *Molecular Orbital*) - orbital molekularny,

PA - (ang. *Propagation Averaged*) - uśrednione po propagacjach,

PE - (ang. *Potential Energy*) - energia potencjalna,

PES - (ang. *Potential Energy Surface*) - powierzchnia energii potencjalnej,

przybliżenie ABO - przybliżenie adiatyczne Born-Oppenheimera

QM - (ang. *Quantum Mechanics*) - mechanika kwantowa,

TM - (ang. *Tuning Mode*) - mod reakcyjny,

WP - (ang. *Wave Packet*) - pakiet falowy,

NBO - (ang. *non Born-Oppenheimer*) - odnośnie efektów nieadiabatyicznych,

Spis treści

1	Wstęp	1
2	Podstawy teoretyczne	13
2.1	Rozwiązanie równania Schrödingera	14
2.2	Teoria struktury elektronowej	19
2.2.1	Metoda HF-SCF	22
2.2.2	Metoda CI	25
2.2.3	Metoda MCSCF	25
2.2.4	Metoda CASSCF	26
2.2.5	Metoda MRCI	27
2.2.6	Metoda MP	27
2.2.7	Metoda CC	28
2.3	Diabatyzacja	31
2.4	Dynamika kwantowych pakietów falowych na siatkach.	34
2.4.1	Metoda Fouriera	36
2.4.2	Rozwiązanie zależnego od czasu równania Schrödingera	38
2.4.3	Znajdowanie oscylacyjnych stanów własnych	39
2.4.4	Operatory	41
A	Operator położenia	41
B	Operator energii	42
C	Operator przesunięcia i propagacji	42
D	Operator gęstości prawdop. i obsadzenia	43
E	Operator prądu prawdop.	44
3	Fotofizyka dimeru wody $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$	47
3.1	Konstrukcja modelu	48
3.1.1	Struktury geometryczne i wybór współrzędnych	48
A	Geometria minimum globalnego	48
B	Wzbudzenia wertykalne, profile PE, orbitale	49
C	Geometria przecięcia stożkowego	51
D	Symetryzacja modelu, wybór współrzędnych	52

3.1.2	Model o zredukowanej wymiarowości	54
3.1.3	Adiabatyczne i diabatyczne PESy	55
3.1.4	Oscylacyjne stany własne	58
3.2	Wyniki dla modelu swobodnego dimeru wody	59
3.2.1	Dynamika pakietu falowego	59
3.2.2	Dynamika populacji elektronowej i produktów dysocjacji	61
3.3	Wyniki dla modelu uwięzionego dimeru wody	68
3.4	Podsumowanie	72
4	Fotofizyka rodnika $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$	75
4.1	Konstrukcja modelu	75
4.1.1	Struktury geometryczne i wybór współrzędnych	75
A	Geometria minimum globalnego	75
B	Wzbudzenia wertykalne, profile PE, orbitale	76
C	Geometria przecięcia stożkowego	80
D	Symetryzacja modelu, wybór współrzędnych	81
4.1.2	Model o zredukowanej wymiarowości	83
4.1.3	Adiabatyczne i diabatyczne PESy	84
4.1.4	Oscylacyjne stany własne	86
4.2	Wyniki dla modelu swobodnego kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$	88
4.2.1	Dynamika pakietu falowego	88
4.2.2	Dynamika populacji elektronowej	90
4.3	Wyniki dla modelu uwięzionego kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$	97
4.4	Podsumowanie	100
5	Wnioski	101
A	Materiały dodatkowe dotyczące układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$	105
B	Materiały dodatkowe dotyczące rodnika $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$	113

Rozdział 1

Wstęp

Jako jedna z najobficiej występujących substancji na Ziemi oraz jedna z najważniejszych substancji dla życia, woda znajduje się w szerokim kręgu zainteresowań naukowców. Szeroki przegląd dotychczasowych licznych badań reakcji termodynamicznych, fotochemicznych i właściwości spektroskopowych wody - zaczynając od pojedynczych cząstek, przez klastry, aż do ilości makroskopowej (ang. *water-bulk*) w dowolnej fazie skupienia - można znaleźć m.in. w pracy Garbuio^[1].

Woda na Ziemi występuje głównie w postaci ciekłej w oceanach (pokrywających około 70% jej powierzchni), rzekach, jeziorach; w postaci stałej w lodowcach; oraz w postaci gazowej w atmosferze. Występuje również we wszystkich organizmach żywych, na przykład w organizmie dorosłego człowieka stanowi około 70% masy. Można wręcz nazwać ją najistotniejszym rozpuszczalnikiem dla życia, jako że bierze udział w wielu procesach metabolicznych żywych organizmów - jak na przykład fotosynteza i oddychanie. Służy jako medium przeniesienia ładunku (donor elektronów i protonów) w reakcjach redoks, jest produktem rozpadu większych cząsteczek w reakcjach katabolicznych (oddychanie tlenowe i beztlenowe), jest budulcem bardziej złożonych cząsteczek jak polisacharydy i proteiny w procesach anabolicznych. Liczne przykłady podkreślające ważną rolę jaką odgrywa woda (w tym również jej dimer) dla układów biologicznych opisano w pracy grupy Lin^[2] i literaturze w niej wymienionej.

Para wodna stanowi istotny fotofiltr w atmosferze Ziemi, jako że pochłania wysokoenergetyczne promieniowanie UV poczynając od około 6.5 eV, i osiągając pierwsze maksimum absorpcji przy 7.5 eV^[3-13]. Pomaga to chronić żywe organizmy na powierzchni ziemi od szczególnie groźnego promieniowania słonecznego i kosmicznego. Życie w oceanach jest dodatkowo chronione

przez warstwę ciekłej wody, jako że już warstwa o grubości $1\text{ }\mu\text{m}$ potrafi kompletnie zablokować wysokoenergetyczne promieniowanie UV^[14]. Pochłonięte promieniowanie powoduje, że woda może wchodzić w szereg reakcji chemicznych m.in. w górnych partiach atmosfery [11, 15, i prace tam cytowane], a niektóre reakcje z udziałem wody mają miejsce również w przestrzeni międzygwiazdnej [10, 16, 17, i prace tam cytowane].

Woda osiąga maksimum przezroczystości w zakresie widzialnym niezbędnym w procesie fotosyntezy (w okolicy barwy niebieskiej) i ponownie zaczyna silnie absorbować w zakresie podczerwieni^[3]. Te własności są dowodem obecności dużej, conajmniej kilkuelektronowoltowej, przerwy energetycznej w widmie absorpcji^[3,8,18].

Z obecności sieci wiązań wodorowych (ang. *Hydrogen-Bond* - HB) w wodzie wynika wiele jej własności, przykładowo: jej wysoka pojemność cieplna (0.07598 kJ/mol K), duża wartość ciepła właściwego parowania (40.65 kJ/mol) i energii sublimacji (50.045 kJ/mol), z czego w ostatnim przypadku bezpośrednim skutkiem sieci HB jest aż 37.656 kJ/mol ^[19]. Dzięki tym cechom woda służy jako stabilizator temperatury zarówno w organizmach żywych jak i w procesach klimatycznych.

Pomimo licznych badań pozostało wciąż wiele wątpliwości i kontrowersji dotyczących podstawowych cech wody i wyjaśnienia niektórych doświadczeń. Nawet we właściwościach termodynamicznych wody, a więc wielkościach określonych dla podstawowego stanu elektronowego, pojawia się cały szereg anomalii, które nie zostały należycie wyjaśnione pomimo kilku znacznych sukcesów na tym polu [20, i prace tam cytowane]. Dyskusja niektórych z nich przeprowadzona jest w pracach zespołu Bernas^[4,5].

Woda badana była przy użyciu szerokiej gamy technik doświadczalnych oraz metod i modeli teoretycznych. Dużo informacji na temat metod doświadczalnych prezentuje praca gr. Tokushimy^[21] oraz Leetmaa^[22]. Doświadczenia te obejmują m.in. rentgenowską spektroskopię emisyjną (XES)^[21], absorpcyjną (XAS)^[23,24], ramanowską (XRS)^[23], z nieelastycznym rozpraszaniem (IXS)^[6,25], absorpcję UV-Vis^[3,7-10,14,19,26-28], w podczerwieni^[29] (włączając w to spektroskopię femtosekundową), rozpraszanie ramanowskie^[30].

Badania wody doświadczalne i teoretyczne obejmowały fazę stałą^[11,18,19,28,31-36] (badania lodu), ciekłą^[2,3,7,9,10,14,20,23-27,29,30,32-50] (badanie wody czystej i z domieszkami jonów) i gazową^[9,10,14,15,19,26,27,32,35,51-53].

Badania wody dotyczyły własności termodynamicznych (zależnych od elektronowego stanu podstawowego)^[23,24,32–36,39–41,54–63], a także własności optycznych^[3,7,9–14,19,26–28,42,49,50,64–68] (zależnych od elektronowych stanów wzbudzonych). Te ostatnie obejmowały znaczny obszar energetyczny: od około 4 do 25.6 eV^[4,8].

W przypadku badań teoretycznych główną trudnością, związaną z otrzymaniem wiarygodnych przewidywań fotofizycznych własności ciekłej (ang. *bulk*) wody, jest konieczność kompromisu pomiędzy dostępnym poziomem teoretycznym opisu układu i obszernością próbkowania przestrzeni fazowej, gwarantującej zbieżność obliczeń. Badania tego typu prowadzone są najczęściej w oparciu o jeden z poniżej wymienionych scenariuszy:

- 1) Pierwszy polega na badaniu struktury geometrycznej układu na niskim poziomie teoretycznym, najczęściej przy użyciu mechaniki molekularnej (ang. *molecular mechanics* - MM) lub dynamiki molekularnej (ang. *molecular dynamics* - MD), a następnie wykonaniu dla kilku wybranych ustawień obliczeń struktury elektronowej na wysokim poziomie teoretycznym^[20,45–47,69–71].
- 2) Drugi opiera się na użyciu mieszanych hamiltonianów zwyczajowo nazywanych QM/MM (ang. *quantum mechanics* - QM), dla których wybrana część układu (najczęściej pojedyncza cząsteczka wody, jej klastery, lub cząsteczka w niej rozpuszczona) opisana jest na poziomie kwantowym, a reszta - przy użyciu mechaniki molekularnej^[64,72–78].
- 3) Trzecie podejście polega na wykonywaniu obliczeń kwantowomechanicznych z pierwszych zasad (*ab initio*), które najczęściej stosowane jest do badania statycznych właściwości układu^[11–13,43,49,50,55–60,62,64–68,79–87]. Możliwe jest także badanie na tym poziomie ewolucji czasowej całego układu wraz z elektronowymi stopniami swobody - stosowana jest tu cała gama metod tzw. AIMD (ang. *ab initio molecular dynamics*)^[2,30,44,54,61,70,88–93]. Na szczególną uwagę zasługują obliczenia w oparciu o propagacje pakietów falowych (ang. *Wave Packet* - WP), w których jądrowe stopnie swobody opisane są kwantowo^[52,94].

W celu zbadania własności najniższych stanów elektronowych i reakcji wynikających z ich wzbudzeń tworzone były modele teoretyczne dla pojedynczych cząsteczek wody^[13,43,49,52,53,56,58–60,84], niedużych klastrow ($W_n, n = 2 \dots 50$)^[11–13,15,51,54–60,64–66,84–88] oraz makroskopowych ilości wody w fazie stałej i ciekłej^[16,17,20,21,24,30,37,38,44,46,47,63,69,70,91–93] (klastery od kilkudziesięciu do kilkuset cząsteczek). Przedmiotem badań były także klastery cząsteczek

wody skompleksowane z różnymi produktami jej fotodysocjacji - np. z rodnikami hydroksylowym ($\text{OH}^\bullet$)^[79,81,82,95], hydroperoksyowym ($\text{O}_2\text{H}^\bullet$)^[15], hydroniowym ($\text{OH}_3^\bullet$)^[66,83], jonem hydroniowym (OH_3^+)^[55,66,83] - i innymi cząsteczkami - np. z benzenem^[56].

W przypadku niewielkich klastrów (do kilkudziesięciu cząsteczek) wybór metod chemii kwantowej jest praktycznie nieograniczony. Do obliczeń typowych dla elektronowego stanu podstawowego stosowano metody poczynając od najprostszej Hartree-Focka, rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta oraz popularnej obecnie teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory* - DFT). Jednakże symulacje dynamiki molekularnej i obliczenia właściwości termodynamicznych większych układów (od kilkudziesięciu do kilkuset cząsteczek) modelujących ilości makroskopowe wody opierały się w znacznej mierze na metodzie DFT^[2,16,17,20,21,24,30,37,38,44-47,63,69-71,91-93]. Zaś w przypadku obliczeń właściwości zależnych od elektronowych stanów wzbudzonych konieczne było stosowanie bardziej zaawansowanych metod - np. oddziaływania konfiguracji (ang. *Configuration Interaction* - CI), sprzężonych klastrów (ang. *Coupled Cluster* - CC), metod wieloreferencyjnych itp. Bardziej szczegółowe omówienie metod użytych w obecnej pracy znajduje się w rozdziale 2.

Od początku XXI wieku prace badawcze dotyczące właściwości wody w elektronowym stanie podstawowym zajmowały się bardzo szeroką gamą problemów. Obliczano m.in. geometrie niewielkich klastrów, częstości drgań i ich przesunięcia względem fazy gazowej^[3,13,51,52,54-60,64-66,68,79-87,92,95]. Wyniki teoretycznie były podstawą interpretacji m.in. struktury widma absorpcji oscylacyjnej^[29,51,55-57,83-86,92]. Na podstawie tworzonych modeli płynnej wody próbowano tłumaczyć i obliczać parametry termodynamiczne wody oraz zrozumieć całą kaskadę jej anomalnych właściwości^[20]. Pośród napotkanych problemów kwestią o przypuszczalnie dużej istotności był wpływ efektów kwantowych - powodem jest m.in. długość fali de Broglie atomu wodoru wynosząca około 0.4 Å^[37,38]. Podkreślano także istotność sprzężenia ruchu elektronów i atomów, w wyniku którego załamuje się przybliżenie Borna-Oppenheimera będącego podstawą większości symulacji makroskopowych^[45].

Nawet tak podstawowa kwestia jak struktura ciekłej wody pozostaje do tej pory nieustalona i jest przedmiotem zagorzałej dyskusji^[21-24,27,63,69-71,85]. Przez to niemożliwe jest także jednoznaczne podanie wyjaśnienia wielu zależnych od niej termodynamicznych cech wody.

Według wielu autorów dotychczasowe modele strukturalne wody nie są w stanie odtworzyć odpowiednio dokładnie jednocześnie danych spektroskopo-

wych z różnych doświadczeń i potrafią przewidywać jedynie grupy niektórych cech wody^[21,22,63,69,70]. Jednak, pomimo licznych trudności i kwestii spornych, wszyscy autorzy zgodnie podkreślają konieczność budowania modeli wody oraz sugerują kolejne niezbędne elementy i wskazują obszary do sprawdzenia ich działania^[24,30,44–47,56,60,62,63].

Oprócz własności wody w elektronowym stanie podstawowym badane były także własności elektronowych stanów wzbudzonych^[11,12,18,31,43,52,53,65,66]. Przedstawiano interpretacje widm^[9,12,19,26] (dosyć obszerne ich omówienia są w pracach^[13,64]), w tym rozmaite wytłumaczenia obecności tzw. „ogona urbachowskiego”^[3,4,7,12,49,64,65,67,68], czyli „ogona” absorpcji po czerwonej stronie widma UV. Konstruowano modele teoretyczne opisujące skutki wzbudzeń elektronowych w niedużych klastrach wodnych itp. w tym przeniesienia protonu, spontanicznego rozdzielenia ładunku, solwatacji elektronów, fotodysocjacji^[52,53,66,83,89,90,94]. Rozważany był udział mechanizmu Grotthussa^[96] (polegającego na „iteracyjnym” przekazywaniu H^+ poprzez mostki HB^[71]) w rozpraszaniu energii. Doświadczalnie analizowano procesy fotodysocjacji i fotojonizacji w lodzie, krystalizacji lodu amorficznego i amorfizacji lodu krystalicznego pod wpływem różnych częstości promieniowania padającego^[11,16,17,19]. Pasma absorpcji w lodzie opisano w pracach teoretycznych^[11,18,31,80].

Grupa Yee Fredericksa^[56] podkreślała istotność badań klastrów wody, które mogą posłużyć jako układy modelowe dla zrozumienia wody na granicach układów (ang. *interfaces*), jako że mają znaczną powierzchnię i liczne niepowiązane centra HB. Xantheas i in.^[59,60] także wskazywali celowość badania niedużych klastrów wody, gdyż pozwalają one poznać na najdokładniejszym możliwym kwantowym poziomie te cechy wody, które nie zależą silnie od rozmiaru klastra. Grupa Estrin^[58] pokazała, że do zrozumienia roli wiązań wodorowych, pełniących kluczową rolę w wielu zagadnieniach chemicznych i biologicznych, potrzebne są badania strukturalne i wibracyjne klastrów wody.

Sens badań nad klastrami doskonale oddaje fragment pracy Sadlej i współpracowników^[87]: „Pytaniem często zadawanym przez ludzi spoza tego obszaru badań jest **Do czego przydatne są badania klastrów?**. W końcu klastery nie są bardzo ważną formą materii występującą w naturze. Oczywistą odpowiedzią jest, że są one źródłem wartościowych informacji na temat oddziaływań międzycząsteczkowych. Oprócz tego dodatkowo sugeruje się, że klastery mogą służyć jako małe modele faz skondensowanych. W tym miejscu pytaniem wartym postawienia jest **Których faz skondensowanych?**.”

W oparciu o zmiany właściwości cząsteczki H_2O w stronę własności faz skondensowanych w funkcji rozmiaru klastera sugerowano, że badania klasterów mają odniesienie stosownie albo do ciekłej wody, albo do lodu.”

Jednakże badania nad klasterami nie mogą oddać w pełni fazy skondensowanej^[13], co także podkreśla grupa Sadlej pokazując, że małe klustery są w zasadzie przybliżonym modelem jedynie powierzchni fazy skondensowanej. W typowej powierzchni fazy skondensowanej (np. dwuwarstwie lodu) aż 50% cząsteczek wody związanych jest z czterokrotnie skoordynowanymi atomami tlenu - zaś w przypadku małych klasterów znacząca większość jego cząsteczek jest na powierzchni. Skrótowno: **faza skondensowana to głównie „masyw”, a klustery to głównie powierzchnia**. Kolejną wymienioną przez tą grupę różnicą pomiędzy makroskopową ilością wody, a klasterami jest liczba koordynacyjna cząsteczek - w „masywie” dominują cztero-skoordynowane cząsteczki, zaś w klasterach - trój-skoordynowane.¹ Dodatkowo, wg Sadlej i in. klustery można traktować jako specyficzną formę występowania wody o wysokiej gęstości.

Jednak nawet pomimo tak licznych różnic z fazą skondensowaną, badanie klasterów dostarcza bardzo cennych informacji. Dzięki w pełni kwantowym badaniom niedużych klastrów, można zyskać wgląd w mechanikę procesów zachodzących w tych układach i zrozumieć rozmaite -czasem pozornie sprzeczne z intuicją- zjawiska^[66].

Fecko z zespołem^[29] przedstawili wyniki badań reorganizacji sieci HB na bazie fluktuacji częstości wiązania OH. Z ich modelu wynikało, że przesunięcia częstości drgań wiązania OH wynikają ze zmian cząsteczkowego pola elektrycznego, które wpływa na ruch protonu. Zaobserwowali zmiany na różnych skalach czasowych - rzędu 170 fs związane z tłumieniem drgań HB - i rzędu 1.2 ps wynikające z kolektywnych reorganizacji strukturalnych. Wspomnieli też o kilku innych skalach czasowych w tym 130 fs, którą utożsamiono ze zrywaniem wiązania wodorowego.

Przesunięcia częstości drgań wiązania OH dyskutowała grupa Xie^[82] na podstawie drugiego istotnego z punktu widzenia tej pracy związku - kompleksu wody i rodnika hydroksylowego: $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$. Grupa zbadała trzy struktury układu i wykonała porównanie do wyników doświadczalnych - w tym swobodnego rodnika $\text{OH}^\bullet$. Wyniki doświadczalne z matryc argonowych i teoretyczne dotyczące tych struktur przedstawiła też m.in. grupa Coopera^[80],

¹naturalnie należy pamiętać o trwającej debacie dot. liczby koordynacyjnej w wodzie

która stwierdziła przesunięcie ku czerwieni częstości drgań wiązania OH w wyniku kompleksacji z cząsteczką H_2O .

Podobne badania doświadczalne i teoretyczne wykonała w tym samym roku grupa Engdahla^[95], która zaproponowała także mechanizm powstawania kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ w matrycach: tworzy się on w wyniku absorpcji fotonu 266 nm (4.66 eV) przez rodnik peroksyłowy ($\text{HO}_2^\bullet$) znajdujący się w pobliżu cząsteczki wodoru. Interesującym wynikiem ich badań była obserwacja widma, w którym stwierdzono obecność sygnatur zarówno skompleksowanych rodników $\text{OH}^\bullet$ jak i cząsteczek wody akceptujących wiązanie wodorowe.

Możliwe jest również, że kompleks $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ powstaje w górnych partiach atmosfery na wysokości około 80 – 85 km w wyniku fotolizy małych klastków wody obecnych w polarnych chmurach mezosferycznych (ang. *noctilucent clouds*), co zostało obszernie opisane w pracy gr. Yabushity^[11]. Kompleks ten powinien być stabilny w atmosferze, jako że jest mocniej związany niż dimer wody, którego obecność w atmosferze została udokumentowana [81, i prace tam cytowane]. Zgodnie z hipotezą grup Schofielda^[68] i Marshalla^[81], dla długości falowej 308 nm (około 4 eV) wykrywana jest absorpcja atmosferyczna odpowiadająca przejściom elektronowym $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$ dla rodnika $\text{OH}^\bullet$ oraz $^2A' \rightarrow ^2A'$ dla kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ - [79, i prace tam cytowane].

Z powodu silnego wiązania się rodników hydroksylowych do wody, kompleks ten jest istotny w wielu środowiskach: w gazowym w atmosferze - gdyż razem z układami typu HO_n biorą udział w cyklu reakcyjnym redukującym stężenie ozonu w atmosferze^[15]; na heterogenicznych brzegach kropel wody i kryształów lodu; w „masywie” wody i lodu, szczególnie przy radiolizie^[97,98] (np. w wodzie chłodzącej reaktory); w układach biologicznych; a nawet w astrochemii, gdyż kompleks $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ może tworzyć się w wyniku fotolizy w pyłe lodowym w przestrzeni międzygwiazdnej^[80,81].

Badania kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ rozpoczęły się pod koniec lat pięćdziesiątych od doświadczenia Robinsona i McCarty’ego, w którym w widmie absorpcji UV w matrycy argonowej wykryto jedną niezidentyfikowaną linię widmową [95, i prace tam cytowane]. Przebieg badań nad tym związkiem jest przedstawiony w pracy Chipmana^[99], wraz z omówieniem widma absorpcji uwodnionego rodnika $\text{OH}^\bullet$, choć stwierdza on, że nie zostało ono do tej pory definitywnie opisane. Opublikowana ostatnio praca grupy Janika^[97] dostarczyła wielu szczegółów dotyczących widma absorpcji $\text{OH}^\bullet$ w wodzie dla temperatur z zakresu 25 – 350° C. Badania teoretyczne trzech najniższych energetycznie struktur tego kompleksu przedstawione są pracach kilku

1. WSTĘP

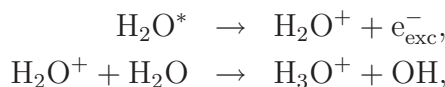
zespołów^[68,79–81,95]. W dwóch - cząsteczka wody jest akceptorem wiązania wodorowego, w jednej - jest donorem.

Temat jednego z ciekawych zjawisk obserwowanych w wodzie jakim jest jej autojonizacja poruszyły Grupy Jensena^[55] i Geisslera^[100]. W jej wyniku której dochodzi do samorzutnego rozdzielania ładunków w wodzie na izolowane i stabilizowane klastrami wody jony hydroksylowy (OH^-) i hydroniowy (OH_3^+). Autorom udało się potwierdzić przy pomocy obliczeń *ab initio*, że do stabilizacji powstającego jonu hydroniowego konieczna jest obecność co najmniej trzech cząsteczek H_2O akceptujących od niego wiązania wodorowe i oddzielających go od jonu hydroksylowego^[55].

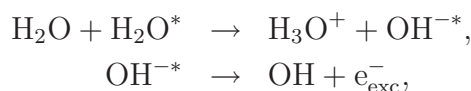
Zjawisko autojonizacji to jest ciekawe biorąc pod uwagę, że potencjał fotojonizacji wody musi być co najmniej rzędu kilku eV - co jest konsekwencją początku pasma absorpcji w okolicy 6 – 7 eV w tzw. ogonie urbachowskim i przerwy energetycznej szacowanej (jako średnia z różnych doświadczeń) na 8.7 ± 0.5 eV^[3,4,18,91].

Rozważania na temat struktury elektronowej wody, a w tym potencjału fotojonizacji przestawił w dwóch pracach zespół Bernas^[4,5]. Podobnie jak w przypadku struktury, tak też przy ustalaniu dokładnej wartości potencjału fotojonizacji, a nawet początku pasma absorpcji ciekłej wody pojawiają się rozbieżne opinie i liczne problemy. Przykładowo - nie wiadomo czy proces fotojonizacji jest pojedynczą reakcją, czy sekwencją mechanizmów, przez co niemożliwe jest ustalenie czy potencjał ten należy utożsamiać z energią przejścia wertykalnego Borna-Oppenheimera, czy z bilansem energetycznym kilku kolejnych reakcji^[4]. W pracy grupy Bernas omawiane były trzy główne mechanizmy wyzwalania elektronów:

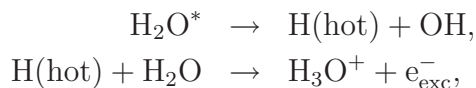
- i) klasyczna fotojonizacja jak w fazie gazowej, po -lub w czasie- której następuje gwałtowne przeniesienie protonu tworzące jon hydroniowy:



- ii) przeniesienie protonu z neutralnej, wzbudzonej cząsteczki wody, zakończone wyrzutem elektronu:



- iii) wychwyt gorącego atomu wodoru wyrzuconego przy rozpadzie cząsteczki wody:



Interesującą hipotezę wiążącą powstawanie nadmiarowych (ang. *excess*) elektronów z pojawianiem się urbachowskiego ogona absorpcji sformułował zespół Sander^[101]. Mówi ona, że jego pojawienie się jest spowodowane przez stan przeniesieni ładunku do rozpuszczalnika (ang. *Charge Transfer to Solvent* - CTTS). Stan ten miałby powstawać w wyniku wzbudzenia elektronowego przenoszącego ładunek ze wzbudzonej cząsteczki wody do jej otoczki solwatacyjnej, a potem rozpadać się wskutek indukowanego przezeń przeniesienia protonu. Czerwony ogon absorpcji w skondensowanej wodzie byłby wynikiem obecności cząsteczek wody o maksymalnie wydłużonym wiązaniu OH, na skutek tego rozciągnięcia miałby nastąpić proces przeniesienia protonu do sąsiedniej cząsteczki wody, co pozwalałoby na wytworzenie nadmiarowych elektronów już na początku pasma absorpcji - czyli w okolicy 6 eV.

Solvatacja elektronów i ich powstawanie na skutek rozmaitych procesów w wodzie (fotolizy i samorzutnego rozdzielenia ładunków) badane były przez liczne zespoły^[55,66,83,88,91]. Grupa Sobolewskiego i Domcke swoje badania oparła na analizie *ab initio* klastrów rodnikowych $\text{H}_3\text{O}^\bullet \cdot \text{W}_{1...3} \cdot \text{OH}^\bullet$ i jonowych. Postulowali, że rodnik hydroniowy może powstawać na skutek fotoindukowanego przeniesienia protonu w dimerze wody, który prowadziłby do bezbarierowej dysocjacji dwurodnikowej na $\text{H}_3\text{O}^\bullet + \text{OH}^\bullet$. Wykazali, że powstały kompleks rodnikowy $\text{H}_3\text{O}^\bullet \cdot \text{W}_{1...3} \cdot \text{OH}^\bullet$ jest związany w stanie wzbudzonym i meta-stabilny w stanie podstawowym, przez co następuje spontaniczny rozpad rodnika na kation hydroniowy i solwatowaną chmurę elektronową. Taki przebieg reakcji pasuje do uprzednio przedstawionego schematu (ii) fotojonizacji wody.

Reakcje typowe dla schematu (iii) zostały zbadane teoretycznie i doświadczalnie przez kilka grup. Yabushita i współpracownicy^[11] zmierzili czas przeletu (ang. *time of flight*) atomów wodoru wyrzuconych w wyniku naświetlania powierzchni lodu promieniowaniem 193 nm (6.42 eV). Zaobserwowali obecność dwóch składowych: o niskiej (0.02 eV) i dużej energii (0.4 eV), które przypisano odpowiednio emisji atomów wodoru z głębi lodu i z powierzchni. Oprócz tego poruszyli też kwestię pomiarów grupy Dresslera i Schnepa^[19], w których zaobserwowano niezależną od grubości próbki absorpcję w czerw-

nej (urbachowskiej) części widma z zakresu 180 – 210 nm (5.90 – 6.88 eV) - co sugeruje, że jej pochodzeniem jest aktywność powierzchniowa typowa dla niedużych klastrów wody.

Nieco później ukazały się dwie prace teoretyczne grupy Anderssona^[16,17]. Badano w nich model lodu zbudowany z kilku monowarstw, w którym następuje fotodysocjacja cząsteczki wody. Zgodnie z przypuszczeniami grupy Yabushity, zaobserwowano silną emisję wysoce wzbudzonych atomów wodoru z wierzchnich monowarstw lodu, zaś w głębszych dochodziło do pułapkowania atomów wodoru i rodników hydroksylowych oraz rekombinacji. Wychwycenie gorącego atomu wodoru mogłoby doprowadzić bezpośrednio, lub pośrednio (mechanizm Grotthussa) do wytworzenia jonu hydroniowego i elektronu - charakterystycznego dla schematu reakcji (iii). W przypadku rekombinacji, znaczna energia wibracyjna mogłaby doprowadzić do ponownej dysocjacji i spowodować utworzenie uwodnionego kompleksu hydronium-hydroksyl ($\text{OH}_3^+ \cdot \text{OH}^-$) poprzez transfer protonu do sąsiedniej cząsteczki wody - co dawałoby reakcję mieszaną typu (iii)/(ii).

W ostatnich latach ukazały się prace badające dynamikę kwantową niskoenergetycznych fotowzbudzeń (poniżej progu fotojonizacji) niewielkich klastrów w fazie gazowej^[89,90,94]. Według zespołu Valenzano w wyniku takiej reakcji dochodzi do ultraszybkiej dysocjacji „luźnych” (niezwiązanych wodorowo) atomów wodoru: w skali 20 fs przy wzbudzeniu cząsteczki akceptora; i w skali 50 fs w przypadku wzbudzenia cząsteczki donora. W wyniku takiego oderwania gorącego atomu wodoru z dimeru wody możliwe jest powstanie kompleksu wody i rodnika/jonu hydroksylowego.

Głównym celem tej rozprawy jest symulacja dynamiki wzbudzenia elektronowego dwóch układów - dimeru wody $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz powstającego z niego w wyniku oderwania jednego atomu wodoru - kompleksu cząsteczki wody i rodnika hydroksylowego $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$. Femtosekundowa dynamika kwantowa fotofizyki tych związków została zbadana przy pomocy propagacji kwantowych pakietów falowych (ang. *Wave Packet* - WP) na wyznaczonych metodami *ab initio* sprzężonych powierzchniach energii potencjalnej (ang. *Potential Energy Surface* - PES) najniższych stanów elektronowych. Użyte modele zredukowanej wymiarowości pozwalają zbadać istotność efektów kwantowych i nieadiabatycznych we wspomnianych układach i w przybliżony sposób symulują obecność otoczenia wodnego. Podstawy teoretyczne metod stosowanych w pracy przedstawione są w rozdziale 2 i obejmują:

- rozwiązanie równania Schrödingera - niezbędne dla wyznaczenia dyna-

miki układu kwantowomechanicznego,

- teorię struktury elektronowej - będącej podstawą metod *ab initio* w programach chemii kwantowej do obliczenia adiabatycznych PESów,
- metodę diabatyzacji - dzięki której tworzone są diabatyczne PESy przedstawione przy użyciu funkcji analitycznych,
- sposób obliczania dynamiki kwantowych pakietów falowych na siatkach.

Fotofizyka dimeru wody została przedyskutowana w rozdziale 3. Na skonstruowanych dzięki obliczeniom *ab initio* PESach zlokalizowano tzw. przecięcia stożkowe (ang. *Conical Intersections* - CI) pomiędzy stanami elektronowo wzbudzonymi i stanem podstawowym, które mogą być wydajnymi kanałami relaksacji bezpromienistej indukowanymi poprzez silne sprzężenia nieadiabatyczne tam obecne.

W przypadku układu dimeru wody (W_2) badane są konsekwencje obsadzenia wzbudzonych stanów oscylacyjnych układu przed wzbudzeniem elektronowym cząsteczki wody donującej wiązanie wodorowe. Obliczone częstości drgań są zgodne z wynikami podawanymi przez inne zespoły badawcze. Zaobserwowano sprzężenie drgania niskoenergetycznego (rozciąganie mostka wodorowego) i wysokoenergetycznego (oscylacja protonu wewnątrz mostka wodorowego), które -zgodnie z obserwacjami innych zespołów- może skutkować tłumieniem drgań wiązania HB na skali kilkuset femtosekund i tworzeniem kolektywnych drgań w klasterach. Zgodnie z wynikami grupy Valenzano - przewidywana jest dysocjacja kompleksu na skali kilkudziesięciu femtosekund, głównym kanałem reakcji jest proponowany przez Sobolewskiego i Domcke rozpad dwurodnikowy. Symulacje pokazują obecność kanału relaksacji bezpromienistej (wewnętrznej konwersji energii wzbudzenia do stanu podstawowego) o niedużej wydajności (poniżej 10% w skali 300 fs ewolucji układu). Dodatkowo zbudowany model, w którym zamknięto kanały dysocjacji w celu modelowania fotofizyki dimeru wody „uwięzionego” w ciekłej wodzie, podkreśla wagę efektów nieadiabatycznych, jako że wykazuje ponad dwukrotne wzmocnienie kanału relaksacji bezpromienistej.

Fotofizyka kompleksu rodnika hydroksylowego z cząsteczką wody została przedyskutowana w rozdziale 4. W przypadku układu $H_2O \cdot OH^\bullet$ badane są skutki wzbudzenia elektronowego w oscylacyjnym stanie podstawowym. Podobnie jak w badaniach grupy Crawforda - zaobserwowano silne wiązanie układu w stanie wzbudzonym. Dodatkowo został wykryty rozległy szew

przecięcia stożkowego (ang. *CI seam*) powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego ze stanem podstawowym i wydajniejsze drganie sprzęgające niż w przypadku dimeru wody, w wyniku których kanał relaksacji bezpromienistej jest conajmniej dwukrotnie wydajniejszy niż w układzie W_2 . Tak jak poprzednio - model o zamkniętych kanałach dysocjacji wykazuje wzmocnienie transferu populacji elektronowej pomiędzy stanami, prowadząc do blisko trzydziestoprocentowej wydajności kanału relaksacji bezpromienistej na skali 400 fs ewolucji.

Najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych symulacji są podsumowane w rozdziale 5.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

Celem tego rozdziału jest przedstawienie metod obliczeniowych, których użyto do przeprowadzenia symulacji dynamiki kwantowych pakietów falowych podczas badania fotofizyki wybranych układów. Wykonywana praca odbywała się według głównych etapów przedstawionych w poniższej procedurze:

- Wyselekcjonowanie stopni swobody niezbędnych do opisu fotofizyki układu oraz skonstruowanie hamiltonianu dla ruchu jąder atomowych wzdłuż wybranych stopni swobody.

Ten etap jest zależny od badanego układu, dlatego jego dyskusja jest przedstawiona w rozdziałach dotyczących badań konkretnych układów.

- Konstrukcja powierzchni energii potencjalnych (ang. *Potential Energy Surface* - PES) dla ruchu jąder atomowych poprzez rozwiązanie niezależnego od czasu równania Schrödingera dla ruchu elektronów przy ustalonych położeniach jąder atomowych.

Informacje dotyczące metod rozwiązywania równania Schrödingera w układach kwantowo-mechanicznych są przedstawione w podrozdziale 2.1. Rezultatem rozwiązywania niezależnego od czasu elektronowego równania Schrödingera jest zbiór adiabatycznych PESów. Do konstrukcji PESów elektronowego stanu podstawowego i najniższych stanów wzbudzonych wykorzystano pakiety programów dla chemii kwantowej takie jak TURBOMOLE^[102], GAMESS^[103], GAUSSIAN^[104], MOLPRO^[105]. Omówienie związanej z tym zagadnieniem problematyki znajduje się w podrozdziale 2.2.

- Wykonanie transformacji otrzymanych PESów do reprezentacji diabatyckiej; oraz dopasowanie funkcji analitycznych dla PESu każdego stanu elektronowego.

Dyskusja tego problemu znajduje się w podrozdziale 2.3. Przedstawiono tam metodę jednoczesnego dopasowywania i diabatyzacji dającą gładkie PESy, opisane funkcjami analitycznymi. Na ich podstawie tworzy się gęste siatki obliczeniowe niezbędne dla dokładnej symulacji dynamiki. Ponieważ proces dopasowywania funkcji analitycznych jest zależny od opisywanego układu, więc szczegółowe dane dotyczące zastosowania opisanego metody znajdują się w materiale dodatkowym w odpowiednich rozdziałach dotyczących poszczególnych układów: A i B.

- Rozwiązanie zależnego od czasu równanie Schrödingera dla ruchu jąder atomowych na diabatycznych PESach.

Zastosowane w tym celu metody obliczeniowe opisano w podrozdziale 2.4. Dzięki ich użyciu uzyskuje się zależną od czasu postać funkcji falowej reprezentującej położenie jąder atomowych w zadanej przestrzeni fazowej. Na jej podstawie oblicza się kwantowomechaniczne wartości własne obserwabli charakteryzujące dynamikę badanego układu. Opisane metody są zastosowane w napisanym do celów tej pracy programie WavePacket Propagation¹.

2.1 Rozwiązanie równania Schrödingera

Dynamikę układu kwantowo-mechanicznego opisanego hamiltonianem zależnym od czasu (np. oddziałującego ze światłem) wyznacza się rozwiązując zależne od czasu równanie Schrödingera :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_e, R_n, t) = \hat{H}(t) \Psi(r_e, R_n, t) \quad (2.1)$$

Jego rozwiązanie jest złożone m.in. ze względu na dużą ilość cząstek wchodzących w skład badanego układu. Zazwyczaj badany układ posiada kilka jąder atomowych, z których każde jest otoczone pewną liczbą elektronów.

Badania reakcji fotofizycznych koncentrują się na modelowaniu ruchu jąder atomowych. Pierwszym uproszczeniem ułatwiającym rozwiązanie tego zadania, w przypadku oddziaływania układu molekularnego z promieniowaniem elektromagnetycznym, jest pominięcie dynamiki elektronowej związanej z absorpcją/emisją kwantu promieniowania. Wskutek tego przybliżenia hamiltonian układu staje się niezależny od czasu, a do opisu układu można

¹program został napisany w oparciu o kod udostępniony przez Zhengganga Lana

wówczas użyć równania Schrödingera niezależnego od czasu:

$$\hat{H}|\Psi_n(r_e, R_n)\rangle = E_n|\Psi_n(r_e, R_n)\rangle. \quad (2.2)$$

Rozwiązania równania (2.2) tworzą zbiór wibronowych stanów własnych Ψ_n o energiach własnych E_n , a ich ewolucja czasowa opisana jest równaniem

$$|\Psi_n(r_e, R_n, t)\rangle = e^{iE_nt/\hbar}|\Psi_n(r_e, R_n, 0)\rangle. \quad (2.3)$$

Kolejnym przybliżeniem jest separacja ruchu elektronów i jąder atomowych, dzięki któremu możliwe jest znajdowanie osobno elektronowych i oscylacyjnych stanów własnych. Podstawą tego jest różnica mas - elektrony są co najmniej 1836 razy lżejsze od jąder atomowych. Rozpatrzenie przypadku atomu wodoropodobnego (jądro + 1 elektron) prowadzi do wniosku, że w układzie środka masy siły przyciągania elektronu i jądra są równe, przez co równe są pochodne ich pędu względem czasu. Ponieważ środek ciężkości jest bliżej jądra atomowego, przez to prędkość elektronu musi być znacząco większa od prędkości jądra atomowego. W konsekwencji tego energie własne związane ze wzbudzeniami oscylacyjnymi (R_n) są co najmniej o rząd wielkości mniejsze od tych wynikających ze wzbudzeń elektronowych (r_e). Stąd też, a również z faktu, że w układzie N jąder atomowych jest $3N - 6$ oscylacyjnych stopni swobody wynika, że w cząsteczce wieloatomowej na poziomie odpowiadającym najniższemu wzbudzeniu elektronowemu gęstość stanów wibronowych tworzy kwazi-kontinuum. Przyjmuje się więc, że elektrony w większości sytuacji adaptują się do położenia jąder atomowych. Takie podejście nazywa się przybliżeniem adiabatycznym Borna-Oppenheimera (ABO).

Dzięki temu przybliżeniu dokonuje się częściowej separacji zmiennych w równaniu Schrödingera (2.2). Hamiltonian układu ma ogólną postać:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

gdzie $\hat{T}_n$ i $\hat{T}_e$ to odpowiednio operatory energii kinetycznej jąder atomowych i elektronów, zaś operatory energii potencjalnej opisują oddziaływania kulombowskie pomiędzy parami jąder atomowych ($\hat{V}_{nn}$), jądro atomowe-elektron ($\hat{V}_{ne}$) i elektron-elektron ($\hat{V}_{ee}$). Grupując wyrazy zapisuje się go w postaci:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e, \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.5)$$

gdzie hamiltonian elektronowy $\hat{H}_e$ zawiera operator kinetyczny elektronów oraz operatory potencjalne oddziaływań kulombowskich.

Zgodnie z wcześniejszym rozważaniem dotyczącym różnych skal czasowych - badając zagadnienie ruchu elektronów przyjmuje się, że jądra atomowe są nieruchome - czyli $\hat{p}_n \rightarrow 0$. Ponieważ $\hat{T}_n = \frac{\hat{p}_n^2}{2M}$, więc wynik działania tego operatora na funkcję falową układu także dąży do zera: $\hat{T}_n \Psi(r_e, R_n) \rightarrow 0$. Eliminuje to zarazem sprzężenie pomiędzy ruchem jąder atomowych i elektronów. Takie uproszczenie jest pomocne przy wykonywaniu obliczeń z zakresu chemii kwantowej, jednak dla celów obliczeń dynamiki pakietów falowych jest zbyt drastyczne. W dalszej części pracy zostaną omówione poprawki, których wprowadzenie pozwoli poprawnie opisać efekty nieadiabatyczne (ang. *non Born-Oppenheimer* - NBO) w układach badanych w tej pracy.

Naturalną konsekwencją przyjętego przybliżenia jest możliwość faktoryzacji funkcji falowej. Pełną funkcję falową układu Ψ przedstawia się jako iloczyn funkcji falowych elektronów ψ oraz jąder atomowych ϕ :

$$\Psi(r_e, R_n, t) = \psi(r_e; R_n) \phi(R_n, t). \quad (2.6)$$

Przy czym elektronowa funkcja falowa $\psi(r_e; R_n)$ zależy parametrycznie od położenia jąder atomowych R_n . Jest to równoznaczne z rozkładem pełnej funkcji falowej w bazie stanów własnych hamiltonianu elektronowego $\hat{H}_e$. Równanie (2.6) znane jest jako rozkład Borna-Oppenheimera. Zbiór funkcji własnych hamiltonianu elektronowego jest zupełny oraz ortonormalny:

$$\sum_i \langle \psi_i(r'_e; R_n) | \psi_i(r_e; R_n) \rangle = \delta(r_e - r'_e), \quad (2.7)$$

$$\langle \psi_i(r_e; R_n) | \psi_j(r_e; R_n) \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.8)$$

Podstawienie funkcji falowej z równania (2.6) do równania Schrödingera (2.2) daje układ dwóch sprzężonych równań. Pierwsze z nich ma postać:

$$\hat{H}_e |\psi_i(r_e; R_n)\rangle = V_i(R_n) |\psi_i(r_e; R_n)\rangle. \quad (2.9)$$

Jego rozwiązaniem - $V_i(R_n)$ - jest adiabatyczna PES zależąca jedynie od położenia jąder atomowych.

Drugie z nich, po pomnożeniu lewostronnym przez $\langle \psi_j(r_e; R_n) |$ i wycalkowaniu po współrzędnych elektronowych wygląda następująco:

$$\begin{aligned} E \delta_{ji} |\phi_i(R_n)\rangle &= \left[\hat{T}_n + \delta_{ji} V_i(R_n) \right] |\phi_i(R_n)\rangle + \\ &- \sum_i \left[\delta_{ji} \hat{T}_n - \langle \psi_j | \hat{T}_n | \psi_i \rangle \right] |\phi_i(R_n)\rangle, \end{aligned} \quad (2.10)$$

zaś po przekształceniu przyjmie postać:

$$E|\phi_j(R_n)\rangle = [\hat{T}_n + V_j(R_n)]|\phi_i(R_n)\rangle - \sum_i \hat{\Lambda}_{ji}|\phi_i(R_n)\rangle. \quad (2.11)$$

Element $\hat{\Lambda}_{ji}$ w tym równaniu opisuje sprzężenia nieadiabaticzne pomiędzy ruchem elektronów i jąder atomowych:

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \langle\psi_j|\psi_i\rangle\hat{T}_n - \langle\psi_j|\hat{T}_n|\psi_i\rangle, \quad (2.12)$$

Dla operatora energii kinetycznej w postaci $\hat{T}_n = -\frac{1}{2M}\nabla^2$ ma on postać

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \frac{1}{2M} [2\hat{\mathbf{F}}_{ji} \cdot \nabla + \hat{G}_{ji}]. \quad (2.13)$$

Jego fragmenty $\hat{\mathbf{F}}_{ji}$ oraz $\hat{G}_{ji}$:

$$\hat{\mathbf{F}}_{ji} = \langle\psi_j|\nabla|\psi_i\rangle, \quad (2.14)$$

$$\hat{G}_{ji} = \langle\psi_j|\nabla^2|\psi_i\rangle \quad (2.15)$$

przyjęto nazywać odpowiednio nieadiabaticznym sprzężeniem różniczkowym ($\hat{\mathbf{F}}$) i skalarnym ($\hat{G}$). Rozsprężenie obydwu równań otrzymuje się poprzez uwzględnienie jedynie diagonalnych elementów $\hat{\Lambda}_{ii}$, w tej sytuacji dynamika ruchu jądrowego odbywa się bez zmiany obsadzenia stanów elektronowych adiabaticznych.

Interesujące wnioski dotyczące sprzężeń nieadiabaticznych otrzymuje się gdy wynik działania operatora ∇ na równanie (2.9) pomnoży się lewostronnie przez $\langle\psi_j(r_e; R_n)|$, następnie skorzysta z definicji (2.14) i na koniec wyciąkuje po współrzędnych elektronowych :

$$\hat{\mathbf{F}}_{ji}(R_n) = \frac{\langle\psi_j(R_n)|(\nabla\hat{H}_e)|\psi_i(R_n)\rangle}{V_i(R_n) - V_j(R_n)}. \quad (2.16)$$

Z postaci tego równania widać, że różniczkowe sprzężenie nieadiabaticzne zależy od różnicy energii biorących w nim udział stanów elektronowych. Operator $\hat{\mathbf{F}}_{ji}(R_n)$ staje się osobliwy w przypadku degeneracji stanów elektronowych, przez co może osiągnąć dowolnie dużą wartość. Poprawne opisanie zmienności tego sprzężenia w funkcji współrzędnych jąder atomowych jest więc problematyczne.

W sytuacji, gdy hiperpowierzchnie energii potencjalnej są znacznie od

siebie oddalone, sprzężenia nieadiabatyczne są bliskie zeru, a tym samym przybliżenie ABO jest spełnione. Jeżeli jakieś dwie hiperpowierzchnie zaczynają się do siebie zbliżać, to do poprawnego opisu dynamiki jąder atomowych konieczne jest uwzględnienie efektów NBO.

Ciekawej obserwacji dostarcza rozpatrzenie przypadku dwóch zdegenerowanych stanów elektronowych². Wtedy funkcję falową i równanie Schrödingera układu można przedstawić jako:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \quad (2.17)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{X}) - E & H_{12}(\mathbf{X}) \\ H_{21}(\mathbf{X}) & H_{22}(\mathbf{X}) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (2.18)$$

Warunki konieczne do istnienia degeneracji to $H_{11}(\mathbf{X}) = H_{22}(\mathbf{X})$ i $H_{12}(\mathbf{X}) = H_{21}(\mathbf{X}) = 0$, a ich spełnienie wymaga przynajmniej dwóch niezależnych zmiennych ($\mathbf{X}$). Ponieważ ilość stopni swobody niesymetrycznego układu w funkcji ilości atomów wynosi $N_Q = 3N_{at} - 6$, to degeneracja może wystąpić dla układów większych niż dwuatomowe. Dla układów dwuatomowych brak degeneracji stanów elektronowych o tej samej symetrii zwyczajowo nazywa się regułą nieprzecinania (ang. *non-crossing rule*). Hamiltonian z powyższego równania przekształca się do postaci

$$H(\mathbf{X}) = S(\mathbf{X}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + G(\mathbf{X}) \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + W(\mathbf{X}) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

gdzie $S(\mathbf{X}) = \frac{H_{11}(\mathbf{X})+H_{22}(\mathbf{X})}{2}$, $G(\mathbf{X}) = \frac{-H_{11}(\mathbf{X})+H_{22}(\mathbf{X})}{2}$, a $W(\mathbf{X}) = H_{12}(\mathbf{X})$. Wartości własne tego hamiltonianu to

$$V_{\pm}(\mathbf{X}) = S(\mathbf{X}) \pm \sqrt{G^2(\mathbf{X}) + W^2(\mathbf{X})}. \quad (2.20)$$

Tworzą one przecięcie w punkcie ($\mathbf{X}_a$) określonym warunkiem $G(\mathbf{X}_a) = W(\mathbf{X}_a) = 0$. Ze względu na kształt powierzchni utworzonej przez wartości własne z równania (2.20), w sąsiedztwie degeneracji przecięcie zwyczajowo nazywa się „stożkowym” (ang. *Conical Intersection* - CI). Podstawowy rodzaj CI występuje dla

$$\nabla G(\mathbf{X}_a) \equiv \mathbf{g}(\mathbf{X}_a) \neq 0, \quad \nabla W(\mathbf{X}_a) \equiv \mathbf{h}(\mathbf{X}_a) \neq 0. \quad (2.21)$$

Zwyczajowo współrzędne jądrowe tworzące wektor $\mathbf{g}(\mathbf{X})$ nazywa się współ-

²w oparciu o rozdział 2.3^[106]

rzędnymi reakcyjnymi (ang. *tuning*), ponieważ wzdłuż tego wektora występuje największa zmienność różnicy energii zdegenerowanych stanów. Natomiast te tworzące wektor $\mathbf{h}(\mathbf{X})$ nazywa się współrzednymi sprzęgającymi (ang. *coupling*), ponieważ wzdłuż tego wektora następuje najwydajniejsze mieszanie adiabatycznych funkcji falowych ϕ_1 i ϕ_2 .

W rozdziale 2.3 zostaną pokazane sposoby rozwiązywania niektórych problemów wynikających z konieczności uwzględnienia sprzężeń nieadiabatycznych. Opisane tam przekształcenia równania (2.11) pozwolą doprowadzić je do postaci charakterystycznej dla teorii cechowania. Wprowadzenie cechowania funkcji falowej elektronowej spowoduje możliwość transformowania tego równania. Dzięki temu możliwe będzie zminimalizowanie (kinetycznego) sprzężenia nieadiabatycznego $\hat{\Lambda}$ za cenę wprowadzenia elementów sprzęgających PESy różnych stanów elektronowych. Zostanie pokazane, że transformacja pomiędzy reprezentacjami jest unitarna i może być opisana macierzą obrotu, gdzie kąt obrotu jest zależny od wielkości różniczkowego sprzężenia nieadiabatycznego.

2.2 Teoria struktury elektronowej

Na podstawie obliczeń kwantowomechanicznych opartych o rozwiązanie niezależnego od czasu równania Schrödingera (2.2) wyznacza się typowe wielkości opisujące układ atomowy, takie jak: rozkład przestrzenny funkcji falowych elektronów, obsadzenie stanów własnych spinorbitali oraz energie własne tych stanów. Kwantowa natura takich układów powoduje, że ich dokładne wyobrażenie jest trudne. Jedno z przybliżeń, które to ułatwia, nazywane jest konfiguracją elektronową, w której układ ma ściśle ustalone jednoelektronowe orbitale. Strukturą (lub konfiguracją) elektronową nazywa się taki zbiór wielkości kwantowomechanicznych, które pozwalają opisać budowę układu ze względu na parametry charakteryzujące jego elektrony.

Rozwiązanie zależnego od czasu równania Schrödingera zarówno dla jąder atomowych, jak i elektronów dałoby w pełni dynamiczny obraz badanego układu. Długość fali de-Broglie'a elektronów jest rzędu kilku Å (10^{-10} m), a dynamika elektronowa układu odbywa się na skali attosekund ($\tau \simeq 10^{-18}$ s). Długość fali de-Broglie'a najmniejszych jąder atomowych - protonów - jest o jeden, lub dwa rzędy wielkości mniejsza, a dynamika jądrowa odbywa się na skali femtosekund ($\tau \simeq 10^{-15}$ s). Rozpatrując dynamikę jąder atomowych na typowej dla ich ewolucji skali czasowej zasadne jest więc przyjęcie przybliżenia, że stan elektronów można w dostatecznie dobry sposób opisać

przy użyciu zrelaksowanych orbitali. Do zbadania dynamiki jąder atomowych wystarczy zatem przyjąć przybliżenie ABO oraz dołączyć poprawki nieadia-batyczne w obszarach gdzie to przybliżenie zawodzi.

Pożądane wyniki w obrazie orbitalnym otrzymuje się poprzez rozwiązanie niezależnego od czasu, nierelatywistycznego elektronowego równania Schrödingera (2.2). Wymaga to jednak opisanie stacjonarnej funkcji falo-wej elektronów, które podlegają tzw. zakazowi Pauliego, które nie występuje explicite w tym równaniu. Według niego żadne dwa fermiony nie mogą wystę-pować jednocześnie w tym samym stanie kwantowym, a przez to na jednym spinorbitalu elektronowym może się znajdować tylko jeden elektron. Jest to jednoznaczne z antysymetrycznością całkowitej elektronowej funkcji falowej. Cechę tę zapewnia się budując elektronową funkcję falową przy użyciu wy-znaczników Slatera-Diraca:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \cdots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}, \quad (2.22)$$

które składają się z jednoelektronowych funkcji falowych - spinorbitali $\phi_i(r_j)$. Pojawienie się dwu identycznych spinorbitali ϕ w wyznaczniku zeruje go, co jest równoznaczne z obowiązywaniem zakazu Pauliego. Taka postać funkcji falowej (2.22) opiera się na przybliżeniu jednoelektronowym, które zaniedbu-je tzw. korelację elektronową.

Funkcja falowa układu może w ogólności mieć postać liniowej kombinacji takich wyznaczników dając tzw. konfiguracyjną funkcję stanu (ang. *configuration state function* - CSF). Lepszym przybliżeniem dokładnej funkcji falowej układu jest liniowa kombinacja konfiguracji elektronowych, określana mianem rozwinięcia konfiguracyjnego:

$$\Psi_n = C_0 \Phi_0 + \sum_{i,K} C_i^K \Phi_i^K + \sum_{ij,KL} C_{ij}^{KL} \Phi_{ij}^{KL} + \dots, \quad (2.23)$$

gdzie Φ_i^K to wyznacznik utworzony przez wzbudzenie $i \rightarrow K$ i.t.p.³ Dodatko-wo, oddziaływanie konfiguracji można rozpatrywać w odniesieniu do różnych początkowych postaci funkcji falowej - tzw. „referencji” układu.

W ogólności funkcja falowa elektronu zależy od zmiennych wszystkich

³czyli uzyskane przez zamianę orbitalu obsadzonego ϕ_i przez orbital wirtualny ϕ_K

cząstek układu jednocześnie. Ponieważ pełne rozwiązanie zagadnienia ruchu wielu ciał jest bardzo trudne, konieczne jest stosowanie rozmaitych przybliżeń. Wprowadzanie ich umożliwia otrzymanie rozwiązania za cenę zaniechania części energii wynikającej z korelacji ruchu elektronów. Za definicję energii korelacji ruchu elektronów przyjmuje się różnicę pomiędzy dokładną energią układu, a energią wyznaczoną przez metodę Hartree-Focka używającą najprostszą postać funkcji falowej - jednego wyznacznika Slatera-Diraca. Metody tzw. „post-HF” bazujące na bardziej złożonych funkcjach falowych pozwalają obliczyć część energii korelacji.

W obliczeniach chemii kwantowej stosuje się bazy orbitali atomowych (lub skrótowo : bazy funkcyjne). Zawarte w nich jednoelektronowe funkcje falowe służą do konstrukcji orbitali i są zazwyczaj centrowane na jądrach atomowych. Im większa baza użytych funkcji zostanie użyta, tym większa będzie możliwa do uzyskania dokładność opisu zadanego układu. Obecnie stosowane są dwa typy funkcji - gaussowskie (częściej używane) i slaterowskie. Funkcje z pierwszej klasy baz są łatwe do całkowania, a przez to chętnie stosowane w obliczeniach komputerowych, jednak w porównaniu do funkcji z drugiej klasy opisują zachowanie się orbitali w mniej dokładny sposób, a tym samym trzeba użyć ich więcej aby uzyskać podobną dokładność jak w przypadku funkcji slaterowskich. Informacje o użytych bazach funkcyjnych są przedstawione w zamieszczonych w pracy odnośnikach, lecz ich dokładna dyskusja wykracza poza ramy tej pracy.

W opisie wieloatomowych cząsteczek mogą się pojawić orbitale elektronowe o bardzo złożonym kształcie. Do stworzenia orbitali molekularnych (ang. *Molecular Orbitals* - MO), używa się liniowej kombinacji elektronowych orbitali atomowych (ang. *linear combination of atomic orbitals* - LCAO).

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_k^n c_{ki} \phi_k(\mathbf{x}). \quad (2.24)$$

Powyżej wspomniane elementy używane są w różnych metodach obliczeniowych stosowanych do rozwiązywania elektronowego równania Schrödingera. Najogólniej można je podzielić na kilka grup, według ich stosowalności:

- Metoda Hartree-Focka i metody „post-HF”. Metoda Hartree-Focka daje rozwiązanie równania Schrödingera przy użyciu jednego wyznacznika Slatera-Diraca. Uzyskany wynik stosowany jest jako zestaw danych początkowych dla metod „post-HF”, które pozwalają na bardziej złożony opis układu i dokładniejsze wyznaczenie jego energii.

Najprostsze są metody, w których początkowa elektronowa funkcja falowa tworzona jest w odniesieniu do jednej referencji opartej na jednym zestawie MO - tzw. „jednoreferencyjne”. Takimi metodami są omówione dalej MP2, CC2, MCSCF, CASSCF - z tym, że MO w metodach MP2 i CC2 nie ulegają zmianie, zaś w metodach MCSCF i CASSCF są one inne dla każdej konfiguracji. Metody MCSCF i CASSCF mogą także służyć do wygenerowania zbioru funkcji referencyjnych badanego układu, które są następnie wykorzystywane na wyższym poziomie teoretycznym. Najbardziej złożone, i tym samym dokładne, są metody tzw. „wieloreferencyjne” - jedną z takich metod użytych w tej pracy jest metoda MRCI.

Poprawność wyników zależy od ilości i rodzaju użytych referencji i konfiguracji oraz bazy funkcyjnej. Ich ilość wpływa na złożoność obliczeniową i czasochłonność stosowanej metody, przez co zazwyczaj silnie ogranicza ilość możliwych do wykonywania obliczeń.

- Metody perturbacyjne i wariacyjne. Niektóre metody „post-HF” uzyskują poprawki do energii przy użyciu rachunku zaburzeń poprzez wprowadzanie do hamiltonianu członów perturbacyjnych (np. MP2). Jednak w takim przypadku najczęściej nie ma gwarancji, że końcowa energia będzie zawsze większa od prawdziwej energii stanu własnego. Pomimo tego, obliczenia perturbacyjne są popularne, jako że są tańsze obliczeniowo od bardziej złożonych metod wariacyjnych, dających wyniki o porównywalnej dokładności.

Metody wariacyjne (np. CASSCF, MRCI) obliczają energię układu w sposób iteracyjny do momentu aż zmiana energii układu będzie na zadanym poziomie dokładności. Zależnie od metody, w każdej iteracji optymalizowane mogą być kształt orbitali, a także współczynniki rozwinięcia konfiguracyjnego. Zaletą metod wariacyjnych jest to, że energia znajdowanych przez nie przybliżonych stanów własnych jest zawsze większa lub równa dokładnej energii własnej badanego układu.

Dyskusja metod obliczeniowych teorii struktury elektronowej zostanie ograniczona do podstawowych założeń metod *ab initio* oraz ich stosowalności.

2.2.1 Metoda Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka (HF) lub Pola Samouzgodnionego (ang. *Self-Consistent Field* - SCF) jest podstawowym narzędziem do znajdowania energii i struktury elektronowej stanu podstawowego cząsteczek zamkniętopowłokowych

(o parzystej ilości elektronów). Zazwyczaj stosowana jest jako punkt wyjściowy dla metod „post-HF”. Metoda HF-SCF w iteracyjnej procedurze optymalizuje orbitale elektronowe by uzyskać minimalną średnią energię układu. Funkcja falowa układu opisana jest przy użyciu jednej konfiguracji zbudowanej z jednego wyznacznika Slatera-Diraca⁴. Metoda HF-SCF rozwiązuje równanie Schrödingera dla każdego elektronu osobno, poprzez uśrednienie oddziaływania z pozostałymi elektronami - takie podejście nazywa się przybliżeniem jednoelektronowym. Pozwala ono w sposób poglądowy używać elektronowych orbitali atomowych jako bazy i konstruować z nich orbitale molekularne (LCAO-MO) wyrażone wzorem (2.24).

Hamiltonian elektronowy we wzorze (2.5) można zapisać w postaci

$$\hat{H}_e = \hat{V}_{nn} + \hat{F}, \quad \hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}. \quad (2.25)$$

Operator Focka $\hat{F}$ opisuje pojedyncze elektrony w uśrednionym polu oddziaływania pozostałych cząstek. Składa się on z 3 części:

- i) $\hat{h} = \sum_i^n \hat{h}_i$, będącego sumą operatorów jednocząstkowych, opisujących energię pojedynczego elektronu;
- ii) $\hat{J} = \sum_i^n \hat{J}_{i,j}$, który jest sumą operatorów dwucząstkowych opisujących oddziaływania kulombowskie pomiędzy dwoma elektronami (i oraz j);
- iii) $\hat{K} = \sum_i^n \hat{K}_{i,j}$, składającego się z dwucząstkowych operatorów wymiany:

$$\hat{h}_i(\mathbf{x}_a) = \hat{T}_i(\mathbf{x}_a) + \sum_I^N \hat{V}_{iI}(\mathbf{x}_a), \quad (2.26)$$

$$\hat{J}_{i,j}(\mathbf{x}_a)\varphi_j(\mathbf{x}_a) = \varphi_j(\mathbf{x}_a) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{x}_b)\varphi_i(\mathbf{x}_b)}{|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b|} d\mathbf{x}_b, \quad (2.27)$$

$$\hat{K}_{i,j}(\mathbf{x}_a)\varphi_j(\mathbf{x}_a) = \varphi_i(\mathbf{x}_a) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{x}_b)\varphi_j(\mathbf{x}_b)}{|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b|} d\mathbf{x}_b. \quad (2.28)$$

Wariowanie funkcjonału energii średniej układu względem orbitali umożliwia znalezienie optymalnej funkcji falowej opisującej układ. Funkcję falową tworzy się ze spinorbitali molekularnych (φ), o energiach ϵ , będących rozwiązaniami równania Hartree-Focka:

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \epsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (2.29)$$

⁴HF-SCF jest więc jednowyznacznikowa, jednokonfiguracyjna, jednoreferencyjna i wariacyjna

Uwzględnienie w nim rozwinięcia LCAO-MO ze wzoru (2.24) daje równanie Hartree-Focka-Roothana:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{E}. \quad (2.30)$$

W tym równaniu macierzowym $\mathbf{F}$ jest macierzą Focka, $\mathbf{c}$ jest macierzą współczynników rozwinięcia LCAO-MO, $\mathbf{E}$ jest diagonalną macierzą energii orbitalnych (ϵ_{ii}), zaś $\mathbf{S}$ jest macierzą nakrywania się orbitali atomowych $S_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x})\phi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$.

Iteracyjne rozwiązywanie równania (2.30) pozwala otrzymać orbitale o coraz niższej wartości oczekiwanej energii stanu podstawowego. W każdej iteracji postać orbitali jest zmieniana dla każdego z elektronów (warunkiem zmiany jest zmniejszanie energii średniej), aż do momentu gdy ich dalsze ulepszenie jest niemożliwe - stąd procedura ta jest nazywana metodą pola samouzgodnionego (SCF).

Metoda HF może korzystać z założenia, że układy są zamkniętopowłokowe. Wtedy na każdy orbital przypadają dwa elektrony o przeciwnych spinach dając w rezultacie zawsze stan singletowy. Z tego powodu metodę tą nazywa się ograniczoną (ang. *Restricted HF*). Oczywiście jest, że takie założenie nie może poprawnie opisać stanów o wyższej multipletowości - niektórych stanów wzbudzonych, rodników (np. dubletów), stanów trypletowych, itd.

Jednym z wariantów metody HF dla układów otwartopowłokowych jest metoda nieograniczona HF (ang. *Unrestricted HF*), w której z założenia orbitale zapełnione są p elektronami o spinie α oraz q elektronami o spinie β , przy $n = p + q$ będącej całkowitą liczbą elektronów. Spinorbitale α i β nie muszą być identyczne (jak w metodzie RHF), jednak przez to metoda UHF nie zawsze daje poprawną wartość własną operatora całkowitego momentu pędu S^2 .

Alternatywą jest metoda ograniczona-otwartopowłokowa (ang. *Restricted Open-shell HF*), w której $p/2$ orbitali jest zapełniona elektronami o przeciwnych spinach (tak jak w metodzie RHF), a pozostałe q orbitali ma po 1 elektronie o zgodnej orientacji, przy $p + q = n$. Metoda ta daje funkcje falo-we o poprawnej wartości własnej operatora całkowitego momentu pędu S^2 .

Metoda HF nie zawiera energii korelacji elektronowej, definiowanej jako

$$E_{corr} \equiv E_{exact} - E_{HF}. \quad (2.31)$$

Zwyczajowo rozróżnia się energię korelacji statyczną (wynikającą z przybliżenia RHF) i dynamiczną (wynikającą z przybliżenia jednoelektronowego). Do poprawienia dokładności energii układu stosuje się metody typu „post-HF”.

2.2.2 Metoda oddziaływania konfiguracji

Metoda oddziaływania konfiguracji (ang. *Configuration Interaction* - CI) opisuje funkcję falową układu przy pomocy liniowej kombinacji wyznaczników Slatera-Diraca

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \dots \quad \Psi_{CI} = \left(\sum_n a_n \hat{C}_n \right) \Phi_0. \quad (2.32)$$

gdzie $\hat{C}_n$ jest operatorem n -krotnego wzbudzenia przekształcającym funkcję falową Hartree-Focka (Φ_0) w funkcję (Φ_n) z n elektronami przeniesionymi z orbitali obsadzonych $o_1, o_2, \dots$ na orbitale wirtualne $v_1, v_2, \dots$. Używając terminologii drugiej kwantyzacji wyraża się to jako

$$\hat{C}_n = \sum_{o_1 o_2 \dots v_1 v_2 \dots} c_{o_1 o_1 \dots}^{v_1 v_1 \dots} \hat{a}_{v_1}^\dagger \hat{a}_{v_1}^\dagger \dots \hat{a}_{o_1} \hat{a}_{o_2} \dots, \quad (2.33)$$

przy czym $\hat{a}_{v_1}^\dagger$ i $\hat{a}_{o_1}$ są odpowiednio operatorami kreacji orbitalu ϕ_{v_1} i anihilacji orbitalu ϕ_{o_1} . Użycie pełnego rozwinięcia Ψ_{CI} z wszystkimi wzbudzeniami daje tzw. pełną interakcję konfiguracji (ang. *full CI*), użycie do tego pełnej bazy orbitali da tzw. zupełną-CI (ang. *complete CI*). Dla uproszczenia rachunków ogranicza się rozwinięcie we wzorze (2.32) do zadanego poziomu wzbudzeń: pojedynczych - CIS (ang. *CI Singles*), podwójnych - CISD (ang. *CIS Doubles*), itd. przy czym najczęściej ogranicza się rozwinięcie Ψ_{CI} do $n = 2$ (CISD). W obliczeniach optymalizowane są jedynie współczynniki rozwinięcia, kształt orbitali Ψ_{HF} już nie. Metoda ta może nie być spójna rozmiarowo - w ogólności spójność zapewnia pełne-CI, choć możliwe jest przybliżone uzyskanie tej cechy dla odpowiednio dużego rozwinięcia CI.

2.2.3 Metoda wielokonfiguracyjnego pola samouzgodnionego

Metoda wielokonfiguracyjnego pola samouzgodnionego (ang. *Multi Configurational SCF* - MCSCF) opisuje funkcję falową układu podobnie jak metoda CI jako liniową kombinację wyznaczników Slatera-Diraca

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_n a_n \Phi_n. \quad (2.34)$$

W odróżnieniu od metody CI w przypadku MCSCF optymalizowane są nie tylko współczynniki a_n , ale także współczynniki rozwinięcia LCAO-MO orbitali używanych konfiguracyjnych funkcji stanu. Optymalizacja wykonywana jest względem pewnego początkowego stanu MCSCF ($\Psi_0 = \Psi_{MCSCF}$). Jest to możliwe dzięki użyciu operatorów unitarnych $e^{i\hat{R}}$, $e^{i\hat{S}}$

$$\hat{R} = \sum_{kl} r_{kl} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l, \quad \hat{S} = \sum_{KL} s_{KL} |\Phi_K\rangle \langle \Phi_L|. \quad (2.35)$$

Pierwszy operator tworzy liniową kombinację z podmienionymi spinorbitalami $\phi_l \rightarrow \phi_k$, a drugi tworzy liniowe kombinacje z zamienionymi wyznacznikami $\Phi_L \rightarrow \Phi_K$. Nowa funkcja falowa przyjmuje postać

$$\tilde{\Psi}_0 = e^{i\hat{R}} e^{i\hat{S}} \Psi_0, \quad (2.36)$$

zaś energię oblicza się według zależności

$$E = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle. \quad (2.37)$$

Funkcjonał energii jest wariowany względem parametrów $\mathbf{r}$ i $\mathbf{s}$, których znalezienie jest celem metody MCSCF. Energie dla niektórych układów nie są jednoznacznie określone przez parametry $\mathbf{r}$ i $\mathbf{s}$. Jest to spowodowane tym, że niektóre „obroty” w przestrzeni orbitali ($e^{i\hat{R}}$) nie komutują z obrotami w przestrzeni wyznaczników Slatera-Diraca ($e^{i\hat{S}}$).

2.2.4 Metoda pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej

Jest to w praktyce ograniczenie metody MCSCF do zadanej przestrzeni orbitalnej, w której wykonuje się obliczenie pełnego-CI. Zwyczajowo nazywa się ją kompletną przestrzenią aktywną (CAS). Oznacza to, że przy obliczeniach bierze się pod uwagę wszystkie możliwe obsadzenia w wybranej grupie orbitali. Funkcja falowa CASSCF jest liniową kombinacją wyznaczników wszystkich możliwych zestawów wzbudzeń, które da się uzyskać przy użyciu zadanej liczby elektronów na zadanej liczbie orbitali. Orbitale elektronowe dzieli się tutaj na orbitale rdzenia (obsadzenie niezmiennie 2), aktywne (obsadzenie zmienne: 0,1,2 - tutaj odbywają się wzbudzenia) i pozostałe (obsadzenie niezmiennie 0).

Ponieważ nie ma uniwersalnego sposobu na poprawny wybór minimalnej przestrzeni aktywnej, więc wyniki metody silnie zależą od wyboru CAS. Zaletą metody jest możliwość znajdowania energii stanów bliskich degeneracji oraz uwzględnienia części energii korelacji (zależnej od rozmiaru CAS).

Oprócz tego metoda jest spójna rozmiarowo, a jej wyniki nie są zależne od transformacji liniowej spinorbitali wewnątrz danej grupy (rdzenia, aktywnych, pozostałych).

2.2.5 Metoda wieloreferencyjnego oddziaływania konfiguracji

Metoda wieloreferencyjnego oddziaływania konfiguracji (ang. *Multi-Reference CI* - MRCI) jest metodą typu post-CASSCF. Funkcję falową w metodzie MRCI tworzy się w odniesieniu do wyników otrzymanych przy użyciu metody CASSCF. Zoptymalizowane na poziomie CASSCF funkcje falowe używane są jako referencje do budowy przestrzeni modelowej, w której następnie rozpatruje się zestaw wzbudzeń w zadanej przestrzeni orbitalnej. W metodzie MRCI optymalizowane są zarówno uzyskane orbitale, jak i współczynniki rozwinięcia. Oprócz wyników typowych dla CASSCF, obliczana jest też wielkość udziału danej referencji w funkcji falowej obliczonych stanów elektronowych. Podobnie jak w CASSCF, MRCI w obliczeniach uwzględnia część dynamicznej energii korelacji elektronowej, zaś dokładność zależy od wyboru CAS - z oczywistych przyczyn pominięty zostanie przyczynek od „zamrożonych” orbitali rdzenia.

2.2.6 Metoda Møllera-Plesseta

Najbardziej popularną metodą perturbacyjną typu „post-HF” ulepszającą wynik metody HF-SCF jest metoda Møllera-Plesseta (MP). Uwzględnia ona część energii korelacji poprzez rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera.

Metoda MP korzysta z rozwinięcia w szereg Taylora zarówno funkcji falowej jak i energii

$$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi^{(i)}, \quad (2.38)$$

$$E = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i E^{(i)}. \quad (2.39)$$

Pełny hamiltonian układu jest postaci

$$\hat{H} = \hat{H}_{HF} + \lambda \hat{V}, \quad (2.40)$$

gdzie $\hat{H}_{HF}$ (operator niezaburzony) jest hamiltonianem metody HF-SCF.

Podstawienie powyższych elementów do równania Schrödingera niezależnego od czasu (2.9) i pogrupowanie ich według potęg λ^i daje wzór i -tego rzędu rachunku zaburzeń. Poprawki do energii $E^{(i)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(i-1)} \rangle$ uzyskuje się stosując potencjał perturbacyjny postaci: $\hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{F} - \langle \Phi_0 | \hat{H} - \hat{F} | \Phi_0 \rangle$. $E^{(i)}$ jest i -tą poprawką do energii, a $\Psi^{(i)}$ jest i -tą poprawką do funkcji falowej.

Najniższym rzędem metody MP dającym niezerową poprawkę do energii stanu podstawowego jest MP2. Zerowy rząd (MP0) jest równorzędny z metodą HF ze względu na brak poprawki, zaś w pierwszym rzędzie (MP1) funkcja falowa daje ten sam wynik co metoda HF, co wynika z teorii Brillouina.

Najczęściej stosowaną w obliczeniach *ab initio* jest metoda MP drugiego rzędu (MP2). Poprawka do energii jest postaci

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,K,L} \frac{|\langle \psi_{ij}^{KL} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle - \langle \psi_{ij}^{LK} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_K - \epsilon_L}, \quad i, j \neq K, L \quad (2.41)$$

gdzie indeksy i, j oznaczają orbitale obsadzone, a K, L - orbitale wirtualne, zaś ψ_{ij}^{LK} to podwójnie wzbudzony ($i \rightarrow L$ oraz $j \rightarrow K$) wyznacznik Slater-Diraca ψ_{HF} .

Metoda ta wprowadza poprawki energetyczne względem metody HF, przez co ma zastosowanie do elektronowego stanu podstawowego, lub najogólniej ujmując - najniższego stanu dla zadanej multipletowości (w przypadku UHF).

2.2.7 Metoda sprzężonych klasterów

Metoda sprzężonych klasterów (ang. *Coupled Cluster* - CC) oblicza część energii korelacji poprzez wprowadzenie oddziaływań wzajemnych pomiędzy parami oraz większymi klastrami elektronów. Funkcja falowa ma postać

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (2.42)$$

do konstrukcji której użyto operatora falowego ($e^{\hat{T}}$). Odróżnia to metodę CC od innych metod oddziaływania konfiguracji, np. CI korzystającej z liniowego rozwinięcia funkcji falowej. Dzięki temu metoda CC jest spójna rozmiarowo, przez co może opisywać np. układy dysocjujące. Funkcja próbna Φ_0 , lub tzw. „stan próżni” jest najczęściej funkcją falową jednoreferencyjną - np. otrzymaną dzięki metodzie HF.

Pojawiający się w operatorze falowym operator klasterowy $\hat{T}$ stanowi sumę operatorów kolejnych wzbudzeń $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$. Uwzględnienie wszystkich wzbudzeń w operatorze klasterowym i pełnego rozwinięcia operatora falowego jest tożsame z metodą full-CI. W ramach terminologii drugiej kwantyzacji operatory poszczególnych wzbudzeń opisuje się jako:

$$T_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{o_1 o_2 \dots o_n, v_1 v_2 \dots v_n} t_{o_1 o_2 \dots}^{v_1 v_2 \dots} \hat{a}_{v_1}^\dagger \hat{a}_{v_2}^\dagger \dots \hat{a}_{v_n}^\dagger \hat{a}_{o_1} \hat{a}_{o_2} \dots \hat{a}_{o_n}, \quad (2.43)$$

gdzie $t_{o_1 o_2 \dots}^{v_1 v_2 \dots}$ to amplitudy wzbudzeń, zaś $\hat{a}_{v_1}^\dagger$ i $\hat{a}_{o_1}$ są odpowiednio operatorami kreacji orbitalu ϕ_{v_1} i anihilacji orbitalu ϕ_{o_1} . Rozwinięcie operatora klasterowego ($\sum_{i=1}^n \hat{T}_i$) można zakończyć na dowolnym n otrzymując metody CCS ($n = 1$, ang. *CCSingles*), CCSD ($n = 2$, ang. *CCSDoubles*), itd. Możliwe jest też uwzględnienie odpowiednich wzbudzeń przy użyciu rachunku zaburzeń - np. CCS(D), CCSD(T).

Energia dana jest wzorem

$$\hat{H}_{CC}|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle, \quad (2.44)$$

który otrzymuje się rozwiązując równanie Schrödingera dla klasterowej funkcji falowej Ψ_{CC} , wykorzystując jej postać podaną we wzorze (2.42), a następnie przekształcając je do postaci równania na wartość własną przez lewostronne pomnożenie przez $e^{-\hat{T}}$. Hamiltonian klasterowy

$$\hat{H}_{CC} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \quad (2.45)$$

zawiera w sobie hamiltonian podobny jak w metodzie Møllera-Plesseta i składający się z dwóch części - operatora Focka $\hat{F}$ i potencjału fluktuacyjnego $\hat{V}$.

Oprócz powyższego równania na energię rozwiązuje się zestaw równań na amplitudy wzbudzeń:

$$\langle \Phi_{o_1 o_2 \dots}^{v_1 v_2 \dots} | \hat{H}_{CC} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.46)$$

Przy przyjętej postaci operatora H_{CC} ze wzoru (2.45) niemożliwe jest zastosowanie teorii wariacyjnej, gdyż taki hamiltonian nie jest hermitowski.

Popularną metodą stosowaną w przypadku stanów wzbudzonych układów wieloatomowych jest przybliżona metoda CCSD, określana mianem CC2. W metodzie CC2, rozwinięcie operatora klasterowego obcina się dla dwukrot-

ných wzbudzeń tak samo jak w przypadku metody CCSD:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = \sum_{a,i} t_a^i \tau_a^i + \sum_{ab,ij} t_{ab}^{ij} \tau_{ab}^{ij}. \quad (2.47)$$

Równanie na energię przyjmuje postać:

$$E_{CC} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{CC} \rangle = E_{SCF} + \sum_{ab,ij} [t_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j] [2(\Phi_a^i | \Phi_b^j) - (\Phi_a^j | \Phi_b^i)] \quad (2.48)$$

W powyższych równaniach t i τ to stosownie amplitudy oraz operatory wzbudzeń. W odróżnieniu od metody CCSD, w CC2 zastosowana jest prostsza postać amplitud wzbudzeń. Przyjmując dla wygody notacji, że pojedyncze i podwójne wzbudzenia zapisuje się jako μ_1 i μ_2 , oraz że $\tilde{H} = e^{-\hat{T}_1} \hat{H} e^{\hat{T}_1}$, to amplitudy wzbudzeń μ_1 i μ_2 otrzymuje się rozwiązując równania:

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \Phi_{\mu_1} | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0, \quad (2.49)$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \Phi_{\mu_2} | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.50)$$

Energie wzbudzeń oraz amplitudy opisujące stany wzbudzone otrzymuje się rozwiązując prawostronne równanie własne:

$$\mathbf{A}\mathbf{R} = \omega\mathbf{S}\mathbf{R}, \quad (2.51)$$

gdzie $\mathbf{R}$ jest prawostronnym wektorem własnym, $\mathbf{A}$ jest jacobianem dla funkcji wektorowej Ω_μ , a macierz $\mathbf{S}$ opisuje nakrywanie funkcji falowych stanu wzbudzonego i podstawowego otrzymanego z obliczenia metodą HF:

$$A_{\mu\nu} = \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial t_\nu}, \quad (2.52)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \tau_\nu | \Phi_{HF} \rangle. \quad (2.53)$$

Zdecydowaną słabością tej metody, jak i wszystkich metod jednoreferencyjnych, są problemy w opisywaniu układów o niemal zdegenerowanych poziomach energetycznych. Stąd metoda CC2 może zawodzić w sąsiedztwie dozwolonych przez symetrię przecięć stożkowych stanów elektronowych.

Rozwiązywanie niezależnego od czasu równania Schrödingera dla ruchu elektronów wokół jąder atomowych (wzór 2.9) przy pomocy diskutowanych powyżej metod umożliwiają liczne pakiety programów dla chemii kwantowej takie jak TURBOMOLE^[102], GAMESS^[103], GAUSSIAN^[104], MOLPRO^[105].

2.3 Diabatyzacja

Opisane metody obliczeniowe chemii kwantowej pozwalają na wyznaczenie adiabatycznej PES. Jej cechą charakterystyczną są liczne obszary nieróżniczkowalne, uniemożliwiające zastosowanie różniczkowalnej funkcji analitycznej do jej opisu. Kolejne utrudnienie stwarzają punkty osobliwe wektorowej składowej sprzężenia różniczkowego $\hat{\mathbf{F}}_{ji}$ - opisanej wzorami (2.14, 2.16), pojawiające się w obszarach degenerowania się stanów elektronowych. Oprócz tego, w reprezentacji adiabatycznej można zaobserwować tzw. „molekularny efekt Aharonowa-Bohma”^[107], czyli zmianę fazy funkcji falowej podczas okrążania przecięcia stożkowego. Poprawny opis tego zjawiska wymaga wprowadzenia dodatkowych warunków brzegowych dla zachowania się funkcji falowej, co jeszcze bardziej komplikuje opis teoretyczny. Z tych względów do opisu dynamiki jąder atomowych przyjęło się stosować wygodniejszą z perspektywy obliczeniowej reprezentację kwazi-diabatyczną, lub krócej - diabatyczną.

Pełna diabatyzacja wymaga uwzględnienia wszystkich stanów adiabatycznych, co jest z oczywistych względów niewykonalne. Intuicyjnym przybliżeniem jest więc rozdzielenie przestrzeni Hilberta na dwie podprzestrzenie - P i Q . W pierwszej z nich znajdują się wszystkie stany elektronowe potrzebne do opisu dynamiki układu oraz te stany elektronowe, które są niezbędne do uzyskania możliwie dokładnej transformacji pomiędzy reprezentacjami. W drugiej - umieszcza się wszystkie pozostałe stany elektronowe. Kwazi-diabatyzacja przeprowadzana jest jedynie w podprzestrzeni P .

Podstawienie operatora energii kinetycznej w prostej postaci $\hat{T}_n = -\frac{1}{2M}\nabla^2$ oraz otrzymanej poprzednio postaci sprzężenia nieadiabatycznego $\hat{\Lambda}_{ji}$ ze wzoru (2.13) do równania jądrowego (2.11) przekształca je w:

$$E|\phi_j(R_n)\rangle = \left[-\frac{1}{2M} \left(\nabla^2 + 2\langle\psi_j|\nabla|\psi_i\rangle \cdot \nabla + \langle\psi_j|\nabla^2|\psi_i\rangle \right) + V_j(R_n) \right] |\phi_i(R_n)\rangle. \quad (2.54)$$

Używając definicji $\hat{\mathbf{F}}_{ji}$ oraz $\hat{G}_{ji}$ z równań (2.14) i (2.15), poprzednie równanie przekształca się do postaci charakterystycznej dla teorii cechowania:

$$E|\phi\rangle = \left[-\frac{1}{2M} \left(\nabla + \hat{\mathbf{F}} \right)^2 + \hat{\mathbf{V}} \right] |\phi\rangle. \quad (2.55)$$

W powyższym zapisie pominięto indeksy stanów elektronowych, gdyż $|\phi\rangle$ jest pełnym wektorem funkcji falowych, $\nabla + \hat{\mathbf{F}}$ jest macierzą tzw. „ubranego” operatora energii kinetycznej, a $\hat{\mathbf{V}}$ jest macierzą operatora energii potencjalnej.

Następnie do funkcji falowej każdego stanu elektronowego wprowadza się czynnik fazowy $\varphi(\mathbf{R})$:

$$\tilde{\psi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = e^{i\varphi_j(\mathbf{R})} \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.56)$$

Dla tej postaci funkcji falowej wzór (2.55) przekształca się do postaci¹:

$$E|\phi\rangle = \left[-\frac{1}{2M} \left(\nabla + \hat{\mathbf{F}} + 2i(\nabla\varphi) \right)^2 + \hat{\mathbf{V}} \right] |\phi\rangle. \quad (2.57)$$

Wybór fazy φ pozwala uprościć obliczenia - dobrze wybierając fazy poszczególnych stanów elektronowych można zminimalizować, lub wyeliminować $\hat{\mathbf{F}}$.

Transformacja pomiędzy dowolnymi wektorami pełnych funkcji falowych o różnych współczynnikach fazowych (w tym pomiędzy reprezentacją adiabatyczną i diabatyczną) musi być odwracalna, czyli opisana przez macierz unitarną $\mathbf{U}$. Najbardziej interesujące są transformacje zależne od położenia jąder atomowych $\mathbf{U}(\mathbf{R}_n)$. Transformacja pełnej funkcji falowej $|\tilde{\Psi}\rangle = \mathbf{U}^\dagger |\Psi\rangle$ oznacza, że przekształcona została także jądrowa funkcja falowa:

$$|\tilde{\phi}(\mathbf{R}_n)\rangle = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{R}_n) |\phi(\mathbf{R}_n)\rangle. \quad (2.58)$$

Naturalnie konieczne jest także przetransformowanie macierzy operatora energii potencjalnej oraz macierzy wektorowego sprzężenia nieadiabatycznego:

$$\tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{R}_n) = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{R}_n) \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R}_n) \mathbf{U}(\mathbf{R}_n), \quad (2.59)$$

$$\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{R}_n) = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{R}_n) \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R}_n) \mathbf{U}(\mathbf{R}_n) + \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{R}_n) \nabla \mathbf{U}(\mathbf{R}_n). \quad (2.60)$$

Możliwie pełne wyeliminowanie macierzy $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{R}_n) \simeq 0$ w nowej bazie jądrowych funkcji falowych otrzymuje się zerując lewą stronę równania 2.60, co w uproszczonej postaci wygląda następująco:

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R}_n) \mathbf{U}(\mathbf{R}_n) + \nabla \mathbf{U}(\mathbf{R}_n) = 0. \quad (2.61)$$

W przypadku dwuwymiarowej podprzestrzeni P (dla dwóch stanów elektronowych) ogólna macierz transformacji ma postać macierzy obrotu:

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{R}_n) & \sin \theta(\mathbf{R}_n) \\ -\sin \theta(\mathbf{R}_n) & \cos \theta(\mathbf{R}_n) \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Z definicji $\hat{\mathbf{F}}$ (2.14) wynika, że jest to macierz pozadiagonalna i dla roz-

¹należy przy tym pamiętać o postaci $\hat{\mathbf{F}}$ opisanej wzorem 2.14

ważanego przypadku dwóch stanów ma ona postać:

$$\hat{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} 0 & \tau \\ -\tau & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.63)$$

gdzie $\tau = \langle \psi_i | \nabla | \psi_j \rangle$. Podstawienie (2.63) i (2.62) do (2.61) daje ogólny warunek transformacji do bazy diabatycznej :

$$\nabla\theta + \tau = 0. \quad (2.64)$$

Należy pamiętać o tym, że transformowana jest diagonalna (adiabatyczna) macierz potencjału wg wzoru (2.59). Powyższy warunek oznacza, że usunięcie $\hat{\mathbf{F}}$ odbywa się za cenę wprowadzenia pozadiagonalnych elementów do $\hat{\mathbf{V}}$.

Kąt obrotu we wzorze (2.62) opisuje zależność

$$\theta(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{2V_{12}^d}{V_{22}^d - V_{11}^d} \right). \quad (2.65)$$

Wynika to z faktu, iż przejście od dowolnej niediagonalnej reprezentacji⁵ (w tym diabatycznej) do diagonalnej (adiabatycznej) jest równoznaczne z przeprowadzeniem diagonalizacji:

$$\hat{\mathbf{V}}^d \rightarrow \hat{\mathbf{V}}^a \equiv \begin{pmatrix} \hat{V}_{11}^d & \hat{V}_{12}^d \\ \hat{V}_{21}^d & \hat{V}_{22}^d \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \hat{V}_{11}^a & 0 \\ 0 & \hat{V}_{22}^a \end{pmatrix}. \quad (2.66)$$

Wartości własne (adiabatyczne) są postaci:

$$\hat{V}_{11,22}^a = \frac{1}{2} \left[(\hat{V}_{22}^d + \hat{V}_{11}^d) \pm \sqrt{(\hat{V}_{22}^d - \hat{V}_{11}^d)^2 + (2\hat{V}_{12}^d)^2} \right]. \quad (2.67)$$

Elementy macierzy obrotu można zapisać w następującej postaci:

$$\cos 2\theta(\mathbf{R}_n) = \frac{V_{22}^d - V_{11}^d}{\sqrt{(V_{22}^d - V_{11}^d)^2 + (2V_{12}^d)^2}}, \quad (2.68)$$

$$\sin 2\theta(\mathbf{R}_n) = \frac{2V_{12}^d}{\sqrt{(V_{22}^d - V_{11}^d)^2 + (2V_{12}^d)^2}}. \quad (2.69)$$

⁵niediagonalnej w sensie macierzy operatora energii potencjalnej

Korzystając z adiabatycznych wartości buduje się niezmienniki:

$$V_{22}^a + V_{11}^a = V_{22}^d + V_{11}^d, \quad (2.70)$$

$$V_{22}^a - V_{11}^a = \sqrt{(V_{22}^d - V_{11}^d)^2 + (2V_{12}^d)^2}. \quad (2.71)$$

Wykorzystując fakt, że obydwie reprezentacje są identyczne, gdy zmienna sprzęgająca jest w punkcie przecięcia $Q_c = 0$ (ang. *coupling*), można w prosty sposób obliczyć elementy diagonalne V_{11}^d i V_{22}^d w funkcji zmiennych reakcyjnych Q_t (ang. *tuning*). Ich zależność od zmiennych sprzęgających uzyskuje się dzięki wykorzystaniu pierwszego niezmiennika (w funkcji zmiennej sprzęgającej) - (2.70). Element sprzęgający V_{12}^d odnajduje się podstawiając dane adiabatyczne i znalezione już elementy diagonalne do drugiego niezmiennika - (2.71). W ten sposób jednocześnie z procesem diabatyzacji dokonuje się dopasowywania PES ów przy użyciu funkcji analitycznych.

Tak przygotowane diabatyczne PESy, wraz z elementami sprzęgającymi wykorzystuje się do propagacji kwantowych WP. Jeżeli potrzebne jest przedstawienie wyników w reprezentacji adiabatycznej - stosuje się transformację odwrotną (2.59), przy wykorzystaniu podanej wcześniej postaci macierzy obrotu (2.62) i kąta obrotu (2.65) w funkcji położenia jąder atomowych.

2.4 Dynamika kwantowych pakietów falowych na siatkach.

Obliczenie dynamiki kwantowego WP na siatce wymaga zobrazowania na niej funkcji falowej i wszystkich używanych operatorów. Funkcję falową ψ przybliża się przy pomocy siatki punktów q_i i bazy funkcji $g_n(q_i)$:

$$\psi(q_i) = \sum_{n=0}^{N_g-1} a_n g_n(q_i), \quad (2.72)$$

gdzie a_n to współczynniki rozwinięcia w bazie funkcji siatki, a N_g to ilość punktów siatki. Można to zapisać w formie macierzowej jako $\psi = \mathbf{Ga}$.

Podobnie zapisuje się wynik działania dowolnego operatora:

$$\phi(q_j) = \sum_i^{N_g} O_{ji} \psi(q_i). \quad (2.73)$$

Operator $\hat{O}$ opisuje się przy użyciu macierzy $\mathbf{O}$. Korzystnie jest tak dobrać dyskretyzowaną reprezentację funkcji falowej (bazę), aby funkcje bazy były zarazem funkcjami własnymi używanych operatorów. Wtedy operator $\hat{O}$ można przedstawić przy pomocy diagonalnej macierzy O_{jj} i jest on „lokalny” w tej reprezentacji. Macierze operatorów nielokalnych nie są diagonalne, przez co w ogólnym przypadku obliczenie wyniku działania operatora (2.73) zajmuje $O(N_g^2)$ czasu.

W przypadku przestrzeni dualnych wynik działania dowolnego operatora oblicza się w reprezentacji, w której jest on lokalny:

$$\mathbf{O}\psi = \mathbf{G}^{-1}\mathbf{o}\mathbf{G}\psi, \quad (2.74)$$

gdzie $\mathbf{G}$ jest transformacją pomiędzy reprezentacjami.

Operatory używane w fizyce kwantowej najczęściej należą do jednej z kilku przestrzeni sprzężonych takich jak przestrzeń położeń/pędów, położenia kąтового/momentu pędu, czy czasu/energii. Operacją transformującą pomiędzy przestrzeniami sprzężonymi jest transformata Fouriera

$$\tilde{\psi}(\xi) = U_f\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i x \xi / V} \psi(x) dx. \quad (2.75)$$

Najważniejszym operatorem koniecznym do rozwiązania zależnego od czasu równania Schrödingera jest oczywiście hamiltonian. Można go podzielić na dwie części: lokalną dla reprezentacji położeniowej, i lokalną dla reprezentacji pędowej. Dla przestrzeni położeniowej nielokalne są wszystkie operatory różniczkowe, przez co obliczenie wyniku ich działania wymaga stosowania wzoru (2.74). Podstawowym operatorem różniczkowym stosowanym w obliczeniach mechaniki kwantowej jest operator pędu

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}, \quad (2.76)$$

którego główną częścią jest operator różniczkowy $\hat{\mathbf{d}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}$. Operator $\hat{\mathbf{p}}$ wchodzi w skład hamiltonianu, poprzez operator energii kinetycznej $\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}^2}$. Jako część hamiltonianu służy też do stworzenia operatora prądu prawdopodobieństwa $\hat{J} = i\hbar [\hat{H}, \hat{\Theta}]$.

Możliwość dokładnego obliczenia wyniku działania tego operatora pozwoli na opisanie kolejnych operatorów różniczkowych, w których pojawia się $\hat{\mathbf{p}}$.

2.4.1 Metoda Fouriera

W metodzie Fouriera funkcjami ortogonalnymi użytymi do dyskretyzacji funkcji falowej są funkcje własne operatora pędu $\hat{\mathbf{p}}$ w postaci fal płaskich:

$$g_k(q) = e^{2\pi i k q/L}, \quad k = -(N_g/2 - 1), \dots, 0, \dots, N_g/2. \quad (2.77)$$

Przy ich użyciu funkcję falową przedstawia się jako skończony szereg Fouriera

$$\psi(q) \simeq \sum_{k=-(N_g/2-1)}^{N_g/2} a_k e^{2\pi i k q/L}, \quad (2.78)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia a_n określa wzór:

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N_g} \psi(q_j) e^{-2\pi i k q_j/L}. \quad (2.79)$$

Współczynniki rozwinięcia a_k można interpretować jako wartość funkcji falowej ψ w reprezentacji pędowej w punkcie k .

W tej metodzie macierz transformacji $\mathbf{G}$ ze wzoru (2.74) jest unitarna:

$$G_{jk} = \frac{1}{\sqrt{N_g}} e^{2\pi i j k / N_g} \quad (2.80)$$

i tożsama z macierzą transformacji pomiędzy przestrzenią położeń i pędów

$$\mathbf{G} = \mathbf{U}_f, \quad \tilde{\psi}(k) = \mathbf{U}_f \psi(q), \quad (2.81)$$

przez co wzór (2.74) przyjmuje postać

$$\mathbf{O}\psi = \mathbf{U}_f^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U}_f \psi. \quad (2.82)$$

Stąd operacja n -krotnego różniczkowania w przestrzeni położeń jest równoznaczna z procedurą: najpierw transformacji funkcji falowej do reprezentacji pędowej ($\psi(q) \rightarrow \tilde{\psi}(k)$), potem obliczenia działania operatora różniczkowania⁶ n -tej potęgi ($\tilde{\phi}(k) = \left(\frac{2\pi i k}{L}\right)^n \tilde{\psi}(k)$), a na koniec powrotnej transformacji do reprezentacji położeniowej ($\tilde{\phi}(k) \rightarrow \phi(q)$).

Dzięki wykorzystaniu algorytmu FFT (ang. *Fast Fourier-Transform*^[108])

⁶lokalnym dla przestrzeni k !

w metodzie Fouriera obliczenie wyniku działania operatora ma złożoność $O(N_g \log N_g)$ w funkcji ilości punktów siatki. Jest to wydajniejsze niż mnożenie przez macierz mające złożoność $O(N_g^2)$.

Dla tej metody przestrzeń fazowa dostępna dla WP to

$$V = X \cdot P, \quad (2.83)$$

która jest podzielona na komórki elementarne o objętości

$$\Delta V = \Delta x \cdot \Delta p, \quad (2.84)$$

przy czym obydwie reprezentacje sprzężone (np. położenia/pędów) są próbkowane przez taką samą ilość punktów:

$$X = N_g \Delta x, \quad (2.85)$$

$$P = N_g \Delta p. \quad (2.86)$$

Zasada nieoznaczoności Heisenberga $P \cdot \Delta x = X \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ określa zależność pomiędzy gęstościami próbkowania i wielkościami dostępnej przestrzeni w reprezentacjach sprzężonych. Metoda Fouriera zapewnia optymalne próbkowanie już na etapie konstrukcji siatki:

$$N_g \cdot \Delta V = N_g \cdot \Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}. \quad (2.87)$$

Rozpiętość siatki przestrzennej X określa rozdzielczość siatki pędowej Δp , zaś rozdzielczość położeniowa Δx określa automatycznie rozpiętość siatki pędowej P . Ustalenie rozpiętości siatki położeniowej, zapewniającej lokalizację WP, automatycznie zapewnia odpowiednie próbkowanie przestrzeni pędowej. Analogicznie, ustalenie rozpiętości siatki pędowej, czyli pośrednio limitu maksymalnej opisywanej energii $E_{max} = \frac{p_{max}^2}{2m}$, zapewni konsekwentnie odpowiednie próbkowanie przestrzeni położeniowej. Należy pamiętać, że dla siatki pędowej $p_{max} = -p_{min}$, przez co $P = 2p_{max}$.

Siatka opisująca przestrzeń fazową w metodzie Fouriera ma periodyczne warunki brzegowe, co ułatwia opis niektórych przypadków (np. problem rotora). Konieczne jest utrzymanie zlokalizowania WP w zadanej objętości przestrzeni fazowej w każdej chwili propagacji. Przez to problemem staje się maksymalne wykorzystanie dostępnej przestrzeni fazowej, po której przemieszcza się WP.

Naturalnym ograniczeniem metody Fouriera jest ilość modelowanych stopni swobody. Każdy ze stopni swobody wymaga użycia dodatkowej ilości punktów siatki. Gdy stopnie swobody są współzależne, konieczne jest budowanie siatki mającej $N_{tot} = N_g \cdot N_h \cdot \dots \cdot N_l$ punktów. Jeśli do próbkowania każdego z n stopni swobody użyto by N_g punktów, to $N_{tot} = N_g^n$. Stąd złożoność obliczeniowa dla transformacji U_f z lekko nad-liniowej $O(N_g \log N_g)$ staje się potęgowa $O(N_g^n \log N_g)$. Dodawanie kolejnych stopni swobody do opisu powoduje znaczne zwiększenie obciążenia obliczeniowego. Ewentualne polepszenie sytuacji od strony obliczeniowej uzyskuje się w przypadku, gdy zbiór stopni swobody można rozdzielić na podzbiory. Wtedy n -wymiarową siatkę można rozłożyć na kilka siatek m -wymiarowych (gdzie $n = \sum_i m_i$).

Maksymalne wykorzystanie przestrzeni fazowej dodatkowo utrudnia ograniczenie wynikające z natury użytego algorytmu FFT, ponieważ nie jest możliwy swobodny wybór ilości punktów opisujących zadany stopień swobody. Wymaganiem algorytmu użytego w tej pracy jest by ilość punktów stopnia swobody była potęgą dwójki. Przy użyciu obecnych komputerów kilkuset-femtosekundowa propagacja WP o trzech stopniach swobody na siatce rzędu $256 \times 256 \times 256$ punktów wymaga kilku dni obliczeniowych jednego procesora.

2.4.2 Rozwiązanie zaleźnego od czasu równania Schrödingera: operator propagacji

Po przepisaniu zaleźnego od czasu równania Schrödingera dla jąder atomowych opisanego równaniem (2.1) z pominięciem zależności od współrzędnych przestrzennych otrzymuje się:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle. \quad (2.88)$$

Jego rozwiązaniem dla hamiltonianu niezależnego od czasu jest

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}_p(t) |\Psi(0)\rangle = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} |\Psi(0)\rangle, \quad (2.89)$$

gdzie $\hat{U}_p(t)$ jest operatorem propagacji, lub zwyczajowo „propagatorem”. Dla niezależnego od czasu hamiltonianu ani potencjał, w którym rozwiązujemy równanie Schrödingera, ani postać operatora energii kinetycznej nie zmieniają się w czasie propagacji, więc baza energetycznych stanów własnych Φ_n także nie zależy od czasu. Możliwe jest więc rozłożenie wektora falowego Ψ w bazie tych stanów własnych Φ_n i rozwiązanie równania Schrödingera przy

użyciu współczynników rozkładu $c_n = \langle \Phi_n | \Psi \rangle$ na stany własne tej bazy⁷:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\Phi_n\rangle. \quad (2.90)$$

Jeśli da się znaleźć stany własne hamiltonianu, to rozwiązanie zależnego od czasu równania Schrödingera wymaga jedynie prostego mnożenia przez przesunięcie „fazowe” $e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$. Najczęściej jednak stany własne hamiltonianu nie są znane, a wtedy rozwiązanie tego równania uzyskuje się w sposób przybliżony poprzez propagację kwantowych WP.

Hamiltonian jądrowy układu rozdziela się na dwie części $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, jedną lokalną w reprezentacji pędowej, a drugą w położeniowej. Dla niewielkiego interwału czasowego Δt możliwe jest przybliżone rozłożenie propagatora na:

$$e^{-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} = e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{i\hat{T}\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}}. \quad (2.91)$$

Postać tego rozkładu podyktowana jest dokładnością obliczeniową. Możliwy jest też rozkład w kolejności $\hat{H} = \hat{V} + \hat{T}$, jednak ze względów numerycznych daje on mniej dokładne wyniki. O ile kolejność rozkładu ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ lub $\hat{H} = \hat{V} + \hat{T}$) jest dowolna ze względu matematycznego, to implementacja każdego z nich powoduje różne obciążenie obliczeniowe. Kolejność operatorów podana we wzorze (2.91) jest korzystniejsza, gdyż w tej postaci transformację Fouriera wykonuje się tylko dwukrotnie. Gdyby zamienić kolejność operatorów, konieczne byłoby wykonanie tej transformacji czterokrotnie. Metodę obliczeń opartą na rozkładzie operatora propagacji nazywa się metodą rozdzielonych operatorów (ang. *Split Operator*^[109]). Ostateczna postać zależnego od czasu równania Schrödingera wygląda następująco:

$$|\Psi(t_0 + \Delta t)\rangle = e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{i\hat{T}\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2\hbar}} |\Psi(t_0)\rangle. \quad (2.92)$$

Powtarzając iteracyjny powyższy rachunek można w przybliżony sposób obliczyć ewolucję WP na siatce.

2.4.3 Wyznaczanie oscylacyjnych stanów własnych: propagacja w czasie urojonym

WP do celów propagacji $\Psi(t_0)$ można utworzyć przy pomocy dowolnych oscylacyjnych stanów własnych ϕ_n . Liniowość i superponowalność rozwiązań

⁷Zależnie od tego, czy baza stanów własnych jest ciągła, czy dyskretna we wzorze powinna występować albo całka, albo suma.

równania Schrödingera pozwala uzyskać ewolucję dowolnego początkowego WP jako superpozycję wyników propagacji różnych oscylacyjnych stanów własnych zgodnie z zależnością $\Psi(t_0) = \sum_n c_n \phi_n$. Analiza dynamiki pojedynczych stanów własnych pozwala zbudować bazę do konstrukcji wyników propagacji WP faktoryzowalnych w tej bazie.

Najniższe energetycznie stany własne można uzyskać przy pomocy techniki polegającej na propagacji próbnego WP - $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ - w czasie urojonym. $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ tworzy się najprościej jako pakiet gaussowski zlokalizowany w pobliżu minimum globalnego zadanej PES. Jego szerokość dobiera się tak, aby pokrywał on znaczną część tego obszaru oraz miał stosunkowo dużą energię całkowitą. Wybranie postaci $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ na siatce oraz przedstawienie na tej siatce PESów jest równoznaczne z niejawnym zadaniem rozkładu WP w bazie stanów własnych $\phi_i(\mathbf{r})$ tego potencjału:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i(t) \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.93)$$

przy czym $c_i(t) = c_i(0) e^{\frac{-iE_i t}{\hbar}}$.

Propagację WP w czasie urojonym opisuje się analogicznie jak w równaniu (2.90), przy czym podstawia się $t = -i\tau$:

$$\Psi(\mathbf{r}, \tau) = \sum_i c_i(0) e^{-\frac{E_i \tau}{\hbar}} \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.94)$$

Podczas takiej propagacji stany własne, z których składa się WP, są wytłumiane proporcjonalnie do wielkości ich energii własnych - najwolniej zanikają stany o najniższej energii. Z tego powodu konieczne jest renormalizowanie WP. Przy odpowiednio długim czasie propagacji wszystkie stany własne poza podstawowym zostaną wytłumione - początkowy WP zapadnie się do najniższego energetycznie stanu własnego $\phi_0(\mathbf{r})$. Stany własne o wyższych energiach znajduje się dzięki cyklicznemu usuwaniu z początkowego WP wkładu pochodzącego od wcześniej wyodrębnionych stanów własnych o niższych energiach.

Założmy, że odnaleziony został jedynie najniższy stan własny $\phi_0(\mathbf{r})$. Wtedy początkowy WP - $\Psi_1(\mathbf{r}, 0)$ - służący do znalezienia następnego w kolejności stanu własnego $\phi_1(\mathbf{r})$, przyjmie postać:

$$\Psi_1(\mathbf{r}, 0) = \Psi_0(\mathbf{r}, 0) - c_0(0) \phi_0(\mathbf{r}). \quad (2.95)$$

Współczynnik $c_0(t)$ określający wkład stanu $\phi_0(\mathbf{r})$ do WP oblicza się wyko-

nując rzutowanie zadanego stanu własnego na WP:

$$c_0(t) = \langle \phi_0(\mathbf{r}) | \Psi_0(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (2.96)$$

Procedurę rzutowania-usuwania-renormalizacji-relaksacji powtarza się aż do uzyskania zadanej zbieżności obliczenia stanu własnego. Otrzymaną funkcję falową stanu własnego normalizuje się przed rozpoczęciem propagacji.

Iteracyjne użycie tej procedury pozwala znaleźć wystarczającą ilość stanów własnych do przeprowadzenia analizy dynamiki pakietów falowych (WP). Otrzymane stany własne są analizowane celem ustalenia obsadzenia modów oscylacyjnych. Dokładność z jaką można wyznaczyć parametry stanu własnego zależy od jakości potencjału i parametrów siatki. Wadą metody jest rosnący koszt obliczeniowy znajdowania kolejnych stanów własnych.

2.4.4 Operatory

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono operatory użyte podczas obliczeń dynamiki WP. Wszystkie mogą być stosowane zarówno w reprezentacji adiabaticznej, jak i diabatycznej. Naturalnie wybór operatorów ogranicza jedynie możliwość ich przedstawienia na siatce fourierowskiej.

A Operator położenia

Operator położenia $\hat{\mathbf{r}}$ pozwala obliczyć średnie położenie WP:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \langle \Psi(t) | \mathbf{r} | \Psi(t) \rangle, \quad (2.97)$$

które służy zobrazowaniu zależnych od czasu położań jąder atomowych badanego układu. Obliczenie $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$ w reprezentacji diabatycznej dla k -tego stanu elektronowego wymaga wykonania rzutowania funkcji falowej na stany elektronowe tej reprezentacji przy użyciu operatora rzutowania $|\psi_k^d\rangle\langle\psi_k^d|$:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_k^d = \langle \Psi(t) | \psi_k^d \rangle \langle \psi_k^d | \mathbf{r} | \psi_k^d \rangle \langle \psi_k^d | \Psi(t) \rangle. \quad (2.98)$$

Rzutowanie to jest wykonywane w miarę możliwości jedynie na początku propagacji, a dalsze operacje są przeprowadzane konsekwentnie w jednej z dwóch reprezentacji. Jeśli potrzebne jest obliczenie wyniku w drugiej reprezentacji, to stosuje się odpowiednią postać transformacji $\mathbf{U}$ omówionej w rozdziale 2.3. Wzór (2.98) zapisuje się skrótowo:

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_k^d = \langle \psi_k^d | \mathbf{r} | \psi_k^d \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} \mathbf{r} \phi_k^d. \quad (2.99)$$

Oblicza się także drugi moment operatora $\hat{\mathbf{r}}$, który opisuje średnią szerokość (rozmycie) WP:

$$\langle \hat{\mathbf{r}}^2 \rangle_k^d = \langle \psi_k^d | \mathbf{r}^2 | \psi_k^d \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} \mathbf{r}^2 \phi_k^d. \quad (2.100)$$

B Operatory energii kinetycznej, potencjalnej i całkowitej

Hamiltonian $\hat{H}$ jest najważniejszym operatorem dla propagacji WP. Składa się z operatora energii kinetycznej $\hat{T}$ lokalnego w przestrzeni pędów oraz operatora energii potencjalnej $\hat{V}$ lokalnego w przestrzeni położenia. Obliczenie wartości oczekiwanej operatorów $\hat{T}$, $\hat{V}$ i całkowitej $\hat{H}$ wykonuje się analogicznie jak w przypadku operatora położenia:

$$\langle \hat{T} \rangle_k^d = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} \hat{T} \phi_k^d, \quad (2.101)$$

$$\langle \hat{V} \rangle_k^d = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} \hat{V} \phi_k^d, \quad (2.102)$$

$$\langle \hat{H} \rangle_k^d = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} (\hat{T} + \hat{V}) \phi_k^d. \quad (2.103)$$

Zazwyczaj w ostatnim obliczeniu korzysta się z dwu poprzednich wyników: $\langle \hat{H} \rangle_k^d = \langle \hat{T} \rangle_k^d + \langle \hat{V} \rangle_k^d$. Wyniki te pozwalają pośrednio obserwować co dzieje się z WP. Zmiany $\langle \hat{V} \rangle_k$ informują o tym, z jakim potencjałem WP oddziałują w danej chwili. Z oczywistych względów zmiany te powinny mieć swoje odbicie w ewolucji $\langle \hat{T} \rangle_k$. Monitorowanie wielkości $\langle \hat{H} \rangle_k$ pozwala sprawdzić wielkość odstępstw od zasady zachowania energii. Obliczana przed rozpoczęciem propagacji różnica wartości $\langle \hat{H} \rangle_k$ WP przed i po wzbudzeniu elektronowym pozwala oszacować energię wertykalnego wzbudzenia elektronowego.

C Operator przesunięcia i propagacji

Operator przesunięcia definiuje się następująco:

$$\hat{U}_t(\Delta \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}), \quad (2.104)$$

$$\hat{U}_t(\Delta t) \psi(t) = \psi(t - \Delta t). \quad (2.105)$$

Jego działanie w przestrzeni położenia daje wyniku przesunięcie funkcji falowej o zadany interwał przestrzenny $\Delta \mathbf{x}$. Szczególnie interesująca jest możliwość jego zastosowania w przestrzeni czasu, gdzie daje on przesunięcie w czasie funkcji falowej o zadany interwał czasowy Δt . Zastosowanie go w przestrzeni

dualnej (odpowiednio pędów i energii) daje zwykłe przesunięcie fazowe:

$$\hat{U}_f \left(\hat{U}_t(\Delta \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \right) = e^{\frac{-i \hat{\mathbf{p}} \Delta \mathbf{x}}{\hbar}} \tilde{\psi}(\mathbf{p}), \quad (2.106)$$

$$\hat{U}_f \left(\hat{U}_t(\Delta t) \psi(t) \right) = e^{\frac{-i \hat{H} \Delta t}{\hbar}} \tilde{\psi}(E). \quad (2.107)$$

Gdzie konieczne jest, aby operator $\hat{H}$ był niezależny od czasu.

Wykonanie transformaty Fouriera jedynie na operatorze $\hat{U}_t(\Delta t)$ daje operator propagacji („propagator”), którego użyto we wzorze (2.89) :

$$\hat{U}_f \left(\hat{U}_t(\Delta t) \right) = e^{\frac{-i \hat{H} \Delta t}{\hbar}} = \hat{U}_p(\Delta t). \quad (2.108)$$

D Operatory gęstości prawdopodobieństwa i obsadzenia

Operator gęstości prawdopodobieństwa $\hat{\rho}$ definiuje się jako

$$\hat{\rho}_k^d \equiv \phi_k^{*d} \phi_k^d. \quad (2.109)$$

Pozwala on ocenić m.in. jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia układu w określonej konfiguracji przestrzennej. Wartość średnią $\hat{\rho}$ oblicza się jako

$$\langle \hat{\rho}_k^d \rangle = \langle \phi_k^d | \phi_k^d \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_k^{*d} \phi_k^d. \quad (2.110)$$

Funkcję falową normalizuje się tak, że w chwili początkowej dynamiki $\langle \hat{\rho} \rangle = 1$. Oznacza to, że badany układ jest w pełni opisany funkcją falową w zadanej przestrzeni fazowej. Przedstawienie $\hat{\rho}_k$ w funkcji współrzędnych stopni swobody badanego układu pozwala na obserwowanie zachowania się WP. Jeżeli stopni swobody jest więcej niż 2, przydatne jest wykonanie rzutowania lub uśrednienia po zadanym podzbiorze współrzędnych. Dzięki czemu możliwe staje się zobrazowanie gęstości prawdopodobieństwa WP w mniejszej ilości wymiarów.

Wykonując całkowanie $\hat{\rho}_k$ po całej dostępnej przestrzeni V dla k -tego stanu elektronowego otrzymamy prawdopodobieństwo obsadzenia tego stanu

$$P_k^d = \int_V d\mathbf{r} \rho_k^d. \quad (2.111)$$

Podstawiając stosowne granice całkowania do poprzedniego wzoru możliwe

jest obliczenie prawdopodobieństwa obsadzenia podprzestrzeni $S \in V$:

$$P_{kS}^d = \int_S d\mathbf{r} \rho_k^d. \quad (2.112)$$

Jeśli badany jest układ dysocjacyjny, to obliczając zależne od czasu prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu należy uwzględnić skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa przez brzeg obszaru reakcyjnego ∂S :

$$P_{kV}^d = P_{kS}^d + D_{k\partial S}^d \quad (2.113)$$

E Operator prądu prawdopodobieństwa, maska tłumiąca

Periodyczne warunki brzegowe typowe dla metody Fouriera mogą stanowić utrudnienie przy propagacji WP. Przy zagadnieniach niemających takich warunków (np. w reakcjach dysocjacji), konieczne jest kontrolowanie aby WP nie dotarł do brzegu siatki.

Zapewnienie zlokalizowania WP w czasie propagacji wymagałoby użycia rozległej siatki w obszarze dysocjacyjnym, co drastycznie zmniejszyłoby wydajność jej wykorzystania. W tej sytuacji ogranicza się obszar propagacji, a na jego brzegu stosuje się tzw. maskę tłumiącą, służącą do usuwania WP przed brzegiem siatki. Istotne jest, aby operator maski był gładką, różniczkowalną funkcją o wystarczająco szerokiej dziedzinie, w przeciwnym wypadku WP mógłby rozproszyć się na brzegu maski. Podczas obliczeń w tej pracy stosowana była maska tłumiąca postaci:

$$f_{damping}(r) = \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{r_{min} + \Delta r_m - r}{\Delta r_m} \right], \quad r_{min} < r_m < r_{max}, \quad (2.114)$$

gdzie r_{min} i r_{max} ograniczają miejsce nałożenia maski, przy czym dla r_{max} funkcja falowa zostaje wytłumiona do zera, zaś $\Delta r_m = r_{max} - r_{min}$.

W trakcie tłumienia WP następuje utrata informacji. Zapobiega się temu mierząc prąd prawdopodobieństwa przez brzeg obszaru tłumienia. Operator prądu prawdopodobieństwa w najogólniejszej postaci to:

$$\hat{J} = i\hbar [\hat{H}, \hat{\Theta}], \quad (2.115)$$

gdzie $\hat{\Theta}$ jest operatorem Heaviside'a, który przyjmuje jedną zmienną określającą położenie ściany, przez którą mierzy się strumień prądu prawdopodobieństwa. Z tego powodu $\hat{\Theta}$ komutuje z $\hat{V}$, a dzięki temu w równaniu (2.115)

hamiltonian $\hat{H}$ można zastąpić operatorem $\hat{T}$.

Szczegółowa postać operatora prądu prawdopodobieństwa zależy od badanego układu i jego operatora kinetycznego. I tak, dla operatora energii kinetycznej postaci $\hat{T} = -\frac{\hbar^2 \hat{p}^2}{2m}$ operator $\hat{J}$ przyjmie postać:

$$\langle \hat{J}_k(t; r_i) \rangle_{\partial S} = Im \int_{\partial S} d\mathbf{r} \Psi_k^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hat{p}_i}{m} \Psi_k(\mathbf{r}, t) |_{r_i=R}. \quad (2.116)$$

Całkując wynik działania operatora $\hat{J}$ po czasie otrzymuje się tzw. skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa:

$$D_k(t; r_i)_{\partial S} = \int_{\tau=0}^{\tau=t} d\tau \langle \hat{J}_k(\tau; r_i) \rangle. \quad (2.117)$$

Rozdział 3

Fotofizyka dimeru wody

$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Celem tego rozdziału jest scharakteryzowanie głównych cech dynamiki procesu elektronowo indukowanego przeniesienia protonu (ang. *Electron-Driven Proton-Transfer* - EDPT)^[110] w układzie dimeru wody.

Dynamikę tego procesu można symulować przy użyciu metod półklasycznych lub „bezpośredniej dynamiki” (ang. „*direct-dynamics*”) nawet we wszystkich 12 wewnątrzcząsteczkowych stopniach swobody układu^[90] - np. przy pomocy metody surface-hopping^[111–113] lub mieszanej dynamiki kwantowo/klasycznej (ang. *Mixed Quantum-Classical Dynamics*)^[114]. Jednak te metody nie oddają w pełni wszystkich efektów kwantowych - w szczególności mogą mieć problemy ze wspomnianym wcześniej molekularnym efektem Aharonowa-Bohma, z interferencją funkcji falowej, a nawet z transferem WP pomiędzy PESami - przez co opisują kwantowy charakter dynamiki tego układu jedynie w sposób przybliżony. Alternatywą jest wykonanie symulacji w pełni kwantowej przy użyciu modelu opartego na danych *ab initio*. W tym przypadku ceną jest możliwość opisu jedynie ograniczonej ilości stopni swobody. Tego rodzaju symulacja umożliwia m.in. uwzględnienie efektów związanych ze stosunkowo dużą długością fali de-Broglie’a atomu wodoru (rzędu 0.4 Å) oraz poprawny opis efektów nieadiabatycznych pojawiających się w pobliżu przecięć stożkowych.

Zrozumienie mechaniki układu, w którym występują efekty nieadiabatyczne, skłania do wyboru w pełni kwantowego modelu, który pozwoli maksymalnie dokładnie uwzględnić efekty NBO. Jednak wysokie obciążenie numeryczne powiązane z wykorzystywaniem pełno-kwantowego modelu wymusza używanie niepełnej przestrzeni współrzędnych, czyli tzw. modeli o zre-

dukowanej wymiarowości. Modele kwantowe o zredukowanej wymiarowości uwzględniają jedynie zbiór współrzędnych najistotniejszych z punktu widzenia dynamiki NBO: umożliwiających dotarcie do przecięcia stożkowego (ang. *Conical Intersection* - CI) oraz sprzężenie PESów.

W pierwszym podrozdziale 3.1 opisane są kolejne etapy konstrukcji modelu o zredukowanej wymiarowości. Dalsze podrozdziały: 3.2 i 3.3 przedstawiają wyniki badań oraz ich dyskusję - odpowiednio dla modelu „swobodnego” i „uwięzionego”, gdzie kanały dysocjacji układu zostały zamknięte. Fotoindukowana dynamika dimeru wody badana jest poprzez rozwiązywanie na siatkach fourierowskich zależnego od czasu równania Schrödingera dla ruchu jąder na sprzężonych PESach stanu podstawowego i najniższego stanu elektronowo wzbudzonego w reprezentacji diabatycznej. Obliczone zostały zależne od czasu prawdopodobieństwa obsadzenia stanów elektronowych diabatycznych i adiabatycznych, a także skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa przez różne kanały dysocjacji w reprezentacji diabatycznej. Ostatni podrozdział 3.4 zawiera podsumowanie badań.

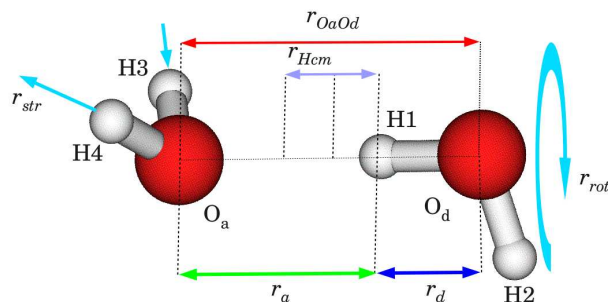
3.1 Konstrukcja modelu

3.1.1 Struktury geometryczne i wybór współrzędnych

A Zoptymalizowana geometria minimum globalnego

Geometrię równowagową stanu podstawowego dimeru wody zoptymalizowano przy pomocy metody MP2 z bazą funkcyjną aug-cc-pVTZ^[115] z pakietu programów TURBOMOLE^[102]. Dimer wody, podobnie jak cząsteczka H₂O, ma zapełnione orbitale walencyjne. Z tego względu dla poprawnego opisu elektronowych stanów wzbudzonych niezbędne jest uwzględnienie w obliczeniach funkcji dyfuzyjnych typu rydbergowskiego.

Dimer wody ma dwie stabilne konfiguracje różniące się położeniem niezwiązanych wodorowo („luźnych”) protonów. Jedna z nich jest ukazana na na Rysunku 3.1 przedstawiającym model układu. Konfiguracja przedstawiona na rysunku jest określana jako „trans”, zaś konfiguracja uzyskana przez obrót atomu H₂ o 180° wokół osi O_dO_a jako „cis”. Obydwa minima zachowują symetrię C_s , przy czym w punkcie globalnego minimum (GM) rotamer „trans” ma energię niższą od rotameru „cis” o około 0.03 eV (0.692 kcal/mol) na tym poziomie teorii.



Rysunek 3.1: Model dimeru wody w konfiguracji „trans”. Na rysunku zaznaczono współrzędne sprzęgające (r_{rot} i r_{str}) oraz reakcyjne (r_d , r_a oraz $r_{O_dO_a}$, r_{HCM}) rozważane w tej pracy. Przedstawiono także oznakowanie atomów używane w tym rozdziale.

Dla zoptymalizowanej geometrii GM, wiązanie wodorowe jest prawie liniowe ($\angle_{O_dH1O_a} = 171.556^\circ$), odległość pomiędzy atomami tlenu O_dO_a wynosi $r_{O_dO_a} = 2.907 \text{ \AA}$, atom H1 leży w pobliżu atomu O_d ($r_d = 0.969 \text{ \AA}$ lub $r_{HCM} = -0.969 \text{ \AA}$)¹, zaś atom H2 leży po przeciwnej stronie osi O_dO_a niż atomy H3 i H4 (forma „trans”).

B Wzbudzenia wertykalne, profile PE, orbitale

Za pierwszy adiabatyczny singletowy stan wzbudzony odpowiada przejście elektronowe z orbitalu molekularnego π zlokalizowanego na cząsteczce wody donującej proton w wiązaniu wodorowym, na orbital σ^* zlokalizowany na cząsteczce wody akceptującej proton^[13]. Otrzymana dla geometrii GM energia najniższego wertykalnego wzbudzenia elektronowego dimeru wody wynosi 7.21 eV. Wartość ta została obliczona na poziomie RI-CC2/aug-cc-pVTZ i jest w zadowalającej zgodności z danymi z innych prac^[90,94,116]. Siła oscylatorowa tego przejścia wynosi 0.049, a więc stan S_1 może być obsadzany na drodze bezpośredniej absorpcji ze stanu podstawowego. W grupie symetrii C_s stan S_0 transformuje się zgodnie z pełnosymetryczną reprezentacją nieprzywiedlną A' , zaś stan S_1 zgodnie z reprezentacją niepełnosymetryczną A'' . Szczegółowe dane dotyczące najniższych stanów singletowych uzyskanych przy pomocy metody CC2 zostały zamieszczone w Tabeli 3.1.

Wstępne badanie profilu PE, zilustrowane na Rysunku 3.2, dla stosunkowo dużej (od 3 do 5 $\text{\AA}$) odległości O_dO_a , wykazały obecność przecięcia stanów

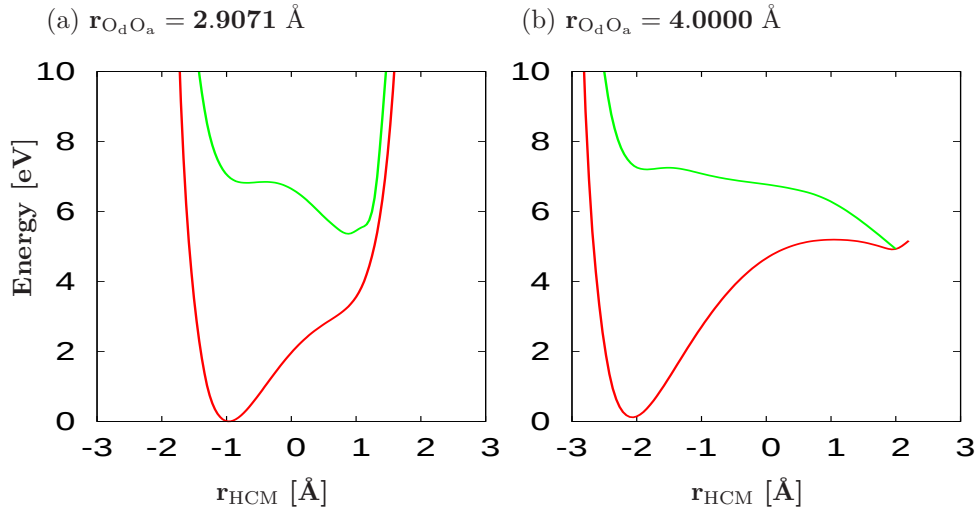
¹przy czym $r_{HCM} = r_d - r_a$ - opis tej współrzędnej znajduje się w dalszej części pracy.

3.1. KONSTRUKCJA MODELU

Tabela 3.1: Energie wzbudzeń elektronowych (ΔE), siła oscylatorowa (f) oraz moment dipolowy (μ) dla dimeru wody wyznaczone przy użyciu metody/bazy: RI-CC2/aug-cc-pVTZ dla geometrii równowagowej stanu podstawowego. Indeksy „A” i „D” oznaczają lokalizację orbitalu odpowiednio na cząsteczce akceptora lub donora.

Stan	ΔE [eV]	f	μ [D]
$^1A'' (\pi_D \sigma_A^*)$	7.21391	0.049	2.906
$^1A' (n_D \sigma_A^*)$	7.53907	0.060	0.526
$^2A'' (\pi_D \sigma_D^*)$	8.62830	0.0003	6.544
$^2A' (\pi_D \pi_A^*)$	9.20691	0.009	7.351
$^3A'' (n_D \pi_A^*)$	9.27084	0.00004	0.349

S_0 – S_1 w pobliżu struktury z atomem H2 przeniesionym w pobliże atomu O_a. Przecięcie stanów $S_0(A')$ – $S_1(A'')$ jest dozwolone przez symetrię i jest kandy-



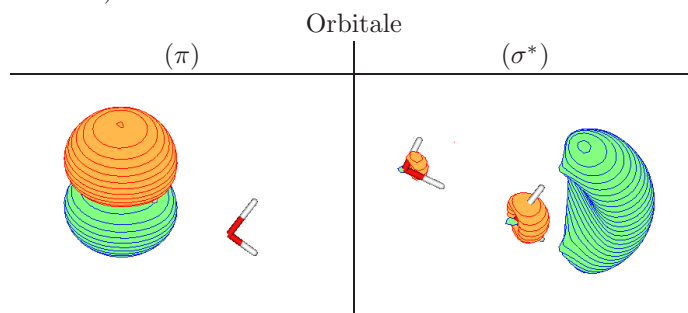
Rysunek 3.2: Jednowymiarowe przekroje PESów stanów GS i $\pi_D \sigma_A^*$ w funkcji współrzędnych r_{HCM} dla dwóch wartości $r_{O_d O_a}$, przy $r_{rot} = 0.0^\circ$. Rysunek (a) przedstawia profil dla $r_{O_d O_a} = 2.907$ Å. Na rysunku (b) odległość $O_d O_a$ zwiększono do $r_{O_d O_a} = 4.000$ Å, by pokazać niskoenergetyczne przecięcie stanów GS i $\pi_D \sigma_A^*$. Wykresy sporządzone metodą interpolacji funkcjami kwadratowymi (ang. *cubic spline*) danych RI-CC2.

datem na CI po złamaniu symetrii. Przerwa energetyczna S_0 – S_1 silnie zależy od współrzędnej opisującej położenie związanego wodorowo protonu (r_{HCM}). Jednak w sytuacji gdy odległość $O_d O_a$ jest ustalona i ma wartość odpowiadającą geometrii GM, wzdłuż współrzędnej przeniesienia protonu nie pojawia się niskoenergetyczne przecięcie stanów S_0 i S_1 , co ilustruje Rysunek 3.2a. Najmniejsza odległość $O_d O_a$, przy której takie przecięcie się pojawia (dla

energii około 6.22 eV), to $r_{\text{O}_a\text{O}_a} \simeq 3.25 \text{ \AA}$ i $r_{\text{HCM}} \simeq 1.65 \text{ \AA}$. Takie przykładowe niskoenergetyczne przecięcie stanów S_0 – S_1 pokazano na Rysunku 3.2b. W tym przypadku przecięcie występuje dla energii około 4.93 eV, ale przy geometrii układu dalekiej od obszaru Francka-Condon (FC): $r_{\text{O}_a\text{O}_a} = 4.00 \text{ \AA}$ i $r_{\text{HCM}} \simeq 2.00 \text{ \AA}$.

W rejonie tego przecięcia opis każdego ze wspomnianych stanów elektronowych wymaga użycia konfiguracji elektronowych opartych na dwóch orbitalach molekularnych - najwyższego obsadzonego (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) i najniższego nieobsadzonego (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). Orbitale potrzebne do opisu stanów elektronowych S_0 i S_1 zostały zilustrowane w Tabeli 3.2.

Tabela 3.2: Najważniejsze orbitale elektronowe dla stanów S_0 i S_1 : HOMO (lewa strona) i LUMO (prawa strona).



C Zoptymalizowana geometria przecięcia stożkowego

Opisane wcześniej mieszanie się charakteru elektronowego sugeruje, że znalezione przecięcie stanów jest zarazem CI. Wspomniana struktura przecięcia stanów jest geometrią wyjściową dla optymalizacji CI. Optymalna geometria CI stanów elektronowych S_0 – S_1 została wyznaczona przy użyciu metody CASSCF/cc-pVDZ z pakietu programów GAUSSIAN03^[104] ponieważ przybliżenie adiabatyczne załamuje się w obszarze degeneracji stanów. W obliczeniach użyto przestrzeni aktywnej (ang. *Complete Active Space* - CAS) (2,2), która pozwala na dystrybucję dwóch elektronów na dwóch wzmiankowanych powyżej orbitalach elektronowych. Taki wybór jest uzasadniony dodatkowo tym, że dla geometrii CI układ ma strukturę zasadniczo dwurodnikową ($\text{HO}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^\bullet$). Oprócz tego, wyniki metody CASSCF pokazały, że struktura elektronowa stanu S_1 w pobliżu przecięcia stanów S_0 – S_1 może

być stosunkowo dobrze przybliżona przez jednoreferencyjną metodę, taką jak CC2, o ile zachowana jest symetria C_s , gdyż dopiero złamanie tej symetrii indukuje mieszanie się stanów S_0 i S_1 .

Dla zoptymalizowanej geometrii CI kąt wiązania wodorowego jest jeszcze bliższy kątowi półpełnemu niż w strukturze GM ($\angle_{\text{O}_d\text{H}_1\text{O}_a} = 178.461^\circ$), odległość $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ jest większa ($r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.507 \text{ \AA}$), atom H1 znajduje się w pobliżu atomu O_a ($r_a = 0.903 \text{ \AA}$ lub $r_{\text{HCM}} = 1.701 \text{ \AA}$), zaś atom H2 znajduje się po tej samej stronie osi O_dO_a co atomy H3 i H4 (forma „cis”). Widać więc, że przejście pomiędzy strukturami GM→CI o najniższej energii jest osiągalne poprzez przeniesienie protonu pomiędzy cząsteczkami wody, zwiększenie odległości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ oraz wymaga sprzęgającej stany S_0 – S_1 rotacji wokół wiązania wodorowego (przejście typu trans-cis). Można przypuszczać, że dozwolone przez symetrię CI pomiędzy stanami S_0 – S_1 , determinuje fotofizykę dimeru wody wzbudzonego w obrębie najniższych stanów elektronowych.

D Symetryzacja modelu, wybór współrzędnych

Kąt wiązania wodorowego w obydwu wcześniej wspomnianych strukturach jedynie lekko odbiega od 180° . Z tego powodu w strukturze użytej do konstrukcji PESów dla uproszczenia przyjęto, że $\angle_{\text{O}_d\text{H}_1\text{O}_a} = 180^\circ$. Przybliżenie to skutkuje jedynie nieznaczną zmianą struktury układu, pozwala za to wprowadzić układ współrzędnych reakcji znacząco ułatwiający jego opis, a zarazem poprawnie oddający główne cechy procesu EDPT.

Wstępne obliczenia wykazały, że do badania najbardziej istotnych cech fotofizyki tego układu wystarczające jest uwzględnienie dwóch stanów elektronowych: stanu podstawowego i najniższego singletowego stanu wzbudzonego. W dalszej części pracy w przypadku reprezentacji diabatycznej wymienione wcześniej stany elektronowe będą oznaczone jako GS i $\pi_D\sigma_A^*$, zaś dla reprezentacji adiabatycznej jako S_0 i S_1 .

Głównymi oscylacyjnymi jądrowymi stopniami swobody prowadzącymi od obszaru Francka-Condon (FC) do CI stanów S_0 – S_1 , są długości wiązań $r_{\text{H}_1\text{O}_d}$ i $r_{\text{H}_1\text{O}_a}$ (skrótowo jako r_d i r_a) lub $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i r_{HCM} - zostały one pokazane na Rysunku 3.1. Obydwie pary współrzędnych należą do reprezentacji nieprzywiedlnej A' i pełnią funkcję tzw. współrzędnych reakcyjnych. Ponieważ minimalny model układu powinien zawierać przynajmniej te dwa stopnie swobody (r_d , r_a lub równoważne im $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, r_{HCM}) w swoim opisie, obydwa zostały uwzględnione przy konstrukcji PESów.

Jako, że mody reakcyjne (ang. *Tuning Mode* - TM) $\nu_{\text{O}_a\text{O}_a}$ i ν_{HCM} , należą do reprezentacji nieprzywiedlnej A' , więc nie mogą sprzęgać ze sobą stanów $GS(A')$ i $\pi_D\sigma_A^*(A'')$. Do tego, aby dozwolone przez symetrię przecięcie S_0-S_1 utworzyło CI potrzebne są, należące do reprezentacji A'' , mody sprzęgające (ang. *Coupling Modes* - CMs). Należą do niej cztery mody oscylacyjne układu: trzy z nich (ν_1, ν_2, ν_3 o częstościach harmonicznym $\omega_1 = 129.7294 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 147.5693 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 630.8660 \text{ cm}^{-1}$) są typu międzycząsteczkowej wytłumionej rotacji (ang. *hindered rotation*), zaś czwarty (ν_4 o częstości $\omega_4 = 3934.8512 \text{ cm}^{-1}$) jest drganiem asymetrycznym rozciągającym wiązania $\text{O}_a\text{H3}$ i $\text{O}_a\text{H4}$.

Celem wybrania dominujących CMów oraz znalezienia ich stałych sprzężeń międzystanowych z danych *ab initio* zdefiniowane zostały bezwymiarowe współrzędne normalne. Natomiast stałe sprzężenia, będące elementem potencjału mieszającego (V_{12}), wyznaczono w wyniku procesu diabatyzacji opisanego w rozdziale 2.3. Szczegółowe informacje dotyczące jego przeprowadzenia w tym układzie przedstawione są w Dodatku A. Do konstrukcji PESów wybrane zostały dwa CMy, zaś do ich opisu użyto następujących współrzędnych:

- Pierwszy CM (oscylacja atomu H2 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny symetrii układu) będący połączeniem harmonicznym modów normalnych ν_1 i ν_2 , zastąpiono współrzędną wewnętrzną - wewnątrzcząsteczkową rotacją. Wynikało to ze znacznych odchyień atomu H2 od stanu równowagowego, przez co opisanie tego modu przy użyciu bezwymiarowych harmonicznym współrzędnych normalnych byłoby niewłaściwe. Do opisu modu wewnątrzcząsteczkowej rotacji użyto kąta dwuściennego φ . Dla małych wychyleń wzdłuż tej współrzędnej, ruch ten jest identyczny z połączeniem harmonicznym drgań normalnych ν_1 i ν_2 . Ten CM jest później określany jako ν_{rot} .
- Drugi CM to antysymetryczne rozciągnięcie wiązań $\text{O}_a\text{H3}$ i $\text{O}_a\text{H4}$ - podobne do harmonicznego drgania normalnego ν_4 . Do opisu antysymetrycznego drgania rozciągającego (ν_4) użyto bezwymiarowej współrzędnej normalnej. Ten CM jest dalej określany jako ν_{str} .

Konfiguracje elektronowe stanów S_0 i S_1 w pobliżu CI oddziałują ze sobą w przypadku wychylenia wzdłuż którejś ze współrzędnych łamiących symetrię C_s , zwanych współrzędnymi sprzęgającymi. Stąd też profile PE wzdłuż tych współrzędnych musiały zostać obliczone przy użyciu jednej z metod wielokonfiguracyjnych - w tym przypadku była to metoda CASSCF. Na

3.1. KONSTRUKCJA MODELU

tym etapie obliczenia zostały wykonane przy użyciu pakietu programów GAMESS^[103], z bazą funkcyjną aug-cc-pVDZ, przy tej samej co poprzednio CAS zawierającej dwa elektrony na dwóch orbitalach molekularnych.

Wszystkie wymienione w tym rozdziale struktury dimeru wody zostały szczegółowo opisane w Tabeli 3.3. Zawiera ona współrzędne wewnętrzne wszystkich atomów dla każdej z opisywanych geometrii.

Tabela 3.3: Współrzędne wewnętrzne wybranych geometrii układu wraz z metodami obliczeniowymi użytymi do ich znalezienia: minimum globalne (GM): MP2/aug-cc-pVTZ, przecięcie stożkowe (CI): CASSCF(2,2)/cc-pVDZ oraz minimum globalne w diabatycznych PESach - model symetryzowany - (PES GM): CC2/aug-cc-pVTZ.

współrzędna	geometria		
	GM	CI	PES GM
r_{O_aH1}	1.94554	0.90340	1.93860
r_{O_dH1}	0.96865	2.60354	0.96850
$r_{O_aO_d}$	2.90717	3.50670	2.90710
r_{O_dH2}	0.96045	0.95157	0.96040
r_{O_aH3}	0.96239	1.03454	0.96220
r_{O_aH4}	0.96239	1.03454	0.96220
$\angle_{H1O_dH2}$	104.436°	115.609°	104.512°
$\angle_{H3O_aH4}$	104.528°	107.465°	104.543°
$\angle_{O_aH1O_d}$	171.556°	178.461°	180.000°
r_{rot}	180.000°	0.000°	180.000°

3.1.2 Model o zredukowanej wymiarowości

Jednym z celów tej pracy jest zrozumienie wpływu poszczególnych modów oscylacyjnych na nieadiabatyczną dynamikę dimeru wody. Do tego celu skonstruowano dwa modele układu, a dla każdego z nich rozpatrzono dwie trójwymiarowe realizacje układu, zawierające wymienione uprzednio TMy oraz jeden z dwóch istotnych CMów. Realizacjami tymi są : $[r_{HCM}, r_{O_dO_a}, r_{rot}]$ i $[r_{HCM}, r_{O_dO_a}, r_{str}]$. Postać układu, opis współrzędnych reakcyjnych i sprzęgających, a także oznakowanie atomów zostały przedstawione na Rysunku 3.1. Dla uproszczenia modelu przyjęto, że TMy i CMy nie sprzęgają się ze sobą, czyli układy są 2 + 1 wymiarowe. W trakcie symulacji pozostałe stopnie swobody układu pozostają zamrożone w swoich położeniach równowagowych dla stanu podstawowego.

Wcześniejsze badania innych zespołów^[89,94] pokazały, że wzbudzenie dimeru wody do pierwszego singletowego stanu elektronowego prowadzi do

dysocjacji jednego z niezwiązanych wodorowo („luźnych”) protonów (ang. *dangling protons*) : (H2, H3, H4). Jest to bardzo szybki, balistyczny proces zachodzący w skali czasowej rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu femtosekund. Ponieważ celem tej pracy jest modelowanie wewnątrzcząsteczkowych ścieżek reakcji dimeru wody będącego w otoczeniu ciekłej wody, kanały reakcji umożliwiające oderwanie luźnych protonów nie są uwzględnione w badanym modelu i są zablokowane dla obydwu modeli układu. W przypadku atomu H2 odległość od atomu O_d jest zamrożona w wartości struktury GM. Dla atomów H3 i H4 dopuszczone są niewielkie wychylenia opisane modelem ν_{str} .

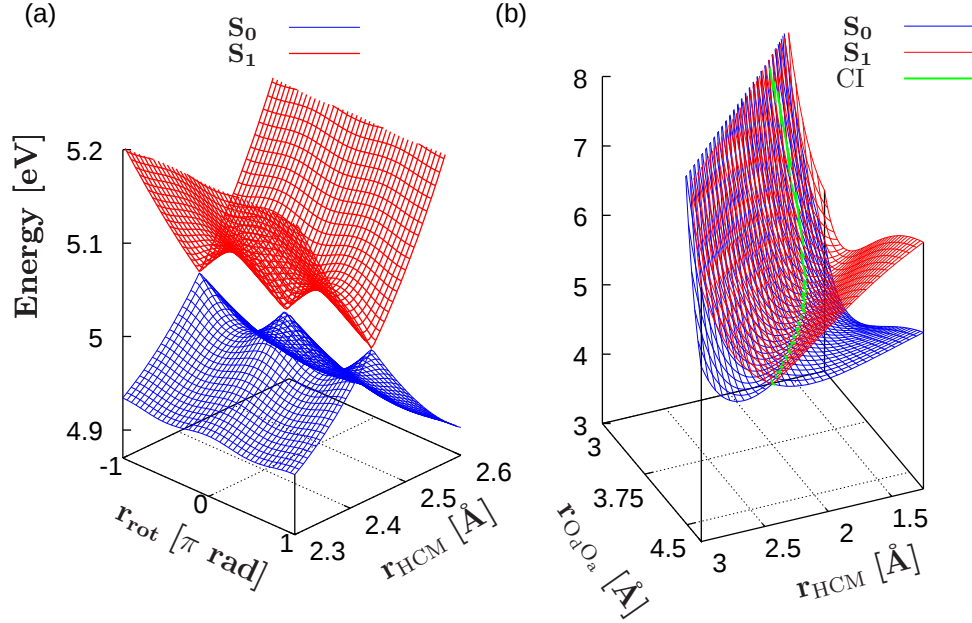
Pierwszy z badanych modeli układu uwzględnia możliwość dysocjacji układu wzdłuż współrzędnej opisującej odległość O_dO_a, dlatego w dalszej części pracy będzie on określany jako model „swobodny”. Rozważony został także specjalny przypadek układu bez możliwości dysocjacji, do którego konstrukcji zastosowano arbitralne warunki brzegowe w postaci „funkcji zamykającej”. Funkcja ta w sposób przybliżony symuluje obecność otoczenia wodnego w przypadku gdy dimer wody stanowi fragment większego układu (model ciekłej wody), przez co wszystkie kanały dysocjacyjne ulegają zamknięciu. Drugi model będzie określany w dalszej dyskusji jako model „uwięziony”.

3.1.3 Adiatatyczne i diabatyczne powierzchnie energii potencjalnej

Dwuwymiarowe PESy stanu podstawowego (S_0) i najniższego singletowego stanu wzbudzonego (S_1) wyznaczono przy pomocy metody RI-CC2/aug-cc-pVTZ^[117–121] w funkcji współrzędnych $r_{O_dO_a}$ i r_{HCM} . W obrębie grupy symetrii C_s stany $S_0(A')$ i $S_1(A'')$ nie sprzęgają się, dlatego jednoreferencyjna metoda RI-CC2 powinna dać jakościowo poprawny opis tych dwuwymiarowych PESów, szczególnie w obszarach gdzie spełnione jest przybliżenie ABO. Te obliczenia wykonano przy użyciu pakietu programów TURBOMOLE^[102].

Wspomniane w poprzednich podrozdziałach przecięcie PESów staje się CI gdy uwzględni się odkształcenie układu wzdłuż współrzędnej jednego z CMów - ν_{rot} lub ν_{str} , co ilustruje Rysunek 3.3. Na Rysunku 3.3a pokazano adiatatyczne PESy stanów S_0 i S_1 w obszarze linii CI, w funkcji współrzędnych r_{HCM} i r_{rot} przy ustalonym $r_{O_dO_a} = 4.75$ Å. Na adiatatycznych PESach przedstawionych na Rysunku 3.3b widać charakterystyczne ostre krawędzie.

Uzyskane z obliczeń metodami *ab initio* adiatatyczne PESy są diabatyzowane i dopasowywane funkcjami analitycznymi - szczegóły tej procedury

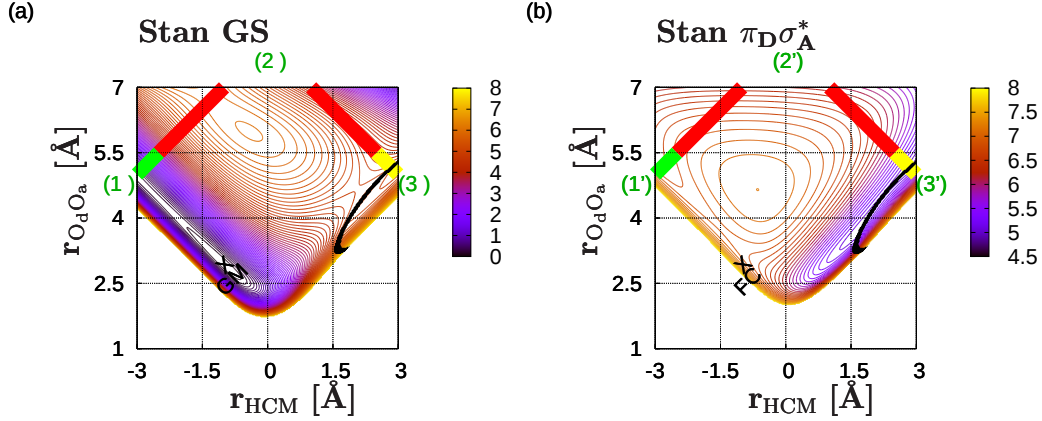


Rysunek 3.3: Adiatyczne PESy w obszarze szwu CI (ang. *CI seam*). Rysunek (a) pokazuje typową dla adiatycznych PESów strukturę podwójnych stożków - wykres PESów w funkcji $(r_{\text{HCM}}, r_{\text{rot}})$ przy $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 4.75$ Å. Na rysunku (b) przedstawiono PESy w funkcji współrzędnych $(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ dla $r_{\text{rot}} = 0^\circ$ (rotamer „trans”), okolice szwu CI wyróżniono zieloną linią.

są opisane w Dodatku A. Dwuwymiarowe diabatyczne PESy stanów GS oraz $\pi_D\sigma_A^*$ zostały przedstawione na Rysunku 3.4. Pokazane na nim powierzchnie są gładkimi funkcjami współrzędnych $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i r_{HCM} . Szczegółowa analiza rysunku pozwala zauważyć, że duża część szwu CI (czarna linia) jest niemalże równoległa do współrzędnej r_d .²

Każda diabatyczna PES ma 3 „kanały dysocjacyjne”, którym odpowiada powstanie innych produktów. Granice kanałów dysocjacji zostały pokazane na Rysunku 3.4, a powstające w nich produkty opisuje Tabela 3.4. Obydwa stany elektronowe mają po dwa kanały rozpadu dwuciałowego: odpowiednio (1), (3), i (1'), (3'); a także po jednym kanale rozpadu trójciałowego: stosownie (2) i (2').

²należy pamiętać, że $r_d = \frac{r_{\text{O}_d\text{O}_a} + r_{\text{HCM}}}{2}$.



Rysunek 3.4: Diabatyczne PESy stanów GS (lewy) i $\pi_D\sigma_A^*$ (prawy) w funkcji współrzędnych reakcyjnych ($r_{O_dO_a}, r_{HCM}$) przy $r_{rot} = 0.0$ (rotamer „trans”). Linie izoenergetyczne przedstawiono w zakresie $[0.0, 8.0]$ eV co 0.1 eV. Czarnym kolorem zaznaczono obszar sąsiedztwa CI. „ GM ” wskazuje obszar minimum globalnego PESu stanu GS , a „ FC ” - odpowiadający mu obszar FC stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Trzy kolorowe obszary przedstawiają granicę kanałów dysocjacji: zielony dla kanałów (1)/(1’), czerwony dla (2)/(2’) oraz żółty dla (3)/(3’) (dodatkowy opis kanałów dysocjacji podaje Tabela 3.4). Granice kanałów dysocjacji wykraczają poza granicę rysunku.

Tabela 3.4: Kanały reakcyjne modelu swobodnego dla stanów GS i $\pi_D\sigma_A^*$, przypisane im oczekiwane produkty reakcji oraz zakresy współrzędnych reakcyjnych (r_a, r_d). Arbitralna granica pomiędzy kanałami (1’)/(2’) (stan $\pi_D\sigma_A^*$) i (1)/(2) (stan GS) przebiega dla $r_d = 1.5$ Å, analogicznie dla kanałów (2’)/(3’) (stan $\pi_D\sigma_A^*$) i (2)/(3) (stan GS) granica ta przebiega dla $r_a = 1.5$ Å.

PES	Kanał	Produkty	r_a [Å]	r_d [Å]
GS	(1)	$H_2O + H_2O$	> 4.0	< 1.5
GS	(2)	$HO^- + H^+ + H_2O$	> 4.0 $1.5 - 4.0$	$1.5 - 4.0$ > 4.0
GS	(3)	$HO^- + H_3O^+$	< 1.5	> 4.0
$\pi_D\sigma_A^*$	(1’)	$H_2O^+ + H_2O^-$	> 4.0	< 1.5
$\pi_D\sigma_A^*$	(2’)	$HO^\bullet + H^\bullet + H_2O$	> 4.0 $1.5 - 4.0$	$1.5 - 4.0$ > 4.0
$\pi_D\sigma_A^*$	(3’)	$HO^\bullet + H_3O^\bullet$	< 1.5	> 4.0

3.1.4 Oscylacyjne stany własne elektronowego stanu podstawowego

Do otrzymywania oscylacyjnych stanów własnych użyto propagacji w czasie urojonym wg. algorytmu opisanego w rozdziale 2.4.3. Szczegóły dotyczące użytej metody są przedstawione w Dodatku A. Ponieważ w badanych modelach TMy i CMy są niezależne, więc stany własne są znajdowane osobno dla TMów i CMów. Energie uzyskanych w powyższy sposób stanów własnych i przypisanie im obsadzenia konkretnych modów oscylacyjnych w modelu swobodnym i uwięzionym przedstawia Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Energie stanów własnych (E) w cm^{-1} stanu GS dla modeli swobodnego i uwięzionego wraz z przypisanymi im obsadzeniami modów oscylacyjnych ($n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{rot}}, n_{\text{str}}$) skrótkowo oznaczonymi jako (n_H, n_O, n_r, n_s) .

$E(0_H, n_O, 0_r, 0_s)$	$E(1_H, n_O, 0_r, 0_s)$	$E(0_H, 0_O, n_r, 0_s)$	$E(0_H, 0_O, 0_r, n_s)$
1942 (0, 0)	5477 (1, 0)	63 (0)	1574 (0)
2107 (0, 1)	5663 (1, 1)	175 (1)	4647 (1)
2264 (0, 2)	5837 (1, 2)	247 (2)	7720 (2)
2411 (0, 3)	6002 (1, 3)	299 (3)	10793 (3)
2549 (0, 4)	6156 (1, 4)	313 (4)	13866 (4)
2679 (0, 5)	6300 (1, 5)		
2799 (0, 6)	6435 (1, 6)		

Energie wzbudzeń fundamentalnych drgań $\nu_{\text{HCM}}, \nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ dla elektronowego stanu podstawowego wynoszą odpowiednio 3535 cm^{-1} , 165 cm^{-1} . Częstości wzbudzeń oscylacyjnych dla CMów ν_{rot} i ν_{str} wynoszą odpowiednio 112 cm^{-1} i 3047 cm^{-1} . Wielkości te są w zgodności z wynikami przedstawionymi w pracach [94, 122] oraz pracach tam cytowanych. Ciekawy jest wynik porównania energii własnej pierwszego stanu własnego $E(0, 0) = 1942 \text{ cm}^{-1}$ z energią modelu harmonicznego $E = \frac{\hbar}{2} [\omega(n_{\text{HCM}}) + \omega(n_{\text{O}_d\text{O}_a})] = 1850 \text{ cm}^{-1}$. Pokazuje on jak duży wpływ na energie własne ma anharmoniczność potencjału.

Pomiędzy rotamerami „cis” i „trans” dla CMu ν_{rot} pojawia się niewielka bariera potencjału. Z tego powodu wzdłuż współrzędnej r_{rot} powstaje asymetryczny potencjał periodyczny. W wyniku tego trzy stany własne tego potencjału są związane w studniach potencjału. Pozostałe są swobodne, a ich energie własne mają rozkład charakterystyczny dla swobodnego rotora. Pierwsze dwa stany własne odpowiadają konfiguracji rotameru „trans”, zaś trzeci stan własny jest mieszaniną konfiguracji obydwu rotamerów.

3.2 Wyniki dla modelu swobodnego dimeru wody

Zakończeniem etapu przygotowania początkowych WP jest wertykalne umieszczenie (wzbudzenie elektronowe) wybranych oscylacyjnych stanów własnych stanu GS na powierzchni stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Początkowe WP rozważane w tej pracy zostały utworzone przy użyciu następujących oscylacyjnych stanów własnych: $[n_{\text{HCM}} = (0, 1), n_{\text{O}_d\text{O}_a} = (0, 2, 4), n_{\text{rot}} = (0, 1, 2)]$ oraz $[n_{\text{HCM}} = (0, 1), n_{\text{O}_d\text{O}_a} = (0, 2, 4, 6), n_{\text{str}} = (0, 1)]$.

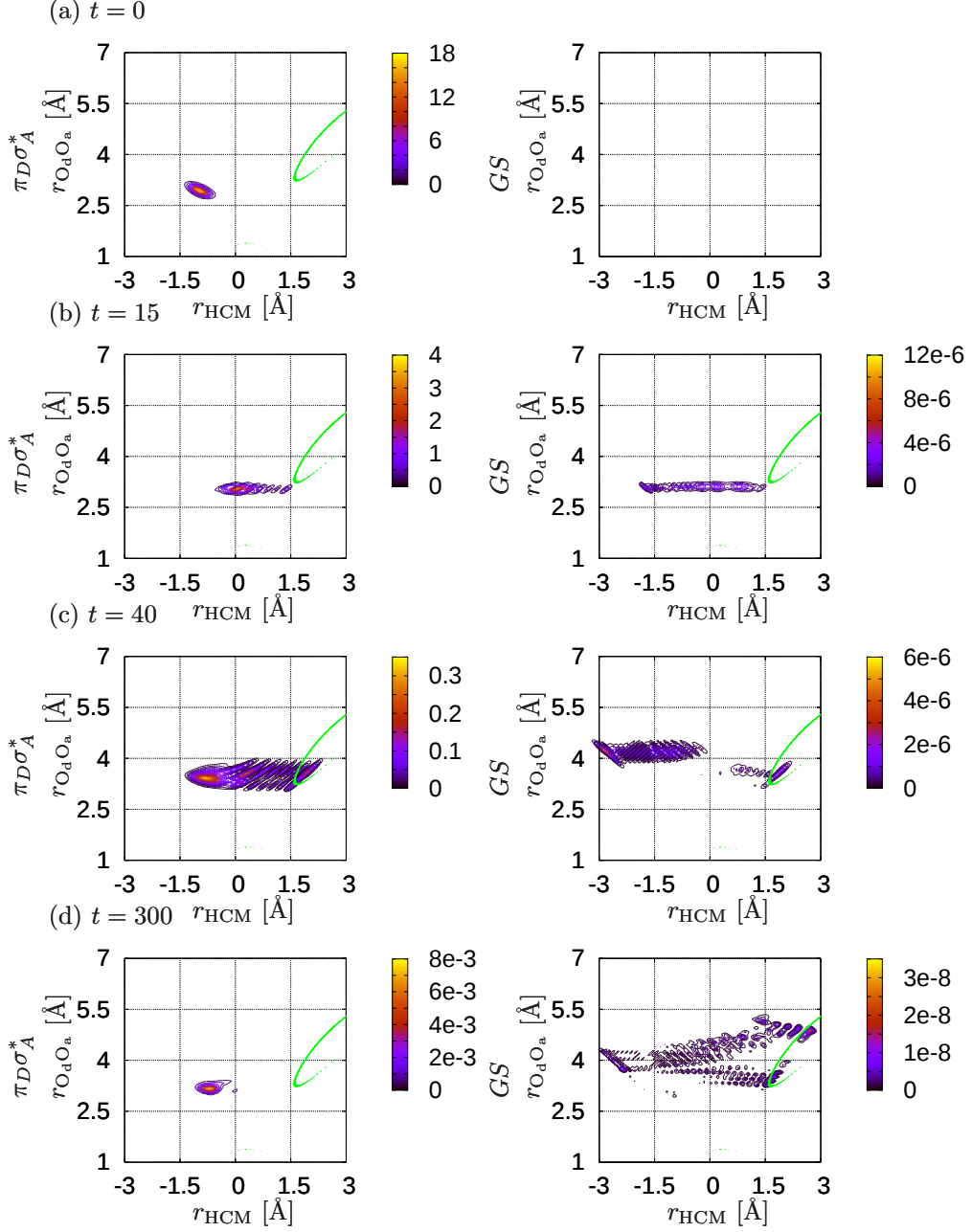
3.2.1 Dynamika pakietu falowego

W celu ilustracji dynamiki propagacji WP na Rysunku 3.5 pokazano obrazy z propagacji stanu oscylacyjnego $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0)$. Z analizy tego rysunku wynika, że po wzbudzeniu elektronowym WP wykonuje dwa główne typy ewolucji:

- pierwszym jest szybka oscylacja wzdłuż współrzędnej r_{HCM} wynikająca z ruchu protonu H1 wokół środka masy układu. Ruch ten jest odpowiedzialny za transfer protonu/wodoru w wiązaniu wodorowym
- drugim jest powolne przemieszczanie się w kierunku współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, która odpowiada ewolucji odległości O_dO_a .

Sam ruch protonu H1 wzdłuż współrzędnej r_{HCM} nie może doprowadzić do obszaru CI. Potwierdza to Rysunek 3.4 przedstawiający przekroje PES wykonane dla dwóch zadanych wartości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. WP osiąga CI dopiero po pewnym zwiększeniu odległości O_dO_a . W przypadku braku wzbudzenia modu $n_{\text{O}_d\text{O}_a}$ dotarcie do CI zajmuje pakietowi falowemu około 30 fs, co widać na Rysunku 3.5c. W tym samym czasie da się zaobserwować rozpoczęcie transferu populacji $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$. Istotne jest spostrzeżenie, że fragmenty WP mogą dotrzeć do kanałów dysocjacyjnych zupełnie omijając obszar CI, nawet jeśli na początkowym etapie ewolucji WP zmierza w jego kierunku.

Dynamika wewnętrznej konwersji jest bardzo powolna, ponieważ stała sprzężenia międzystanowego λ dla obydwóch CMów jest stosunkowo niewielka. Z drugiej strony, dynamika dysocjacji jest bardzo szybka, co jest spowodowane kształtem PESu stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Przez to większość WP dociera do obszaru dysocjacyjnego w czasie zbyt krótkim, by mogła zajść wewnętrzna konwersja na większą skalę - widać to także na Rysunku 3.5d.



Rysunek 3.5: Obrazy gęstości prawdopodobieństwa WP uśrednionego po współrzędnej sprzęgającej dla propagacji na diabatycznych PESach w modelu swobodnym przy warunku początkowym $(n_{HCM}, n_{O_dO_a}, n_{str}) = (0, 0, 0)$. Rysunki w lewej kolumnie przedstawiają WP na powierzchni $\pi_D \sigma_A^*$, zaś w prawej - na powierzchni GS . Skala rysunków jest zmienna i dobrana stosownie do maksimum amplitudy gęstości prawdopodobieństwa WP. Kolejne rysunki pokazują WP w chwilach $t = 0, 15, 40, 300$ fs. Linie (szew) CI oznakowano na zielono.

Poniższa dyskusja wzbudzeń poszczególnych modów oscylacyjnych oparta jest o analizę Rysunków 3.4-3.5, na których przedstawione są odpowiednio: diabatyyczne PESy stanów GS i $\pi_D\sigma_A^*$ i obrazy WP podczas propagacji.

Wzbudzenie modu ν_{HCM} powoduje zwiększenie początkowej dyspersji WP wzdłuż współrzędnej r_{HCM} (Rys. 3.5). W wyniku tego WP dociera nieco szybciej do CI oraz kanałów dysocjacji (pokazanych na Rysunku 3.4).

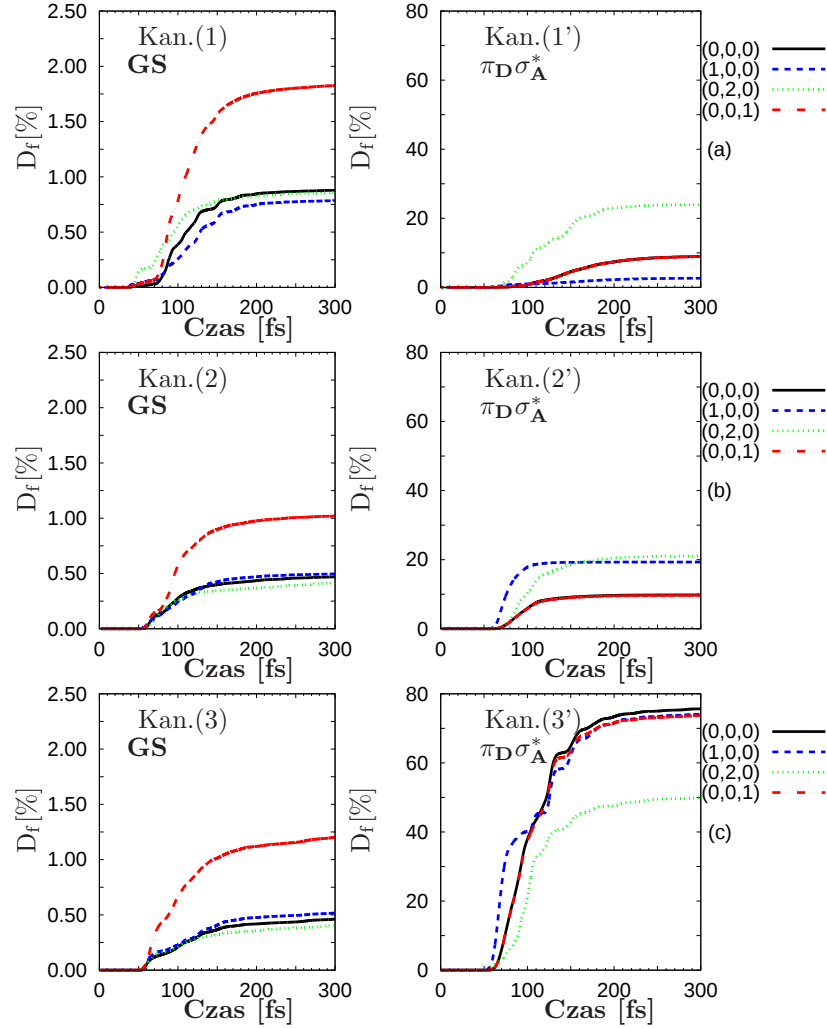
Wzbudzenie kolejnego modu oscylacyjnego - $\nu_{O_dO_a}$ powoduje większą początkową dyspersję WP wzdłuż studni stanu podstawowego (Rysunek 3.4). Jest on rozmyty wzdłuż współrzędnej r_a , a nie $r_{O_dO_a}$, co wynika z kształtu studni potencjału stanu GS . Dyspersja ta wywołuje ruch modulujący odległość O_dO_a o znacznej amplitudzie. Wzbudzenie początkowe tego modu umożliwia części WP (Rys. 3.5) dotarcie do obszaru CI już w trakcie pierwszego okresu oscylacyjnego modu ν_{HCM} , jednak dzieje się to za cenę szybszego opuszczenia tego obszaru.

Wzbudzenie CMów (ν_{rot} lub ν_{str}) dla tego układu z zasady nie powinno wpłynąć na ruch WP (Rys. 3.5) w dwuwymiarowej przestrzeni TMów ($r_{O_dO_a}$, r_{HCM}) pokazanej na Rysunku 3.4. Jedyne efekty powinny być widoczne w ruchu WP w przestrzeni CMów. Badanie tego ruchu jest mało interesujące ponieważ jeden z modów ma periodyczne warunki brzegowe, zaś drugi jest prostym przypadkiem ruchu pakietu w studni harmoniczej.

3.2.2 Dynamika populacji elektronowej i rozkład produktów dysocjacji

W tym rozdziale oraz następnych terminy „populacja” i „obsadzenie” będą używane jako skróty dla terminu „prawdopodobieństwo obsadzenia powierzchni elektronowej”. Oprócz tego będzie też używany skrót PA (ang. *Propagation Averaged*) aby zaznaczyć, że dany wynik jest rezultatem uśrednienia po wszystkich stosownych propagacjach. Przebieg dynamiki jest bardzo podobny dla wszystkich zbadanych oscylacyjnych warunków początkowych, dlatego przedstawione zostaną jedynie główne różnice i wnioski wynikające z nieadiabatycznej dynamiki dla poszczególnych przypadków. Szczegółowe dane dotyczące wyników propagacji przedstawia Tabela 3.6 znajdująca się na końcu rozdziału.

Na Rysunku 3.6 przedstawiono porównanie skumulowanego w czasie, diabatyycznego prądu prawdopodobieństwa przez poszczególne kanały dysocjacji,



Rysunek 3.6: Skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa (D_f) 6 diabatycznych kanałów dysocjacji modelu swobodnego dla różnych oscylacyjnych warunków początkowych $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0)$ (czarny), $(1, 0, 0)$ (niebieski), $(0, 2, 0)$ (zielony), $(0, 0, 1)$ (czerwony). Lewa kolumna rysunków pokazuje wyniki dla kanałów stanu GS : (1), (2), (3), zaś prawa - dla stanu $\pi_D \sigma_A^*$: (1'), (2'), (3'). Skale prawdopodobieństwa obu kolumn różnią się rzędem wielkości.

dla różnych warunków początkowych.

Zwiększona początkowa dyspersja WP wywołana wzbudzeniem $\text{TMu } \nu_{\text{HCM}}$ powoduje, że układ dysocjuje z odrobinę większymi wartościami współrzędnej r_d , a to ma wpływ na prawdopodobieństwo reakcji przez kanały (1') i

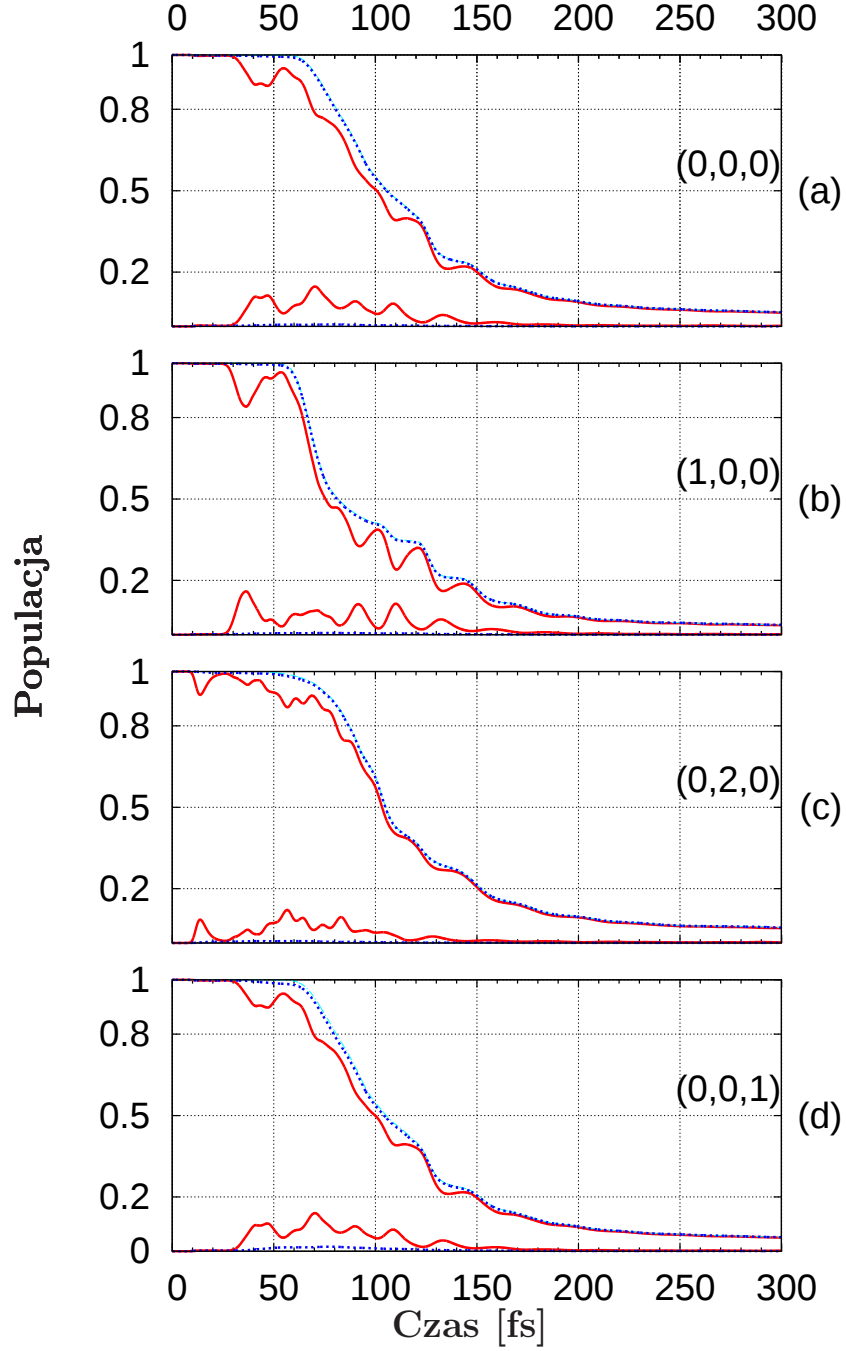
(2'). Tłumaczy to zachowanie skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa pokazanego na Rysunku 3.6 (należy porównać odpowiednio linie czarne i niebieskie).

W przypadku wzbudzenia TMu $\nu_{O_dO_a}$ zwiększona dyspersja WP w kierunku r_a zwiększa się aktywacja obydwu kanałów (1') i (2'). Tłumaczy to zachowanie skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa pokazanego na Rysunku 3.6 (należy porównać odpowiednio linie czarne i zielone).

Ponieważ współczynniki rozkładu produktów dysocjacji zależą prawie wyłącznie od wzbudzeń TMów, więc wzbudzenie dowolnego CMu nie wpływa na ten rozkład na wybranym stanie elektronowym. Jego rezultatem jest natomiast lekkie wzmocnienie kolektywne kanałów dysocjacji stanu GS , proporcjonalne do wielkości zmiany transferu populacji wywołanej wzbudzeniem. Efekt ten można zaobserwować na Rysunku 3.6 (w tym celu należy porównać linie czarne i czerwone).

Wpływ procesu dysocjacji na dynamikę populacji elektronowej ilustruje Rysunek 3.7. Przedstawia on obsadzenie stanów elektronowych bez skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa w reprezentacji diabatycznej (linie niebieskie) i adiabatycznej (linie czerwone) dla stanów $\pi_D\sigma_A^*/S_1$ (górna część wykresu) i GS/S_0 (dolna część). Istotne jest spostrzeżenie, że całkowity skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa (Rys. 3.6) oraz całkowita populacja elektronowa (Rys. 3.7) sumują się do 100%.

Ultraszybki transfer populacji adiabatycznej rozpoczyna się w przeciągu 10 – 30 fs od początku propagacji - zależnie od warunków początkowych. Po około 50–60 fs gęstość prawdopodobieństwa znalezienia WP w obszarze ograniczonym siatką zaczyna gwałtownie maleć, co jest jedną ze wskazówek, że rozpoczął się proces dysocjacji. Potwierdzają to wykresy prądu prawdopodobieństwa przedstawione na Rysunku 3.6, a także wykresy populacji z Rysunku 3.7. Znaczną część efektów nieadiabatycznych obserwuje się w przedziale 0 – 150 fs czasu propagacji WP, zaś po około 200 fs ultraszybka dynamika (w tym dysocjacja) w zasadzie dobiega końca. W pracach badających wpływ wzbudzenia elektronowego na dynamikę dimeru wody^[89,94], czas dysocjacji luźnych atomów wodoru/protonów został określony jako nieznacznie większy od 10 fs. Użyty model nie pozwala na dysocjację luźnych protonów, więc warunkiem koniecznym do zajścia tego procesu jest rozerwanie dimeru wody poprzez zmianę odległości $r_{O_dO_a}$. Przez to masa produktów dysocjacji jest tu o rząd wielkości większa od masy pojedynczego atomu wodoru z pierwszego przypadku. Tłumaczy to różnicę skali czasów dysocjacji atomu wodoru osza-



Rysunek 3.7: Dynamika populacji stanów elektronowych $GS/\pi_D\sigma_A^*$ i S_0/S_1 w reprezentacji reprezentacji diabatycznej (niebieski) i adiabaticznej (czerwony) bez skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa dla modelu swobodnego przy wybranych warunkach początkowych: $(n_{HCM}, n_{O_dO_a}, n_{str}) = (0,0,0)$ rys.(a), $(1,0,0)$ rys.(b), $(0,2,0)$ rys.(c), $(0,0,1)$ rys.(d). Na początku dynamiki populacja stanu $\pi_D\sigma_A^*$ wynosi 100%.

cowaną w wymienionych pracach i czasu dysocjacji produktów omawianych w tej pracy.

Niezależnie od warunków początkowych głównym czynnikiem limitującym proces transferu populacji jest proces dysocjacji. W trakcie symulowanej dynamiki obserwuje się silny (osiągający około 40%) adiabatyczny transfer populacji pomiędzy stanami $S_1 \rightarrow S_0$. Adiabatycznemu transferowi populacji towarzyszy proces dysocjacji, zachodzący głównie poprzez kanał (3'). Transfer diabatyczny jest znacznie mniej wydajny - osiąga wielkość zaledwie około 6%. Z kolei prawdopodobieństwa dysocjacji są znaczące, w szczególności dla kanału (3'), gdzie osiąga ono wartość rzędu 70% - co widać na Rysunku 3.6. Kanał ten, którego produktami są $\text{HO}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^\bullet$, leży na powierzchni stanu $\pi_D\sigma_A^*$ w bezpośrednim sąsiedztwie szwu CI (patrz Rysunek 3.4). Wyżej wymieniony kanał rozpadu dwurodnikowego jest główną ścieżką reakcji dla badanego układu, co potwierdza schemat reakcji zaproponowany w pracy^[123]. Pod koniec ultraszybkiej dynamiki da się zaobserwować nieznaczną (rzędu kilku procent) populację stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Jej obecność wynika najprawdopodobniej z wykładniczego zaniku pakietu falowego na skutek dysocjacji, może też potencjalnie sygnalizować obecność stanu dynamicznie meta-stabilnego³ na powierzchni $\pi_D\sigma_A^*$. Wyniki te tłumaczy analiza ruchu WP, która została przedstawiona w rozdziale 3.2.1.

Interesujący jest wpływ warunków początkowych WP na dynamikę populacji elektronowej i prawdopodobieństwa dysocjacji w różne kanały reakcji. Jako pierwszy omówiony zostanie TM ν_{HCM} - czyli transfer wodoru w wiązaniu wodorowym. Wzbudzenie $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0) \rightarrow (1, 0, 0)$ wykazuje stosunkowo słaby wpływ na ogólne cechy dynamiki nieadiabatycznej. Widać to przy porównaniu Rysunków 3.7a i 3.7b. Wzbudzenie to ma natomiast silny wpływ na współczynniki rozkładu produktów dysocjacji (w dalszej części oznaczane skrótowo jako „współczynniki rozkładu”). I tak: prawdopodobieństwa reakcji PA przez kanał (1') zmniejsza się o 10.87 %, a dla kanału (2') rośnie o 10.20 %. Wpływ wzbudzenia: $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0) \rightarrow (1, 0, 0)$ został pokazany na Rysunku 3.6 (należy porównać odpowiednio linie czarne i niebieskie).

Drugim badanym modem oscylacyjnym jest TM $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ - czyli drganie modulujące odległość O_dO_a . Wzbudzenie $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 1, 0)$ nie wywołuje interesujących efektów, dlatego omówione zostaną wyniki wyższego wzbudzenia:

³stanu o czasie życia przedłużonym przez ścieżkę relaksacji nieoptymalną ze względu na dynamikę pakietu falowego

$(0, 0, 0) \rightarrow (0, 2, 0)$. Skutkiem takiego początkowego wzbudzenia jest przyspieszenie transferu populacji adiabatycznej o około 20 fs (należy porównać Rysunki 3.7a i 3.7c. Efekt ten ulega gwałtownemu wysyceniu dla wyższych stanów własnych $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Wzbudzenia tego modu wykazują wpływ na współczynniki rozkładu produktów dysocjacji. Przykładowo - prawdopodobieństwo reakcji PA przez kanał (3') zmniejsza się o 29.01 %, podczas gdy dla kanałów (1') i (2') notuje się wzrost prawdopodobieństw odpowiednio o 11.19 % i 15.03 %. Wpływ wzbudzenia: $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0) \rightarrow (0, 2, 0)$ został pokazany na Rysunku 3.6 (należy porównać odpowiednio linie czarne i zielone).

Wzbudzenia CMów (ν_{rot} i ν_{str}) mają znikomy wpływ na ewolucję WP w dwuwymiarowej przestrzeni TMów, w której odbywa się proces dysocjacji. Wpływ ten ogranicza się do zmiany obsadzenia poziomów elektronowych. Wydajność transferu populacji wywołana przez CMy jest niska w porównaniu do efektywności procesu dysocjacji. Przez to główne cechy reakcji, takie jak nieadiabatyczny transfer populacji oraz współczynniki rozkładu produktów dysocjacji wykazują jedynie drobne zmiany - co widać porównując Rysunek 3.7d i 3.7a.

Wzbudzenia pomiędzy stanami własnymi $0 \rightarrow 1$ i $0 \rightarrow 2$ CMu ν_{rot} zmieniają współczynnik transferu PA $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$ z 4.37 % odpowiednio na 5.94 % i 3.93 %. Takie wyniki wzbudzeń są zgodne z tzw. efektem nieparzysto-parzystym (ang. „*odd-even*” *effect*)^[124,125] omówionym szerzej w rozdziale 3.3. Średnio ten CM daje współczynnik transferu PA 4.75 %.

Wzbudzenie pomiędzy stanami własnymi $0 \rightarrow 1$ CMu ν_{str} powoduje zmianę współczynnika transferu PA $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$ z 1.82 % na 4.15 %. Ten CM daje średnio współczynnik transferu PA o wartości 2.49 %. Wpływ wzbudzenia: $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 1)$ został pokazany na Rysunku 3.6 (należy porównać odpowiednio linie czarne i czerwone).

Ponieważ sprzężenie NBO jest bardzo słabe, transfer populacji $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$ jest bardzo powolny, szczególnie w porównaniu z prędkością procesu dysocjacji. W wyniku tego wpływ wzbudzenia CMów na transfer populacji jest mały, a dynamika procesu dysocjacji tego układu zależy niemal wyłącznie od wzbudzeń TMów.

3.2. WYNIKI DLA MODELU SWOBODNEGO DIMERU WODY

Tabela 3.6: Wyniki propagacji ($t = 300$ fs) dla modelu swobodnego - prawdopodobieństwo dysocjacji (w %), całki gęstości prawdopodobieństwa WP na każdym stanie elektronowym (w %) i całkowite prawdopodobieństwo obsadzenia stanu elektronowego dla oscylacyjnego wzbudzenia początkowego (ang. *Initial Vibrational Excitation* - IVE).

IVE			Stan GS					Stan $\pi_D\sigma_A^*$				
n_{HCM}	$n_{O_dO_a}$	n_{rot}	(1)	(2)	(3)	$\ \Psi\ ^2$	Suma	(1')	(2')	(3')	$\ \Psi\ ^2$	Suma
0	0	0	1.87	1.64	1.54	0.09	5.14	8.76	9.51	71.61	4.98	94.86
0	2	0	1.54	1.16	1.07	0.09	3.86	23.19	20.45	47.21	5.28	96.14
0	4	0	1.67	1.08	1.10	0.16	4.01	28.84	18.28	41.22	7.65	95.99
0	0	1	2.08	2.18	1.86	0.13	6.26	8.67	9.34	70.88	4.85	93.74
0	2	1	2.24	1.65	1.35	0.12	5.36	22.90	20.08	46.56	5.10	94.64
0	4	1	2.82	1.58	1.41	0.21	6.02	28.35	17.89	40.40	7.35	93.98
0	0	2	1.18	1.34	1.12	0.07	3.70	8.73	9.51	73.01	5.05	96.30
0	2	2	1.58	1.11	0.91	0.07	3.67	23.06	20.21	47.78	5.28	96.33
0	4	2	2.18	1.02	0.91	0.12	4.23	28.55	18.02	41.48	7.72	95.77
1	0	0	1.92	1.55	1.86	0.07	5.40	2.57	18.70	69.90	3.43	94.60
1	2	0	1.20	1.30	1.19	0.13	3.82	10.42	38.02	37.62	10.12	96.18
1	4	0	1.36	1.27	1.21	0.15	3.99	15.22	23.48	49.90	7.42	96.01
1	0	1	2.02	1.96	2.58	0.10	6.66	2.52	18.35	69.14	3.33	93.34
1	2	1	1.75	1.89	1.58	0.18	5.40	10.24	37.35	37.18	9.83	94.60
1	4	1	2.15	1.99	1.61	0.19	5.94	14.97	22.96	48.95	7.18	94.06
1	0	2	1.17	1.22	1.59	0.06	4.03	2.56	18.65	71.29	3.47	95.97
1	2	2	1.29	1.28	1.02	0.10	3.69	10.34	37.57	38.30	10.10	96.31
1	4	2	1.71	1.42	1.01	0.12	4.25	15.06	23.10	50.11	7.48	95.75

IVE			Stan GS					Stan $\pi_D\sigma_A^*$				
n_{HCM}	$n_{O_dO_a}$	n_{str}	(1)	(2)	(3)	$\ \Psi\ ^2$	Suma	(1')	(2')	(3')	$\ \Psi\ ^2$	Suma
0	0	0	0.87	0.45	0.46	0.04	1.82	8.91	8.95	75.12	5.21	98.18
0	2	0	0.84	0.41	0.39	0.04	1.68	23.38	20.57	48.85	5.52	98.32
0	4	0	0.71	0.32	0.32	0.05	1.40	29.61	17.93	42.83	8.23	98.60
0	6	0	0.53	0.30	0.26	0.01	1.10	30.30	20.13	41.75	6.71	98.90
0	0	1	1.81	0.97	1.20	0.06	4.05	8.88	8.80	73.16	5.11	95.95
0	2	1	1.59	0.84	0.90	0.06	3.39	23.74	19.40	48.07	5.40	96.61
0	4	1	1.71	0.72	0.81	0.10	3.34	29.38	17.68	41.68	7.91	96.66
0	6	1	1.30	0.75	0.72	0.04	2.82	30.03	19.83	40.81	6.51	97.18
1	0	0	0.78	0.47	0.52	0.03	1.80	2.64	18.34	73.63	3.59	98.20
1	2	0	0.82	0.56	0.36	0.06	1.80	10.78	37.63	39.39	10.41	98.20
1	4	0	0.65	0.47	0.37	0.07	1.55	15.81	22.96	51.85	7.83	98.45
1	6	0	0.49	0.44	0.25	0.02	1.20	19.39	27.66	43.96	7.79	98.80
1	0	1	1.79	0.93	1.38	0.05	4.15	2.62	18.06	71.65	3.52	95.85
1	2	1	1.50	0.97	0.89	0.09	3.45	10.70	37.20	38.38	10.27	96.55
1	4	1	1.49	0.96	0.84	0.10	3.39	15.25	23.36	50.36	7.63	96.61
1	6	1	1.15	1.02	0.71	0.05	2.93	19.49	26.64	43.36	7.59	97.07

3.3 Wyniki dla modelu uwieźzonego dimeru wody

Tak jak w przypadku układu dimeru wody swobodnego omawianego w poprzednim rozdziale, przedstawione zostaną jedynie główne cechy i wnioski wynikające z nieadiabatycznej dynamiki dla poszczególnych warunków początkowych. Ponownie, „populacja” i „obsadzenie” będą używane jako skróty dla terminu „prawdopodobieństwa obsadzenia powierzchni elektronowej”, a skrót PA (ang. *Propagation Averaged*) będzie oznaczał, że dany wynik jest rezultatem uśrednienia po wszystkich stosownych propagacjach.

Badania modelu swobodnego dimeru H_2O pokazały, że ultraszybka adiabatyczna dynamika pakietów falowych w stanie $\pi_D\sigma_A^*$ wywołuje rozpad układu. W środowisku wodnym, gdy dimer jest otoczony innymi cząsteczkami wody, rozerwanie wiązania wodorowego pomiędzy dwoma molekułami powinno być możliwe głównie na drodze przesunięcia protonu/wodoru generującego to wiązanie poza oś wiązania. Jednak rozerwanie tego wiązania przez rozsuniecie obydwu molekuł powinno być znacząco utrudnione. W modelu swobodnego dimeru wody dysocjacja poprzez opisane kanały reakcji wymagała znaczącego zwiększenia odległości O_dO_a . Dla dimeru wody w otoczeniu wodnym kanały te powinny być wyraźnie ograniczone, jakkolwiek nadal dostępne.

Dlatego oczekuje się, że wewnętrzna konwersja populacji dla obecnego modelu powinna być znacznie większa. Model uwieźzonego dimeru wody został zbudowany tak aby w najprostszy sposób zasymulować wpływ sąsiadujących cząstek wody z otoczenia wodnego na dynamikę nieadiabatyczną dimeru wody. Podstawowymi jego założeniami jest zamknięcie wszystkich kanałów dysocjacyjnych dostępnych dla modelu swobodnego dimeru wody rozważanego w poprzednim rozdziale.

Siatki CMów ν_{rot} i ν_{str} pozostają takie same jak w poprzednim modelu. Obszar siatki TMów został rozszerzony do $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$, przy czym na dodatkowym obszarze siatki użyto funkcję zamykającą opisaną w Dodatku A równaniem (A.16). Funkcji tej użyto dla obydwóch współrzędnych reakcyjnych (r_d , r_a). W wyniku użycia tego WP jest związany przez cały czas propagacji i nie ma potrzeby liczenia prądu prawdopodobieństwa na krawędzi siatki. Jedyną znaczącą zmianą w PESach modelu uwieźzonego dimeru wody w stosunku do modelu swobodnego jest pojawienie się ścian potencjału zamykających kanały dysocjacyjne. Wskutek tego główny obszar PESów pozostaje taki sam w obydwu modelach, a zarazem obydwa modele mają ten

sam zestaw niskoenergetycznych oscylacyjnych stanów własnych.

Rysunek 3.8 przedstawia ewolucję w czasie populacji elektronowej w diabatyckiej (linie niebieskie) i adiabatyckiej reprezentacji (linie czerwone) dla elektronowego stanu wzbudzonego (górny zestaw linii) i podstawowego (dolny zestaw linii). Dla modelu uwieźionego dimeru wody obserwuje się powolny transfer populacji do stanu podstawowego przez całe 300 fs czasu propagacji. Populacja diabatycka stanu wzbudzonego zanika prawie monotonicznie, zaś populacja adiabatycka wykazuje niewielkie oscylacje.

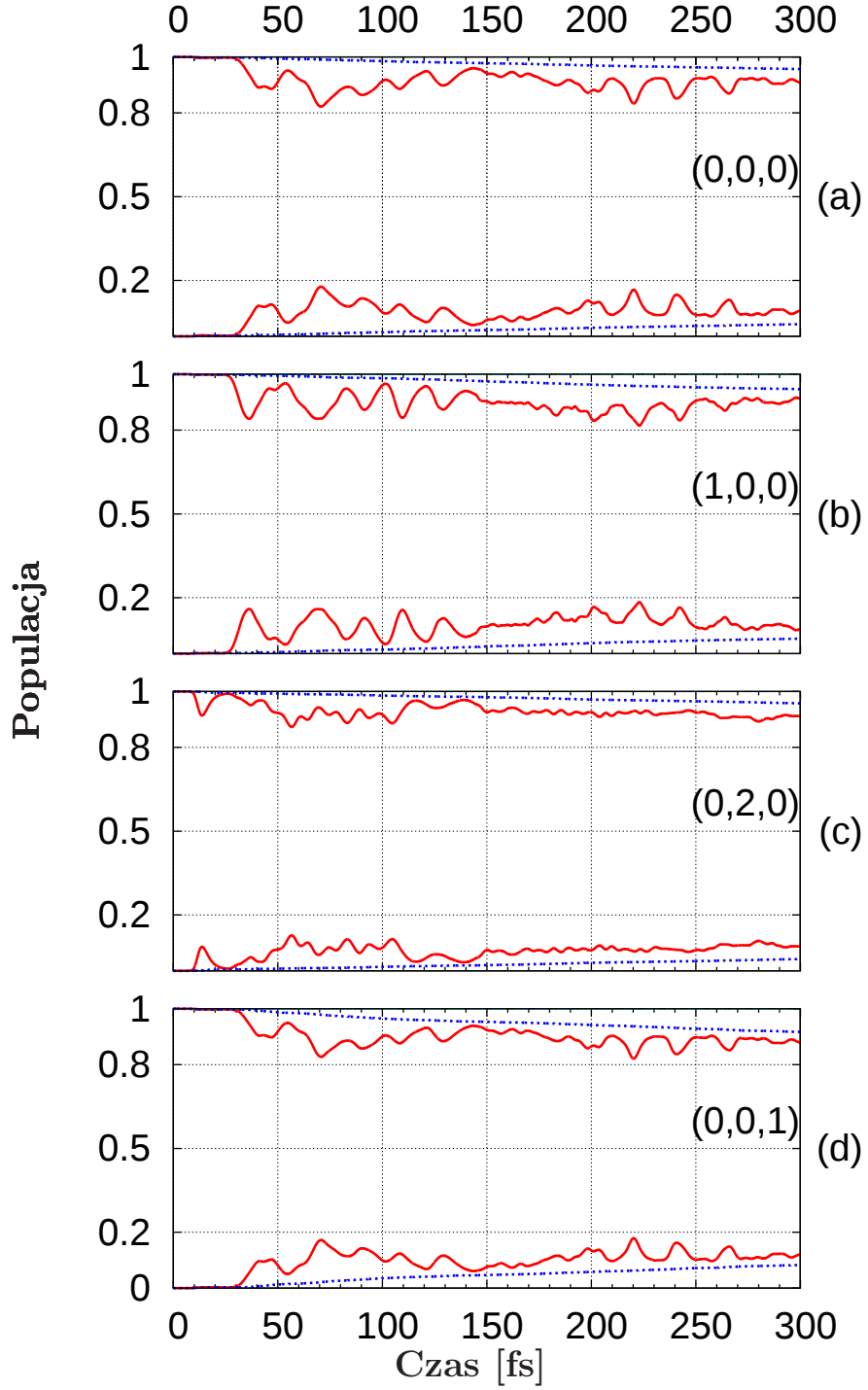
Stała sprzężenia NBO w obydwu modelach badanego układu jest taka sama. Można więc oczekiwać, że ewolucja WP będzie podobna dla obydwu modeli. Zgodnie z przypuszczeniem - WP porusza się głównie po powierzchni $\pi_D\sigma_A^*$, a ponieważ kanały dysocjacji są zamknięte, wielokrotnie dociera do obszaru CI. Po pewnym czasie - rzędu kilkudziesięciu femtosekund - WP staje się bardzo rozmyty, przez co pewna niewielka gęstość prawdopodobieństwa nieustannie pozostaje w obszarze CI. W wyniku tego da się zaobserwować powolny transfer populacji z licznymi niewielkimi oscylacjami.

W modelu uwieźionego dimeru wody główne efekty w dynamice populacji są wynikiem transferu populacji elektronowej. Jest ona zależna jedynie od wzbudzeń CMów, ponieważ na kształt WP w tej podprzestrzeni nie mają wpływu wzbudzenia TMów. Stąd też, w odróżnieniu od modelu swobodnego dimeru wody, wzbudzenia TMów ($\nu_{O_aO_a}$, ν_{HCM}) mają drugorzędny wpływ na dynamikę populacji. Jest on obserwowalny głównie podczas pierwszych kilkudziesięciu femtosekund propagacji.

W przypadku obydwu modeli przy wzbudzeniu CMu ν_{rot} końcowy wynik dynamiki populacji podlega tzw. efektowi nieparzysto-parzystemu (ang. „*odd-even*” effect)^[124,125]. Oznacza to, że parzyste (ang. *even*) stany własne CMów osiągają większe wartości transferu od stanów nieparzystych (ang. *odd*). Da się to łatwo zrozumieć, ponieważ:

- dla nieparzystych stanów własnych WP ma maksima gęstości prawdopodobieństwa zlokalizowane z dala od obszarów o niskiej wartości sprzężenia,
- dla parzystych stanów własnych WP ma co najmniej jedno maksimum umiejscowione dokładnie w obszarze o zerowym sprzężeniu - co osłabia transfer.

Przykładowo - dla stanu własnego $n_{rot} = 0$ szerokie maksimum gęstości praw-



Rysunek 3.8: Dynamika populacji stanów elektronowych $GS/\pi_D\sigma_A^*$ i S_0/S_1 w reprezentacji diabatycznej (niebieski) i adiabaticznej (czerwony) dla modelu uwieziony przy wybranych warunkach początkowych: $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{str}}) = (0, 0, 0)$ rys.(a), $(1, 0, 0)$ rys.(b), $(0, 2, 0)$ rys.(c), $(0, 0, 1)$ rys.(d). Na początku dynamiki populacja stanu $\pi_D\sigma_A^*$ wynosi 100%.

dopodobieństwa WP znajduje się przy $r_{rot} = 0^\circ$, co daje w rezultacie transfer populacji PA o wielkości (8.35 %).

Kolejny stan własny, $n_{rot} = 1$, ma dwa maksima umiejscowione przy $r_{rot} = \pm 43^\circ$, przez co współczynnik zaniku populacji PA wynosi (11.79 %).

Ostatni związany stan własny $n_{rot} = 2$ jest dosyć rozmyty - ma jedno maksimum dla $r_{rot} = 0^\circ$, zaś reszta WP jest rozłożona w przedziale $r_{rot} \in (84^\circ, 276^\circ)$, gdzie znajduje się drugi obszar zerowego sprzężenia ($r_{rot} = 180^\circ$). W wyniku tego ten stan własny daje współczynnik transferu PA (7.76 %). Średni współczynnik transferu PA wzbudzeń modu ν_{rot} wyniósł (9.30 %).

CM ν_{str} charakteryzuje się dużą energią własną drgań, przez to zostały uwzględnione jedynie dwa jego najniższe oscylacyjne stany własne - podstawowy i pierwszy wzbudzony. Współczynniki transferu populacji PA dla stanów własnych $n_{str} = (0, 1)$ wynoszą odpowiednio (4.4 %), (8.0 %). Średni współczynnik transferu PA dla modu ν_{str} to (6.20 %).

Porównanie wyników dynamiki populacji dla obydwu badanych modeli dostarczyło argumentów na korzyść przypuszczenia, iż model uwieźionego dimeru osiągnie wydajniejszą dynamikę wewnętrznej konwersji. W poprzednim modelu (swobodnym) CMy ν_{rot} i ν_{str} dały całkowite współczynniki transferu PA odpowiednio (2.49 %) i (4.75 %); zaś dla drugiego modelu (uwieźionego) wartości te wyniosły odpowiednio (6.20 %) i (9.30 %).

Porównanie to pokazuje też interesujące różnice pomiędzy nieadiabatyyczną dynamiką układu dysocjacyjnego i związanego w przypadku słabego sprzężenia międzystanowego indukującego transfer populacji przy CI. Dla modelu swobodnego proces dysocjacji jest bardzo szybki. Ponieważ ma on miejsce jedynie w przestrzeni rozpiętej przez współrzędne reakcyjne, więc współczynniki rozkładu produktów dysocjacji mogą być kontrolowane przez początkowe wzbudzenia TMów. Z powodu słabej stałej sprzęgania dla takich układów CMy grają drugorzędną rolę. Można oczekiwać, że ich wpływ będzie istotny dopiero w przypadku układów o silnej stałej sprzęgania^[125,126], lub przypuszczalnie dla układów o dużo powolniejszym procesie dysocjacji.

Z drugiej strony, dla modelu uwieźionego, dynamika zaniku populacji jest determinowana głównie przez wzbudzenia CMów. W takim przypadku sytuacja jest więc odwrócona w stosunku do modelu swobodnego - TMy pełnią rolę drugorzędną, podczas gdy CMy stają się pierwszoplanowe.

W badanym układzie dimeru wody energia wertykalnego wzbudzenia elektronowego przekracza adiabatyczne minimum stanu S_1 o około 2 eV. Z te-

go powodu podczas ewolucji WP bardzo szybko uzyskuje znaczną energię kinetyczną. Najlepszym dowodem na to jest bogata struktura węzłów WP zauważalna nawet na powierzchni $\pi_D\sigma_A^*$, a szczególnie widoczna dla stanu GS . Opisane efekty pokazuje Rysunek 3.5, który przedstawia dynamikę WP dla modelu swobodnego, która do około 40 fs jest identyczna dla obydwu modeli układu. Można przypuszczać, że cząsteczki z otoczenia wodnego sąsiadujące z układem dimeru wody prawdopodobnie skutecznie wytłumiłyby nadmiarową energię kinetyczną elementów układu. Wynikiem tego mógłby być wydajniejszy proces wewnętrznej konwersji. Podobny proces został zaproponowany dla innych układów EDPT^[127].

3.4 Podsumowanie

Zbadana została nieadiabatyczna dynamika dimeru wody, która jest wynikiem elektronowo indukowanego przeniesienia protonu (EDPT). W oparciu o obliczenia *ab initio* struktury elektronowej (przy użyciu metod RI-CC2 i CASSCF) zostały skonstruowane diabatyczne PESy dla stanów GS oraz $\pi_D\sigma_A^*$. Zbudowano dwie $(2 + 1)$ -wymiarowe grupy PESów, z czego jedna z nich zawierała arbitralne warunki brzegowe w przybliżony sposób symulujące obecność otoczenia wodnego, w wyniku czego zostały zamknięte kanały dysocjacyjne obecne w swobodnym dimerze wody.

Wpływ początkowych wzbudzeń oscylacyjnych na nieadiabatyczną dynamikę został zbadany przy założeniu wertykalnego wzbudzenia elektronowego do stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Zbadane zostały także: ewolucja czasowa prawdopodobieństwa obsadzenia stanów elektronowych i rozkład produktów dysocjacji na powierzchniach elektronowych stanów $\pi_D\sigma_A^*$ i GS . Zależne od czasu symulacje dynamiki WP uwzględniające cztery najważniejsze jądrowe stopnie swobody układu przeprowadzono celem zbadania mechanizmów bezpromienistego rozpadu tego układu.

W obydwu zbadanych modelach ruch WP miał charakter balistyczny - obszar CI osiągany był w 10 – 30 fs zależnie od początkowego wzbudzenia oscylacyjnego. Pierwszy zbadany model (swobodny) cechowała bardzo szybka dynamika dysocjacyjna, która odbywała się na skali około 200 fs. Wyniki symulacji przewidywały stosunkowo słabe (poniżej 6%) prawdopodobieństwo przejścia $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$ w trakcie 300 fs czasu propagacji. Początkowe wzbudzenie oscylacyjne układu wykazywało silny wpływ na dynamikę dysocjacji i zaniku populacji na drodze bezpromienistej. Drugi zbadany model (uwięziony) miał zamknięte kanały dysocjacji. Obydwa

CMy dały współczynniki transferu adiabatycznej populacji elektronowej sięgające około 10% dla takiego samego czasu propagacji, czyli co najmniej dwukrotnie większe niż dla modelu swobodnego. Początkowe wzbudzenie oscylacyjnych stanów własnych, zarówno TMów i CMów, ma wpływ na współczynniki transferu ujawniając dynamiczne aspekty mechanizmu bezpromienistego rozpadu.

Obliczenia przeprowadzone przy użyciu obydwu modeli sugerują, że opis tego układu uwzględniający więcej CMów może dostarczyć głębszego zrozumienia roli wiązania wodorowego w nieadiabatycznych ścieżkach reakcji. Uwzględnienie większej ilości stopni swobody może spowodować zwiększenie transferu populacji elektronowej zarówno bezpośrednio - umożliwiając bardziej optymalną ścieżkę reakcji dla relaksacji bezpromienistej; jak i pośrednio - poprzez umożliwienie rozprowadzenia nadmiarowej energii, co powinno wpłynąć na redukcję całkowitej wydajności dysocjacji układu. Jednak nawet po rozbudowaniu modelu, dla tego układu najwydajniejsze powinny pozostać ścieżki reakcji adiabatyczne - czyli ewolucja układu po wzbudzeniu do stanu $\pi_D\sigma_A^*$ powinna odbywać się głównie w obrębie tego stanu elektronowego.

3.4. PODSUMOWANIE

Rozdział 4

Fotofizyka rodnika $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$

Cytowane wcześniej badania^[89,90,94] pokazały, że preferowaną ścieżką reakcji dla dimeru wody poddanego promieniowaniu UV jest oderwanie jednego z „luźnych” protonów. W wyniku tego procesu powstaje układ $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$, którego fotofizyce poświęcony jest ten rozdział pracy.

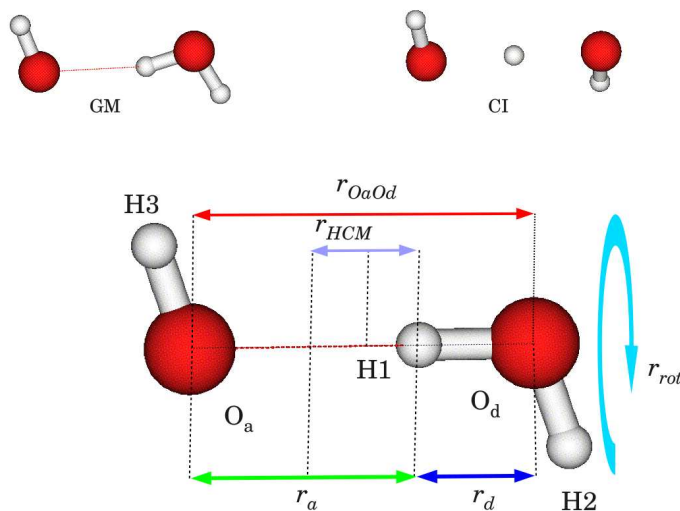
4.1 Konstrukcja modelu

4.1.1 Struktury geometryczne i wybór współrzędnych

A Zoptymalizowana geometria minimum globalnego

Geometrię równowagową stanu podstawowego układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ zoptymalizowano przy pomocy metody RI-CC2 z bazą funkcyjną aug-cc-pVDZ korzystając z pakietu programów TURBOMOLE^[102]. W odróżnieniu od dimeru wody, rodnik $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ z powodu braku jednego elektronu ma otwartą powłokę walencyjną. Najniższe wzbudzenia elektronowe tego układu zachodzą pomiędzy stanami walencyjnymi. Jednakże dla uzyskania kompatybilnych wyników z poprzednim układem, w obliczeniach została użyta baza z funkcjami dyfuzyjnymi typu rydbergowskiego.

Układ $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ ma jedną stabilną konfigurację w swoim stanie podstawowym - pokazano ją na Rysunku 4.1 przedstawiającym konfigurację o zoptymalizowanej geometrii (GM). Dla tej geometrii wiązanie wodorowe jest opisane kątem ($\angle_{\text{O}_d\text{H}_1\text{O}_a} = 165.245^\circ$), odległość O_dO_a wynosi $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.02154$, atom H_1 leży w pobliżu atomu O_d ($r_d = 0.97177 \text{ \AA}$ lub $r_{\text{HCM}} = 1.078 \text{ \AA}$). W dimerze wody atomy wodoru w cząsteczce akceptującej wiązanie wodorowe stabilizowały formę „cis”, brak jednego z takich atomów wodoru powoduje, że w układzie $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ stabilna forma „cis” nie występuje.



Rysunek 4.1: Model układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$. W górnej części rysunku przedstawione są zoptymalizowane geometrie stanu podstawowego (GM) i przecięcia stożkowego (CI). Główna część rysunku przedstawia „symetryzowany” model układu użyty do konstrukcji PESów wraz z oznakowaniem atomów i stopni swobody.

B Wzbudzenia wertykalne, profile PE, orbitale

Za pierwszy adiabatyczny singletowy stan wzbudzony (D_1) odpowiada przejście elektronowe z orbitali molekularnych (π, π^*), na orbital (σ^*). W kolejnych przejściach elektronowych docelowymi orbitalami są kolejno: $D_2(\sigma)$, $D_3(\pi^*, \pi)$. Istotnym z punktu dynamiki WP przejściem elektronowym okaże się D_3 , co zostanie obszerniej wyjaśnione na końcu tego podrozdziału. Otrzymana dla geometrii GM energia wertykalnego wzbudzenia elektronowego D_0 – D_3 kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ wynosi 4.94 eV i została obliczona na poziomie MRCI/aug-cc-pVTZ. Siła oscylatorowa tego przejścia wynosi $1.06 \cdot 10^{-3}$, a więc stan D_3 może być obsadzany na drodze bezpośredniej absorpcji ze stanu podstawowego. W grupie symetrii C_s stany D_0 i D_3 transformują się zgodnie z niepełnosymetryczną reprezentacją nieprzywiedlną A'' . Szczegółowe dane dotyczące najniższych stanów elektronowych uzyskanych przy pomocy metody MRCI są w Tabeli 4.1.

Przykładowe profile adiabatycznych PE uzyskane metodą MRCI dla stanów elektronowych $D_0 \dots D_3$ pokazano na Rysunku 4.2. Profil PE w funkcji współrzędnej r_{HCM} dla odległości O_dO_a bliskiej zoptymalizowanej strukturze GM ($r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.00 \text{ \AA}$) ilustruje Rysunek 4.2a. Gdy

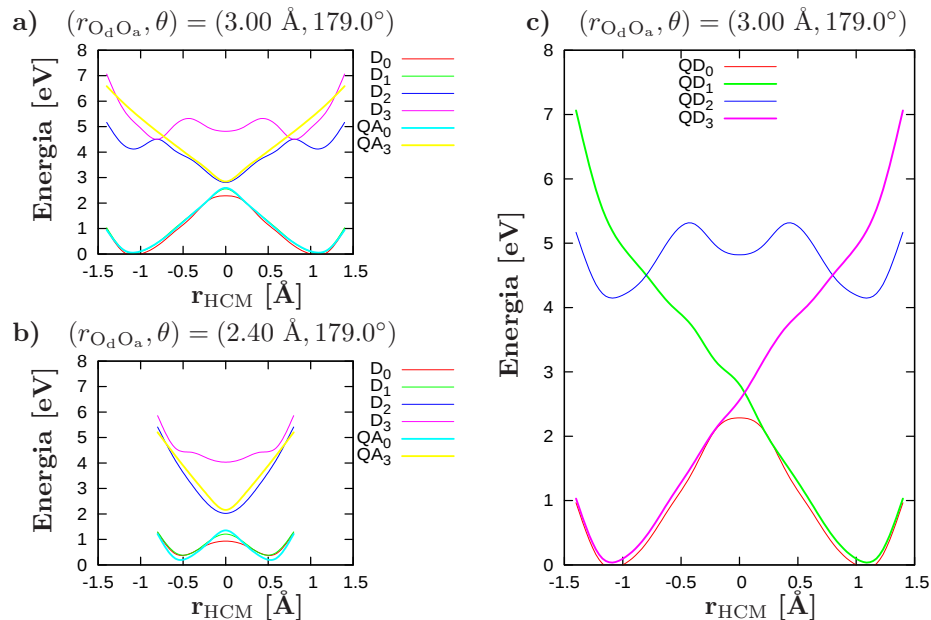
Tabela 4.1: Energie wzbudzeń elektronowych (ΔE), moment dipolowy przejścia (μ_{ij}) oraz siła oscylatorowa wzbudzenia (f_{ij}) dla układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$. Przejścia elektronowe przedstawione w tabeli względem stanów D_0 i D'_0 (lewa strona) oraz D_1 i D'_1 (lewa strona). Wyniki otrzymano przy użyciu metody MRCI/aug-cc-pVTZ dla geometrii: górna tabelka - dla $(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}, r_{\text{rot}}) = (3.0 \text{ \AA}, 1.0 \text{ \AA}, 179.0^\circ)$, dolna tabelka - dla $(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}, r_{\text{rot}}) = (3.0 \text{ \AA}, 0.0 \text{ \AA}, 179.0^\circ)$. Uwaga: poziomy energetyczne zmieniają kolejność dla drugiej geometrii: $D_0 \rightarrow D'_2$, $D_1 \rightarrow D'_0$, $D_2 \rightarrow D'_3$, $D_3 \rightarrow D'_1$.

Wzbudzenia elektronowe - geometria GM						
	$D_0(\pi, \pi^*)$			$D_1(\sigma^*)$		
	ΔE [eV]	μ_{ij} [au]	f_{ij}	ΔE [eV]	μ_{ij} [au]	f_{ij}
$D_1(\sigma^*)$	0.09	$7.89 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-7}$			
$D_2(\sigma)$	4.19	$3.05 \cdot 10^{-2}$	$3.15 \cdot 10^{-3}$	4.10	$5.58 \cdot 10^{-2}$	$5.63 \cdot 10^{-3}$
$D_3(\pi^*, \pi)$	4.94	$8.73 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	4.85	$8.01 \cdot 10^{-4}$	$9.56 \cdot 10^{-5}$
Wzbudzenia elektronowe - geometria bliska CI						
	$D'_0(\sigma^*)$			$D'_1(\pi^*, \pi)$		
	ΔE [eV]	μ_{ij} [au]	f_{ij}	ΔE [eV]	μ_{ij} [au]	f_{ij}
$D'_1(\pi^*, \pi)$	0.27	$2.33 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-7}$			
$D'_2(\pi, \pi^*)$	0.52	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	2.45	1.42	$8.55 \cdot 10^{-3}$
$D'_3(\sigma)$	2.54	1.09	$6.82 \cdot 10^{-2}$	2.26	$3.72 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-4}$

atom H1 znajduje się w połowie dystansu O_dO_a ($r_{\text{HCM}} = 0.0 \text{ \AA}$) widoczne jest „odpychanie się” (ang. *avoided crossing*) stanów D_1 – D_2 dla energii 2.682 eV, stany są tu odległe od siebie o 0.246 eV. Kolejną istotną rzeczą widoczną na tym rysunku jest przecięcie stanów D_2 – D_3 dla $r_{\text{HCM}} = -0.80 \text{ \AA}$. Rysunek 4.2b pokazuje analogiczną sytuację dla $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 2.40 \text{ \AA}$, która jest bliska zoptymalizowanej strukturze CI (omówionej w kolejnym podrozdziale). Pośrodku dystansu O_dO_a krzywe energetyczne stanów D_1 – D_2 dla energii 1.617 eV dzieli przerwa energetyczna 0.812 eV. Wyniki te wskazują, że występuje tutaj silne sprzężenie międzystanowe, będące w reprezentacji diabatycznej funkcją współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$.

Liczne obszary nieróżniczkowalne widoczne na omawianych krzywych adiabatycznych prowadzą do wniosku, że wyznaczone adiabatyczne profile PE zbudowane są z wielu odrębnych stanów diabatycznych. Rysunek 4.2c przedstawia zestaw kwazi-diabatycznych danych otrzymanych przez posortowanie stanów uzyskanych metodą MRCI ze względu na ich naturę elektronową. Pokazuje to, że w badanym obszarze niskich energii z profili adiabatycznych możliwe jest wyodrębnienie conajmniej dwóch pełnych stanów diabatycznych. W przypadku reprezentacji diabatycznej stany te będą dalej oznakowane jako *GS* i *EX*. Dla geometrii GM odpowiadają one stanom adiabatycznym D_0 i D_3 . Informacje ta będą szczególnie ważne podczas procesu diabatyzacji

opisanego w dodatku B.

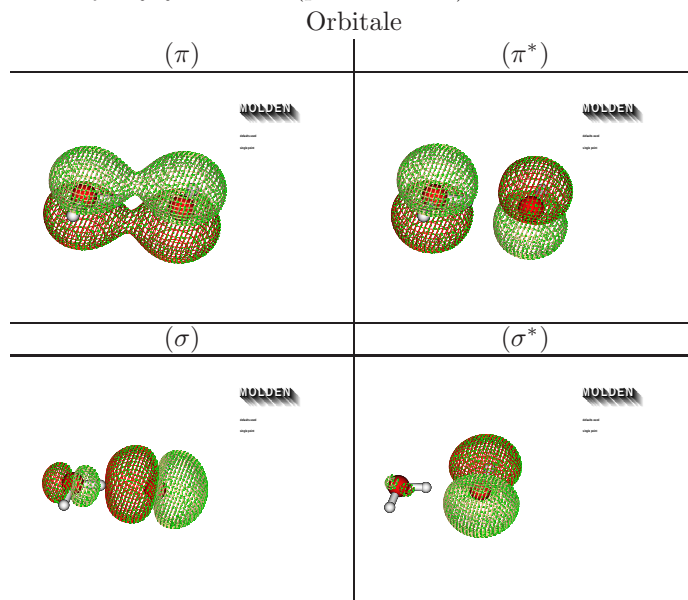


Rysunek 4.2: Jednowymiarowe przekroje PESów stanów (D_0 do D_3) w funkcji współrzędnej r_{HCM} dla dwóch wartości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, przy $\theta = 179.0^\circ$ (wartość θ dobrano w celu złamania wyższej symetrii układu - szczegóły w Dodatku B). Rysunek (a) - profile PE adiabatycznych w pobliżu minimum globalnego: $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.00$ Å. Rysunek (b) - profile PE adiabatycznych bliskie struktury z optymalnym CI: $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 2.40$ Å. Rysunek (c) - profile PE kwazi-adiabatycznych (przyporządkowane elektronowo energie adiabatyczne) w pobliżu minimum globalnego: $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.00$ Å. Na rysunkach (a) i (b) przedstawiono także krzywe kwazi-adiabatyczne („QA₀” i „QA₃”) będące wynikami wstępnego dopasowywania. Wykresy sporządzone metodą interpolacji funkcjami kwadratowymi (ang. *cubic spline*).

Do dokładnego opisu wszystkich czterech najniższych stanów elektronowych w funkcji współrzędnych badanej reakcji konieczne jest użycie konfiguracji elektronowych zbudowanych z sześciu najwyższych orbitali obsadzonych (HOMO-5 ... HOMO) i dwóch najniższych orbitali wirtualnych (LUMO i LUMO+1). Wstępne wyniki uzyskane metodą CASSCF wykazały, że stany elektronowe najsilniej mieszają się parami: (D_0 z D_3) oraz (D_1 z D_2). Takie mieszanie się charakteru elektronowego wskazuje, że znalezione przecięcie stanów jest CI. W Tabeli 4.2 przedstawione są najważniejsze orbitale potrzebne do opisu najniższych stanów elektronowych.

W geometrii GM struktura elektronowa układu opisana jest jako dublet typu $^2\pi$ będący kombinacją liniową dwóch orbitali molekularnych (π, π^*). Jeden z orbitali (π) ma płaszczyznę węzłową pokrywającą się z płaszczyzną

Tabela 4.2: Najważniejsze orbitale elektronowe dla stanów D_0 - D_3 : wiążące typu π i σ (lewa strona) oraz antywiążące π^* i σ^* (prawa strona).



symetrii cząsteczki, zaś w drugim (π^*) pojawia się dodatkowa płaszczyzna węzłowa prostopadła do osi O_dO_a . Nietrudno zauważyć, że orbitale te staną się nierozróżnialne dla kąta dwuściennego $\theta \equiv \angle_{H_2O_dO_aH_3} = \pm 90^\circ$, co tłumaczy zaobserwowaną podczas analizy profili PE degenerację stanów elektronowych skonstruowanych z udziałem tych orbitali (D_0 , D_3).

Energia wertykalnego wzbudzenia elektronowego układu ($D_0 \rightarrow D_3$) w konfiguracji minimum globalnego PESu uzyskanego metodą MRCI wynosi 4.94 eV. Przejście to jest częściowo dozwolone, ma siłę oscylatorową rzędu $1 \cdot 10^{-3}$, a tym samym może być odpowiedzialne za część absorpcji promieniowania UV w okolicy 4.94 eV. Konkuruje ono z przejściami 4.10 eV ($D_1 \rightarrow D_2$) i 4.19 eV ($D_0 \rightarrow D_2$) o siłach oscylatorowych rzędu odpowiednio $5 \cdot 10^{-3}$ i $3 \cdot 10^{-3}$.

Pomimo tego, że najsilniejszym przejściem jest $D_1 \rightarrow D_2$ ($\sigma^*\sigma$), zbadane zostało przejście $D_0 \rightarrow D_3$ ($\pi\pi^*$) o kilkukrotnie mniejszej sile oscylatorowej. Stany D_0 i D_1 leżą w bardzo małej odległości energetycznej od siebie (rzędu 0.1 eV), a w niektórych obszarach profili PE pojawia się ich degeneracja. W związku z tym można spodziewać się, że głównie obsadzony powinien być stan D_0 , a stan D_1 może mieć pewną populację w wyniku obsadzenia termalnego (w temperaturze pokojowej energia cząsteczek wynosi około 0.025 eV). Przez

to można się spodziewać, że pomimo mniejszej siły oscylatorowej przejścia $D_0 \rightarrow D_3$ ($\pi\pi^*$), może ono konkurować z $D_1 \rightarrow D_2$.

Alternatywą jest zbadanie drugiego co do siły oscylatorowej przejścia $D_0 \rightarrow D_2$ ($\pi\sigma^*$). Jednakże faktem przemawiającym na niekorzyść budowy takiego modelu jest obecność przecięcia stanów D_2 i D_3 oddzielonego od obszaru FC znaczną barierą wynoszącą około 0.5 eV. W wyniku tego dynamika układu po wzbudzeniu $D_0 \rightarrow D_2$ czy $D_1 \rightarrow D_2$ wymagałaby dodatkowo znacznego wzbudzenia oscylacyjnego niezbędnego do pokonania tej bariery, a oprócz tego zależałaby od wydajności transferu populacji pomiędzy stanami D_2 – D_3 , a następnie D_3 – D_0 . Należy więc oczekiwać, że procesy te wymagają znacznie dłuższej skali czasowej.

Dokładne zbadanie takiego procesu wymagałoby bardziej złożonego modelu z trzema stanami elektronowymi i trzema, bądź czterema stopniami swobody. Ewentualna konieczność uwzględnienia czwartego stopnia swobody byłaby olbrzymim (dwa-trzy rzędy wielkości większym) obciążeniem obliczeniowym z powodu specyfiki stosowanej metody symulacji. Co więcej, pełna diabatyzacja „trzeciego” stanu elektronowego D_2 wymagałaby użycia większej CAS i obliczenia większej ilości stanów wzbudzonych. Zaś przeprowadzone wcześniej wstępne obliczenia dla większej CAS i ilości stanów elektronowych okazały się znacznie bardziej niestabilne numerycznie na skutek większej liczby stanów elektronowych „intruzów” (ang. *intruder states*).

Można więc przypuszczać, że pomimo niezbyt dużej siły oscylatora, dynamika reakcji wywołana przejściem $D_0 \rightarrow D_3$ ($\pi\pi^*$) jest konkurencyjna do tych wywołanych przejściami $D_0 \rightarrow D_2$ i $D_1 \rightarrow D_2$ ze względu na większą populację stanu D_0 i bezbarierową ścieżkę reakcji $FC \rightarrow CI$ w stanie D_3 .

C Zoptymalizowana geometria przecięcia stożkowego

Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, dla symetrycznego położenia protonu pomiędzy atomami tlenu obserwuje się degenację dwóch stanów elektronowych (GS i EX). Przy uwzględnieniu odkształcenia układu wzdłuż kąta dwuściennego $\angle_{H_2O_dO_aH_3}$ możliwe jest scharakteryzowanie bezpośredniego sąsiedztwa punktu degeneracji odpychających się PESów, będącego zarazem najlepszą geometrią wyjściową do optymalizacji CI. I tak, dla $r_{O_dO_a} = 2.40$ Å kwazi-degenerację stanów D_1 – D_2 znajduje się dla $\theta = 92^\circ$ na wysokości 1.599 eV, a krzywe wspomnianych stanów adiabatycznych oddziela przerwa energetyczna jedynie 0.098 eV.

Geometria optymalna tego przecięcia została wyznaczona przy użyciu metody CASSCF i bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ z pakietu programów GAUSSIAN03^[104]. W obliczeniach użyto CAS (15,10), która pozwala na dystrybucję piętnastu elektronów na dziesięciu orbitalach elektronowych. Pełna przestrzeń orbitalna układu zawiera 2 orbitale rdzenia, 8 obsadzonych i 2 wirtualne, a użyta CAS nie zawiera jedynie orbitali rdzenia (orbitale 1s atomów tlenu). Wybrana CAS została ustalona na podstawie serii obliczeń testowych, podczas których analizowane było obsadzenie i udział orbitali w konfiguracyjnych funkcjach stanu (ang. *Configuration State Function* - CSF) układu.

Geometria zoptymalizowanego CI została przedstawiona na Rysunku 4.1. Dla tej geometrii kąt wiązania wodorowego jest niemal półpełny ($\angle_{\text{O}_d\text{H}_1\text{O}_a} = 177.4^\circ$), odległość O_dO_a jest mniejsza niż dla struktury GM ($r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 2.455 \text{ \AA}$), atom H1 znajduje się prawie w centrum wiązania wodorowego ($r_d = 1.222 \text{ \AA}$ lub $r_{\text{HCM}} = 0.005 \text{ \AA}$), zaś kąt dwuścienny jest prawie prosty ($\angle_{\text{H}_2\text{O}_d\text{O}_a\text{H}_3} = 96.530^\circ$).

D Symetryzacja modelu, wybór współrzędnych

Ze względu na symetrię układu, konfiguracja GM ($\bullet\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) przedstawiona na Rys. 4.1 jest tożsama z konfiguracją ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$). Na podstawie tych rozważań przyjęto geometrię układu „symetryzowaną” - z liniowym wiązaniem wodorowym, jednakowymi długościami wiązań luźnych protonów i kątami $\angle_{\text{H}_2\text{O}_d\text{O}_a}$. Model „zsymetryzowany” układu $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$ pokazano na głównej części Rysunku 4.1. W tym modelu atom H1 porusza się w linii O_dO_a , atomy H2 i H3 są równoodległe od swoich atomów tlenu ($r_{\text{OH}} = 0.95 \text{ \AA}$) oraz tworzą takie same kąty z osią wiązania wodorowego ($\angle_{\text{OOH}} = 108^\circ$). Pozwala to na odtworzenie symetrii układu pomiędzy dwiema jego formami tworzonymi na skutek przeniesienia protonu, jak również w przypadku gdy proton jest równoodległy od obu atomów tlenu.

Przejsie pomiędzy strukturami $\text{GM} \rightarrow \text{CI}$ wymaga uwzględnienia co najmniej trzech stopni swobody układu: przeniesienia protonu (r_{HCM}), zmiany odległości pomiędzy atomami tlenu ($r_{\text{O}_d\text{O}_a}$), a także rotacji luźnych protonów przez zmianę kąta dwuściennego ($\angle_{\text{H}_2\text{O}_d\text{O}_a\text{H}_3}$). Pierwsze dwie współrzędne (r_{HCM} i $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$) pełnią funkcję współrzędnych reakcyjnych (TMów), zaś ostatnia (θ) - współrzędną sprzęgającą (CMu).

Układ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$ ma 9 oscylacyjnych stopni swobody opisanych modami

4.1. KONSTRUKCJA MODELU

normalnymi, których częstości harmoniczne przedstawiono w Tabeli 4.3.

Tabela 4.3: Częstości harmoniczne modów normalnych układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$.

mod normalny	częstość [cm^{-1}]
ν_1	160.74
ν_2	605.42
ν_3	605.52
ν_4	688.81
ν_5	708.56
ν_6	1830.58
ν_7	3729.90
ν_8	3764.30
ν_9	3876.87

Uwzględnione w modelu stopnie swobody w przybliżeniu małych wychyleń można skonstruować przy pomocy modów normalnych. TMy zostały zbudowane następująco:

- r_{HCM} jako kombinacja modów normalnych ν_7, ν_8, ν_9 o częstościach od 3729.90 do 3876.87 cm^{-1} , typowych dla oscylacji atomów wodoru,
- $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ przy użyciu modu normalnego ν_1 o częstości 160.74 cm^{-1} , typowej dla oscylacji odległości atomów tlenu.

Do zbadania fotofizyki układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ jako CM wybrano kąt dwuścienney (θ) będący kombinacją modów normalnych ν_3, ν_5 o częstościach 605.42 i 708.56 cm^{-1} . Stała sprzężenia międzystanowego, będąca elementem potencjału mieszającego (V_{12}), została wyznaczona podczas wykonywania procesu diabatyzacji i dopasowywania, który został opisany w rozdziale B.

Szczegóły dotyczące wymienionych struktur rodnika $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ są przedstawione w Tabeli 4.4. Zawiera ona opis wszystkich współrzędnych wewnętrznych układu dla geometrii zoptymalizowanego stanu podstawowego (GM), zoptymalizowanego przecięcia stożkowego (CI) oraz geometrii użytej do konstrukcji PESów. W tabeli podane są także użyte w rachunkach metody obliczeniowe i bazy funkcyjne.

Tabela 4.4: Współrzędne wewnętrzne wybranych geometrii układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$. Metody obliczeniowe i bazy funkcyjne użyte do ich znalezienia to: minimum globalne (GM):CC2/aug-cc-pVDZ, przecięcie stożkowe (CI):CASSCF(15,10)/aug-cc-pVTZ oraz minimum globalne w diabatycznych PESach (z półpełnym kątem wiązania wodorowego) (PES GM):MRCI(11,8)/aug-cc-pVTZ.

współrzędna	geometria		
	GM	CI	PES GM
$r_{\text{O}_a\text{H1}}$	2.07166	1.23341	1.93860
$r_{\text{O}_d\text{H1}}$	0.97177	1.22196	0.96850
$r_{\text{O}_a\text{O}_d}$	3.02154	2.45473	2.90710
$r_{\text{O}_d\text{H2}}$	0.96695	0.95051	0.96040
$r_{\text{O}_a\text{H3}}$	0.97788	0.97775	0.96220
$\angle_{\text{H1O}_d\text{H2}}$	104.215°	105.823°	104.512°
$\angle_{\text{H3O}_a\text{H1}}$	109.494°	101.517°	104.543°
$\angle_{\text{O}_a\text{H1O}_d}$	165.245°	177.377°	180.000°
r_{rot}	180.000°	96.530°	180.000°

4.1.2 Model o zredukowanej wymiarowości

Analogicznie jak dla układu dimeru wody, tak i dla kompleksu woda-hydroksyl ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$) w celu zbadania nieadiabaticznej dynamiki skonstruowano dwa trójwymiarowe modele układu zawierające wymienione uprzednio TMy oraz CM: $[r_{\text{HCM}}, r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{rot}]$. Postać układu, opis współrzędnych reakcyjnych i sprzęgających, a także oznakowanie atomów zostały przedstawione na Rysunku 4.1. W odróżnieniu od dimeru wody, dla kompleksu woda-hydroksyl TMy i CM sprzęgają się ze sobą, a układ jest w pełni 3 wymiarowy. W trakcie symulacji pozostałe stopnie swobody układu pozostają zamrożone w swoich położeniach równowagowych dla stanu podstawowego.

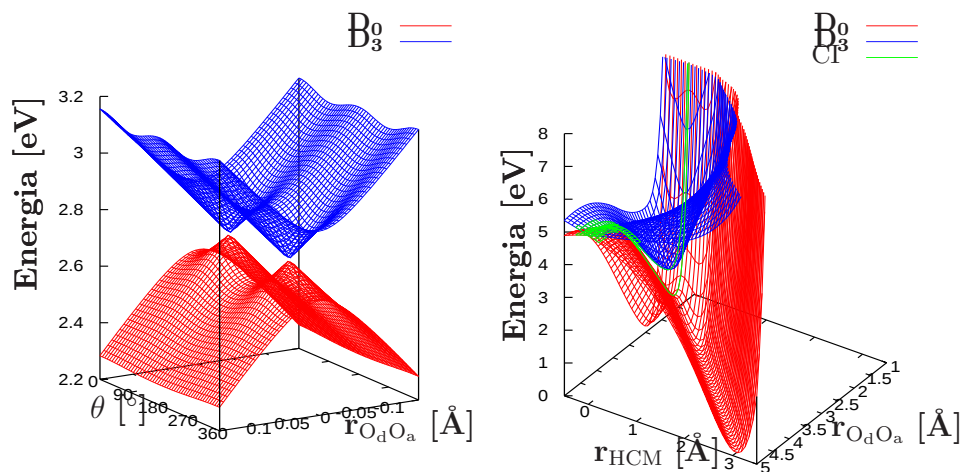
Celem tej pracy jest modelowanie wewnątrzcząsteczkowych ścieżek reakcji kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ będącego w otoczeniu ciekłej wody, przez co kanały reakcji umożliwiające oderwanie luźnych protonów nie są uwzględnione w badanym modelu i są zablokowane dla obydwu modeli układu. W przypadku atomu H2 odległość od atomu O_d jest zamrożona w wartości struktury GM.

Tak jak w układzie dimeru wody - pierwszy z badanych modeli układu uwzględnia możliwość dysocjacji układu wzdłuż współrzędnej opisującej odległość O_dO_a , dlatego w dalszej części pracy będzie on określany jako model „swobodny”. Rozważony został także specjalny przypadek układu bez możliwości dysocjacji, do którego konstrukcji zastosowano arbitralne warunki brzegowe w postaci „funkcji zamykającej”. Funkcja ta w sposób przybliżo-

ny symuluje obecność otoczenia wodnego w przypadku gdy układ $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ stanowi fragment większego układu (model ciekłej wody), przez co wszystkie kanały dysocjacyjne ulegają zamknięciu. Drugi model będzie określany w dalszej dyskusji jako model „uwięziony”.

4.1.3 Adiatyczne i diabatyczne powierzchnie energii potencjalnej

Trójwymiarowe PESy stanów D_0 - D_3 dla współrzędnych $(r_{\text{HCM}}, r_{\text{O}_d\text{O}_a}, \theta)$ zostały wyznaczone przy pomocy metod CASSCF/aug-cc-pVTZ, a następnie MRCI/aug-cc-pVTZ. Obydwa obliczenia używały CAS (11,8)¹. Podczas wszystkich próbnych obliczeń na większej CAS zmiany obsadzeń dwóch orbitali rdzenia były znikome. Jako, że wyniki uzyskane na CAS (15,10) i CAS (11,8) były porównywalnie dobre, to do obliczeń PESów użyto mniejszej CAS, co umożliwiło obliczenie większej ilości punktów adiatycznych PESów.

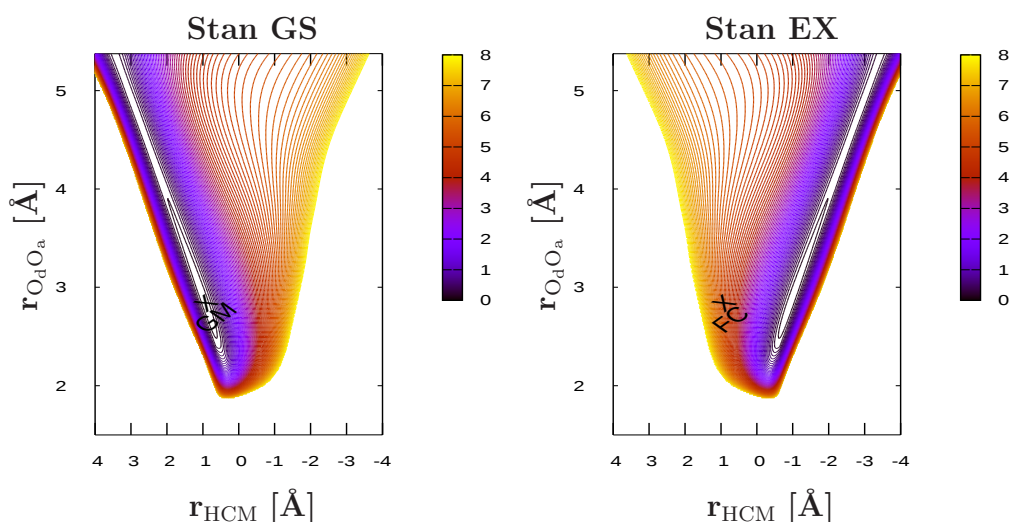


Rysunek 4.3: Wykresy analitycznych funkcji adiatycznych PESów w obszarze szwu CI. Rysunek (a) pokazuje typową dla adiatycznych PESów strukturę podwójnych stożków, wykres PESów w funkcji $(r_{\text{HCM}}, r_{\text{rot}})$ przy $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.00 \text{ Å}$. Na rysunku (b) przedstawiono PESy w funkcji współrzędnych $(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ dla $r_{\text{rot}} = 180^\circ$, okolice szwu CI wyróżniono zieloną linią. Dla przejrzystości, na rysunku (b) ograniczono wykres r_{HCM} do $(-0.5 \dots 3.5)$.

¹czyli rozkładu 11 elektronów na 8 orbitalach, z czego 2 orbitale były wirtualne

Wyraźne mieszanie się natury elektronowej stanów ma miejsce w reprezentacji adiabatycznej w sąsiedztwie CI. Strukturę podwójnego stożka, typową dla adiabatycznych PESów, przedstawia Rysunek 4.3a. Pokazano na nim adiabatyczne PESy stanów D_0 i D_3 w obszarze linii CI, w funkcji współrzędnych r_{HCM} i θ przy ustalonym $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 3.00$ Å. Charakterystyczne dla adiabatycznych PESów ostre krawędzie są widoczne na Rysunku 4.3b.

Uzyskane dzięki metodzie MRCI adiabatyczne PESy są diabatyzowane i dopasowywane funkcjami analitycznymi - szczegóły opisano w Dodatku B.



Rysunek 4.4: Diabatyczne PESy stanów *GS* (lewy) i *EX* (prawy) w funkcji współrzędnych reakcyjnych ($r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, r_{HCM}) przy $r_{\text{rot}} = 0.0$. Linie izoenergetyczne przedstawiono w zakresie $[0.0, 8.0]$ eV co 0.1 eV. „GM” wskazuje obszar GM stanu *GS*, a „FC” - odpowiadający mu obszar Francka-Condonu stanu *EX*. Szew CI obydwu PESów leży wzdłuż $r_{\text{HCM}} = 0.0$ Å. Granica początku obszaru dysocjacji pokrywa się z brzegiem siatki dla $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 5.375$ Å. Kanały dysocjacji zostały opisane w Tabeli 4.5.

Dwuwymiarowe diabatyczne PESy stanów *GS* oraz *EX* zostały przedstawione na Rysunku 4.4. Pokazane na nim powierzchnie są gładkimi funkcjami współrzędnych $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i r_{HCM} . Analiza rysunku pozwala zauważyć szereg szczegółów. I tak:

- i) położenie minimum globalnego („GM”) jest podobne dla struktury zoptymalizowanego minimum globalnego, widać też symetrię $\bullet\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$
- ii) niewielką (około 0.1 – 0.2 eV) głębokość studni dla rozerwania układu $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$ na H_2O i $\text{OH}^\bullet$, a głęboką na około 3 eV dla oscylacji wodoru w pobliżu cząsteczki H_2O ,

- iii) rozszerzającą się wzdłuż r_{HCM} studnię potencjału dla przeniesienia protonu wewnątrz układu, osiągającą 5–6 eV w obszarze Francka-Condon („FC”),
- iv) pokazany obszar wykracza poza siatkę punktów obliczonych metodami *ab initio* (ekstrapolacja). Szew CI (ang. *CI seam*) ze względu na symetrię układu znajduje się dokładnie na linii $r_{\text{HCM}} = 0.0 \text{ \AA}$.

Granica obszaru dysocjacji znajduje się na górnym brzegu rysunku - dla $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 5.375 \text{ \AA}$. Tam mierzony jest prąd prawdopodobieństwa i nakładana jest maska tłumiąca WP. Produkty reakcji, granice obszarów dysocjacji oraz oznakowanie kanałów dysocjacji przedstawione są w Tabeli 4.5.

Tabela 4.5: Kanały reakcyjne modelu swobodnego dla stanów *GS* i *EX*, przypisane im oczekiwane produkty reakcji oraz zakres współrzędnej reakcyjnej r_{HCM} . Arbitralne granice pomiędzy kanałami (1’)/(2’)/(3’) (stan *EX*) i (1)/(2)/(3) (stan *GS*) przebiegają dla $r_{\text{HCM}} = \pm 0.984375 \text{ \AA}$.

PES	Kanał	Produkty	$r_{\text{HCM}} [\text{\AA}]$
<i>GS</i>	(1)	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet$	> 0.984375
<i>GS</i>	(2)	$\text{HO}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ $\text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ $\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$-0.984375 \dots 0.984375$
<i>GS</i>	(3)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^-$	< 0.984375
<i>EX</i>	(1’)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^-$	> 0.984375
<i>EX</i>	(2’)	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ $\text{HO}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$	$-0.984375 \dots 0.984375$
<i>EX</i>	(3’)	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet$	< 0.984375

4.1.4 Oscylacyjne stany własne elektronowego stanu podstawowego

W lokalnym sąsiedztwie minimum globalnego i obszaru Francka-Condon (GM/FC) elektronowe funkcje falowe mają bardzo zbliżoną postać w obydwu reprezentacjach - adiabatycznej i diabatycznej. Wynika to stąd, że dla geometrii GM stany D_0 i D_3 (a tym samym ich diabatyczne odpowiedniki - *GS* i *EX*) rozdziela dosyć duża przerwa energetyczna (4.94 eV), a więc przybliżenie ABO jest stosunkowo dobrze spełnione, zgodnie z równaniami 2.62 i 2.65. Należy tutaj pamiętać, że w przypadku globalnym krzywa adiabatyczna ma dwa symetryczne minima, a wtedy adiabatyczna funkcja falowa

Ψ^a zawiera dwie składowe diabatyczne Ψ_{GS}^d i Ψ_{EX}^d .

Do otrzymywania oscylacyjnych stanów własnych użyto propagacji w czasie urojonym według algorytmu opisanego w rozdziale 2.4.3. Szczegóły dotyczące użytej metody są przedstawione w Dodatku B. W odróżnieniu od 2+1 wymiarowego modelu układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$, układ $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ opiera się na modelu trójwymiarowym. Stany własne znajdowano jednocześnie dla wszystkich trzech badanych stopni swobody układu. Dla porównania zostały także znalezione stany własne w dwuwymiarowej podprzestrzeni TMów.

Energie poszczególnych oscylacyjnych wzbudzeń fundamentalnych są następujące:

- $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a} E_{0\rightarrow 1}^{3D} = 113.8871 \text{ cm}^{-1}$. Dla porównania - ta sama energia wzbudzenia dla relaksacji 2D wynosi $E_{0\rightarrow 1}^{2D} = 110.7271 \text{ cm}^{-1}$.
- $\nu_{\text{HCM}} E_{0\rightarrow 1}^{2D} = 3515.6581 \text{ cm}^{-1}$. Ta energia wzbudzenia pochodzi z relaksacji 2D przy $r_{\text{rot}} = 0^\circ$ i może posłużyć jako oszacowanie energii własnej 3D.
- $\nu_{\text{rot}} E_{0^b\rightarrow 1^b}^{3D} = 16.9401 \text{ cm}^{-1}$. Podczas gdy $E_{0^b\rightarrow 0^f}^{3D} = 176.1870 \text{ cm}^{-1}$. Tutaj indeksy b, f oznaczają odpowiednio związane (ang. *bound*) i swobodne (ang. *free*) rotacyjne stany własne.

Porównanie energii własnych modu $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ (2D / 3D) uwidacznia, że uwzględnienie rotacyjnego stopnia swobody wywołuje jedynie nieznaczną różnicę energii pomiędzy stanami własnymi 2D i 3D. Jednakże przypisanie konkretnego obsadzenia modu wibracyjnego staje się trudne już dla $n_{\text{O}_d\text{O}_a} \geq 1$. Wynika to z faktu, że energia potencjalna jest zależna od wszystkich stopni swobody użytych w modelu, co utrudnia rozpoznanie obsadzenia modu rotacyjnego. Z powodu kształtu potencjału, mod rotacyjny jest w stanie związać jedynie jeden lub dwa stany własne. Pozostałe z nich powinny być niezwiązane i leżeć w pobliżu drabiny energii własnych $E_j = \frac{\hbar}{2I} j \cdot (j+1)$ swobodnego rotora sztywnego, gdzie moment bezwładności szacuje się na $I = 2678.073 \text{ au}$, co odpowiada stałej rotacyjnej $B \simeq 40.98 \text{ cm}^{-1}$.

4.2 Wyniki dla modelu swobodnego kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$

Zakończeniem przygotowania początkowych WP jest wertykalne umieszczenie wybranych oscylacyjnych stanów własnych stanu GS na powierzchni stanu EX . Rozpatrzono dynamikę kilku początkowych WP:

- bezoscylacyjnego stanu własnego adiabatycznego $\Psi_{(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{rot}})}^d = \Psi_{(0,0,0)}^d$ w modelu swobodnym i uwięzionym
- bezoscylacyjnych stanów własnych adiabatycznych $\Psi_{\pm}^a = \Psi_{(0,0,0),GS}^d \pm \Psi_{(0,0,0),EX}^d$ w modelu swobodnym

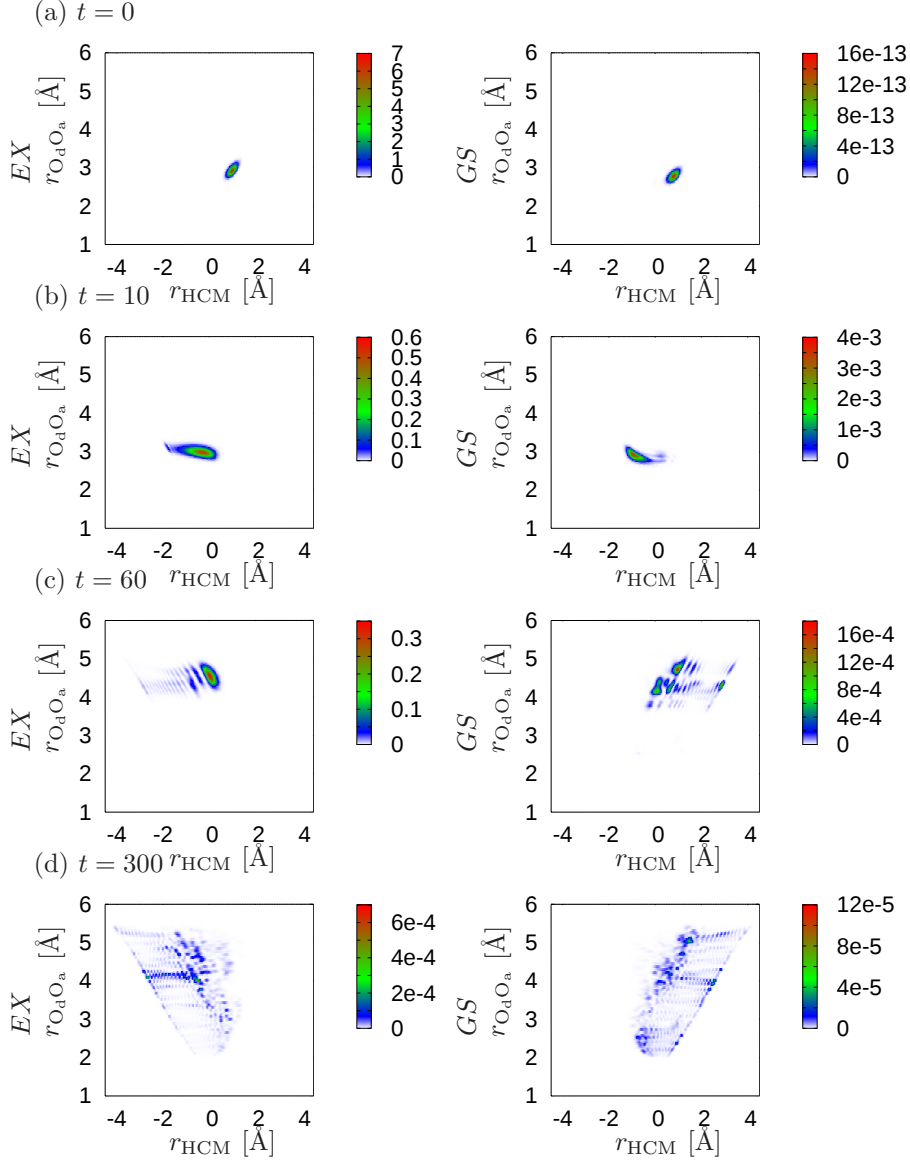
4.2.1 Dynamika pakietu falowego

Rysunek 4.5 pokazuje obrazy z propagacji WP dla oscylacyjnego warunku początkowego $(n_{\text{HCM}}, n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{rot}}) = (0, 0, 0)$ (dalej skrótowo jako $\Psi_{(0,0,0)}$). Po wzbudzeniu elektronowym WP wykonuje dwa główne typy ewolucji:

- pierwszym jest szybka oscylacja wzdłuż współrzędnej r_{HCM} wynikająca z ruchu protonu H1 wokół środka masy układu. Ruch ten jest odpowiedzialny za transfer protonu/wodoru wzdłuż wiązania wodorowego
- drugim jest powolne przemieszczanie się wzdłuż współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, która odpowiada ewolucji odległości O_dO_a .

Na Rysunku 4.5a przedstawiono pakiet falowy (WP) w chwili początkowej po wzbudzeniu elektronowym. Widoczny jest także szczątkowy pakiet falowy na powierzchni stanu GS . Ruch protonu H1 wzdłuż współrzędnej r_{HCM} przeprowadza WP przez obszar przecięcia stożkowego ($r_{\text{HCM}} = 0.0 \text{ \AA}$). Taką ewolucję WP na powierzchni stanu EX początkowo nie napotyka żadnej bariery potencjału, stąd też transfer populacji $EX \rightarrow GS$ rozpoczyna się w czasie poniżej 5 fs.

Na Rysunku 4.5b widać WP w chwili $t = 10 \text{ fs}$ w trakcie trzeciego przekraczania CI. Zauważalne staje się rozmycie WP wzdłuż współrzędnej r_{HCM} . Transfer populacji jest znacznie wydajniejszy niż w układzie dimeru wody, gdyż WP nie może ominąć obszaru CI. Dalszy ruch protonu H1 doprowadza do kolizji z atomem tlenu. Kształt PESu powoduje, że w wyniku takich kolizji pewna część energii WP zostaje przekazana pomiędzy stopniami swobody $\nu_{\text{HCM}} \rightarrow \nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$. W rezultacie WP przyspiesza w kierunku $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, co prowadzi



Rysunek 4.5: Obrazy gęstości prawdopodobieństwa pakietu falowego (WP) uśrednionego po współrzędnej sprzęgającej dla propagacji na diabatycznych PESach przy warunku początkowym $\Psi_{(0,0,0)}$. Rysunki w lewej kolumnie przedstawiają WP na powierzchni EX, zaś w prawej - na powierzchni GS. Skala rysunków jest zmienna i dobrana stosownie do maksimum amplitudy gęstości prawdopodobieństwa WP. Kolejne rysunki pokazują WP w chwilach $t = 0, 10, 60, 300$ fs.

go do obszaru dysocjacji.

Na Rysunku 4.5c WP przedstawiony jest w chwili osiągnięcia początku obszaru dysocjacji ($t = 60$ fs). Rozmycie pakietu falowego wzdłuż współrzędnej r_{HCM} jest już dostatecznie duże, by zobaczyć bogatą strukturę węzłów. Oprócz tego zauważalne jest rozmycie WP wzdłuż współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Wyraźnie widoczne jest także przemieszczanie się pakietów falowych wzdłuż studni PESów - w stronę $r_{\text{HCM}} < 0$ Å na powierzchni stanu EX oraz w stronę $r_{\text{HCM}} > 0$ Å dla powierzchni stanu GS .

Na Rysunku 4.5d WP przedstawiony jest pod koniec czasu propagacji² ($t = 300$ fs). Większość pakietu falowego wpłynęła do obszaru dysocjacji unosząc ze sobą nadmiar energii. W wyniku tego pewna niewielka część WP pozostaje na siatce i może relaksować w studniach potencjału obydwu badanych stanów elektronowych. Natychmiast rzuca się w oczy bardzo bogata struktura węzłowa pakietu falowego oraz jego bardzo duże rozmycie obejmujące praktycznie całą przestrzeń studni potencjału. Przy porównaniu do poprzednich części tego rysunku widać bardzo znaczne obniżenie amplitudy WP - w przypadku stanu EX skala jest tysiąckrotnie mniejsza.

Dynamika wewnętrznej konwersji jest początkowo bardzo szybka, jednak wysyca się w przedziale $\simeq 50$ fs. W porównaniu do niej, dynamika dysocjacji jest nieco powolniejsza, choć porównywalnie szybka jak w układzie dimeru wody, co wynika z kształtu PESu stanu EX .

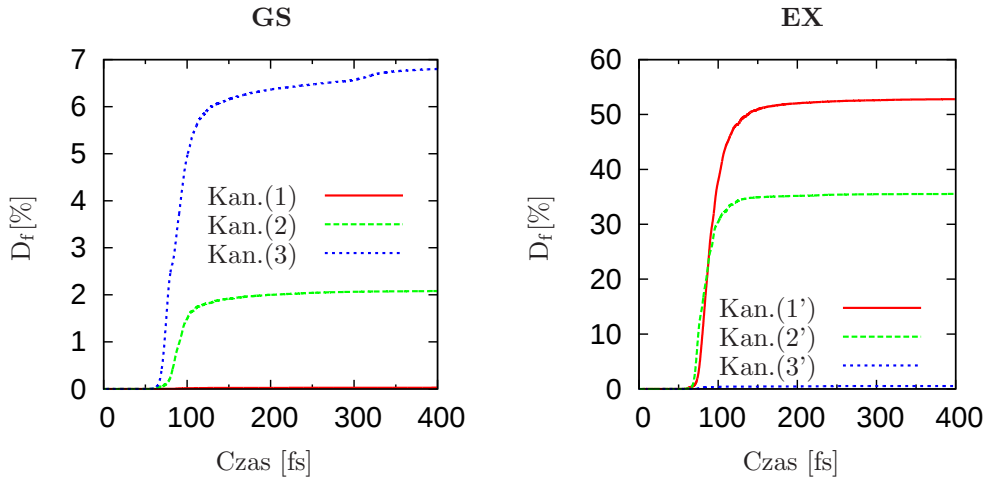
4.2.2 Dynamika populacji elektronowej

Dynamikę populacji elektronowej układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ zbadano na podstawie propagacji pakietu falowego podstawowego oscylacyjnego stanu własnego (dalej skrótowo jako $\Psi_{(0,0,0)}$) po wzbudzeniu elektronowym do stanu EX .

Niezbędna dla dyskusji przedstawionej w dalszej części tego rozdziału jest analiza Rysunku 4.6. Zobrazowano na nim porównanie skumulowanego w czasie, diabatycznego prądu prawdopodobieństwa przez poszczególne kanały dysocjacji (dalej określane skrótowo jako „przepływ”). Na lewym rysunku przedstawione są wartości „przepływu” przez kanały stanu GS , na prawym - dla EX . Przepływ rozpoczyna się w okolicy 60 fs, najszybciej rośnie aż do ok. 100 fs i wysyca się ok. 150 fs. Dla każdego ze stanów dysocjacja przebiega głównie przez dwa kanały: (3)/(2) i (1')/(2'). Wynika to z kształtu

²przyp. pełen czas propagacji tego układu to 400 fs

PESów i znajduje potwierdzenie w ewolucji WP przedstawionej na Rysunku 4.5d. Najwydajniejsze kanały reakcji to (3) i (1') (sumarycznie $\simeq 59\%$), których produktami reakcji są³ $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Analiza dynamiki WP sugeruje, że duża część pakietu falowego dysocjuje w pobliżu granicy kanałów (3)/(2) i (1')/(2'), co jest konsekwencją niewielkiej krzywizny PESów w tym rejonie siatki. Z tego samego powodu stosunkowo wydajne są kanały rozpadu trójciałowego (2') i (2) (sumarycznie $\simeq 37\%$), o produktach $\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ - tutaj także produkty reakcji są takie same dla obydwu stanów elektronowych.

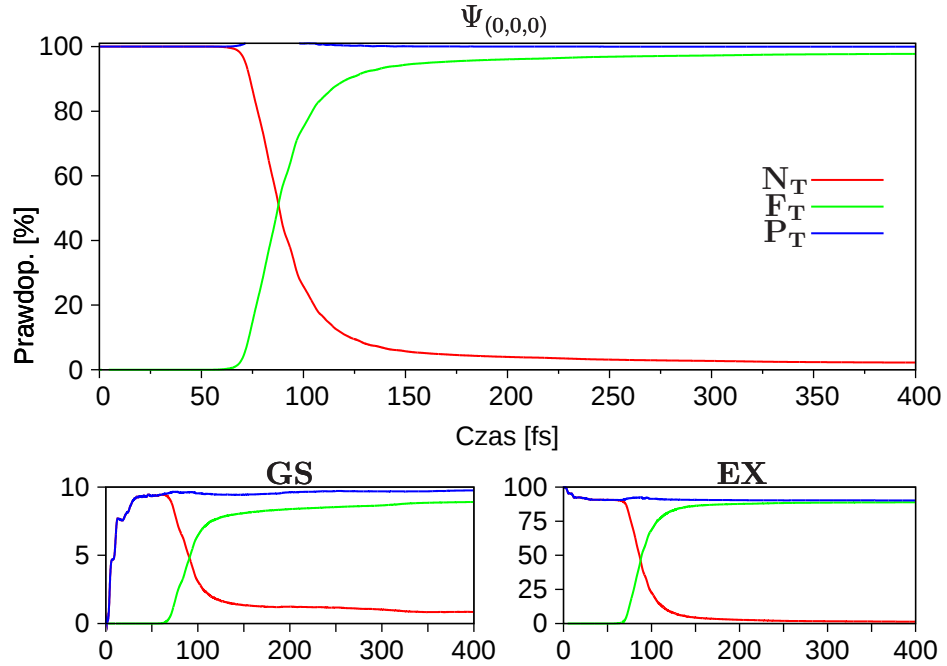


Rysunek 4.6: Skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa (D_f) 6 diabatycznych kanałów dysocjacji: (1)/(1')-czerwony, (2)/(2')-zielony, (3)/(3')-niebieski; modelu swobodnego dla oscylacyjnego warunku początkowego $\Psi_{(0,0,0)}$. Lewa kolumna rysunków pokazuje wyniki dla kanałów stanu GS : (1), (2), (3), zaś prawa - dla stanu EX : (1'), (2'), (3'). Skale prawdopodobieństwa obu kolumn różnią się rzędem wielkości.

Wyniki propagacji WP $\Psi_{(0,0,0)}$ wzbudzonego elektronowo ilustruje Rysunek 4.7. Na wykresie znajdują się: norma pakietu falowego, skumulowany w czasie prąd prawdopodobieństwa („przepływ”), i obsadzenie stanów elektronowych GS i EX . Główny rysunek przedstawia sumaryczną normę pakietu falowego (czerwony, N_T), całkowity przepływ (zielony, F_T) i całkowitą populację (niebieski, P_T). Dolny zestaw rysunków przedstawia analogiczne wyniki dla diabatycznych stanów elektronowych - GS (lewy) i EX (prawy).

Norma pakietu falowego mierzona jest tylko do granicy obszaru tłumiące-

³produkty reakcji przez obydwa kanały są identyczne, co wynika z symetrii układu



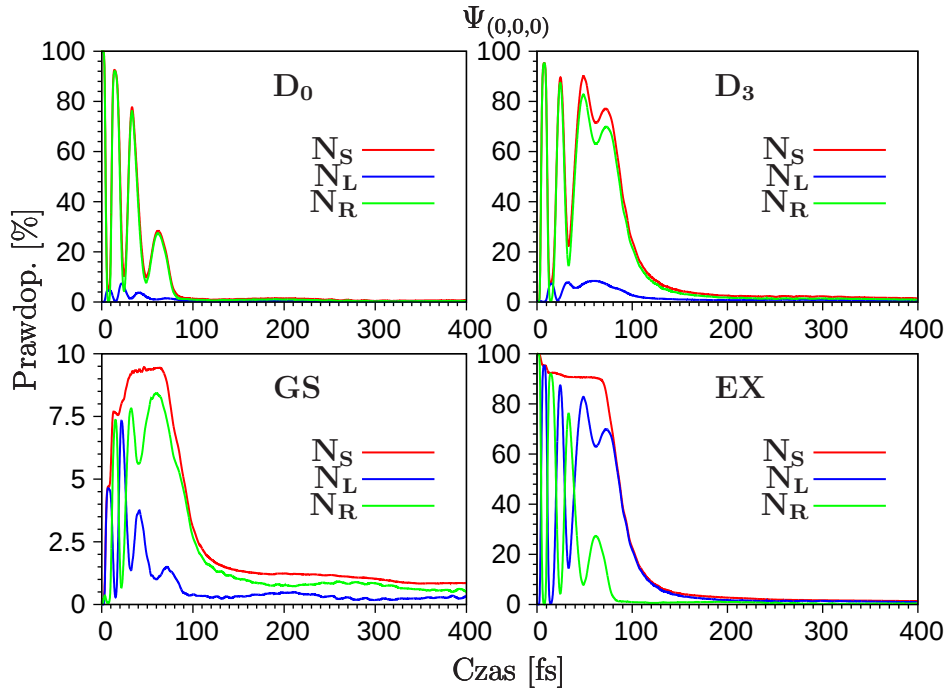
Rysunek 4.7: Wykresy populacji - P_T oraz jej składowych: normy pakietu falowego - N_T i skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa - F_T . Górny wykres przedstawia N_T , F_T i P_T dla całego układu zbiorczo. Wykresy dolne pokazują te wyniki dla stanów GS (lewy) i EX (prawy).

go siatki. Całkowita populacja, liczona jako suma normy pakietu falowego i przepływu, powinna sumować się do 100%. Widoczne niewielkie odstępstwa (rzędu 1%) wynikają z postaci użytego algorytmu do pomiaru przepływu i wytłumiania WP.

Z analizy wykresu dla stanu GS wynikają następujące wnioski:

- po pierwsze - widać, że obsadzenie stanu GS zaczyna narastać w ciągu pierwszych 10 fs propagacji, a każde kolejne 10 fs przynosi kolejny przyrost populacji - transfer populacji elektronowej odbywa się w przedziałach (2 fs .. 7 fs): ($\simeq 0$.. 4.7%), (8 fs .. 14 fs): (4.7% .. 7.7%), (18 fs .. 50 fs): (7.5% .. 9.3%). Od $\simeq 50$ fs transfer przyrasta jedynie nieznacznie i bardzo powoli i osiąga końcową wartość $P_{GS}(400 \text{ fs}) = 9.76\%$.
- po drugie - w pobliżu 65 fs pojawia się wymiana pomiędzy przepływem i normą WP, która trwa aż do końca czasu propagacji. Sugeruje to, że rozpoczął się proces dysocjacji, co potwierdza analiza przepływu przedstawiona na Rysunku 4.6. Wymiana ta trwa aż do końca propagacji.

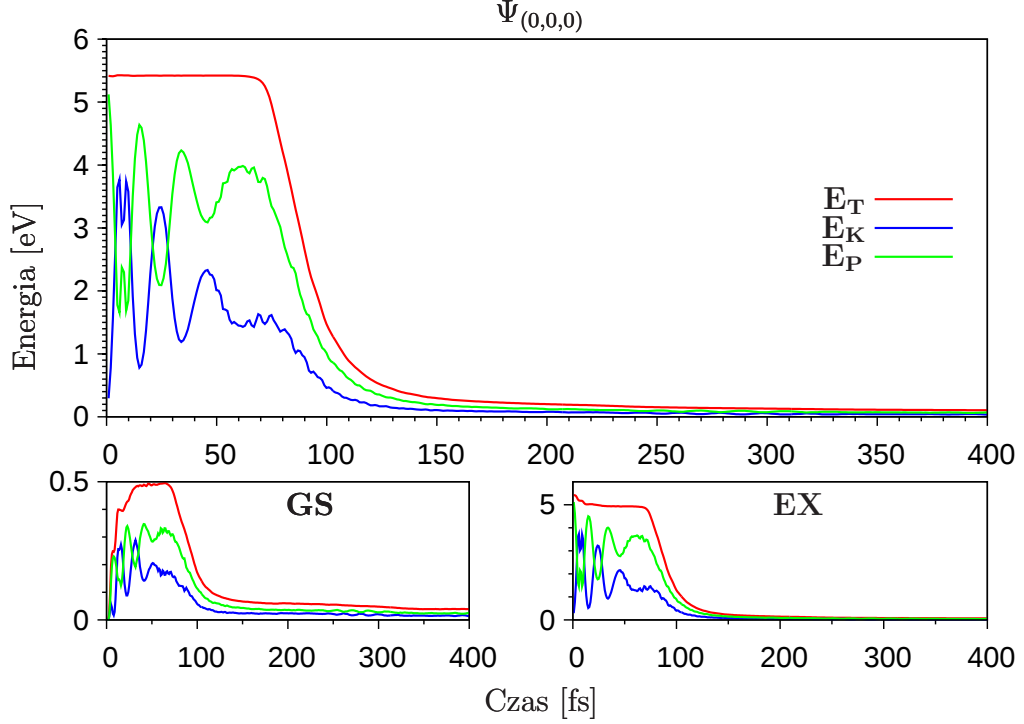
Dynamika stanu EX jest spójna z dynamiką stanu GS . W przeciągu pierwszych 50 fs propagacji widać wyraźny zanik populacji stanu EX , który jest wynikiem przeniesienia WP $EX \rightarrow GS$. Około 55 fs rozpoczyna się przyrost przepływu i zaniku normy WP, ten etap dysocjacji trwa aż do końca propagacji.



Rysunek 4.8: Wykresy sumarycznej normy pakietu falowego - N_S oraz jej składowych dla obszarów $r_{\text{HCM}} \in (-4.5 \dots 0.0)$ Å (N_L) i $r_{\text{HCM}} \in (0.0 \dots 4.5)$ Å (N_R). Obszary znajdują się odpowiednio po lewej i prawej stronie szwu CI przypadającego na $r_{\text{HCM}} = 0.0$ Å. Górny zestaw wykresów przedstawia normy w reprezentacji adiabatycznej dla stanów D_0 (lewy) i D_3 (prawy), zaś dolny - w reprezentacji diabaticznej dla stanów GS (lewy) i EX (prawy).

Kolejne szczegóły ujawnia zestaw wykresów przedstawiony na Rysunku 4.8, który pokazuje normy całkowite WP (N_S) i normy częściowe (N_L , N_R) obliczone dla następujących obszarów: $r_{\text{HCM}} \in (-4.5, 0.0)$ jako „lewa” (N_L) i $r_{\text{HCM}} \in (0.0, 4.5)$ jako „prawa” (N_R). Takie obliczenie pozwala przyjrzeć się ruchowi WP wzdłuż współrzędnej r_{HCM} , a także nieadiabatycznemu transferowi populacji. Druga możliwość wynika z tego, że szew CI znajduje się dokładnie w płaszczyźnie $r_{\text{HCM}} = 0.0$ Å. Wyraźnie widać, że WP wykonuje dokładnie 3 i pół oscylacji wzdłuż współrzędnej r_{HCM} przed dotarciem do obszaru dysocjacji. Oscylacje te zajmują kolejno $\simeq 14$ fs, $\simeq 19$ fs i $\simeq 28$ fs.

Te informacje sugerują, że energia kinetyczna jest przekazywana pomiędzy stopniami swobody r_{HCM} i $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$.



Rysunek 4.9: Energia całkowita E_T WP oraz jej składowe - energia potencjalna E_P i kinetyczna E_K . Górny wykres przedstawia wyniki sumaryczne dla całego układu, wykresy dolne przedstawiają wyniki dla stanów elektronowych GS (lewy) i EX (prawy).

Ostatni zestaw wykresów - przedstawiony na Rysunku 4.9 ukazuje zmienność w czasie energii średnich: całkowitej (czerwony, E_T), potencjalnej (zielony, E_P) i kinetycznej (niebieski, E_K). Pierwszą istotną informacją jest energia wzbudzenia elektronowego $EX \rightarrow GS$. Jest ona równa początkowej energii WP i wynosi $E_T(0 \text{ fs}) \simeq 5.416 \text{ eV}$. Energia ta jest większa od podanej wcześniej wartości energii wzbudzenia wertykalnego z Tabeli 4.1. Jest to zrozumiałe, gdyż poprzednia wartość jest różnicą energii w jednym punkcie, zaś WP ma niezerową szerokość i „próbkuje” znaczny obszar PESu.

Kolejnym spostrzeżeniem są znaczne oscylacje energii kinetycznej i potencjalnej. Nabudowanie się energii kinetycznej stowarzyszone ze spadkiem energii potencjalnej jest wywołane przyspieszaniem WP po zboczu potencjału. Analogicznie, gdy zanika energia kinetyczna przy jednoczesnym wzroście

energii potencjalnej, powodem jest zderzenie się WP z barierą potencjału. Takie zderzenia widać wyraźnie w okolicach 8, 23, 42 fs (dla stanu GS) i 6, 9, 24, 45 fs (dla stanu EX). Łatwo sprawdzić, że zderzenia z barierami potencjału oddzielone są takimi samymi interwałami czasowymi, jak te wymienione dla oscylacji wzdłuż współrzędnej r_{HCM} . Zanik całkowitej energii jest także wyraźnie spójny z wcześniej omówionym procesem dysocjacji. Dodatkowo widać, że tuż przed rozpoczęciem dysocjacji energia całkowita układu zostaje rozłożona w proporcjach $\frac{E_K}{E_P} \simeq \frac{2}{1}$. Taki podział wynika z twierdzenia o wiriale

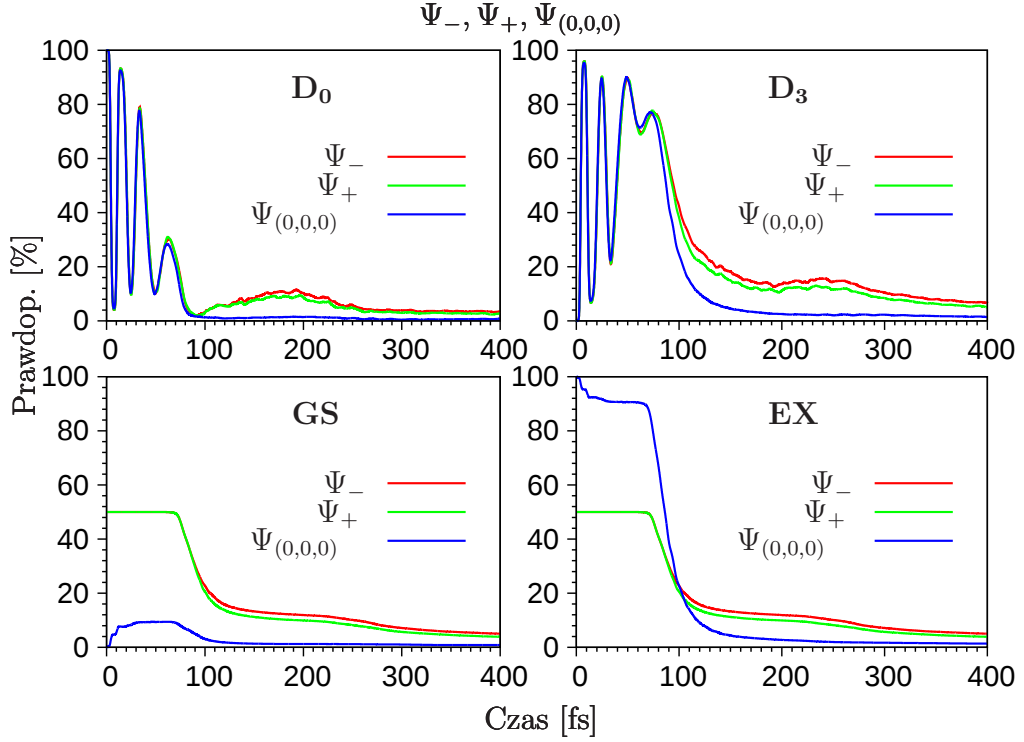
$$\overline{\hat{T}} = \frac{1}{2} \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \nabla \hat{V}(\mathbf{r}_i)}, \quad (4.1)$$

gdzie kreska u góry oznacza uśrednienie po dostatecznie dużym przedziale czasowym. Można się więc spodziewać, że w przypadku tego układu taki przedział czasowy jest rzędu wielkości 100 – 200 fs.⁴

Zbadano także propagację dwóch pakietów falowych o charakterze adiabatycznym: Ψ_+^a, Ψ_-^a utworzonych jako superpozycja stanów oscylacyjnych podstawowych dla powierzchni GS i EX , przez co stany te są zdelokalizowane wzdłuż współrzędnej r_{HCM} . Porównanie tych dwóch stanów może dostarczyć interesujących informacji wynikających z interferencji zdelokalizowanych pakietów falowych. Wyniki porównania propagacji dla stanów $\Psi_\pm$ i dyskutowanego wcześniej stanu własnego $\Psi_{(0,0,0)}$ powierzchni GS wykazują bardzo duże podobieństwa - dlatego omówione zostaną jedynie główne cechy różniące. Pierwsze różnice widać przy porównaniu skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa i sumarycznej normy pakietów falowych. Rysunek 4.10 ukazuje porównanie sumarycznych norm pakietów falowych Ψ_-^a, Ψ_+^a i $\Psi_{(0,0,0)}^a$ w obydwu reprezentacjach. Widać na nim, że tylko $\simeq 7.7\%$ normy WP Ψ_+^a pozostało na siatce przy $t = 400$ fs. Natomiast aż $\simeq 10.0\%$ normy WP Ψ_-^a znajdowało się na siatce na koniec propagacji. Widać więc, że wydajniej dysocjował pakiet falowy Ψ_+^a .

W obydwu przypadkach większość populacji utrzymuje się na stanie adiabatycznym wzbudzonym, przykładowo w końcowej chwili propagacji $t = 400$ fs: dla WP Ψ_+ norma pakietu falowego dla stanów adiabatycznych wyniosła: $|\Psi_{+,D_3}^a|^2 = 4.99\%$, $|\Psi_{+,D_0}^a|^2 = 2.78\%$, zaś dla WP Ψ_-^a wartości te wyniosły: $|\Psi_{-,D_3}^a|^2 = 6.63\%$, $|\Psi_{-,D_0}^a|^2 = 3.44\%$.

⁴Ponieważ PESy stanów elektronowych **nie są** jednorodnymi funkcjami n -tego rzędu współrzędnych, więc nie można skorzystać z twierdzenia Eulera. W przeciwnym razie należałoby wywnioskować, że $V \sim r$, co jest niezgodne z prawdą.



Rysunek 4.10: Wykresy sumarycznej normy pakietów falowych - Ψ_- (czerwony), Ψ_+ (niebieski), $\Psi_{(0,0,0)}$ (zielony). Górny zestaw wykresów przedstawia normy w reprezentacji adiabatycznej dla stanów D_0 (lewy) i D_3 (prawy), zaś dolny - w reprezentacji diabatycznej dla stanów GS (lewy) i EX (prawy).

Kolejnym argumentem za tym, że stan Ψ_-^a dysocjował znacznie wolniej od stanu Ψ_+^a jest porównanie czasów osiągnięcia wybranych poziomów dysocjacji, co pośrednio zostało pokazane na Rysunku 4.10. Przykładowo widać na nim, że ostatnie możliwe do porównania stadium dysocjacji: $(1 - |\Psi_\pm^a|^2) = 90\%$ - jest osiągnięte przez drugi stan co najmniej o 70 fs później. Podobnie jak w przypadku zlokalizowanym $\Psi_{(0,0,0)}^d$, dysocjacja rozpoczyna się około 60 fs, spowalnia około 100 fs i wysycha się około 150 fs.

Analogicznie jak w przypadku zlokalizowanym, pojawiają się oscylacje pakietu falowego wzdłuż r_{HCM} o częstotliwości oscylacji identycznej jak w przypadku diabatycznym. Obydwa przypadki $\Psi_\pm^a$ rozpoczynają z $P_{D_0}(0 \text{ fs}) = 100\%$ (gdzie P_{D_0} oznacza prawdopodobieństwo obsadzenia stanu adiabatycznego D_0), po czym osiągają kolejne maksima obsadzeń: $P_{D_3}^a(7.56 - 7.73 \text{ fs}) = 95.9\%$, $P_{D_0}^a(14.2 \text{ fs}) = 93.3\%$, $P_{D_3}^a(25 \text{ fs}) = 90.3\%$, $P_{D_0}^a(33.8 - 33.6 \text{ fs}) =$

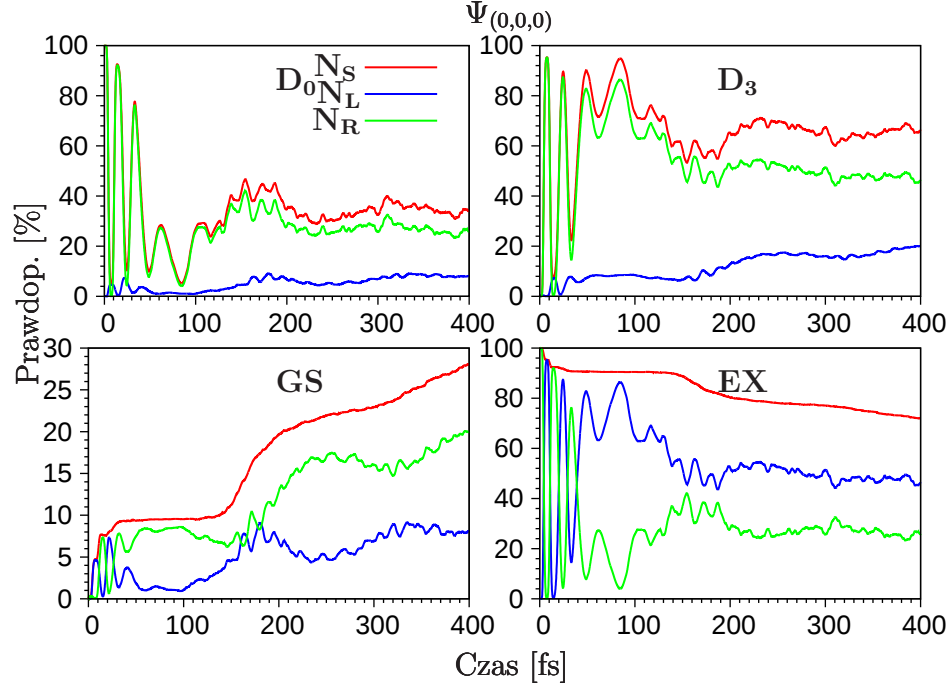
78.6 – 79.0%, $P_{D_3}^a(48.8 - 49.7 \text{ fs}) = 90.0 - 89.7\%$. Wkrótce potem badany WP dociera do obszaru dysocjacyjnego.

4.3 Wyniki dla modelu uwieźionego kompleksu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$

Podobnie jak dla układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$, dla układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ także został zbudowany model z zamkniętymi kanałami dysocjacyjnymi. Zamknięcie potencjału zostało wykonane przy użyciu funkcji zamykającej o postaci opisanej wzorem (A.16), przy czym teraz początek i koniec funkcji zamykającej przypadają na 5.0 Å i 6.0 Å. W wyniku użycia tej funkcji pakiet falowy jest związany przez cały czas propagacji i nie ma potrzeby liczenia prądu prawdopodobieństwa. Jedyną znaczącą zmianą w PESach modelu uwieźionego kompleksu woda-hydroksyl jest pojawienie się ścian potencjału zastosowanych do zamknięcia kanałów dysocjacyjnych. Wskutek tego główny obszar PESów pozostaje taki sam dla obydwu modeli, a zarazem obydwa modele mają ten sam zestaw niskoenergetycznych oscylacyjnych stanów własnych.

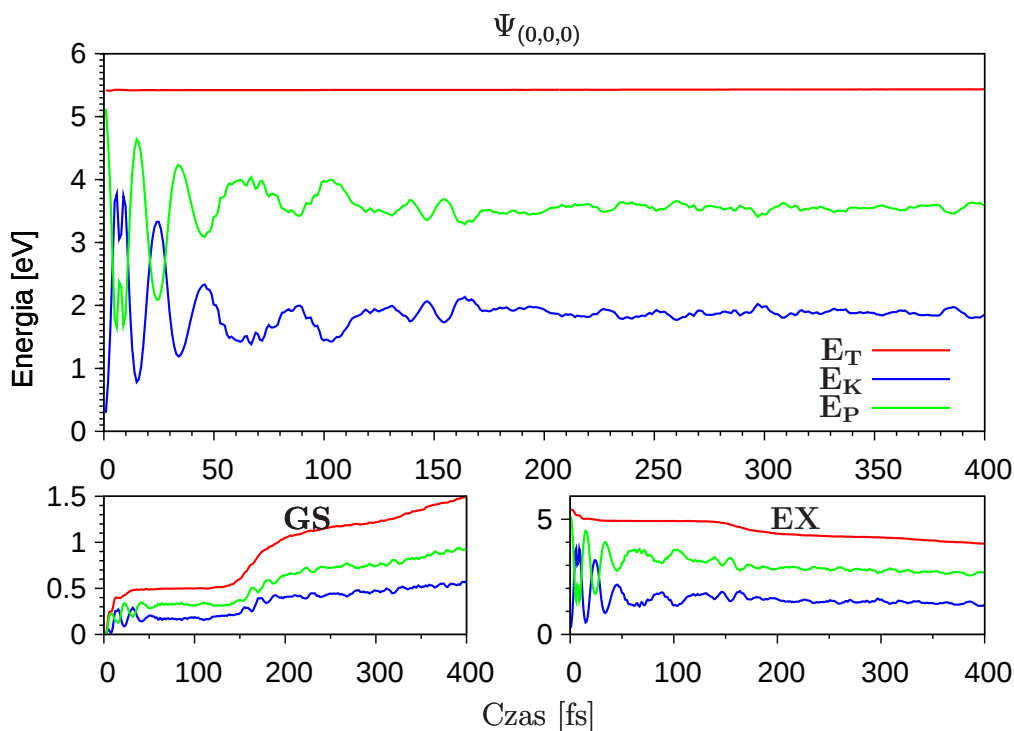
Szczegóły ewolucji ujawnia zestaw wykresów przedstawiony na Rysunku 4.11 pokazujący normy całkowite WP (N_S) i normy częściowe (N_L , N_R) obliczone dla następujących obszarów: $r_{\text{HCM}} \in (-4.5, 0.0)$ jako „lewa” (N_L) i $r_{\text{HCM}} \in (0.0, 4.5)$ jako „prawa” (N_R). Przy czym ze względu na brak dysocjacji normy całkowite WP są tożsame z obsadzeniem wybranego stanu elektronowego.

Wyraźnie widoczna jest bogata struktura oscylacji norm wywołana przemieszczaniem się WP wzdłuż współrzędnej r_{HCM} . W odróżnieniu od modelu swobodnego, przy około 170 fs rozpoczyna się drugi etap transferu populacji trwający do $\simeq 300$ fs, przypuszczalnie dla $\simeq 320$ fs rozpoczyna się kolejny etap - co wynika z analizy Rysunku 4.11 dla stanu GS . W okolicy 190 fs krzywe populacji N_L i N_R dla stanów GS i EX zaczynają się stabilizować, choć nadal widoczne są liczne drobne oscylacje. Zmiany te są stowarzyszone z analogiczną ewolucją norm WP dla stanu EX . Sugeruje to, że WP uległ znacznej dyspersji wzdłuż współrzędnej r_{HCM} i od tej pory głównym czynnikiem sterującym zmianami populacji będzie przeciekanie WP pomiędzy stanami $EX \rightarrow GS$. W przeciągu 400 fs propagacji obsadzenie stanu GS osiąga blisko 28% i przypuszczalnie w granicy 1 ps powinno ono osiągnąć maksymalną wartość stacjonarną (50%) dla tego układu.



Rysunek 4.11: Wykresy sumarycznej normy pakietu falowego - N_S oraz jej składowych dla obszarów $r_{\text{HCM}} \in (-4.5 \dots 0.0) \text{ \AA}$ (N_L) i $r_{\text{HCM}} \in (0.0 \dots 4.5) \text{ \AA}$ (N_R). Obszary znajdują się odpowiednio po lewej i prawej stronie szwu CI przypadającego na $r_{\text{HCM}} = 0.0 \text{ \AA}$. Górny zestaw wykresów przedstawia normy w reprezentacji adiabatycznej dla stanów D_0 (lewy) i D_3 (prawy), zaś dolny - w reprezentacji diabaticznej dla stanów GS (lewy) i EX (prawy).

Dodatkowych argumentów za hipotezą, że WP w modelu zamkniętym szybko ulega dyspersji na całą dostępną mu przestrzeń fazową, dostarcza analiza Rysunku 4.12. Przedstawia on wykresy energii całkowitej (czerwony E_T), potencjalnej (zielony E_P) i kinetycznej (niebieski E_K) zarówno dla całego układu, jak i dla poszczególnych stanów elektronowych. Dane z tego rysunku pokazują, że skalą czasową konieczną do próbkowania całej przestrzeni fazowej (z twierdzenia o wirale opisanego równaniem (4.1)) jest 200 fs - co naturalnie nie oznacza, że w tej skali czasowej kończy się dynamika układu. Tak jak w modelu swobodnym, energia wzbudzenia elektronowego $GS \rightarrow EX$ będąca zarazem początkową energią WP wynosi $E_T(0 \text{ fs}) \simeq 5.416 \text{ eV}$. Analogicznie jak poprzednio, w początkowej fazie propagacji pojawiają się liczne kolizje WP z barierami potencjału, w wyniku których następuje transfer energii pomiędzy modami ν_{HCM} i $\nu_{\text{O}_a\text{O}_a}$. W dalszej części propagacji widoczne jest wyraźne wytłumianie oscylacji E_P i E_K dla całego układu. Mniejsze amplitudy fluktuacji oznaczają, że w dowolnej chwili WP dosyć równomiernie



Rysunek 4.12: Energia całkowita E_T pakietu falowego oraz jej składowe - energia potencjalna E_P i kinetyczna E_K . Górny wykres przedstawia wyniki sumaryczne dla całego układu, wykresy dolne przedstawiają wyniki dla stanów elektronowych *GS* (lewy) i *EX* (prawy).

„bombarduje” brzegi studni, a jedynie niewielkie jego „nadwyżki” wpadają na bariery potencjału. Zgodnie z wnioskami z Rysunku 4.11, dla stanów *GS* i *EX* pojawiają się długookresowe skokowe zmiany energii WP związane z kolejnymi etapami transferu populacji.

Podobnie jak dla układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ model uwięzionego układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ osiągnął wydajniejszą dynamikę wewnętrznej konwersji w porównaniu z modelem swobodnym. Dla układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$ wydajność ta wzrosła prawie trzykrotnie - z 9.76% dla modelu swobodnego, do 28.07% w modelu uwięzionym.

4.4 Podsumowanie

Zbadana została nieadiabatyczna dynamika kompleksu cząsteczki wody i rodnika hydroksylowego: $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$, wynikająca z elektronowo indukowanego przeniesienia protonu (EDPT). W oparciu o obliczenia *ab initio* struktury elektronowej, przy użyciu metod MRCI/aug-cc-pVTZ i CASSCF, zostały obliczone adiabatyczne PESy stanów $D_0 \dots D_3$, a na ich podstawie zdiabatywowano i dopasowano PESy funkcji analitycznych stanów *GS* oraz *EX*. Zbudowano dwie (3)-wymiarowe grupy PESów stanów elektronowych, z czego jedna z nich zawierała arbitralne warunki brzegowe, w przybliżony sposób symulujące obecność otoczenia wodnego, w wyniku czego zostały zamknięte kanały dysocjacyjne obecne w swobodnym kompleksie.

Przebieg nieadiabatycznej dynamiki został zbadany przy założeniu wertykalnego wzbudzenia elektronowego pomiędzy stanami $D_0 \rightarrow D_3$. Zbadane zostały także: ewolucja czasowa prawdopodobieństwa obsadzenia stanów elektronowych, rozkład produktów dysocjacji na powierzchniach elektronowych stanów *EX* i *GS*. Celem zbadania mechanizmów bezpromienistego rozpadu tego układu przeprowadzono zależne od czasu symulacje dynamiki WP, uwzględniające trzy najważniejsze jądrowe stopnie swobody układu.

W obydwu zbadanych modelach ruch pakietu falowego miał charakter balistyczny - obszar CI osiągany był bezbarierowo już po 5 fs od wzbudzenia elektronowego. Pierwszy zbadany model (swobodny) cechowała bardzo szybka dynamika dysocjacyjna, która odbywała się na skali około 200 fs i rozpoczynała po około 60 fs. Dynamika wewnętrznej konwersji była bardzo szybka i ulegała wysyceniu po około 50 fs. Wyniki symulacji przewidywały umiarkowane (rzędu 10%) prawdopodobieństwo przejścia bezpromienistego $EX \rightarrow GS$ w trakcie 400 fs czasu propagacji.

Drugi zbadany model (uwięziony) miał zamknięte kanały dysocjacji. Współczynnik transferu diabatycznej populacji elektronowej sięgał około 28% dla takiego samego czasu propagacji, czyli prawie trzykrotnie większe niż dla modelu swobodnym. Przypuszczalnie w obrębie 1 ps współczynnik ten powinien osiągnąć maksymalną możliwą wartość dla tego układu - 50%.

Zbadano ewolucję czasową: populacji stanów elektronowych diabatycznych i adiabatycznych, normy WP (diabatycznych) oraz energii całkowitej, kinetycznej i potencjalnej układu w obu reprezentacjach. Zbadano także ewolucję zdelokalizowanych WP (adiabatycznych), a na podstawie porównania ich wyników zaobserwowano obecność niedużych efektów korelacyjnych.

Rozdział 5

Wnioski

Głównym celem pracy było zbadanie z pierwszych zasad dynamiki wzbudzenia elektronowego dla modelu elementarnej komórki wody, jaką jest związany wodorowo kompleks molekularny utworzony z dwóch cząsteczek wody: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jak wykazano we wcześniejszych pracach^[89,90,94] w przypadku fazy gazowej dominującym kanałem determinującym fotofizykę dimeru wody jest oderwanie „luźnych” protonów. Z tego powodu zbadana została również nieadiabatyczna dynamika kompleksu cząsteczki wody i rodnika hydroksylowego: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$, który może powstać na skutek oderwania protonu z cząsteczki wody akceptującej wiązanie wodorowe.

W celu zbadania fotofizyki dimeru wody został zdefiniowany model układu o zredukowanej wymiarowości uwzględniający najbardziej istotne dla badanego procesu współrzędne wewnątrzcząsteczkowe. Zbiór współrzędnych składał się z modów reakcyjnych, które doprowadzały układ do obszaru przecięcia stanów elektronowych:

- $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ - będącego drganiem modulującym odległość O_dO_a ,
- ν_{HCM} - czyli drgania protonu wewnątrz mostka wodorowego,

oraz modów sprzęgających, w wyniku których następowało mieszanie się charakterów stanów elektronowych decydujących o dynamice układu:

- ν_{rot} - opisującego wewnątrzcząsteczkową rotację wokół osi wiązania wodorowego jednej cząsteczki względem drugiej,
- ν_{str} - czyli antysymetrycznego drgania rozciągającego wiązania luźnych protonów na cząsteczce wody akceptującej wiązanie wodorowe.

Na podstawie tych współrzędnych utworzone zostały dwie grupy 2+1 wymiarowych PESów stanów elektronowych: „swobodna” i „uwięziona”. Potencjały

drugiej grupy zostały rozbudowane o funkcję zamykającą kanały dysocjacyjne, co pozwoliło na przybliżony opis badanego układu w otoczeniu wodnym.

Diabatyczną powierzchnię energii potencjalnej stanu wzbudzonego $\pi_D\sigma_A^*$ charakteryzuje obecność prawie bezbarierowej ścieżki reakcji prowadzącej od obszaru Francka-Condon (FC) do obszaru przecięcia stożkowego (CI). Ścieżka ta wymaga ewolucji układu w dwuwymiarowej przestrzeni modów reakcyjnych. Zależnie od początkowego wzbudzenia oscylacyjnego, układ osiąga obszar CI w przeciągu 10 – 30 fs.

Ultraszybka (zachodząca na skali femtosekundowej) dynamika układu związana jest głównie z balistycznym ruchem protonu wewnątrz wiązania wodorowego. Jego konsekwencją jest przekaz energii kinetycznej do drgania rozciągającego wiązanie tlenowe, w wyniku którego po około 60 fs rozpoczyna się dysocjacja układu. Rozpad układu trwa około 200 fs i dominuje nad kanałem nieadiabatycznej relaksacji $\pi_D\sigma_A^* \rightarrow GS$. W wyniku tego na powierzchnię GS przenoszone jest około 6% początkowej populacji stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Dysocjacja przebiega niemal wyłącznie na powierzchni elektronowej stanu $\pi_D\sigma_A^*$, a głównym produktem (70%) rozpadu są rodniki hydroniowy i hydroksylowy: $HO^\bullet + H_3O^\bullet$. Proporcje produktów rozpadu są zależne od początkowego wzbudzenia oscylacyjnego układu.

Jako pierwszy krok w kierunku symulacji dynamiki fotofizycznej ciekłej wody skonstruowano model, w którym kanały dysocjacji obecne w swobodnym dimerze zostały zamknięte przez odpowiednią modyfikację powierzchni energii potencjalnej. Przeprowadzone dla takiego modelu symulacje dynamiki WP doprowadziły do następujących wniosków:

- współczynniki transferu diabatycznej populacji elektronowej wyniosły około 10% dla takiego samego czasu propagacji (300 fs), czyli były co najmniej dwukrotnie większe niż dla modelu swobodnego,
- podobnie jak w modelu swobodnym początkowe wzbudzenie oscylacyjnych stanów własnych ma wpływ na współczynniki transferu.

Widać więc, że mechanizm powodujący szybki powrót wzbudzonej optycznie wody do elektronowego stanu podstawowego, który jest odpowiedzialny za odporność wody na promieniowanie UV (fotostabilność) jest złożony. Opisane w tej pracy badania kwantowej dynamiki molekularnej wykazały, że zjawiska nieadiabatyczne mogą prowadzić do relaksacji bezpromienistej około jednej dziesiątej populacji po wzbudzeniu elektronowym wywołanym promieniowaniem UV w czasie rzędu kilkuset femtosekund. Należy jednak pamiętać, że

badane układy były izolowane energetycznie, a otoczenie wodne powinno prowadzić do szybkiego rozpraszania energii m.in. po sieci wiązań wodorowych. Przypuszczalnie model uwzględniający rozpraszanie energii wykazałby większy stopień relaksacji bezpromienistej układu na skali pod-pikosekundowej.

W celu zbadania fotofizyki kompleksu woda-hydroksyl, podobnie jak dla poprzedniego układu, zdefiniowany został model zredukowanej wymiarowości. Zbiór współrzędnych składał się z modów reakcyjnych:

- $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ - będącego drganiem modulującym odległość O_dO_a ,
- ν_{HCM} - czyli drgania protonu wewnątrz mostka wodorowego

oraz modu sprzęgającego:

- ν_{rot} - opisującego wewnątrzcząsteczkową rotację wokół osi wiązania wodorowego jednej cząsteczki względem drugiej.

Po zbadaniu struktury najniższych czterech stanów elektronowych układu zbudowano dwie (3)-wymiarowe grupy PESów stanów elektronowych D_0 i D_3 - „swobodna” i „uwięziona”, pierwsza z nich uwzględnia możliwość dysocjacji układu wzdłuż współrzędnej opisującej odległość O_dO_a , zaś druga ma zablokowane kanały dysocjacji. Na teoretycznie wyznaczonych powierzchniach zbadano przebieg ultraszybkiej (na skali 400 fs) nieadiabatycznej dynamiki pakietów falowych.

Tak jak poprzednio, w obydwu zbadanych modelach ruch WP miał charakter balistyczny - rozległy obszar CI osiągniany był bezbarierowo już po 5 fs od wzbudzenia elektronowego. Model swobodny cechowała bardzo szybka dynamika dysocjacyjna, rozpoczynająca się około 60 fs i trwająca około 200 fs. Dynamika wewnętrznej konwersji była bardzo szybka i ulegała wysyceniu po około 50 fs w modelu swobodnym, zaś w modelu uwięzionym trwała nieprzerwanie w trakcie 400 fs propagacji. Wyniki symulacji modelu swobodnego przewidywały umiarkowane (rzędu 10%) prawdopodobieństwo przejścia bezpromienistego $EX \rightarrow GS$ w badanej skali czasowej, natomiast w modelu uwięzionym było ono prawie trzykrotnie większe (rzędu 28%) i osiągało ponad połowę wartości maksymalnej oczekiwanej dla tego układu. Na podstawie porównania ewolucji zdelokalizowanych pakietów falowych o charakterze adiabatycznym zaobserwowano obecność niedużych efektów korelacyjnych.

Najważniejsze wnioski dotyczące mechanizmu fotostabilności wody w fazach skondensowanych, to:

- podstawowym kanałem odpowiedzialnym za bezpromienistą relaksację wzbudzenia elektronowego w dimerze wody (oprócz możliwości dysocjacji „luźnych” atomów wodoru oraz rozpadu całego układu) jest praktycznie bezbarierowy dostęp na powierzchni energii potencjalnej najniższego stanu wzbudzonego do przecięcia stożkowego ze stanem podstawowym,
- o ile w fazie ciekłej lub stałej wody kanały dysocjacyjne determinujące fotofizykę dimeru wody są ograniczone, lub zamknięte (w odróżnieniu od dimeru wody w fazie gazowej), to niezależnie od stanu skupienia aktywny jest kanał związany z przeniesieniem protonu wzdłuż wiązania wodorowego determinujący bezpromienistą dyssypację energii wzbudzenia elektronowego,
- dysocjacja „luźnych” atomów wodoru możliwa w małych klasterach wody lub w warstwach powierzchniowych ciekłej wody lub lodu prowadzi do utworzenia rodnika hydroksylowego. Jego obecność powoduje jeszcze szybszą bezpromienistą dyssypację energii wzbudzenia elektronowego.

Podsumowując: fotoindukowane procesy przeniesienia protonu/wodoru wzdłuż sieci wiązań wodorowych są podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za ultraszybką (zachodzącą na skalę pod-pikosekundową) bezpromienistą dezaktywację wzbudzenia elektronowego w wodzie, a tym samym stanowią podstawowy mechanizm jej wyjątkowej fotostabilności.

Dodatek A

Materiały dodatkowe dotyczące układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Diabatyzacja i dopasowanie PESów

Rozwiązanie równania Schrödingera w przybliżeniu adiabatycznym daje w rezultacie adiabatyczne PESy. Jak wspomniano w rozdziałach 2.1 i 2.3 reprezentacja adiabatyczna jest niezbyt wygodna do opisu dynamiki reakcji fotofizycznych z powodu pojawiania się osobliwości w sprzężeniu różniczkowym $\hat{\mathbf{F}}$ w przypadku degeneracji stanów elektronowych (wzór (2.16)). Do wykonania symulacji potrzebne jest wprowadzenie elektronowej reprezentacji kwazi-diabatycznej, którą uzyskuje się przy użyciu unitarnej transformacji stanów elektronowych^[106,128,129].

W ogólnym przypadku macierz transformacji opisuje wzór (2.62). Wektor elektronowych funkcji falowych transformuje się zgodnie ze wzorem (2.58), zaś macierz energii potencjalnych - według zależności (2.59).

W rozważanym modelu występuje pojedyncze, dozwolone ze względu na symetrię, przecięcie stanów elektronowych S_0-S_1 . Diabatyzacja przeprowadzana jest przy pomocy dwuwymiarowej macierzy diabatycznej energii potencjalnej zbudowanej z analitycznych funkcji współrzędnych atomowych. Parametry tych funkcji określono przy pomocy dopasowania wartości własnych macierzy energii potencjalnych metodą najmniejszych kwadratów do danych (potencjałów adiabatycznych) uzyskanych z obliczeń *ab initio*.

Dopasowywanie funkcji analitycznych dla TMów przebiega dwuetapowo. Pierwszym etapem jest znalezienie postaci funkcji dla jednowymiarowych

profilu PESów wyznaczonych dla ustalonych wartościach $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Krzywe energii potencjalnej są modelowane przy użyciu dwóch przeciwnie skierowanych funkcji Morse’a:

$$V_{1D}(r_{\text{HCM}}; r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = D_0 + M_1(r_{\text{HCM}}; r_{\text{O}_d\text{O}_a}) + M_2(r_{\text{HCM}}; r_{\text{O}_d\text{O}_a}), \quad (\text{A.1})$$

$$M_1(r_{\text{HCM}}; r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = D_1 \cdot \left[1 - e^{-0.5F_1 \cdot (2R_1 - r_{\text{HCM}} - r_{\text{O}_d\text{O}_a})} \right]^2, \quad (\text{A.2})$$

$$M_2(r_{\text{HCM}}; r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = D_2 \cdot \left[1 - e^{-0.5F_2 \cdot (2R_2 - r_{\text{HCM}} - r_{\text{O}_d\text{O}_a})} \right]^2. \quad (\text{A.3})$$

Przy ustalonej odległości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ D_i oznacza głębokość studni odpowiedniego potencjału Morse’a M_i ; F_i są powiązane ze stałymi siłowymi i określają szerokość potencjałów; zaś R_i są długościami wiązań dla konfiguracji minimalnej energii. Powtarzanie dopasowania dla kolejnych odległości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ daje serie wartości parametrów ($D_0, D_1, D_2, F_1, F_2, R_1, R_2$).

W drugim etapie dopasowywane są wszystkie parametry ze wzorów (A.1-A.3) w funkcji $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Zależność $D_0(r_{\text{O}_d\text{O}_a})$ przybliżona jest wzorem:

$$D_0(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = D_{0,a} + D_{0,b_1} \cdot e^{D_{0,c_1} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - D_{0,d_1})} + D_{0,b_2} \cdot e^{D_{0,c_2} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - D_{0,d_2})}. \quad (\text{A.4})$$

Natomiast D_1 i D_2 mają odpowiednio postać:

$$D_1(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = D_{1,a} + [D_{1,b} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - D_{1,c})]^{-2}, \quad (\text{A.5})$$

$$D_2(r_d, r_a) = D_{2,a} + [D_{2,b} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - D_{2,c})]^{-1}. \quad (\text{A.6})$$

F_i jest przybliżone wzorem:

$$F_i(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = F_{i,a} + F_{i,b} \cdot \tanh[F_{i,c} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - F_{i,d})], \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.7})$$

Na koniec, R_i dopasowano przy użyciu funkcji:

$$R_i(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = R_{i,a} + R_{i,c} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - R_{i,d}), \quad i = 1, 2. \quad (\text{A.8})$$

Diagonalna część macierzy potencjału adiabatycznego zależna od CMów¹ dla sprzężenia przez rotację ma postać:

$$V_{ii,C}^d(r_{\text{rot}}) = \sum_{j=0..6} a_i^{(j)} \cdot H_j(\cos(r_{\text{rot}})). \quad (\text{A.9})$$

¹przypomnienie - „diagonalna część” odnosi się do adiabatycznej macierzy energii potencjalnych. CMy mają wpływ zarówno na energię potencjalną układu (diagonalne), jak i na element sprzęgający (pozadiagonalne)

Przy czym $H_j(\cos(r_{rot}))$ jest wielomianem Hermite'a j -ego stopnia, który podlega zależności rekurencyjnej $H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x)$. Natomiast dla modu antysymetrycznego rozciągania $V_{ii,C}^d(r_{str})$ jest opisana przy pomocy funkcji kwadratowej:

$$V_{ii,C}^d(r_{str}) = c_i^{(2)} \cdot r_{str}^2, \quad i = 1, 2. \quad (\text{A.10})$$

Otrzymane parametry i pełna postać (2D) potencjału zostały następnie użyte w dopasowaniu 2D. W trakcie tego dopasowywania każdy z punktów *ab initio* miał przypisaną wagę w wielkości odwrotności kwadratu energii. Obszar dopasowania został ograniczony do $[0.5 - 4.0]$ Å dla obydwu współrzędnych r_a i r_d . W rezultacie otrzymano dopasowanie o rozsądnej jakości ze średnim błędem 4.84% dla PESu stanu GS i 2.40% dla PESu stanu $\pi_D\sigma_A^*$. Ponieważ metoda CC2 ma trudności z opisywaniem stanów bliskich degeneracji, więc PESy w pobliżu CI musiały być interpolowane. Końcowy zestaw parametrów dopasowania podają poniższe Tabele A.1 i A.2.

Tabela A.1: Parametry modelu dla PESów V_{11} i V_{22} TMów ν_{HCM} i $\nu_{\text{O}_d\text{O}_a}$.

V_{11}		V_{22}	V_{11}		V_{22}
D_0			F_1 i F_2		
$D_{0,a}$ [eV]	−4.039E-01	4.590E-00	$F_{1,a}$ [Å ^{−1}]	1.391E-00	2.265E-00
D_{0,b_1} [eV]	5.280E-01	8.328E-01	$F_{1,b}$ [Å ^{−1}]	−8.668E-00	5.517E-01
D_{0,c_1} [Å ^{−1}]	−3.401E-00	−2.778E-00	$F_{1,c}$ [Å]	4.819E-02	−4.904E-01
D_{0,d_1} [Å]	2.500E-00	2.500E-00	$F_{1,d}$ [Å ^{−1}]	5.503E-00	5.496E-00
D_{0,b_2} [eV]	−5.219E-01	−1.436E-01	$F_{2,a}$ [Å ^{−1}]	−2.917E-00	−3.599E-00
D_{0,c_2} [Å ^{−1}]	8.846E-01	7.551E-01	$F_{2,b}$ [Å ^{−1}]	1.078E-00	2.409E-00
D_{0,d_2} [Å]	4.010E-00	4.010E-00	$F_{2,c}$ [Å]	1.483E-00	1.498E-00
			$F_{2,d}$ [Å ^{−1}]	3.380E-01	6.715E-02
D_1 i D_2			R_1 i R_2		
$D_{1,a}$ [eV]	−1.652E-01	2.462E-00	$R_{1,a}$ [Å]	8.150E-01	1.026E-00
$D_{1,b}$ [eV ^{−0.5} Å ^{−1}]	1.833E-01	2.232E+01	$R_{1,c}$	9.622E-01	9.750E-01
$D_{1,c}$ [Å]	8.847E-00	9.274E-00	$R_{1,d}$ [Å]	2.003E-00	2.000E-00
$D_{2,a}$ [eV]	1.033E+01	6.364E-01	$R_{2,a}$ [Å]	9.569E-01	1.079E-00
$D_{2,b}$ [(eV Å) ^{−1}]	−4.380E-02	−1.848E-00	$R_{2,c}$	3.926E-03	2.598E-05
$D_{2,c}$ [Å]	−1.043E-00	−1.190E-00	$R_{2,d}$ [Å]	2.000E-00	2.000E-00

Tabela A.2: Parametry modelu dla PESów $V_{11,C}$, $V_{22,C}$ oraz V_{12} CMów ν_{rot} i ν_{str} .

ν_{rot}			ν_{str}		
	V_{11}	V_{22}		V_{11}	V_{22}
$a^{(0)}$ [eV/rad]	2.046E-02	-4.648E-02	$c^{(2)}$ [eV]	2.844E-01	4.469E-01
$a^{(1)}$ [eV/rad]	-7.157E-03	1.996E-02			
$a^{(2)}$ [eV/rad]	-4.608E-03	5.093E-03			
$a^{(3)}$ [eV/rad]	1.789E-04	-1.320E-04			
$a^{(4)}$ [eV/rad]	-2.942E-04	3.126E-04			
$a^{(5)}$ [eV/rad]	4.819E-06	1.426E-05			
$a^{(6)}$ [eV/rad]	-1.123E-05	1.351E-05			
	V_{12}			V_{12}	
$b_{12}^{(1)}$ [eV/rad]	-4.102E-02		$d_{12}^{(1)}$ [eV]	2.441E-02	

Operatory dynamiki jądrowej

Hamiltonian jądrowy układu, w reprezentacji diabatyicznej, w bazie dwóch stanów elektronowych ma postać:

$$H = T_N \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

W powyższym wzorze T_N jest jądrowym operatorem energii kinetycznej, V_{11} i V_{22} są PESami stanów elektronowych GS i $\pi_D \sigma_A^*$, a V_{12} - sprzężenia międzystanowego.

W użytym modelu mody reakcyjne są niezależne od modów sprzęgających, a przez to operator energii kinetycznej można rozłożyć na dwie niezależne od siebie części:

$$T_N = T_{N,T} + T_{N,C}. \quad (\text{A.12})$$

$T_{N,T}$ to część operatora energii kinetycznej opisująca mody reakcyjne, a $T_{N,C}$ - sprzęgające.

Operator energii kinetycznej dla modów reakcyjnych ma postać:

$$T_{N,T} = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{2\mu_{\text{O}_d\text{O}_a}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\text{O}_d\text{O}_a}^2} + \frac{1}{2\mu_{\text{HCM}}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\text{HCM}}^2} \right\}, \quad (\text{A.13})$$

gdzie masy zredukowane $\mu_{O_d O_a}$ i μ_{HCM} opisują zależności:

$$\begin{aligned}\mu_{O_d O_a} &= \frac{(m_{O_d} + m_H) \cdot (m_{O_a} + 2m_H)}{(m_{O_d} + m_H) + (m_{O_a} + 2m_H)}, \\ \mu_{HCM} &= \frac{1}{4} \frac{m_H \cdot M}{(m_{O_d} + m_H) + (m_{O_a} + 2m_H)},\end{aligned}$$

gdzie M oznacza całkowitą masę dimeru wody. Ponieważ atomy tlenu stanowią większość masy cząsteczek donora i akceptora, więc ich środki masy znajdują się bardzo blisko odpowiednich atomów tlenu. W związku z tym odległość pomiędzy atomem H1 i każdą z cząsteczek przybliżana jest jako odległość pomiędzy atomem H1 i stosownym atomem tlenu O_a lub O_d : r_a , r_d . Tak zbudowany operator jest ortogonalny, jednak siatka dla propagacji rozpięta przez jego współrzędne ($r_{O_d O_a}$, r_{HCM}) nie może zostać wykorzystana optymalnie. Na potrzeby propagacji została użyta siatka i propagator obrócone o 45° - rozpięte przez współrzędne r_a , r_d . Siatki użyte w propagacji zostały opisane w Dodatku A. W wyniku takiej konstrukcji siatek w operato-rze energii kinetycznej pojawia się dodatkowy człon kinetycznego sprzężenia.

Operator $T_{N,rot}$ opisujący rotację atomu H2 ma postać:

$$\begin{aligned}T_{N,rot} &= -\frac{\hbar^2}{2I_{total}} \frac{\partial^2}{\partial r_{rot}^2}, \\ \frac{1}{I_{total}} &= \frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_a}, \\ I_d &= m_H [r_{H_d} \sin(\theta_d)]^2, \\ I_a &= 2m_H [r_{H_a} \sin(\theta_a)]^2.\end{aligned}\tag{A.14}$$

Tutaj I_{total} jest całkowitym momentem bezwładności układu. Składają się na niego I_d oraz I_a , które są momentami bezwładności odpowiednio cząsteczki donora i akceptora wiązania wodorowego. m_H jest masą wodoru, r_{H_d} to odległość pomiędzy atomami H2 i O_d , zaś θ_d jest kątem pomiędzy atomem H2 i osią $O_d H1 O_a$. Analogicznie r_{H_a} jest odległością pomiędzy dowolnym z atomów H3, lub H4 i O_a , zaś θ_a jest kątem pomiędzy płaszczyzną wyznaczoną przez atomy akceptora i osią $O_d H1 O_a$.

Operator $T_{N,str}$ odpowiadający za antysymetryczne rozciąganie wiązań OH akceptora ma postać:

$$T_{N,str} = -\frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{str}^2},\tag{A.15}$$

gdzie ω jest harmoniczną częstością oscylacyjną tego modu normalnego.

Dla pierwszego modelu dimeru wody możliwa jest dysocjacja układu. Dlatego też w obszarach dysocjacyjnych siatki stosowana jest funkcja tłumiąca opisana wzorem (2.114), przy czym $\Delta r_{mask} = 0.15625 \text{ \AA}$, $r_{mask} = 3.84375 \text{ \AA}$ a $r_{max} = 4.0 \text{ \AA}$. Naturalnie r odnosi się do współrzędnych reakcyjnych r_d i r_a .

Dla modelu uwięzionego nie ma możliwości dysocjacji, co wynika z użycia funkcji zamykającej:

$$f_{closing}(r) = 1.0 + H(r - r_{mask}) \cdot 5.0 \cdot \tan^2 \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{r - r_{mask}}{r_{max} - r_{mask}} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$V_{ii}(r) = V_{ii}(r_{mask}) \cdot f_{closing}(r) \quad r_{mask} < r. \quad (\text{A.17})$$

Przy czym $H(r)$ jest funkcją schodkową Heaviside'a, $r_{mask} = 4 \text{ \AA}$, a $r_{max} = 5.3 \text{ \AA}$, zaś $V_{ii}(r)$ to potencjał diabatyczny. Do celu jej użycia siatka propagacji dla modów reakcyjnych została powiększona.

Siatki

Funkcje analityczne służące do przedstawienia PESów GS , $\pi_D \sigma_A^*$, V_{12}^d zostały użyte na prostokątnej, równoodległej siatce fourierowskiej. Kilka obliczeń testowych pozwoliło ustalić ostateczne parametry siatki obliczeniowej - zostały one zebrane w Tabeli A.3.

Tabela A.3: Parametry siatki obliczeniowej

	R_{min}	R_{max}	R_n	R_Δ
$T[fs]$	0.0	300.0	3000	0.1
$r_d[\text{\AA}]$	0.0	4.0	256	0.015625
$r_a[\text{\AA}]$	0.0	4.0	256	0.015625
$\theta[rad]$	$-\pi$	π	64	$\pi/32$
$r_{str}[au]$	-4	4	64	0.125

W przypadku modelu „uwięzionego” siatki współrzędnych reakcyjnych (r_d , r_a) zostały rozszerzone do zakresu $[0.0, 5.6) \times [0.0, 5.6) \text{ \AA}$ bez zwiększania ilości punktów.

Zastosowana siatka nie wykracza poza obszar zestawu danych obliczeniowych uzyskanych metodą CC2. Jej rozmiar został wybrany tak, aby zapewnić

fizyczne zachowanie się analitycznych funkcji dopasowujących wewnątrz tego obszaru oraz właściwą ewolucję WP. W jednym obszarze potencjału - zlokalizowanym w pobliżu CI konieczna była interpolacja danych.

Pomiar prądu prawdopodobieństwa wykonywany jest 10 punktów od brzegu siatki wzdłuż współrzędnych r_d i r_a , czyli powyżej $r_d, r_a = 3.84375 \text{ \AA}$. Jest to też początek maski sinusoidalnej użytej do wytłumienia WP zanim będzie mógł osiągnąć brzeg siatki. Maską tłumiącą rozciąga się aż do brzegu siatki.

Oscylacyjne stany własne elektronowego stanu podstawowego

Postać próbných pakietów falowych dla TMów i CMów jest następująca:

$$\Psi_T(t=0) = N_T \cdot \exp\left[\frac{(r_a - r_{a,0})^2}{2\sigma_{r_a}^2}\right] \times \exp\left[\frac{(r_d - r_{d,0})^2}{2\sigma_{r_d}^2}\right], \quad (\text{A.18})$$

$$\Psi_C(t=0) = N_C \cdot \exp\left[\frac{(r_C - r_{C,0})^2}{2\sigma_{r_C}^2}\right]. \quad (\text{A.19})$$

Parametry użyte dla stanów własnych modów reakcyjnych to $r_{a,0} = 1.9386 \text{ \AA}$, $r_{d,0} = 0.9685 \text{ \AA}$, $\sigma_{r_a} = 36 \text{ \AA}$, $\sigma_{r_d} = 4 \text{ \AA}$. Analogicznie - dla modów sprzęgających $r_{C,0} = 0$, $\sigma_{r_C} = 50$ w przypadku modu ν_{rot} oraz $r_{C,0} = 0 \text{ au}$, $\sigma_{r_a} = 1.5 \text{ au}^2$ dla modu ν_{str} . Współczynniki normalizujące początkowe pakiety falowe (N_T, N_C) są obliczane przez program w momencie budowy pakietu falowego.

Do relaksacji użyto kroku czasowego $0.5i \text{ fs}$, przy całkowitym czasie propagacji $2i \text{ ps}$, gdzie rozsądna zbieżność była uzyskiwana zazwyczaj w ciągu pierwszej $1i \text{ ps}$.

²au - ang. *atomic unit*

Dodatek B

Materialy dodatkowe dotyczące rodnika $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$

Diabatyzacja i dopasowanie PESów

Model diabatyczny

Rozdział ten przedstawia opis kolejnych etapów budowy modelu diabatycznych PESów układu $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^\bullet$. Początkowy model diabatycznych PESów jest postaci

$$V_{11} = V_{1a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta) + V_{1b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) \quad (\text{B.1})$$

$$V_{22} = V_{2a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta) + V_{2b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) \quad (\text{B.2})$$

$$V_{12} = \lambda(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) \cdot \cos(\theta), \quad (\text{B.3})$$

gdzie $V_{1a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$, $V_{2a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$ są funkcjami współrzędnych reakcyjnych $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i r_{HCM} (ang. *tuning*), które mogą zależeć parametrycznie od współrzędnej sprzęgającej θ (ang. *coupling*). Przez analogię definicja elementów $V_{1b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ i $V_{2b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ staje się oczywista. Tak zbudowany model powinien umożliwić łatwe skonstruowanie 3D dopasowania danych MRCI. Dla zadanej wartości θ możliwe jest wykonanie dopasowania 2D funkcji $V_{1a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$, $V_{2a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$ i $V_{12}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}; \theta)$. Zostało ono opisane w podrozdziale B.

Analogiczne dopasowanie 1D może zostać wykonane dla części potencjału zależnej od kąta rotacji $V_{1b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$, $V_{2b}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ i $V_{12}(\theta; r_{\text{O}_d\text{O}_a})$ dla zadanych wartości współrzędnych ($r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}$). Ten etap został opisany w podrozdziale B.

Proces dopasowywania został podzielony na kilka etapów celem otrzymania rozsądnej postaci funkcji dopasowujących dla danych *ab initio*.

Pierwszy etap - znalezienie zależności funkcyjnych w podprzestrzeni modów reakcyjnych (ang. *tuning modes* - TMs) - może dać dobry punkt startowy dla dalszego dopasowywania, jako że analiza danych *ab initio* ujawniła, że ta podprzestrzeń odpowiada za główny przyczynek do energii potencjalnej układu.

Drugi etap - znalezienie zależności funkcyjnych w podprzestrzeni modu sprzęgającego (ang. *coupling mode* - CM) - może polepszyć jakość dopasowania PES i pozwolić na lepszą diabatyzację początkowych danych *ab initio*. Pierwszy wgląd w dane *ab initio* pozwala przypuszczać, że minimalna przestrzeń TMów będzie rozpięta przez długości wiązań ($r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}$), podczas gdy do opisu przestrzeni CMu wystarczy kąt dwuścienny θ .

Dopasowanie w przestrzeni modów reakcyjnych

Na tym etapie należy pamiętać, że użyte w modelu opisanym w Dodatku B.1 funkcje $V_{1a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$ oraz $V_{2a}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}; \theta)$ mogą parametrycznie zależeć od θ . Stąd konieczne jest dopasowanie ich zależności od ($r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}$) dla najważniejszych wartości θ . Z punktu widzenia modelu najistotniejsze wartości kąta dwuściennego to:

- $\theta = (1^\circ, 179^\circ)$, dla których mieszanie charakterów elektronowych powierzchni stanów elektronowych jest praktycznie zerowe,
- $\theta = \pm 91^\circ$, dla którego mieszanie jest najsilniejsze.

O ile odstępstwa od $0^\circ, 180^\circ$ w pierwszym przypadku są wprowadzone celowo by złamać wyższą symetrię układu, to odstępstwo od 90° może sugerować wpływ dodatkowych stanów elektronowych na otrzymany wynik. Druga wartość odbiega od symetrycznej wystarczająco mało, by uznać, że tak skonstruowany model jest poprawny.

Wartości te można łatwo zrozumieć na podstawie analizy kształtu orbitali przedstawionych w Tabeli 3.2. W wyniku zmiany kąta dwuściennego $\theta = 0^\circ \rightarrow 180^\circ$ jeden z orbitali atomowych typu π jest obracany wokół osi wiązania wodorowego, przez co zmienia się cząsteczkowy charakter orbitalu z π na π^* . Te cząsteczkowe orbitale elektronowe są głównymi składowymi stanów D_0 i D_3 . Gdy kąt dwuścienny osiąga wartość $\theta = \pm 90^\circ$ orbital cząsteczkowy utworzony z dwóch atomowych orbitali π umiejscowionych na atomach tlenu

można opisać jako składający się 50% – 50% $\pi - \pi^*$ - oznacza to maksymalne mieszanie się charakteru elektronowego stanów D_0 i D_3 .

Na początku wykonano zestaw dopasowań dla 1D cięć PESów dla ustalonych długości wiązania $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i $\theta = 1^\circ$. Energię systemu opisano przy użyciu następujących funkcji:

$$V_{1D}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) = M(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) + R(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) + G(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) \quad (\text{B.4})$$

$$M(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) = A(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) \cdot \left\{ 1 - e^{-B(r_{\text{O}_d\text{O}_a})[r_{\text{HCM}} - C(r_{\text{O}_d\text{O}_a})]} \right\}^2, \quad (\text{B.5})$$

$$R(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}) = D(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) \cdot e^{-E(r_{\text{O}_d\text{O}_a})[r_{\text{HCM}} - F(r_{\text{O}_d\text{O}_a})]}. \quad (\text{B.6})$$

Przy czym M jest potencjałem Morse'a, R jest eksponencjalnym potencjałem odpychającym, zaś G jest funkcją umożliwiającą odpowiednie ustawienie wartości minimum globalnego. Dla zadanej odległości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ - odnośnie funkcji Morse'a (M): A oznacza głębokość studni potencjału, B jest powiązane ze stałą siłową, a C jest długością równowagową wiązania; - odnośnie eksponencjalnego potencjału odpychającego (R): D jest asymptotyczną energią odpychania, E odpowiada za szybkość przyrostu funkcji odpychającej, a F opisuje środek położenia funkcji odpychającej.

Wykonując ten krok dopasowania otrzymano wartości parametrów (A – G) dla kolejnych wartości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. W kolejnym kroku, wszystkie parametry otrzymane z równań B.4-B.6 zostały dopasowane jako funkcje współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Użyte funkcje zostały wybrane tak, aby najlepiej opisywać zbiór danych przy użyciu najmniejszej ilości parametrów. Funkcje te nie mogą gwarantować dobrego zachowania potencjału dla dowolnie dużych wartości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, jednak są wystarczające na potrzeby przeprowadzonej symulacji. Z tego względu, na dalszym etapie pracy, konieczne będzie zastosowanie obciążenia PESów w obszarze asymptotycznym.

Parametry A – G opisano następująco:

$$A(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = a_1 + a_2 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - a_3) + a_4 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - a_3)^3, \quad (\text{B.7})$$

$$B(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = b_1 + b_2 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - b_3) + b_4 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - b_3)^3, \quad (\text{B.8})$$

$$C(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = c_1 + c_2 \cdot e^{-c_3 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - c_4)}, \quad (\text{B.9})$$

$$D(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = d_1 + d_2 \cdot e^{-d_3 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - d_4)^2} + d_5 \cdot e^{-d_6 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - d_7)}, \quad (\text{B.10})$$

$$E(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = e_1 + e_2 \cdot \arctg[e_3 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - e_4)], \quad (\text{B.11})$$

$$F(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = f_1 + f_2 \cdot r_{\text{O}_d\text{O}_a}, \quad (\text{B.12})$$

$$G(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = g_1 + g_2 \cdot r_{\text{O}_d\text{O}_a}^{-12} + g_3 \cdot r_{\text{O}_d\text{O}_a}^{-6} + g_4 \cdot r_{\text{O}_d\text{O}_a}^{-3}. \quad (\text{B.13})$$

Następnie, korzystając ze wcześniej wymienionych funkcji wykonano dopasowanie kolejnymi grupami parametrów. W rezultacie otrzymano pierwszy zestaw parametrów opisujący cięcie 3D PESu dla $\theta = 1^\circ$ - został on przedstawiony w Tabeli B.1

Tabela B.1: Parametry pierwszego dopasowania

i	1	2	3	4	5	6	7
a_i	5.5993	-0.9600	4.0832	0.4886			
b_i	2.1870	0.6636	4.1149	-0.3859			
c_i	0.9647	-0.6230	4.2156	1.6866			
d_i	0.2521	1.4237	12.5225	3.9426	2.3106	3.5550	4.7403
e_i	-6.1914	2.7033	3.6443	19.2241			
f_i	-0.9761	0.9943					
g_i	0.0506	18798.1	-107.525	5.2239			

Zestaw ten daje dopasowanie o rozsądnej jakości, którego wartość procentowego pierwiastkowanego błędu średniokwadratowego¹ (ang. *root mean square error* - RMSE) wyniosła $RMSE_{\theta=1^\circ} = 8.995\%$. Niestety nie opisuje on dostatecznie dobrze całego PESu, gdyż dla $\theta = 91^\circ$ daje wartość $RMSE_{\theta=91^\circ} = 11.932\%$. Wynik dopasowywania był porównywany z wynikami obliczeń *ab initio* także poprzez wizualizację obu krzywych. Stosunkowo duża wartość RMSE świadczy tutaj o zaburzeniach potencjału *ab initio* wywołanych przez nie uwzględnione w obliczeniach MRCI leżące powyżej stany elektronowe.

Wartość procentowego $RMSE$ została obliczona jako:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n \left(\frac{V_{fit} - V_{data}}{V_{data}} \right)^2} \quad (\text{B.14})$$

Kolejnym krokiem było użycie otrzymanych parametrów i funkcji jako punktu startowego dla 2D dopasowania o równych, jednostkowych, wagach dla $\theta = 1^\circ$. Przy pierwszej próbie zoptymalizowania wszystkich parametrów otrzymano zestaw o gorszej wartości $RMSE_{\theta=1^\circ} = 16.2\%$. Kolejne optymalizacje 2D były przeprowadzane przy ustalonej wartości parametrów (f_1, f_2)

¹opisanego wzorem B.14

przedstawionej w pierwszym zestawie dopasowania (1D,1D). Parametry dopasowania zastosowanego w pracy podaje poniższa Tabela B.2:

Tabela B.2: Parametry ostatecznego dopasowania.

i	1	2	3	4	5	6	7
a_i	-0.2744	-1.1351	12.2602	0.0069			
b_i	2.2782	0.2545	3.8968	-0.2588			
c_i	0.9638	-7.2012	4.8435	1.1036			
d_i	1.5393	0.0868	16.6138	3.5600	0.7294	1.8163	4.4865
e_i	-315.8983	-199.9296	14.7286	30.0704			
f_i	-0.9761	0.9943					
g_i	0.1614	18795.6329	-167.6671	-0.5419			

Ten zestaw dał dopasowanie PESu o nieznacznie lepszej jakości z $RMSE_{\theta=1^\circ} = 8.363\%$. Ten sam zestaw użyty porównany do wartości PESu przy $\theta = 91^\circ$ daje $RMSE_{\theta=91^\circ} = 9.036\%$. Oznacza to, że jest on wystarczająco dobrej jakości dla całej powierzchni energii potencjalnej.

Kolejnym krokiem były próby znalezienia lepszego dopasowania dla $\theta = 91^\circ$ przyjmując niektóre wartości parametrów zestawu drugiego jako punkt startowy. Zależnie od zadanego poziomu zbieżności dopasowania, wartości początkowych i ilości optymalizowanych parametrów otrzymano dopasowania o gorszych wartościach RMSE kolejno 10.543%, 10.872%, 10.536%, 10.543%, 10.536%. Niestety wszystkie z nich były gorsze od poprzednio uzyskanego wyniku dla drugiego zestawu $RMSE_{\theta=91^\circ} = 9.036\%$. Dodatkowo, ich wyniki $RMSE_{\theta=1^\circ}$ były zdecydowanie gorsze od $RMSE_{\theta=1^\circ} = 8.363\%$ osiągniętego przez drugi zestaw. Dlatego do opisu PESu na potrzeby drugiego etapu dopasowania wybrano drugi zestaw parametrów.

Dopasowanie w przestrzeni modu sprzęgającego

Szczegółowa analiza PESu rotacji prowadzi do wniosku, że jej zależność od $(r_{\text{HCM}}, r_{\text{O}_d\text{O}_a})$ jest nietrywialna. Z tego względu zostało wprowadzone zasadnicze uproszczenie procedury dopasowywania, które polega na dopasowaniu danych w trzech najważniejszych obszarach:

- wzdłuż linii stałej długości wiązania O1H1 o wartości 1.0 Å,
- wzdłuż szwu CI (ang. *CI seam*), czyli dla linii z $r_{\text{HCM}} = 0.0$,

- wzdłuż linii stałej długości wiązania O2H1 o wartości 1.0 Å.

Pierwsza i trzecia linia przecina konfiguracje minimum globalnego odpowiednio dla stanu GS i EX . Dopasowanie dla tych 3 obszarów zostało później użyte jako podstawa dla interpolacji/ekstrapolacji. W tym celu użyto prostych funkcji wielomianowych opisujących parametry dopasowań tych obszarów.

Diabatyczne i adiabaticzne PESy podlegają następującym równaniom:

$$V_2^a + V_1^a = V_{22}^d + V_{11}^d, \quad (\text{B.15})$$

$$(V_2^a - V_1^a)^2 = (V_{22}^d - V_{11}^d)^2 + (2 \cdot V_{12}^d)^2. \quad (\text{B.16})$$

Tutaj V_2^a i V_1^a to adiabaticzne dane MRCI, zaś V_{ij}^d są dopasowanymi analitycznymi funkcjami opisującymi diabatyczne PESy. Prawą stronę tych równań dopasowano przy użyciu następujących funkcji:

$$V_{22}^d + V_{11}^d = B0 + B1 \cdot \cos(\theta) + B2 \cdot \cos(2\theta), \quad (\text{B.17})$$

$$(V_{22}^d - V_{11}^d)^2 + (2 \cdot V_{12}^d)^2 = [C0 + C1 \cdot \cos(\theta) + C2 \cdot \cos(2\theta)]^2 + [2\lambda \cdot \cos(2\theta)]^2. \quad (\text{B.18})$$

Jak pokazano to wcześniej na Rysunku 4.1, badany układ jest symetryczny przez co $V_{22}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}}, \theta) = V_{11}(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, -r_{\text{HCM}}, \theta)$. Oznacza to, że powierzchnie stanów EX i GS są po prostu swoimi obrazami lustrzanymi, a $r_{\text{HCM}} = 0.0$ jest płaszczyzną symetrii. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie części postaci V_{12} w prosty sposób, ponieważ taki warunek symetrii wymusza znikanie różnicy potencjałów diabatycznych w płaszczyźnie symetrii:

$$V_{22}^d(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, 0.0, \theta) - V_{11}^d(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, 0.0, \theta) = 0. \quad (\text{B.19})$$

Konsekwencją istnienia symetrii w układzie jest możliwość zapisania trzech diabatycznych PESów w następującej postaci:

$$V_{11}^d = V_{1a} + A_0 \cdot [1 - A_1 \cdot \cos(\theta) + (1 - A_1) \cdot \cos(2\theta)], \quad (\text{B.20})$$

$$V_{22}^d = V_{2a} + A'_0 \cdot [1 - A'_1 \cdot \cos(\theta) + (1 - A'_1) \cdot \cos(2\theta)], \quad (\text{B.21})$$

$$V_{12}^d = \lambda \cdot \cos(2\theta). \quad (\text{B.22})$$

Przy czym V_{1a} i V_{2a} zostały znalezione podczas dopasowywania w podprzestrzeni modów reakcyjnych (opis procedury w rozdziale B).

Oczywiście parametry A_0, A_1 są lustrzanymi obrazami parametrów A'_0, A'_1 i wszystkie z nich (włącznie z λ) zależą od współrzędnych $(r_{\text{O}_d\text{O}_a}, r_{\text{HCM}})$ (zależność tą pominięto dla przejrzystości wzorów). Transformacja pomiędzy

zestawem parametrów (B, C) i (A, A') z równań (B.17–B.22) jest następująca:

$$A_0 = \frac{C_0 - B_0}{2}, \quad A'_0 = \frac{C_0 + B_0}{2}, \quad (\text{B.23})$$

$$A_1 = \frac{C_1 - B_1}{C_0 - B_0}, \quad A'_1 = \frac{C_1 + B_1}{C_0 + B_0}. \quad (\text{B.24})$$

W tym miejscu przydatne jest spostrzeżenie, że skoro $A_i(r_{\text{HCM}} = 0.0) = A'_i(r_{\text{HCM}} = 0.0)$, to parametry B_i muszą być anty-symetrycznymi (nieparzystymi) funkcjami współrzędnej r_{HCM} , zaś parametry C_i muszą być funkcjami symetrycznymi (parzystymi). Warto też tutaj dodać, że:

- współczynniki (A_1) i $(1 - A_1)$ opisują zmianę wpływu członów $\cos(\theta)$ i $\cos(2\theta)$ na postać potencjału rotacji, co może być spowodowane interakcjami orbitali elektronowych,
- bariera rotacyjna, wywołana odpychaniem się orbitali elektronowych wiążących „luźne” protony do ich atomów tlenu, opisana jest pierwszym członem równania B.20, stąd jego okres zmienności wynosi 2π ,
- drugi człon równania B.20 oraz zależność parametru V_{12}^d od kąta dwuściennego wynikają przypuszczalnie z interakcji orbitali elektronowych typu π . Ponieważ istnieją dwa takie orbitale prostopadłe do osi wiązania wodorowego, stąd należy się spodziewać okresu zmienności π .

Parametry B_i i C_i dopasowano przy pomocy funkcji:

$$B_0 = [B_{0,0} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{0,1}) + B_{0,2} \cdot e^{-\frac{(r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{0,3})^2}{(B_{0,4})^2}} + e^{B_{0,5} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{0,6})}] \cdot f^3, \quad (\text{B.25})$$

$$B_1 = [B_{1,0} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{1,1}) + B_{1,2} \cdot e^{-\frac{(r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{1,3})^2}{(B_{1,4})^2}} - e^{B_{1,5} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - B_{1,6})}] \cdot f^3, \quad (\text{B.26})$$

$$C_0 = C_{0,0} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{0,1}) + C_{0,2} \cdot e^{-\frac{(r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{0,3})^2}{C_{0,4}^2}} - e^{C_{0,5} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{0,6})}, \quad (\text{B.27})$$

$$C_1 = C_{1,0} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{1,1}) + C_{1,2} \cdot e^{-\frac{(r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{1,3})^2}{C_{1,4}^2}} - e^{C_{1,5} \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - C_{1,6})}. \quad (\text{B.28})$$

Przy czym współczynniki $C_{i,j}$ opisane są parzystą funkcją: $C_{i,j} = C_{i,j}^0 \cdot f^2 + C_{i,j}^1$. Użycie funkcji $f = \frac{2r_{\text{HCM}}}{r_{\text{O}_d\text{O}_a} - 2 + |r_{\text{HCM}}|}$ pozwala dokonać interpolacji pomię-

dzy wybranymi wcześniej geometriami układu. Wykonywana jest także nieznaczna ekstrapolacja potencjału rotacyjnego - odbywa się ona dzięki dopuszczeniu wartości $f \in (-1.5 \dots 1.5)$ (podczas gdy wcześniej wybrane geometrie układu otrzymuje się dla wartości dokładnie $(-1.0, 0.0, 1.0)$). Potencjał rotacyjny dla małych odległości $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ jest mało istotny, a do tego nastęcza trudności w dopasowywaniu, dlatego dla wartości $r_{\text{O}_d\text{O}_a} < 2.4 \text{ \AA}$ użyto obcięcia we wszystkich stosownych równaniach potencjału rotacji podstawiając $r_{\text{O}_d\text{O}_a} = 2.4 \text{ \AA}$. Poniższa Tabela B.3 przedstawia wszystkie parametry otrzymane na tym etapie dopasowywania:

Tabela B.3: Parametry dopasowania w przestrzeni modu sprzęgającego.

i	$B_{0,i}$	$B_{1,i}$	$C_{0,i}^0$	$C_{0,i}^1$	$C_{1,i}^0$	$C_{1,i}^1$
1	0.00988127	0.0123703	-0.02166010	0.04264780	0.02263380	-0.00344245
2	0.945867	1.60796	0.10391500	3.49814000	2.04758000	1.46311000
3	-0.0254757	-0.0281249	0.06158675	-0.09698610	-0.03021255	-0.00179755
4	4.86335	4.85895	-1.11664000	5.92875000	0.65634000	4.16082000
5	0.446276	0.440945	-1.63925650	1.93234000	-0.14923000	0.45992600
6	-5.86345	-9.49551	1.02652500	-4.93038000	-3.01428000	-1.51311000
7	1.94528	1.62743	-0.02895500	1.63236000	1.25763000	0.16399000

Postać parametru sprzęgającego $\lambda(r_{\text{O}_d\text{O}_a})$ została dopasowana przy użyciu następującej funkcji:

$$\lambda(r_{\text{O}_d\text{O}_a}) = L_2 \cdot \exp [L_0 \cdot (r_{\text{O}_d\text{O}_a} - L_1)]. \quad (\text{B.29})$$

Zależność parametru λ od zmiennej r_{HCM} jest mało istotna z powodu dużej różnicy energii diabatycznych stanów elektronowych w pobliżu płaszczyzny symetrii układu (przykładowo dla $r_{\text{HCM}} \simeq \pm 0.1 \text{ \AA}$ różnica energii jest rzędu $V_{22} - V_{11} \simeq 1.0 \text{ eV}$). Parametry tego dopasowania przedstawia Tabela B.4.

Tabela B.4: Parametry dopasowania sprzężenia międzystanowego.

i	0	1	2
L_i	-1.97461	2.1895	0.609957

Użycie wszystkich parametrów i całkowitej postaci funkcyjnej daje dopasowanie stanu GS o rozsądnej jakości z $RMSE_{3D,final} = 9.993\%$. W ramach porównania - początkowy wynik dopasowania 2D (tylko parametrów

A_0, A'_0) dał wartości $\text{RMSE}_{2D, \theta=1^\circ} = 8.363\%$ i $\text{RMSE}_{2D, \theta=91^\circ} = 9.036\%$, zaś początkowa wartość dla całego potencjału przed dopasowaniem wynosiła $\text{RMSE}_{3D, \text{initial}} = 8.978\%$. Na pierwszy rzut oka końcowy etap spowodował „pogorszenie” się dopasowania o około 1%. Należy jednak pamiętać, że obydwa etapy miały na celu dopasowanie zmienności dla różnych skal energetycznych: pierwszy dla energii rzędu kilku elektronowoltów; drugi, rzędu kilku dziesiętnych części elektronowolta. Podsumowując, końcową 3D funkcję analityczną użytą do dopasowania można uznać za dopuszczalnej jakości.

Operatory dynamiki jądrowej

Ten rozdział przedstawia szczegółową postać wszystkich operatorów użytych podczas propagacji i relaksacji kwantowych WP dla tego układu.

Hamiltonian układu $\hat{H}$ w reprezentacji diabatycznej w bazie dwóch stanów elektronowych jest postaci:

$$\hat{H} = \hat{T}_N \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_{11} & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{21} & \hat{V}_{22} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.30})$$

Operator energii kinetycznej $\hat{T}_N$ układu jest postaci:

$$\hat{T}_N = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{2\mu_{\text{O}_d\text{O}_a}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\text{O}_d\text{O}_a}^2} + \frac{1}{2\mu_{\text{HCM}}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\text{HCM}}^2} + -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial r_{\text{rot}}^2} \right\}, \quad (\text{B.31})$$

tutaj $\mu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i μ_{HCM} są zredukowanymi masami dla współrzędnych $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i r_{HCM} , zaś I jest momentem bezwładności układu. Wielkości te są opisane zależnościami:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} m_2 [r_{H_d} \sin(\phi_d)]^2, \\ \mu_{\text{O}_d\text{O}_a} &= \frac{(m_{\text{O}_d} + m_H) \cdot (m_{\text{O}_a} + m_H)}{(m_{\text{O}_d} + m_H) + (m_{\text{O}_a} + m_H)}, \\ \mu_{\text{HCM}} &= \frac{1}{4} \frac{m_H \cdot M}{(m_{\text{O}_d} + m_H) + (m_{\text{O}_a} + m_H)}, \end{aligned}$$

gdzie ϕ_d jest kątem pomiędzy „luźnym” protonem, związanym z nim atomem tlenu oraz atomem wodoru tworzącym wiązanie wodorowe (czyli $\angle_{\text{H}_2, \text{O}_1, \text{H}_1}$ lub $\angle_{\text{H}_3, \text{O}_2, \text{H}_1}$; ponieważ w obecnym modelu $\angle_{\text{H}_2, \text{O}_1, \text{H}_1} = \angle_{\text{H}_3, \text{O}_2, \text{H}_1}$ - stąd też czynnik $1/2$ w definicji I), zaś M jest całkowitą masą układu.

Jak łatwo widać, operator kinetyczny $\hat{T}_N$ jest ortogonalny w wybranej przestrzeni współrzędnych. Konsekwencją tego transfer energii pomiędzy modami możliwy jest jedynie w wyniku oddziaływania pakietu falowego z potencjałem.

Operatory energii potencjalnej $\hat{V}_{ij}$ stanów GS , EX i potencjału mieszającego zostały przedstawione w rozdziałach dotyczących procedury dopasowania - B, B.

Operator diabatycznego skumulowanego w czasie prądu prawdopodobieństwa mierzony jest tylko dla współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$ i jest liczony wg wzoru:

$$\text{Flux}_i^d(t) = \text{Im} \int_{\tau=0}^{\tau=t} \langle \Psi_i(\tau) | \frac{\hat{p}}{\mu_{\text{O}_d\text{O}_a}} | \Psi_i(\tau) \rangle, \quad (\text{B.32})$$

tutaj $\hat{p}$ jest operatorem pędu współrzędnej $r_{\text{O}_d\text{O}_a}$, zaś masa zredukowana $\mu_{\text{O}_d\text{O}_a}$ została zdefiniowana wcześniej w tym rozdziale.

Siatki

Funkcje analityczne służące do przedstawienia GS, EX, V_{12}^d zostały użyte na prostokątnej, równoodległej siatce fourierowskiej. Kilka obliczeń testowych pozwoliło ustalić ostateczne parametry siatki obliczeniowej - zostały one przedstawione w Tabeli B.5.

Tabela B.5: Parametry siatki obliczeniowej.

	R_{min}	R_{max}	R_n	R_Δ
$T[fs]$	0.0	400.0	4000	0.1
$r_{\text{O}_d\text{O}_a}[\text{\AA}]$	1.0	6.0	128	0.0390625
$r_{\text{HCM}}[\text{\AA}]$	-4.5	4.5	256	0.03515625
$\theta[rad]$	$-\pi$	π	32	$\pi/16$

Zastosowana siatka wykracza poza obszar zestawu danych obliczeniowych uzyskanych metodą MRCI. Jej rozmiar został wybrany tak, aby zapewnić fizyczne zachowanie się analitycznych funkcji dopasowujących na jej obszarze oraz właściwą ewolucję pakietów falowych (ang. *Wave-Packet* - WP). Jeden niefizyczny obszar potencjału - zlokalizowany w pobliżu $r_{\text{O}_d\text{O}_a} \simeq 1.85 \text{ \AA}$ - został usunięty poprzez „wycięcie” i „zszycie” siatki (w opisanej okolicy siatka potencjału została przesunięta o 3 punkty). Propagacje testowe wykazały, że

ta procedura nie wpłynęła na dynamikę WP.

Pomiar prądu prawdopodobieństwa wykonywany jest 16 punktów od brzegu siatki wzdłuż współrzędnej $r_{\text{O}_a\text{O}_a}$, czyli dla $r_{\text{O}_a\text{O}_a} = 5.375 \text{ \AA}$. Jest to też początek maski sinusoidalnej użytej do wytłumienia WP zanim będzie mógł osiągnąć brzeg siatki. Maską tłumiącą rozciąga się aż do brzegu siatki.

Podczas obliczeń używany jest także zestaw dwóch siatek do celów relaksacji WP dla znajdowania oscylacyjnych stanów własnych elektronowych stanów *GS* i *EX*. Poniższa Tabela B.6 przedstawia parametry siatki używanej dla znajdowania stanów własnych PESu *GS*. Druga siatka - dla stanu *EX* - jest lustrzanym odbiciem pierwszej przy $r_{\text{HCM}} = 0$ będącym płaszczyzną symetrii.

Tabela B.6: Parametry siatki do znajdowania stanów własnych.

	R_{min}	R_{max}	R_n	R_Δ
$T[fs]$	0.0	40000.0	40000	1.0
$r_{\text{O}_a\text{O}_a}[\text{\AA}]$	2.328125	4.828125	64	0.0390625
$r_{\text{HCM}}[\text{\AA}]$	-0.17578125	2.07421875	64	0.03515625
$\theta[rad]$	$-\pi$	π	32	$\pi/16$

Oscylacyjne stany własne elektronowego stanu podstawowego

Stany własne są obliczane przy użyciu propagacji WP w czasie urojonym wg algorytmu opisanego w rozdziale 2.4.3. Do relaksacji użyto kroku czasowego 1.0i fs, całkowity czas relaksacji jednego stanu własnego wynosił 25i ps, co pozwoliło uzyskać dokładność obliczeniową rzędu precyzji komputerowej ($1 \cdot 10^{-18}$). Procedura relaksacji 3D pozwoliła otrzymać oscylacyjne stany własne najlepszej jakości. Takim wybór dodatkowo uzasadnia niemożliwość separacji skonstruowanego potencjału na podprzestrzenie.

Wykorzystanie znacznie zredukowanej pod-siatki dla celów relaksacji umożliwia znalezienie najniższych trójwymiarowych stanów oscylacyjnych. Lista stanów własnych wraz z ich energiami oraz przypisaniem do obsadzenia módów oscylacyjnych została przedstawiona w poniższej Tabeli B.7.

Tabela B.7: Stany własne, obsadzenie modów oscylacyjnych i energie własne

	$n_{\text{O}_d\text{O}_a}, n_{\text{HCM}}, n_{\text{rot}}$	$E[\text{cm}^{-1}]$
Ψ_{01}	$(0, 0, 0^b)$	2230.7494
Ψ_{02}	$(0, 0, 1^b)$	2247.6894
Ψ_{03}	$(1, 0, 0^b)$	2344.6365
Ψ_{04}	$(1, 0, 1^b)$	2361.0623
Ψ_{05}	$(0, 0, 0^f)$	2406.9364
Ψ_{06}	$(0, 0, 1^f)$	2452.1689
Ψ_{07}	$(2, 0, 0^b)$	2454.8705
Ψ_{08}	$(2, 0, 1^b)$	2470.9193
Ψ_{09}	$(0, 0, 2^f)$	2487.1646
Ψ_{10}	$(1, 0, 1^f)$	2519.8950

Z powyższych danych można wyciągnąć kilka interesujących informacji dotyczących energii wzbudzeń. Przykładowo $E(\Psi_{02}) - E(\Psi_{01}) = 16.9401 \text{ cm}^{-1}$, $E(\Psi_{04}) - E(\Psi_{03}) = 16.4258 \text{ cm}^{-1}$, $E(\Psi_{08}) - E(\Psi_{07}) = 16.0488 \text{ cm}^{-1}$ są energiami wzbudzenia $n_{\text{rot}} = 0^b \rightarrow 1^b$ dla związanych stanów własnych dla poszczególnych poziomów oscylacyjnych modu $n_{\text{O}_d\text{O}_a}$. Z kolei $E(\Psi_{03}) - E(\Psi_{01}) = 113.8871 \text{ cm}^{-1}$, $E(\Psi_{10}) - E(\Psi_{05}) = 112.9586 \text{ cm}^{-1}$ to energie wzbudzeń typu $n_{\text{O}_d\text{O}_a} = 0 \rightarrow 1$, a $E(\Psi_{07}) - E(\Psi_{03}) = 110.2340 \text{ cm}^{-1}$ jest energią wzbudzenia $n_{\text{O}_d\text{O}_a} = 1 \rightarrow 2$. Na koniec, $E(\Psi_{05}) - E(\Psi_{01}) = 176.1870 \text{ cm}^{-1}$ i $E(\Psi_{10}) - E(\Psi_{03}) = 175.2585 \text{ cm}^{-1}$ to energie wzbudzenia z poziomu podstawowego (związanego) rotacyjnego na pierwszy swobodny stan rotacyjny $n_{\text{rot}} = 0^b \rightarrow 0^f$.

Na potrzeby propagacji użyto dwóch zestawów oscylacyjnych stanów własnych: zlokalizowanych i zdelokalizowanych wzgl. współrzędnej r_{HCM} - czyli odpowiednio stany własne typu diabatycznego i adiabatycznego. Obserwowalnym doświadczalnie powinien być zestaw adiabatyczny. Stany zdelokalizowane tworzone są jako kombinacja 50%–50% stanów własnych powierzchni GS/EX :

$$\Psi_{i,+} = N \cdot (\Psi_{i,S_1} + \Psi_{i,S_3}), \quad \Psi_{i,-} = N \cdot (\Psi_{i,S_1} - \Psi_{i,S_3}), \quad (\text{B.33})$$

gdzie czynnik N służy normalizacji stanów własnych. Dodatkowym kryterium użytym do ich weryfikacji była energia całkowita pakietu falowego.

Bibliografia

- [1] V. Garbuio, M. Cascella oraz O. Pulci
J. Phys.: Condens. Matter **21**, 033101 (2009)
- [2] J. Lin, I. A. Balabin oraz D. N. Beratan
Science **310**, 1311 (2005)
- [3] F. Williams, S. P. Varma oraz S. Hillenius
J. Chem. Phys **64**, 1549 (1976)
- [4] A. Bernas, Ch. Ferradini oraz J.-P. Jay-Gerin,
Chem. Phys. **222**, 151 (1997)
- [5] A. Bernas, Ch. Ferradini oraz J.-P. Jay-Gerin
J. Photochem. and Photobio. A: Chem. **117**, 171 (1998)
- [6] H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa oraz C.-C. Kao
Proc. Natl. Acad. Sci. **97**, 6254 (2000)
- [7] T. I. Quickenden oraz J. A. Irvin
J. Chem. Phys. **72**, 4416 (1980)
- [8] J. M. Heller, Jr., R. N. Hamm, R. D. Birkhoff oraz L. R. Painter
J. Chem. Phys. **60**, 3483 (1974)
- [9] G. D. Kerr, R. N. Hamm, M. W. Williams, R. D. Birkhoff oraz L. R. Painter
Phys. Rev. A **5**, 2523 (1972)
- [10] C.-Y. Chung, E. P. Chew, B.-M. Cheng, M. Bahoub oraz Y.-P. Leeb
Nucl. Instr. and Met. Phys. Res. A **467-468**, 1572 (2001)
- [11] A. Yabushita, Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki oraz H. Tachikawa
J. Chem. Phys. **120**, 5463 (2004)
- [12] J. N. Harvey, J. O. Jung oraz R. B. Gerber
J. Chem. Phys. **109**, 8747 (1998)
- [13] D. M. Chipman
J. Chem. Phys. **122**, 044111 (2005)
- [14] R. E. Verrall oraz W. A. Senior
J. Chem. Phys. **50**, 2746 (1969)

BIBLIOGRAFIA

- [15] S. S. Iyengar
J. Chem. Phys **123**, 084310 (2005)
- [16] S. Andersson, G.-J. Kroes oraz E. F. van Dishoeck
Chem. Phys. Lett. **408**, 415 (2005)
- [17] S. Andersson, A. Al-Halabi, G.-J. Kroes oraz E. F. van Dishoeck
J. Chem. Phys. **124**, 064715 (2006)
- [18] G. Pastori Parravicini oraz L. Resca
Phys. Rev. B **8**, 3009 (1973)
- [19] K. Dressler oraz O. Schnepf
J. Chem. Phys. **33**, 270 (1960)
- [20] J. R. Errington oraz P. G. Debenedetti
Nat. **409**, 318 (2001)
- [21] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson oraz S. Shin
Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008)
- [22] M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, M. Odelius, L.-Å. Näslund, A. Nilsson oraz L. G. M. Pettersson
J. Chem. Phys. **125**, 244510 (2006)
- [23] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsh, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson oraz A. Nilsson
Sci. **304**, 995 (2004)
- [24] T. Head-Gordon oraz M. E. Johnson
Proc. Natl. Acad. Sci. **103**, 7973 (2006)
- [25] H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa oraz C.-C. Kao
J. Chem. Phys. **108**, 823 (1998)
- [26] L. R. Painter, R. D. Birkhoff oraz E.T. Arakawa
J. Chem. Phys. **51**, 243 (1969)
- [27] D. P. Stevenson
J. Phys. Chem. **69**, 2145 (1965)
- [28] A. P. Minton
J. Phys. Chem. **76**, 1162 (1971)
- [29] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff oraz P. L. Geissler
Sci. **301**, 1698 (2003)
- [30] D. Prendergast, J. C. Grossman oraz G. Galli
J. Chem. Phys. **123**, 014501 (2005)

- [31] L. Resca oraz R. Resta
Phys. Stat. Sol. **81**, 129 (1977)
- [32] B. Hetényi, F. De Angelis, P. Giannozzi oraz R. Car
J. Chem. Phys. **120**, 8632 (2004)
- [33] A. Hermann, W. G. Schmidt oraz P. Schwerdtfeger
Phys. Rev. Lett. **100**, 207403 (2008)
- [34] M. Ianuzzi
J. Chem. Phys. **128**, 204506 (2008)
- [35] M. Cavalleri, M. Odelius, D. Nordlund, A. Nilsson oraz L. G. M. Pettersson
Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2854 (2005)
- [36] D. Prendergast oraz G. Galli
Phys. Rev. Lett. **96**, 215502 (2006)
- [37] J. G. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi oraz G. Galli
J. Chem. Phys. **120**, 300 (2004)
- [38] E. Schwegler, J. C. Grossman, F. Gygi oraz G. Galli
J. Chem. Phys. **121**, 5400 (2004)
- [39] J. D. Smith, Ch. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen, R. J. Saykally
Sci. **306**, 851 (2004)
- [40] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello
J. Chem. Phys. **111**, 3572 (1999)
- [41] A. K. Soper, F. Bruni oraz M. A. Ricci
J. Chem. Phys. **106**, 247 (1997)
- [42] P. Pagsberg, H. Chirstensen, J. Rabani, G. Nilsson, J. Fenger oraz S. O. Nielsen
J. Phys. Chem. **73**, 1029 (1969)
- [43] R. J. Buenker oraz S. D. Peyerimhoff
Chem. Phys. Lett. **29**, 253 (1974)
- [44] D. Borgis oraz A. Staib
Chem. Phys. Lett. **238**, 187 (1995)
- [45] S. W. Rick, S. J. Stuart oraz B. J. Berne
J. Chem. Phys. **101**, 6141 (1994)
- [46] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera oraz T. P. Straatsma
J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987)
- [47] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura oraz
T. Head-Gordon
J. Chem. Phys. **120**, 9665 (2004)

BIBLIOGRAFIA

- [48] W. Grevendonk, J. Dauwen, P. Van den Keybus oraz B. Vanhuyse
J. Chem. Phys. **81**, 3746 (1984)
- [49] C. Medina-Llanos, H. Ågren, K. V. Mikkelsen, H. J. Aa. Jensen.
J. Chem. Phys. **90**, 6422 (1989)
- [50] K. V. Mikkelsen oraz K. O. Sylvester-Hvid
J. Phys. Chem. **100**, 9116 (1996)
- [51] M. Losada oraz S. Leutwyler
J. Chem. Phys. **117**, 2003 (2002)
- [52] N. E. Henriksen, J. Zhang oraz D. G. Imre
J. Chem. Phys. **89**, 5607 (1988)
- [53] A. Balková oraz R. J. Bartlett
J. Chem. Phys. **99**, 7907 (1993)
- [54] M. W. Severson oraz V. Buch
J. Chem. Phys. **111**, 10866 (1999)
- [55] J. O. Jensen, A. C. Samuels, P. N. Krishnan oraz L. A. Burke
Chem. Phys. Lett. **276**, 145 (1997)
- [56] S. Yee Fredericks, K. D. Jordan oraz T. S. Zwier
J. Phys. Chem. **100**, 7810 (1996)
- [57] R. Knochenmuss oraz S. Leutwyler
J. Chem. Phys. **96**, 5233 (1992)
- [58] D. A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu oraz E. Clementi
J. Phys. Chem. **100**, 8701 (1996)
- [59] S. S. Xantheas
J. Chem. Phys. **102**, 4505 (1995)
- [60] S. S. Xantheas oraz T. H. Dunning Jr.
J. Chem. Phys. **99**, 8774 (1993)
- [61] P. Hunt, M. Sprik oraz R. Vuilleumier
Chem. Phys. Lett. **376**, 68 (2003)
- [62] K. V. Mikkelsen, P. Jørgensen oraz H. J. A. Jensen
J. Chem. Phys. **100**, 6597 (1994)
- [63] T. Head-Gordon oraz S. W. Rick
Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 83 (2007)
- [64] O. Christiansen, T. M. Nymand, K. V. Mikkelsen
J. Chem. Phys. **113**, 8101 (2000)
- [65] Y. Miller, E. Fredj, J. N. Harvey oraz R. B. Gerber
J. Phys. Chem. **108**, 4405 (2004)

- [66] A. L. Sobolewski oraz W. Domcke
J. Chem. Phys. **122**, 184320 (2005)
- [67] S. Aloisio, Y. Li oraz J. S. Francisco
J. Chem. Phys. **110**, 9017 (1999)
- [68] D. P. Schofield oraz H. G. Kjaergaard
J. Chem. Phys. **120**, 6930 (2004)
- [69] M. Leetmaa, K. T. Wikfeldt, M. P. Ljungberg, M. Odelius, J. Swenson, A. Nilsson
oraz L. G. M. Pettersson
J. Chem. Phys. **129**, 084502 (2008)
- [70] M. Odelius, M. Cavalleri, A. Nilsson oraz L. G. M. Pettersson
Phys. Rev. B **73**, 024205 (2006)
- [71] D. W. M. Hofmann, L. Kuleshova, B. D'Aguanno
Chem. Phys. Lett. **448**, 138 (2007)
- [72] T. D. Poulsen, P. R. Ogilby oraz K. V. Mikkelsen
J. Chem. Phys. **116**, 3730 (2002)
- [73] M. Aschi, M. D'Abramo, C. Di Teodoro, A. Di Nola oraz A. Amadei
Chem. Phys. Chem. **6**, 53 (2005)
- [74] A. Osted, J. Kongsted, K. V. Mikkelsen, P.-O. Åstrand oraz O. Christiansen
J. Chem. Phys. **124**, 124503 (2006)
- [75] J. Kongsted, A. Osted, K. V. Mikkelsen oraz O. Christiansen
J. Chem. Phys. **118**, 1620 (2003)
- [76] J. Kongsted, A. Osted, K. V. Mikkelsen oraz O. Christiansen
J. Mol. Struct. Theochem **632**, 207 (2003)
- [77] L. Jensen, P. Th. van Duijnen oraz J. G. Snijders
J. Chem. Phys. **119**, 3800 (2003)
- [78] A. Osted, J. Kongsted, K. V. Mikkelsen oraz O. Christiansen
J. Phys. Chem. A **108**, 8646 (2004)
- [79] T. D. Crawford, M. L. Abrams, R. A. King, J. R. Lane, D. P. Schofield oraz H. G.
Kjaergaard
J. Chem. Phys. **125**, 204302 (2006)
- [80] P. D. Cooper, H. G. Kjaergaard, V. S. Langford, A. J. McKinley, T. I. Quickenden
oraz D. P. Schofield
J. Am. Chem. Soc. **125**, 6048 (2003)
- [81] M. D. Marshall oraz M. I. Lester
J. Phys. Chem. B **109**, 8400 (2005)

BIBLIOGRAFIA

- [82] Y. Xie oraz H. F. Shaefer III
J. Chem. Phys. **98**, 8829 (1993)
- [83] A. L. Sobolewski oraz W. Domcke
J. Phys. Chem. A **106**, 4158 (2002)
- [84] H. M. Lee, S. B. Suh, J. Y. Lee, P. Tarakeshwar oraz K. S. Kim
J. Chem. Phys. **112**, 9759 (2000)
- [85] E. S. Kryachko
Chem. Phys. Lett. **314**, 353 (1999)
- [86] I. M. B. Nielsen, E. T. Seidl oraz C. L. Janssen
J. Chem. Phys. **110**, 9435 (1999)
- [87] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski oraz U. Buck
J. Phys. Chem. A **103**, 4933 (1999)
- [88] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, T. Ikeshoji oraz C. C. Liew
Phys. Rev. Lett. **90**, 226403 (2003)
- [89] A. Kumar, M. Kołaski, H. Myoung Lee oraz K. S. Kim
J. Phys. Chem. **112**, 5502 (2008)
- [90] G. Avila, G. J. Kroes, M. C. van Hemert
J. Chem. Phys. **128**, 144313 (2008)
- [91] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello oraz R. Car
J. Chem. Phys. **99**, 9080 (1993)
- [92] M. Sprik, J. Hutter oraz M. Parrinello
J. Chem. Phys. **105**, 1142 (1996)
- [93] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik oraz M. Parrinello
J. Chem. Phys. **122**, 014515 (2005)
- [94] L. Valenzano, M. C. van Hemert, G.-J. Kroes
J. Chem. Phys. **123**, 034303 (2005)
- [95] A. Engdahl, G. Karlström oraz B. Nelander
J. Chem. Phys. **118**, 7797 (2003)
- [96] N. Agmon
Chem. Phys. Lett. **244**, 456 (1995)
- [97] I. Janik, D. M. Bartels oraz C. D. Jonah
J. Phys. Chem. A **111**, 1835 (2007)
- [98] A. J. Elliot, D. R. McCracken, G. V. Buxton oraz N. D. Wood
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 1539 (1990)
- [99] D. M. Chipman
J. Phys. Chem. A **112**, 13372 (2008)

- [100] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter oraz M. Parrinello
Sci. **291**, 2121 (2001)
- [101] M. U. Sander, K. Luther oraz J. Troe
J. Phys. Chem. **97**, 11489 (1993)
- [102] „Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System
TURBOMOLE”
R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn oraz C. Kölmel,
Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989)
- [103] „GAMESS Ver. 19 MAY 2004 (R3)”
M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz i inni
J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993)
- [104] „Gaussian 03, Revision C.02”
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel i inni, Gaussian, Inc., Wallingford, CT,
2004
- [105] „MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs,”
H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh i inni
- [106] W. Domcke, D. R. Yarkony oraz H. Köppel,
Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy,
World Scientific, Singapore, 555 (2004)
- [107] C. A. Mead
Chem. Phys. **49**, 23 (1980)
- [108] D. Kosloff oraz R. A. Kosloff
J. Comput. Phys. **52**, 35 (1983)
- [109] M. D. Feit, J. A. Fleck oraz A. Steiger
J. Comput. Phys. **47**, 412 (1982)
- [110] A. L. Sobolewski oraz W. Domcke
J. Phys. Chem. A **46**, 11725 (2007)
- [111] J. C. Tully
J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990)
- [112] M. Hammes-Schiffer oraz J. C. Tully
J. Chem. Phys. **101**, 4657 (1994)
- [113] E. Fabiano, T. W. Keal oraz W. Thiel
Chem. Phys. **349**, 334 (2008)
- [114] M. Barbatti oraz H. Lischka
J. Am. Chem. Soc. **130**, 6831 (2008)
- [115] T. H. Dunning, Jr.
J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)

BIBLIOGRAFIA

- [116] D. M. Chipman
J. Chem. Phys. **124**, 044305 (2006)
- [117] O. Christiansen, H. Koch oraz P. Jørgensen,
Chem. Phys. Lett. **243**, 409 (1995)
- [118] F. Weigend oraz M. Häser,
Theor. Chem. Acc. **97**, 331 (1997)
- [119] Ch. Hättig oraz F. Weigend
J. Chem. Phys. **113**, 5154 (2000)
- [120] Ch. Hättig oraz A. Köhn
J. Chem. Phys. **117**, 6939 (2002)
- [121] Ch. Hättig, A. Köhn oraz K. Hald
J. Chem. Phys. **116**, 5401 (2002)
- [122] Z. S. Huang oraz R. E. Miller
J. Chem. Phys. **91**, 6613 (1989)
- [123] A. L. Sobolewski oraz W. Domcke
Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4 (2002)
- [124] R. Baer, D. M. Chartuz, R. Kosloff oraz M. Baer
J. Chem. Phys. **105**, 9141 (1996)
- [125] Z. Lan, W. Domcke, V. Vallet, A. L. Sobolewski oraz S. Mahapatra
J. Chem. Phys. **122**, 224315 (2005)
- [126] Z. Lan oraz W. Domcke
J. Chem. Phys. **350**, 125 (2008)
- [127] Z. Lan, L. M. Frutos, A. L. Sobolewski oraz W. Domcke
Proc. Natl. Acad. Sci. USA **105**, 12707 (2008)
- [128] V. Sidis,
Adv. Chem. Phys. **82**, 73 (1992)
- [129] T. Pacher, L. S. Cederbaum oraz H. Köppel,
Adv. Chem. Phys. **84**, (1993) 293