

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek



Sveučilište u Zagrebu

Manuel Martinović

**MODELIRANJE KINETIČKE
SELEKTIVNOSTI FOTOINDUCIRANE
REAKCIJE**

napisano prema članku:

Feng Z, Guo W, Kong WY, Chen D, Wang S, Tantillo DJ.

Analogies between photochemical reactions and ground-state post-transition-state bifurcations shed light on dynamical origins of selectivity.

Nat Chem. **16**, 615–623 (2024).

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

smjer: Fizikalna kemija

Zagreb, siječanj 2026.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. REAKCIJA.....	2
3. METODE.....	3
3.1. ELEKTRONSKA STRUKTURA.....	3
3.2. NEADIJABATSKA MOLEKULARNA DINAMIKA.....	7
3.3. STROJNO UČENJE ZA NEADIJABATSKU DINAMIKU.....	8
4. RAČUNALNO MODELIRANJE REAKCIJE.....	9
5. ZAKLJUČAK.....	12
6. LITERATURA.....	13

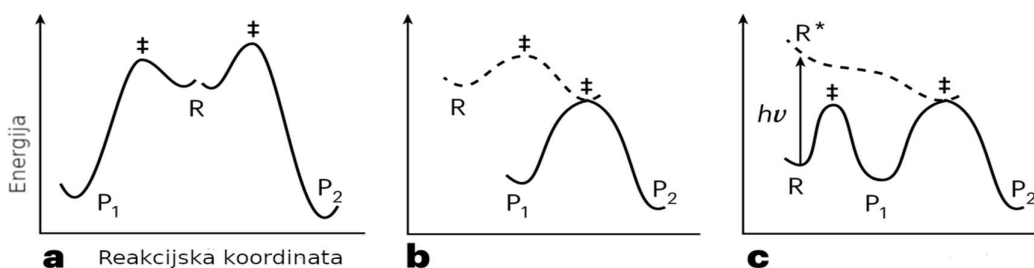
1. UVOD

Plohe potencijalne energije (dalje PPE) kojima se prikazuju reakcije su često složenije, nego klasičan model prikazan u slici 1 pod a. Produkti mogu dijeliti isto prijelazno stanje - tzv. ambimodalno prijelazno stanje (dalje APS) [1]. U takvim slučajevima, omjer produkata određen je putem kojim se molekule kreću do takvog APS, iz kojeg nastaju produkti u fenomenu zvanom bifurkacija post-prijelaznog stanja (dalje BPPS) prikazano u slici 1 pod b.

Ne-statistički dinamički efekti određuju ishod takvih reakcija[1]: nakon kretanja po PPE koje predhodi APS, zbog ne-statističke distribucije energije među energetski dostupnim modovima gibanja, određeni modovi imaju više energije i time postaju putanje minimalne energije kojim se konformacija reaktanta razvija u određeni produkt. Jedan takav efekt je dinamičko uparivanje, gdje moment prijašnje putanje ostaje djelomično očuvan u određenim vibracijskim modovima kretanja, koji postaju putanja kojom se molekula dalje kreće i razvija u određeni produkt.

Jedan od događaja koji uzrokuju APS na reakcijskoj PPE, je fotokemijska pobuda. Reaktant apsorpcijom fotona prelazi u pobuđeno elektronsko stanja – koje određuje topologiju PPE na kojoj se jezgre kreću, u Born Oppenheimerovoj aproksimaciji [2][3]. U trenutku pobude, pozicija atoma odgovara točki lokalnog minimuma na PPE nepobuđene konfiguracije, ali ne i stacionarnoj točki na PPE pobuđene konfiguracije. Mijenjanjem konformacije niz gradijent PPE pobuđenog stanja, reaktant prelazi na PPE nepobuđenog stanja sa efektom dinamičkog uparivanja prenesenog sa PPE pobuđenog stanja - aktualna konformacija sadrži djelomično očuvan moment iz prijašnje putanje u preferencijalnim modovima kretanja.

Sličnost APS za više mogućih produkata u reakcijama u nepobuđenom elektronskom stanju, i reakcijama sa fotokemijskom pobudom, koje se odvijaju na više PPE, prikazano u slici 1 pod c [1], motivacija je prikazanog rada [1] u ovom seminaru, koji računalnim modeliranjem nastoji objasniti mehanizam nastanka omjera produkata opaženog u eksperimentima.



Slika 1. Shematski prikaz različitih PPE reakcijskih koordinata u odnosu na PS. (a) Klasično PS, (b) APS, (c) APS dosegnuto iz druge PPE, nakon pobude svjetlom. Prilagođeno iz [1].

2. REAKCIJA

Izbor proučavane reakcije ovisio je o poznatom APS i produktima koji nastaju iz reaktanata u pobuđenoj elektronskoj strukturi, pa se razvoj reakcije prati na više PPE.

Proučavana fotokemijska reakcija je deazetizacija 2,3-diazobiciklo[2.2.2]okt-2-ena (dalje DBO).

Produkti su stereoisomeri bicikloheksana (dalje BCH) i heksadiena (dalje HD) koji nastaju kompeticijskim reakcijama [2+2]cikloadicije i [3,3]Cope pregradnje.

Fotokemijski pobuđeni DBO (dalje DBO^{*}), kidanjem prve C-N veze, prelazi u diaznil diradikal (dalje DD^{**}).

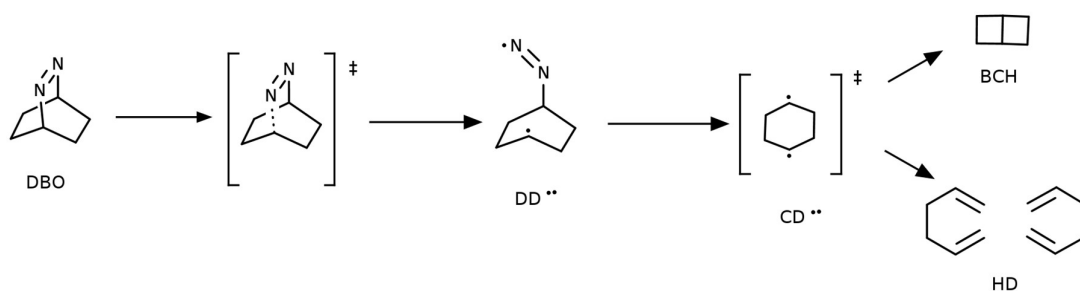
Kidanjem druge C-N veze, nastaje 1-4-cikloheksandiil radikal (dalje CD^{**}) -ovaj radikal je ciljano poznato

APS, iz kojeg nastaju produkti BCH i HD [4]. Ova poznata fotoinducirana reakcija, predmet je brojnih

eksperimentalnih i teorijskih radova koji istražuju mehanizam reakcije koji uzrokuje opažen omjer produkata

(**HD:BCH**; *ZE-HD:ZZ-HD:EE-HD:exo-BCH:endo-BCH*; 49:51 ; 41:2:6:42:9). Reakcija sa poznatim

intermedijerima je shematski prikazana na slici 2[1].



Slika 2. Shematski prikaz reakcije proučavane u radu [1]. Prilagođeno iz [1].

3. METODE

3.1. ELEKTRONSKA STRUKTURA

Elektronska struktura molekule, kombinacija je više molekularnih elektronskih struktura, što se naziva statička elektronska korelacija. Dinamička elektronska korelacija, naziv je za međusobno uvjetovanje pozicija (ili odbijanje) dvaju elektrona: pojedini elektron će biti uvjetovan pozicijom drugog elektrona u različitoj mjeri, odnosno nije svejedno koji elektronski par promatramo za odrediti njihovu međusobnu uvjetovanost. Za računati elektronsku strukturu molekule u jednoj konformaciji, često koristimo Born-Oppenheimerovu aproksimaciju (dalje BOA) - zbog veće inertnosti atomskih jezgra u odnosu na elektrone, možemo zanemariti složen međudnos gibanja elektrona i jezgra u opisu određenih elektronskih struktura, kao što su neka nepobuđena elektronska stanja gdje nema mijenjanja veza. Operator koji opisuje energiju, Hamiltonijan, za višeelektronski sustav opisan vremenski neovisnom Schrödingerovom jednačom sa BOA, ima oblik [5]:

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}_{i,j,\dots \rightarrow n}; \mathbf{R}_{A,B,\dots \rightarrow N}) = \sum_A^N \sum_i^n E_e(\mathbf{R}_A) \psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

$$= \left[- \sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i,A=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \psi_e(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

U Hartree Fock formalizmu (dalje HF) koji je omogućio računanje prvih elektronskih struktura, elektroni sustava svrstani su u Slaterovoj determinanti. Svaki elektron, u skladu sa Paulijevim principom isključenja, ima različite kvantne brojeve. Jedna determinanta opisuje jednu elektronsku konfiguraciju sustava [5]:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N_n!}} \begin{vmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_i) & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_i) & \cdots & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_i) \\ \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_j) & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_j) & \cdots & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_j) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_n) & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_n) & \cdots & \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} = \det \frac{1}{\sqrt{N_n!}} |\psi_i \dots \psi_n|$$

dok ukupnu energiju sustava opisuje Fock operator [5]:

$$\hat{F} \Psi_{SD} = \sum_i^n \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\hat{j}_{i,j} - \hat{k}_{i,j})$$

$$\sum_i^n \int \overbrace{\psi_{\uparrow}^*(\mathbf{r}_i) \left[-\frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_i)}^{\hat{h}} d\mathbf{r}_i$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \overbrace{\left(\iint \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_i) \psi_{\uparrow}^*(\mathbf{r}_i) \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] \psi_{\downarrow}^*(\mathbf{r}_j) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_j) \, d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right)}^{\hat{j}} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \overbrace{\left(- \iint \psi_{\uparrow}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_i) \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_j) \psi_{\downarrow}^*(\mathbf{r}_j) \, d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right)}^{\hat{k}} \\
E_{HF} \Psi_{HF}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) & = \left[\sum_i \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\hat{j}_{i,j} - \hat{k}_{i,j}) \right] \psi_{HF,i}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)
\end{aligned}$$

koji ima operatore kinetičke energije elektrona, Coulomb operator i operator elektronske izmjene. U HF formalizmu, statička i dinamička korelacija elektrona tretiraju se aproksimativno. Dinamička elektronska korelacija opisana je kao uprosječeno polje svih elektrona koji djeluju na i-elektron, u Coulomb operatoru, kojemu dodatno oduzima slučaj para identičnih elektrona u istoj poziciji putem operatora elektronske izmjene. Ovakav opis precjenjuje energiju u odnosu na pravi dinamički međuodnos elektrona. S druge strane, HF koji sadrži jednu Slaterovu determinantu kao opis elektronske strukture, ne može niti kvalitativno opisati neke složene elektronske strukture koje imaju multikonfiguracijski karakter ili slijed promjene elektronske strukture tijekom mijenjanja kovalentnih veza [5].

Korelacija elektrona sistematski je bolje opisana u tzv. post-HF metodama. U kemijskim specijama isključivo multikonfiguracijskog karaktera, kao što su pobuđena stanja (kao što je DBO*), prijelazne strukture i specije sa djelomično prekinutim vezama (kao što je DD")- multireferentni opis strukture se dobiva u raznim tzv. multireferentnim post-HF metodama, koje koriste više Slaterovih determinanti u različitim formalizmima [6][5]. U kemijskim procesima mijenjanja veza, uz multireferentni opis strukture, potreban je i bolji opis dinamičke korelacije- to se dobiva tzv. perturbacijskim post-HF metodama [5]. Post-HF metode su "skupe", ali i sistematski se mogu približavati točnom rješenju za svaki sustav [5].

U kontrastu metodama koje elektronsku strukturu opisuju kao n-elektronsku Schrödingerovu jednadžbu, metode funkcionala elektronske gustoće (eng. Density functional theory, dalje DFT) sustav grade koristeći elektronsku gustoću. Dodatna varijabla za računanje sustava je određena prostorna rezolucija sustava (3 prostorne koordinate), dok su u metodama valnih funkcija, varijable prostorne koordinate n-elektrona (3n prostornih koordinata) [5]:

$$\rho(\mathbf{g}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$$

Ovakvu aproksimaciju omogućili su Hohenberg-Kohn teoremi (dalje HK), koji su formalni početak DFT pristupa elektronskoj strukturi: energija višeelektronskog sustava, koji uključuje unutarnje interakcije (među njima statička i dinamička elektronska korelacija) u osnovnom nepobuđenom elektronskom stanju (ovisno o sustavu tj. molekuli, može biti opisano jednom elektronskom konfiguracijom), funkcional je elektronske gustoće sustava na kojeg djeluje neki potencijal [5]:

$$E_{e,0}[\rho] = \overbrace{E_{kin}[\rho] + V_{eff_{i \rightarrow n}}[\rho]}^{F_{HK}[\rho]} + \overbrace{V_{ext}[\rho] = \int \rho(\mathbf{g})V_{ext}(\mathbf{g}) d\mathbf{g}}^{V_{eff_{A \rightarrow N}}[\rho]}$$

Kohn-Sham formalizam DFT-a (dalje KS-DFT) omogućuje računanje elektronske strukture iz HK teorema. Sustav se gradi koristeći oblike HF formalizma – Elektroni su opisani putem minimalnog elektronskog Hamiltonijana bez elektronskih interakcija u jednoj konfiguraciji, a ostali doprinosi su funkcionali elektronske gustoće [5]:

$$\hat{H}_{ksm,i}\psi_{ksm}(\rho(\mathbf{g}), \mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) = \left[- \sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + v_{EFF}(\mathbf{g})\right]\psi_{ksm,i}(\rho(\mathbf{g}), \mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

$$v_{EFF}(\mathbf{g}) = \int \rho(\mathbf{g}')V_{ext}(\mathbf{g}') d\mathbf{g}' + \int \frac{\rho(\mathbf{g}')}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|} d\mathbf{g}' + \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(\mathbf{g})}$$

$$F_{HK}[\rho] = \hat{H}_{ksm}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

$$E_{XC}[\rho] = E_{kin}[\rho] - \hat{H}_{ksm}[\rho] - J[\rho] + V_{eff_{i \rightarrow n}}[\rho]$$

Ovaj oblik opisa elektronske strukture, omogućuje računanje molekularnih orbitala i drugih svojstva kao i formalizmi koji koriste valne funkcije. Numeričku preciznost određuje gustoća prostornih koordinata. Energija KS-DFT pritom ima izraz [5]:

$$E_{KS-DFT}\Psi_{KS-DFT}(\rho(\mathbf{g}), \mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) = \left[- \sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + v_{EFF}(\mathbf{g})\right]\psi_{ksm,i}(\rho(\mathbf{g}), \mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

Funktional izmjene i korelacije (E_{XC}), zapravo neegzaktan i kao takav izvor različitih DFT funkcionala i DFT pristupa, implicitno uključuje opis dinamičke korelacije za sustav koji je izvor formulacije DFT funkcionala. Prikadnost ovog pristupa ovisi o sličnosti sustava koji je izvor DFT funkcionala i sustava koji se istražuje.

Multikonfiguracijska teorija funkcionala gustoće elektronskog para (eng. Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory, dalje MC-PDFT), nastala je kako bi se tradicionalno skupi post-HF formalizmi koji dobro opisuju statičku i dinamičku korelaciju, spojili sa DFT formalizmom koji efikasno opisuje dinamičku korelaciju [6]. Formalizam MC-PDFT, uključuje multireferentni opis valne funkcije bez energije dinamičke korelacije, koja je uključena iz DFT-srodnog PDFT računa nad multireferentnom valnom funkcijom sustava. Gustoća elektronskog para (eng. pair density functional theory, dalje PDFT) je izvedena iz DFT formalizma [6]:

$$\Pi(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_j) = \binom{n}{2} \int |\Psi(\mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_n)|^2 d\uparrow_i \dots d\downarrow_n d\mathbf{g}_{j+1} \dots d\mathbf{g}_n$$

koja opisuje vjerojatnost pronalaska dva elektrona u identičnom volumenu - što opisuje multireferentni sustav. Energija sustava MC-PDFT je dobivena [6]:

$$E_{MC-PDFT}\Psi_{MC-PDFT}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A, \rho(\mathbf{g}), \Pi(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_j)) = \left[\sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \psi_i(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

$$+[-\sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i,A=1} \frac{Z_A}{r_{iA}}] \psi_{MC,i}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

$$+[J[\rho] + E_{ot}[\rho, \Pi]] \psi_{MC-PDFT,i}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A, \rho(\mathbf{g}), \Pi(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_j))$$

Gdje se energija sustava sastoji od doprinosa iz računa multireferentne valne funkcije, te računa elektronske gustoće i gustoće elektronskog para nad multireferentnom valnom funkcijom sustava.

MC-PDFT metoda u ovom radu je revPBE(8,8)/ANO-S-VDZP . revPBE je PDFT varijanta PBE KS-DFT funkcionala [6]. Multireferentna valna jednačba sustava sastoji se od linearnih kombinacija Slaterovih determinanti nastalih permutacijom određenih 8 elektrona. Odabir elektrona, vrši se preliminarnim računima u kojima se na temelju prostornog rasporeda elektrona u molekulskim orbitalama, biraju pripadajućih okupacijski brojevi elektronskih orbitala koje su relevantne za naš sustav [6]. ANO-S-VDZP specifični bazni set atomskih orbitala od čijih se linearnih kombinacija sastoje elektronske orbitale koje grade Slaterove determinante [5].

3.2. NEADIJABATSKA MOLEKULARNA DINAMIKA

Za modeliranje reakcija, potrebna je elektronska struktura molekule opisana vremenski ovisnom Schrödingerovom jednađbom [3]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A, t) = \hat{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A, t)$$

Born-Huang reprezentacija vremenski ovisne Schrödingerove jednađbe, za koju vrijedi BOA, otkriva kako je sustav produkt nuklearnih i elektronskih valnih funkcija, koje ovise o nuklearnim koordinatama i vremenu [3]:

$$\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A, t) = \sum_{s_0} \chi_e^{(s_0)}(\mathbf{R}_A, t) \psi_e^{(s_0)}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)$$

Umetanjem Born-Huang zapisa sustava u (s₀) stanju u vremenske ovisne Schrödingerove jednađbe, množenjem sa $\psi_e^{*(s_1)}$ te integriranjem po elektronskim koordinatama \mathbf{r}_i , dobivamo oblik [3]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi_e^{(s_1)}(\mathbf{R}_A, t) = \left[- \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e^{(s_1)}(\mathbf{R}_A) \right] \chi_e^{(s_1)}(\mathbf{R}_A, t) + \sum_{s_0} \left[- \sum_A \psi_e^{*(s_1)}(\mathbf{R}_A) \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \psi_e^{(s_0)}(\mathbf{R}_A) - \nabla_A \sum_A \psi_e^{*(s_1)}(\mathbf{R}_A) \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_A \psi_e^{(s_0)}(\mathbf{R}_A) \right] \chi_e^{(s_0)}(\mathbf{R}_A, t)$$

u čijem je zadnjem članu uključena sprema nuklearnih valnih funkcija između dva elektronska stanja označena sa (s₀) i (s₁). Područja velike sprege, gdje su degenerirana elektronska stanja (s₀) i (s₁), nazivaju se konična sjecišta dvaju PPE. Metode neadijabatske molekularne dinamike (dalje NAMD) u ovom radu, tretiraju jezgre klasično i propagiraju više neovisnih trajektorija sa Newtonovim jednađbama gibanja. PPE po kojima se jezgre kreću, potječu iz kvantno kemijskog računa elektronskih stanja u tim nuklearnim koordinatama. U svim trajektorijama nakon koraka propagacije nuklearnih koordinata, stohastički se određuje PPE adijabatskog stanja koje će određivati daljnji razvoj trajektorija - mogući je prelazak među PPE. Sile koje dalje propagiraju nuklearne koordinate, ovisne su o PPE elektronskog stanja [3]:

$$\mathbf{F}^{traj.}(t) = -\nabla_{A^{traj.}(t)} E_e^{(s^*)}(\mathbf{R}_A^{traj.}(t))$$

Korišteni softver za NAMD je SHARC sa implementacijom MC-PDFT [7].

3.3. STROJNO UČENJE ZA NEADIJABATSKU DINAMIKU

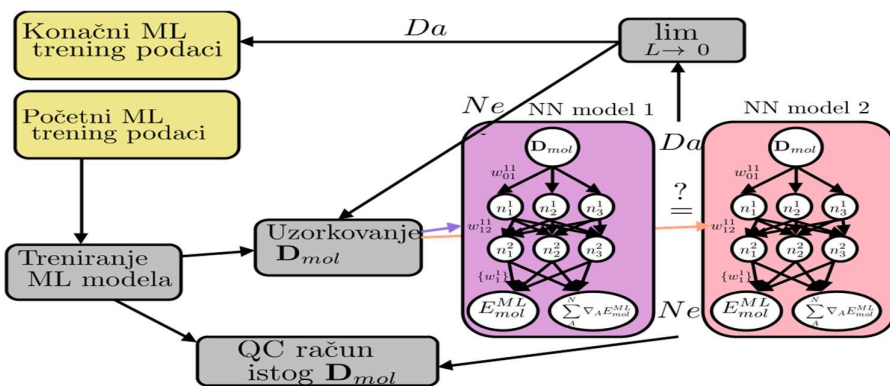
Modeli strojnog učenja (eng. Machine learning models, dalje ML modeli) korišteni za NAMD (dalje ML-NAMD) u ovom radu [1], imaju svrhu interpolacije PPE na kojima se odvija kretanje nuklearnih trajektorija sustava, na temelju ulaznih podataka[2]. ML model u ovom radu [1] je neuralna mreža (eng. Neural network, dalje NN), koja “učí” odnos molekule u isječku vremena NAMD i nekog predviđenog svojstva iz kvantno kemijskih računa. Podaci su podijeljeni na podatke za treniranje modela i one za validaciju [2][1][8]. Opis molekule u ovom radu, sadržan je u inverznoj matrici udaljenosti atomskih koordinata [2][1][8]:

$$\mathbf{D}_{mol} = \begin{pmatrix} \|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_A\|^{-1} & \cdots & \|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_N\|^{-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_A\|^{-1} & \cdots & \|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_N\|^{-1} \end{pmatrix}$$

NN model složenim sustavom čvorova i koeficijenata ”opisuje” odnos konformacije molekule i predviđene molekularne energije i gradijenta, prikazanim na slici 3 [1][2]. Kvalitetu predviđanja, NN model mjeri minimizacijom funkcije gubitka, koja opisuje odstupanje predviđenih vrijednosti[1]:

$$L = \frac{1}{\sum_{mol}} (E_{mol}^{ML}[\mathbf{D}_{mol}, w(\dots)] - E_{mol}^{QC})^2 + \frac{1}{3 \sum_{mol}} \sum_A^N (\nabla_A E_{mol}^{ML}[\mathbf{D}_{mol}, w(\dots)] - \nabla_A E_{mol}^{QC})$$

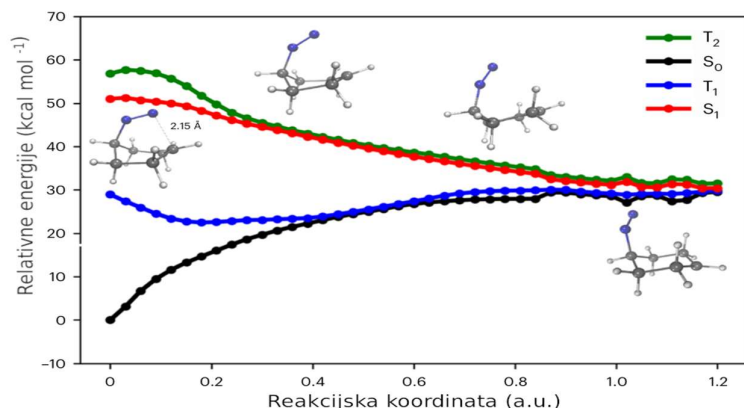
Kako bi model uspješno interpolirao za traženi podskup konformacijskog prostora reakcijskog PPE (tj. bio istreniran za reakciju u smjeru produkata traženog APS), koristi se adaptivno uzorkovanje, kojom NN model ”pronalaži” pod-zastupljene strukture (dobivene Wigner distribucijskom funkcijom i interpolacijom geometrija) konformacijskog prostora[1][2][8], shematski prikazano na slici 3. Korišteni softver je PyRAID [1][8].



Slika 3. Shematski prikaz uzorkovanja konformacijskog prostora molekula putem adaptivnog učenja u NN modelu. Prilagođeno iz [2].

4. RAČUNALNO MODELIRANJE REAKCIJE

Modeliranje ove reakcije kreće od inicijalne apsorpcije svjetlosti DBO, koja je poznata iz eksperimenata i teorijskih radova. Na razini teorije revPBE(8,8)/ANO-S-VDZP, vertikalno pobuđenje iz S_0 u S_1 (87.2 kcal mol⁻¹ (3.78 eV)), razumno odgovara podacima iz literature (reference 40-41, 56-60 u [1]). Optimizacijom geometrije DBO^{S_1} , otkriva se prijelazno stanje ($[DBO^{S_1}]^\ddagger$) na PPE S_1 sa jednom izduženom C-N vezom, što je u skladu sa literaturom, gdje se početak disocijacije diazo skupine odvija u pobuđenom stanju. Praćenjem puta minimalne energije iz prijelaznog stanja $[DBO^{S_1}]^\ddagger$, disocijacija produljene C-N veze vodi do DD^* strukture, prikazano na slici 4. Energije singletnih i tripletnih stanja, računane iz tog razvoja geometrije, ukazuju na sjecište PPE više stanja u geometriji DD^* , vidljivo na slici 4.

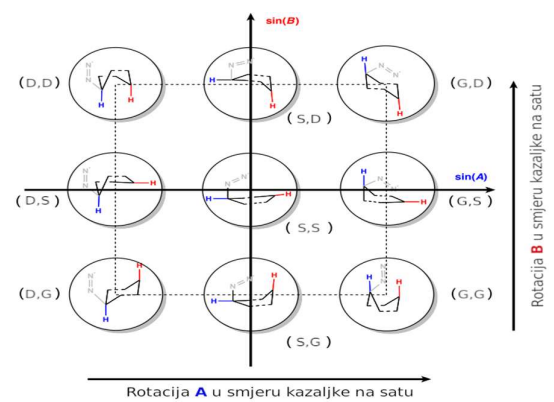


Slika 4. Relativne energije drugačijih elektronskih stanja u odnosu na $[DBO^{S_1}]^\ddagger$, niz put minimalne energije iz $[DBO^{S_1}]^\ddagger$ do DD^* . Prilagođeno iz [1].

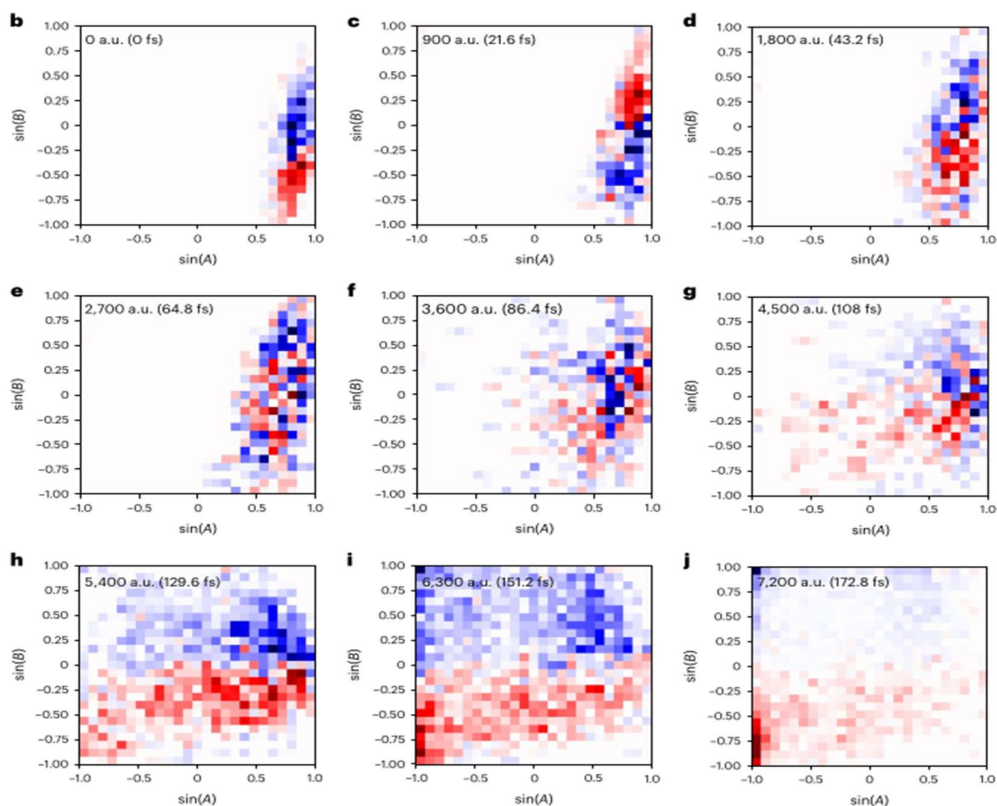
Prelazak među tripletnim i singletnim stanjima, naziva se međusustavno prelaženje, dok je unutarustavna konverzija, prelazak između istih spinskih konfiguracija. Istovremeno računanje oba fenomena u NAMD, zahtjevno je. Zbog toga, i radi ne-potpuno jasnog doprinosa tripletske konfiguracije u ovoj reakciji [4], računana je NAMD na razini revPBE(8,8)/ANO-S-VDZP u programu SHARC, sa omogućene obje vrste prijelaza PPE. Određeno je kako je zanemarivo malo međusustavnog prelaženja. Stoga, kao početne točke za daljnje proučavanje reakcije, uzete su geometrije iz slijeda od $[DBO^{S_1}]^\ddagger$ do DD^{*S_1} u S_1 stanju, koje će prijeći u S_0 stanje.

Iz slijeda razvoja geometrije od DD^* do CD^* , kidanje druge C-N veze diazo skupine ima znatno manju energetska barijeru nego kidanje prve, pa je moguće da se i ono odvija u S_1 stanju [1]. CD^* specija je pretpostavljano APS za produkte [2+2]cikloadicije i [3,3]Cope pregradnje. Računi geometrije APS za CD^* u S_0 , na nekoliko sličnih razina teorije (sa dobrim opisom elektronske korelacije), pokazali su kako je pravo APS teško za izračunati; geometrija često konvergira u prijelazno stanje za produkte [2+2]cikloadicije ili

[3,3]Cope pregradnje, umjesto geometrije zajedničkog APS. Pretpostavka je da se u ovako osjetljivom APS, efekti prijašnjeg kretanja molekule po PPE drugog elektronskog stanja, izravno utječu na ishod reakcije. Nakon prelaska sa PPE S1 stanja na S0 stanje, diradikalno APS se račva na 4 izomera. Modeliranje ovako složenog procesa omogućeno je ML-NAMD radi interpoliranja oba PPE na kojima se odvija reakcija. Za ML-NAMD, početne geometrije su bile iste kao i za NAMD. Uočeno je kako CD⁺ može poprimiti konformacije opisane sa dva dihedralna kuta, prikazano na slici 5. Ključno, analizom tih dihedralnih kuteva u trajektorijama ML-NAMD, može se opisati razvoj reaktanata do produkta, prikazan u slici 6: populacije konformera dva dihedralna kuta, mijenjaju se kroz ML-NAMD trajektorije - boja prikaza određena je rezultirajućim produktom trajektorije (ishod trajektorije je HD, obojen crveno).



Slika 5. Konformacijski prostor dihedralnih kuteva A (plavi vodik, sadrži diazo skupinu) i B (crveni vodik). Kutevi mogu opisati razvoj reaktanata u produkte kroz ML-NAMD. Prilagođeno iz [1].



Slika 6. Razvoj populacija molekula kroz ML-NAMD trajektorije. Prikazane konformacijske populacije dihedralnih kuteva A i B, obojane su po konačnom ishodu produkata trajektorije- više HD(crveno), više BCH(plavo). Prilagođeno iz [1].

U početcima trajektorija je konformacijski ograničen dihedralni kut A zbog spojene diazo skupine, dok je dihedralni kut B gibljiviji, radi djelomično pocijepane prve C-N veze. Uslijed brzog procesa kidanja druge C-N veze, kut A se naglo oslobađa te se “odbija” na suprotnu stranu u većini trajektorija, u procesu koji je egzoterman i brži nego redistribucija vibracijske energije.

U konačnom rasporedu produkata slici 6. pod j, može se vidjeti utjecaj dihedrala A i B na razvoj produkata. Preferirani egzo/endo stereoizomeri BCH i HD, posljedica su dihedrala A koji se u većini trajektorija odbija u suprotnoj strani u odnosu na početne geometrije na slici 6 pod b. Za ishod produkata [2+2]cikloadicije ili [3,3]Cope pregradnje, glavna je uloga dihedralnog kuta B koji tijekom trajektorija poprima široki raspon vrijednosti, što je u skladu sa distribucijom produkata iz literature, koja je bliska omjeru 50:50. Konačan raspored produkata iz ML-NAMD ((početak iz [DBO^{S1}][‡]:HD:BCH; ZE-HD:ZZ-HD:EE-HD:exo-BCH:endo-BCH; 44:56 ; 34:6:4:54:2),(početak iz [DD^{S1}]:HD:BCH; ZE-HD:ZZ-HD:EE-HD:exo-BCH:endo-BCH; 61:39 ; 44:11:6:34:5)), u dobrom je podudaranju sa eksperimentalnim podacima (HD:BCH; ZE-HD:ZZ-HD:EE-HD:exo-BCH:endo-BCH; 49:51 ; 41:2:6:42:9). Bolje podudaranje sa eksperimentom za ML-NAMD sa [DBO^{S1}][‡] početnom geometrijom, potvrđuje kako je početak odvajanja diazo skupine na PPE S1 stanja, izvor dinamičkog uparivanja koje je potrebno za opis ishoda ove reakcije.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu, za modeliranje reakcije koja iz reaktanta u pobuđenom stanju dolazi do APS sa više mogućih produkata [1], bilo je ključno uskladiti nekoliko metoda za cjelovit i precizan opis reakcije. Prvo, potreban je odgovarajući opis elektronskih struktura za reaktante u pobuđenom stanju i za različite produkte. Razina teorije koja opisuje strukturu sa značajnim multireferentnim karakterom, jedina može opisati cijelovitu PPE na kojoj se nalaze i reaktanti i produkti. Drugo, dovoljno dobar opis dinamične elektronske korelacije, ključan je za opis složenih topografskih detalja PPE, kao što je APS. U slučaju CD²⁺ specije, pravo APS za produkte [2+2]cikloadicije ili [3,3]Cope pregradnje nije lako za pronaći i sa sofisticiranim razinama teorije. Treće, fotokemijske reakcije koje se odvijaju na više PPE, kretanje po PPE pobuđenog stanja uzrokuje nestatističke dinamičke efekte koji utječu na dinamiku u PPE nižih elektronskih stanja . Za to, potrebna je NAMD.

Četvrto, modeliranje velikih konformacijskih prostora PPE, kao što je u slučaju ove reakcije, kretanje po PPE pobuđenog stanja do nizvodnog diradikalnog APS koje se račva u više mogućih produkta, zahtjeva puno računalnih resursa zbog kvantno kemijskih računa koji oblikuju PPE . U ovakvim slučajevima, metode strojnog učenja omogućile su stvaranje računalno-efikasnih modela koji interpoliraju PPE na temelju dobrog uzorkovanja konformacijskog prostora.

6. LITERATURA

- [1] Feng Z, Guo W, Kong WY, Chen D, Wang S, Tantillo DJ. Analogies between photochemical reactions and ground-state post-transition-state bifurcations shed light on dynamical origins of selectivity. *Nat Chem*. 2024;16(4):615–623.
- [2] Westermayr J, Marquetand P. Machine learning for excited-state dynamics and spectroscopy. *Chem Rev*. 2021;121(16):9873–9926.
- [3] Agostini F, Curchod BFE. Review of nonadiabatic molecular dynamics methods. *WIREs Comput Mol Sci*. 2019;9(1):e1417.
- [4] Chen H, Li S. Theoretical study on the photolysis mechanism of 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene. *J Am Chem Soc*. 2005;127(38):13190–13199.
- [5] Yang R, Parr RG. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. 1994.
- [6] Li Manni G, Carlson RK, Luo S, Ma D, Olsen J, Truhlar DG, Gagliardi L. Multiconfiguration pair-density functional theory. *J Chem Theory Comput*. 2014;10(9):3669–3680.
- [7] Calio PB, Truhlar DG, Gagliardi L. Nonadiabatic molecular dynamics by multiconfiguration pair-density functional theory. *J Chem Theory Comput*. 2022;18(2):614–622.
- [8] Li J, Lopez SA. A look inside the black box of machine learning photodynamics simulations. *Acc Chem Res*. 2022;55(14):1972–1984.