



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Robert Cvjetinović

**Simulacije fotodisocijacije
visokodimenzionalnih sustava pomoću
multikonfiguracijske vremenski ovisne
Hartreejeve metode**

Kemijski seminar 1

Zagreb, 2026. godina.

Sadržaj

§ 1.	UVOD.....	1
§ 2.	PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1.	Multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda.....	3
2.2.	Monte Carlo kanonska poliadična dekompozicija.....	5
2.3.	Simulacije fotodisocijacije.....	8
§ 3.	ZAKLJUČAK	12
§ 4.	LITERATURNI IZVORI	13

§ 1. UVOD

Metode računalne kemije mogu biti izuzetno korisne u interpretaciji te predviđanju eksperimentalnih rezultata. Pritom je ključno odabrati način reprezentacije sustava i korištene aproksimacije kako bi se našao kompromis između računalne zahtjevnosti proračuna i točnosti rezultata. Jedan od parametara je i odabir načina reprezentacije jezgara. Potpuno kvantni opis jezgara za velike sustave (s npr. nekoliko stotina atoma) je trenutno računalno prezahtjevno pa se često jezgre aproksimiraju kao klasične čestice koje se gibaju po plohi potencijalne energije. No time se zanemaruju kvantni efekti jezgara poput energije nulte točke i tuneliranja što ograničava korisnost rezultata. To se može ilustrirati na primjeru harmoničkog oscilatora s klasičnim valnim brojem ω : omjer amplitudi gibanja klasičnog harmoničkog oscilatora pri temperaturi T i kvantnog harmoničkog oscilatora u osnovnom stanju je $(2kT/\hbar\omega)^{1/2}$, što znači da je za oscilator s klasičnim valnim brojem od 1000 cm^{-1} amplituda klasičnog oscilatora pri 300 K oko dva puta manja nego amplituda kvantnog oscilatora u osnovnom stanju, a razlika postaje izraženija povećanjem frekvencije oscilatora.¹ Dakle, da bi se dobili točni vibracijski spektri potrebno je uključiti nuklearne kvantne efekte, a jedna od popularnijih metoda je vibracijska konfiguracijska interakcija (VCI).² Metoda se temelji na rješavanju stacionarne Schrödingerove jednadžbe, a rezultirajuća vibracijska valna funkcija zapisana je kao suma produkata vremenski neovisnih valnih funkcija duž različitih vibracijskih koordinata koje su pomnožene vremenski neovisnim koeficijentima. Broj takvih konfiguracija je ogroman čak i za relativno male sustave, no prikladnim metodama se može donekle smanjiti.^{3,4} Isti se raspis valne funkcije, ali uz vremenski ovisne koeficijente može ubaciti u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu kako bi se simulirala kvantna dinamika. Problem je što je općenito potreban veliki broj takvih konfiguracija da bi vremenska propagacija bila točna,⁵ tim više kad se uzme u obzir da optimalni i ograničeni skup osnovnih funkcija za VCI proračune ne mora biti pogodan za opis npr. proširenja ili udaljavanje valnog paketa, što se često događa nakon pobude u više elektronsko stanje i vremenske propagacije. Ideja multikonfiguracijske vremenski ovisne Hartree (MCTDH) metode je da se računalno skaliranje smanji korištenjem sume produkata vremenski ovisnih osnovnih funkcija duž modova.⁵

Da bi MCTDH metoda bila efikasna, potrebno je transformirati hamiltonijan u oblik sume produkata.⁶⁻⁸ S obzirom da je u tom obliku i valna funkcija, tijekom jednadžbi gibanja

evaluirati se suma produkata niskodimenzionalnih integrala. To je velika prednost zbog eksponencijalnog rasta zahtjevnosti numeričkog integriranja s obzirom na broj dimenzija. Tijekom same transformacije hamiltonijana u prikladan oblik, kod standardnih je metoda ipak potrebno evaluirati i visokodimenzionalne integrale pa su ograničene na male sustave, sa 6 do 9 stupnjeva slobode.⁹ U ovom će radu biti predstavljena metoda transformacije plohe potencijalne energije pod nazivom Monte Carlo kanonska poliadična dekompozicija (MCCPD).⁸ U metodi se numerički egzaktni integrali zamjenjuju Monte Carlo integralima pa je skaliranje puno povoljnije, a raspodjela iz koje se uzorkuje može osigurati visoku razinu točnosti u relevantnim regijama plohe potencijalne energije. Ta je metoda omogućila dobivanje vrlo točnih rezultata za Zundelov kation, sustav s 15 vibracijskih stupnjeva slobode.⁸

U ovom će radu prvo biti detaljnije predstavljena MCTDH metoda. Nakon toga će biti predstavljena osnovna ideja MCCPD metode za transformaciju hamiltonijana u oblik sume produkata, uz relevantne detalje za tretiranje sustava s više elektronskih stanja. U konačnici će metoda biti primjenjena za opis fotodisocijacije amonijaka te hidroksimetilnog radikala.¹⁰

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda

Ukoliko je sustav reprezentiran u elektronskoj bazi $\{|s\rangle\}$, hamiltonijan sustava glasi

$$\hat{H} = \sum_{s,s'} |s\rangle H^{(ss')} \langle s'| \quad (1)$$

Vandijagonalni matrični elementi hamiltonijana u toj bazi opisuju sprezanje između elektronskih stanja.¹⁰ Ukoliko se za elektronsku bazu uzimaju adijabatska stanja, tj. vlastite funkcije elektronskog hamiltonijana, sprezanje između elektronskih stanja opisuju članovi neadijabatskog sprezanja koji potječu iz operatora kinetičke energije jezgara. Oni postaju beskonačni za degenerirana elektronska stanja, te izuzetno veliki kada su elektronska stanja bliska u energiji što se vrlo često događa kod pobuđenih sustava. Zbog toga se u simulacijama često kao elektronske osnovne funkcije uzimaju dijabatska stanja. Kod strogo dijabatskih stanja članovi neadijabatskog sprezanja su jednaki nuli. U stvarnosti je općenito nemoguće definirati strogo dijabatsku bazu, tako da se zapravo koriste kvazidijabatska stanja za koje su ti članovi zanemarivo mali. Budući da dijabatska stanja nisu vlastita stanja elektronskog hamiltonijana, matrica elektronskog hamiltonijana više nije dijagonalna te su vandijagonalni članovi ti koji opisuju sprezanje između različitih stanja. S druge strane, operator kinetičke energije reprezentiran u toj bazi je dijagonalan te se ne javljaju problemi s ogromnim matričnim elementima u blizini stožastih presjeka.¹¹ Valna funkcija sustava može se zapisati kao^{5,10}

$$|\Psi\rangle = \sum_s |\Psi^{(s)}\rangle |s\rangle \quad (2)$$

pri čemu je $|\Psi^{(s)}\rangle$ vremenski ovisna valna funkcija jezgara za elektronsko stanje s . U MCTDH metodi, ona je zapisana kao

$$\Psi^{(s)}(Q_1, \dots, Q_m) = \sum_{j_1, \dots, j_m} A_{j_1, \dots, j_m}^{(s)}(t) \prod_{\kappa=1}^m \phi_{j_\kappa}^{(\kappa, s)}(Q_\kappa, t) = \sum_J A_J^{(s)} \Phi_J \quad (3)$$

pri čemu su Q_κ generalizirane koordinate jezgara koje mogu biti i višedimenzionalne koordinate koje predstavljaju združeno gibanje nekoliko stupnjeva slobode, $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa, s)}(Q_\kappa, t)$ su vremenski ovisne jednočestične funkcije za κ -ti združeni mod. Također uvedene su i

oznake za združeni indeks jednočestičnih koordinata $J = (j_1, \dots, j_m)$, a Φ_J je produkt jednočestičnih funkcija s tim indeksima.⁵ Kombinacijom različitih stupnjeva slobode u združene modove Q_κ se korelacija gibanja jezgara tretira na razini samih osnovnih funkcija $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa, s)}$ što smanjuje korelacijski prostor, tj. broj članova u sumi (3), ali je tada potrebno numerički evaluirati višedimenzionalne integrale u jednadžbama gibanja, tako da združeni mod najčešće uključuje od 1 do 3 stupnja slobode.^{5,8} Jednadžbe gibanja mogu se izvesti iz Dirac-Frenkelovog varijacijskog principa, koji glasi⁵

$$\langle \delta\Psi | H - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \quad (4)$$

Kako bi propagacija bila jedinstvena, uvodi se i ograničenje da su jednočestične funkcije ortonormirane na početku te da ostaju ortonormirane

$$\langle \phi_j^{(\kappa)}(0) | \phi_l^{(\kappa)}(0) \rangle = \delta_{jl} \quad (5)$$

$$\langle \phi_j^{(\kappa)}(t) | \frac{\partial}{\partial t} \phi_l^{(\kappa)}(t) \rangle = -i \langle \phi_j^{(\kappa)}(t) | g^{(\kappa)} | \phi_l^{(\kappa)}(t) \rangle \quad (6)$$

pri čemu je $g^{(\kappa)}$ proizvoljni hermitski operator koji ne utječe na kvalitetu valne funkcije, nego na efikasnost numeričkog integriranja jednadžbi gibanja. U ostatku rada će se koristiti $g^{(\kappa)} = 0$. Uz ova ograničenja MCTDH jednadžbe gibanja glase⁵

$$i \frac{\partial}{\partial t} A_J^{(s)}(t) = \sum_{s'} \sum_L \langle \Phi_J^{(s)} | H^{(ss')} | \Phi_L^{(s')} \rangle A_L^{(s')} \quad (7)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(s, \kappa)}(t) = \sum_{s'} (1 - P^{(s, \kappa)}) (\rho^{(s, \kappa)})^{-1} \langle H^{(ss')} \rangle^{(\kappa)} \phi^{(s, \kappa)}$$

pri čemu je $\langle H^{(ss')} \rangle^{(\kappa)}$ matrica prosječnog polja s elementima⁵

$$\langle H^{(ss')} \rangle_{ab}^{(\kappa)} = \langle \Psi_a^{(s, \kappa)} | H^{(ss')} | \Psi_b^{(s', \kappa)} \rangle \quad (8)$$

gdje je definicija $|\Psi_b^{(s', \kappa)}\rangle$

$$|\Psi_b^{(s', \kappa)}\rangle = \sum_{j_i \neq \kappa} A^{(s')}_{j_1, \dots, j_{\kappa-1}, b, j_{\kappa+1}, \dots, j_m} |\phi_{j_1}^{(s', 1)} \dots \phi_{j_{\kappa-1}}^{(s', \kappa-1)} \phi_{j_{\kappa+1}}^{(s', \kappa+1)} \dots \phi_{j_m}^{(s')}\rangle \quad (9)$$

$\rho^{(s, \kappa)}$ je matrica gustoće čiji su elementi

$$\langle \rho^{(ss')} \rangle_{ab}^{(\kappa)} = \langle \Psi_a^{(s, \kappa)} | \Psi_b^{(s', \kappa)} \rangle \quad (10)$$

dok je $P^{(s,\kappa)}$ operator projekcije na prostor jednočestičnih funkcija za κ -ti stupanj slobode i s -to elektronsko stanje

$$P^{(s,\kappa)} = \sum_j |\phi_j^{(s,\kappa)}\rangle\langle\phi_j^{(s,\kappa)}| \quad (11)$$

Iz jednadžbi (8) i (9) vidljivo je da ukoliko su matricni elementi hamiltonijana jezgara u obliku sume produkata članova duž združenih modova Q_κ , onda se visokodimenzionalni integral duž $(m - 1)$ združenih modova može zapisati kao suma produkata integrala duž jednog združenog moda, što bitno smanjuje zahtjevnost numeričkog integriranja kao što je prethodno objašnjeno. Sada slijedi pregled metode kojom se vrlo efikasno matricni elementi dijabatskog hamiltonijana mogu preoblikovati u prikladan oblik.

2.2. Monte Carlo kanonska poliadična dekompozicija

Monte Carlo kanonska poliadična dekompozicija (MCCPD) metoda je transformiranja plohe potencijalne energije u oblik sume produkata. Kanonska poliadična dekompozicija (CPD) plohe potencijalne energije je⁸

$$V(Q_1, \dots, Q_m) \approx V^{CPD}(Q_1, \dots, Q_m) = \sum_{r=1}^R c_r v_r^{(1)}(Q_1) \cdots v_r^{(m)}(Q_m) \quad (12)$$

pri čemu su jednočestični potencijali, $v_r^{(\kappa)}(Q_\kappa)$, normirane, no ne nužno i ortogonalne funkcije, a koeficijent c_r proizlazi iz ograničenja normiranosti. Konkretno, za opis fotodisocijacije amonijaka i hidroksimetilnog radikala, matricni oblik hamiltonijana jezgara u dijabatskoj bazi s dva dijabatska stanja poprima oblik:

$$H = \begin{pmatrix} \hat{T} & 0 \\ 0 & \hat{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} \quad (13)$$

te je potrebno zasebno transformirati elemente matrice dijabatske potencijalne energije, $V_{ij}(Q_1, \dots, Q_m)$.¹⁰ Ukoliko su ti potencijali definirani na rešetci, onda postaju tenzori čiji su elementi⁸

$$v_{r,i_\kappa}^{(\kappa)} = v_r^{(\kappa)}(Q_\kappa^{i_\kappa}) \quad (14)$$

pri čemu je $Q_\kappa^{i_\kappa}$ i -ta točka na rešetci duž moda κ . Tada ploha potencijalne energije postaje tenzor reda m čiji su elementi

$$V_{i_1, \dots, i_m} = V(Q_1^{i_1}, \dots, Q_m^{i_m}) = V_I \quad (15)$$

pri čemu je $I = (i_1, \dots, i_m)$ združeni indeks za točke duž svih dimenzija rešetke. Kanonska poliadična dekompozicija na rešetci je

$$V_I \approx V_I^{CPD} = \sum_{r=1}^R c_r v_{r,i_1}^{(1)} \cdots v_{r,i_m}^{(m)} = \sum_{r=1}^R c_r \Omega_{r,I} \quad (16)$$

pri čemu je uvedene oznaka $\Omega_{r,I}$ za produkt jednočestičnih potencijala u točki I . Jednočestični potencijali i koeficijenti mogu se odrediti minimizacijom funkcionala

$$J = \sum_I (V_I - V_I^{CPD})^2 + \epsilon \sum_r c_r^2 \sum_I \Omega_{r,I}^2 \quad (17)$$

Drugi član jednadžbe, ovisan o parametru ϵ , je regularizacija te služi kako bi se spriječila rješenja koja sadrže (približno) linearno ovisne članove u CPD ekspanziji. Minimizacijom ovog funkcionala s obzirom na produkt jednočestičnog potencijala i koeficijenta ekspanzije c_r dobiju se jednadžbe u kojima je također potrebno numerički evaluirati visokodimenzionalne integrale. Zbog toga se minimizira skup funkcionala koji sadrže i pozitivnu uteznu funkciju

$$J_\kappa^W = \sum_I W_I^{(\kappa)} (V_I - V_I^{CPD})^2 + \epsilon \sum_r c_r^2 \sum_I W_I^{(\kappa)} \Omega_{r,I}^2 \quad (18)$$

pri čemu je $W_I^{(\kappa)}$ utezna funkcija za (združeni) mod κ . Ona se može aproksimirati kao produkt faktora koji ovisi samo o koordinati duž moda κ te faktora koji ovisi o svim ostalim koordinatama

$$W_I^{(\kappa)} \approx \omega_{i_\kappa} \sum_{i_\kappa} W_I^{(\kappa)} = \omega_{i_\kappa} W_{I^\kappa} \quad (19)$$

pri čemu se uvela oznaka za združeni indeks duž svih dimenzija rešetke osim jedne, $I^\kappa = (i_1, \dots, i_{\kappa-1}, i_{\kappa+1}, \dots, i_m)$. Minimizacijom s obzirom na produkt jednočestičnog potencijala i koeficijenta dobiju se jednadžbe⁸

$$\sum_{I^\kappa} W_{I^\kappa}^\kappa V_I \Omega_{r,I^\kappa}^\kappa = \sum_{r'} \sum_{I^\kappa} W_{I^\kappa}^\kappa \Omega_{r',I^\kappa}^\kappa \Omega_{r',I^\kappa}^\kappa (1 + \epsilon \delta_{r,r'}) c_{r'} v_{r',i_\kappa}^{(\kappa)} \quad (20)$$

pri čemu $\Omega_{r',I^\kappa}^\kappa$ označava produkt jednočestičnih potencijala duž svih modova osim moda κ . Jednočestični potencijali duž moda κ ovise o jednočestičnim potencijalima duž svih ostalih stupnjeva slobode tako da se jednadžba (20) rješava iterativno. Iako suma po združenom

indeksu I^k predstavlja numeričku evaluaciju visokodimenzionalnog integrala, s obzirom da je funkcija W_I^k pozitivna, može se interpretirati kao (nenormalizirana) distribucija iz koje se uzorkuju točke. Time se umjesto evaluiranja numerički egzaktnih integrala mogu koristiti Monte Carlo integrali, koji u općenitom slučaju imaju oblik⁸

$$\sum_I W_I F_I \approx N_f \sum_s^{N_C} F_s \quad (21)$$

pri čemu je F_I neka proizvoljna visokodimenzionalna funkcija, N_C je broj točaka uzorkovanih prema distribuciji W_I , a N_f je faktor normiranja koji se u jednadžbi (20) pokradi tako da ga nije potrebno evaluirati. Odabir funkcije iz koje se uzorkuje imat će utjecaj na brzinu konvergencije i kvalitetu plohe potencijalne energije.⁸ Najjednostavniji izbor je jednolika distribucija za koju niti jedna točka nije preferirana u odnosu na druge, dok će odabirom Boltzmannove distribucije veću težina biti dana niskoenergetskim regijama koje su često najbitnije za rezultate. Boltzmannova distribucija je preferirana za sustave u osnovnom elektronskom stanju budući da se sustav najčešće nalazi blizu minimuma, no tijekom simulacije fotodisocijacije potrebno je dobro opisati široko područje faznog prostora. Uz to, tijekom same konstrukcije dijabatskih ploha može se dogoditi da zbog nedostatka točaka u nekoj regiji nastanu umjetni minimumi. Tada će prema Boltzmannovoj distribuciji najveća težina biti dana tim nepouzdanim regijama. S druge će strane dijelovi koji su bili najpouzdaniji tijekom konstrukcije dijabatskih matričnih elemenata imati puno manje točaka uzorkovanih u svrhu integriranja jednadžbe (20), odnosno najmanje će doprinostiti transformaciji plohe u oblik sume produkata, pa će konvergencija biti loša. Stoga se za simulaciju fotodisocijacije može koristiti kombinacija obje metode, jednoliko uzorkovanje da se pokriju putevi fotodisocijacije koji se nalaze u širokom dijelu faznog prostora, a Boltzmannovo uzorkovanje da bi se lokalizirane regije bolje opisale.¹⁰

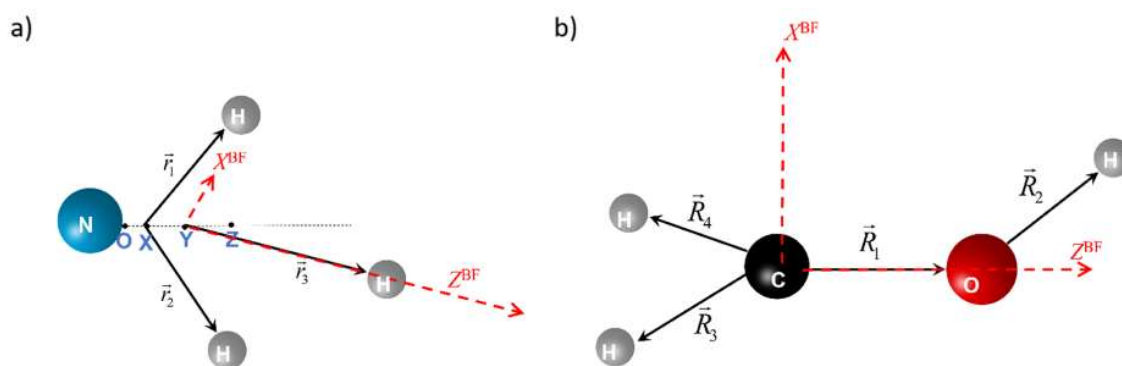
Zbog nasumičnog uzorkovanja točaka, da bi se za sustave s identičnim jezgrama očuvala prikladna simetrija potencijala zapisanog u obliku (16) potrebno je koristiti ili simetrizirano uzorkovanje s jako velikim brojem točaka ili u početku zapisati potencijal u simetriziranom obliku^{8,10}

$$V_i^{CPD} = \frac{1}{N_{sym}} \sum_n^{N_{sym}} \Gamma^i(G_n) \hat{G}_n V^{CPD} \quad (22)$$

gdje je N_{sym} broj elemenata u grupi, $\Gamma^i(G_n)$ karakter i -te ireducibilne reprezentacije za element grupe G_n , a \hat{G}_n je odgovarajući operator tog elementa grupe. Idealno bi bilo koristiti grupu potpune permutacije jezgara i inverzije (CNPI – *complete nuclear permutation and inversion*) čiji su elementi operacije permutacije identičnih jezgara, jedinična te operacija inverzije molekule. Kako bi se mogla iskoristiti CNPI simetrija, nužan je prikladan odabir koordinata koje sačinjavaju združene modove, no takve koordinate nisu uvijek optimalne za opis dinamike molekule pa se tada može koristiti podgrupa CNPI grupe. Dijagonalni elementi matrice dijabatske potencijalne energije (jednadžba (13)) pripadaju totalno simetričnoj ireducibilnoj reprezentaciji (tj. svi su karakteri $\Gamma^i(G_n)$ jednaki +1), dok vandijagonalni elementi ne moraju pripadati totalno simetričnoj reprezentaciji. U slučaju amonijaka, to znači da se ne mijenja predznak V_{11} i V_{22} nakon izmjene atoma vodika. S druge strane, vandijagonalni elementi V_{12} i V_{21} ne pripadaju totalno simetričnoj reprezentaciji te su oni antisimetrični s obzirom na izmjenu dvaju atoma vodika.¹⁰ U ovom je dijelu napravljen pregled MCCPD metode za transformaciju elemenata matrice dijabatske potencijalne energije u oblik sume produkata te će u nastavku biti prikazana primjena metode za simulaciju fotodisocijacije.

2.3. Simulacije fotodisocijacije

Prvi sustav na koji je metoda bila primjenjena je amonijak. Iako ima samo 6 vibracijskih stupnjeva slobode, njegova je fotodisocijacija spora što znači da je potrebna duga simulacija tijekom koje se akumuliraju pogreške. Drugi sustav je hidroksimetilni radikal, koji je izazovan jer sadrži 9 internih koordinata. Sustavi su, zajedno s koordinatama kojima se opisuju interni stupnjevi slobode, prikazani na slici 1.



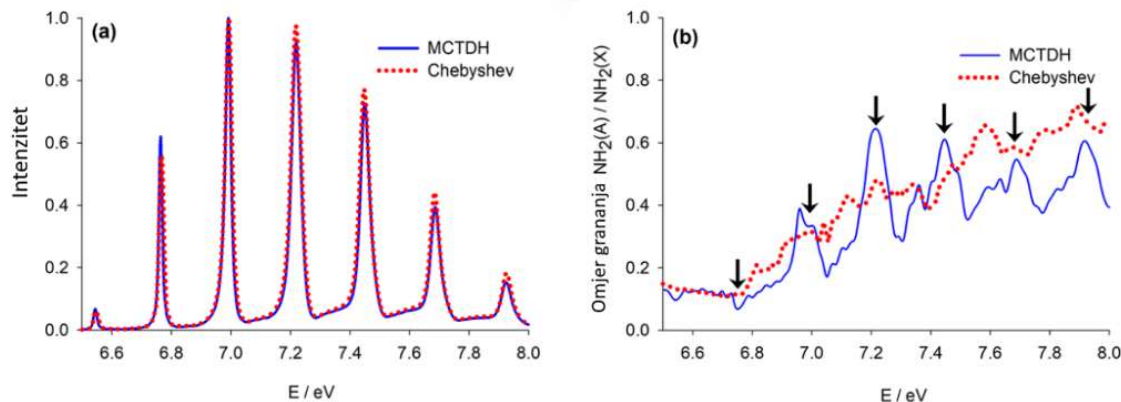
Slika 1. a) Amonijak opisan 2+1 Radau-Jacobijevim koordinatnim sustavom. Y i Z su centri masa NH_2 te H_2 podsustava. X je kanonsko ishodište Radauovih vektora, označenih s \vec{r}_1 i \vec{r}_2 , a definiran je jednadžbom $\overline{XZ}^2 = \overline{OZ} \cdot \overline{YZ}$. \vec{r}_3 je Jacobijev vektor čije je ishodište centar mase

NH₂ i pokazuje prema trećem atomu vodika. b) Hidroksimetilni radikal opisan valentnim koordinatama. (preuzeto iz ref. 10)

Na slici 1. a) prikazana su dva Radauova vektora te Jacobijev vektor, čije su duljine označene s $r_{i=1-3}$. Te su duljine, zajedno s kosinusom kuteva između Radauovih vektora i Jacobijevog vektora $u_1 = \cos \theta_1$ te $u_2 = \cos \theta_2$ (pri čemu je $\theta_{1(2)}$ kut između vektora $\vec{r}_{1(2)}$ i \vec{r}_3), te kutem ϕ između Radauovih vektora oko Jacobijevog vektora (tako da 180° označava planarnu konfiguraciju), korištene za opis amonijaka.^{10,12,13} Takav koordinatni sustav nije pogodan za cijelu CNPI grupu jer se reaktivni atom vodika tretira različito od nereaktivnih, ali je pogodan za podgrupu koja sadrži permutaciju ekvivalentno tretiranih atoma vodika te inverziju, stoga je na taj način provedena simetrizacija plohe.¹⁰ Iz ovih su internih koordinata napravljeni združeni modovi (r_1, r_2) , (u_1, u_2) te (r_3, ϕ) duž kojih su se tražili jednočestični potencijali tijekom transformacije dijabatske plohe potencijalne energije. Na slici 1. b) su prikazani valentni vektori hidroksimetilnog radikala. Interne su koordinate bile duljine tih vektora i određeni kutevi između njih, a četiri od pet združenih modova su sadržavali po dvije interne koordinate. Detaljan opis svih koordinata i način konstruiranja združenih modova za hidroksimetilni radikal mogu se pronaći u ref. 10, no za svrhe ovog rada dovoljno je primjetiti da su za različite sustave općenito pogodni potpuno različiti koordinatni sustavi, a kao što je pokazano na primjeru NH₃, odabir koordinata određuje primjenjive operacije simetrije.¹⁰

Kao što je već napomenuto, kada je konačna svrha transformacije hamiltonijana MCCPD metodom simuliranje fotodisocijacije, preferira se jednoliko uzorkovanje kako bi se sve relevantne regije faznog prostora bile uzorkovane. Za hidroksimetilni radikal napravljeno je jednoliko uzorkovanje s ograničenjima na raspon internih koordinata, dok su za NH₃ napravljena tri uzorkovanja. U prvoj skupini je napravljeno uzorkovanje po Boltzmannovoj distribuciji kako bi se što bolje opisalo osnovno elektronsko stanje s obzirom da se u njemu događa tuneliranje duž koordinate koja opisuje inverziju NH₃, a cijepanje vibracijskih razina vrlo je osjetljivo na kvalitetu plohe. U drugoj skupini je napravljeno jednoliko uzorkovanje, a u trećoj isto ali uz strože ograničenje raspona internih koordinata kako bi se bolje opisali putevi fotodisocijacije. Ovime je pokazano kako kombinacija različitih funkcija iz kojih se uzorkuje može poboljšati opis svih relevantnih dijelova dijabatskih ploha potencijalne energije.¹⁰

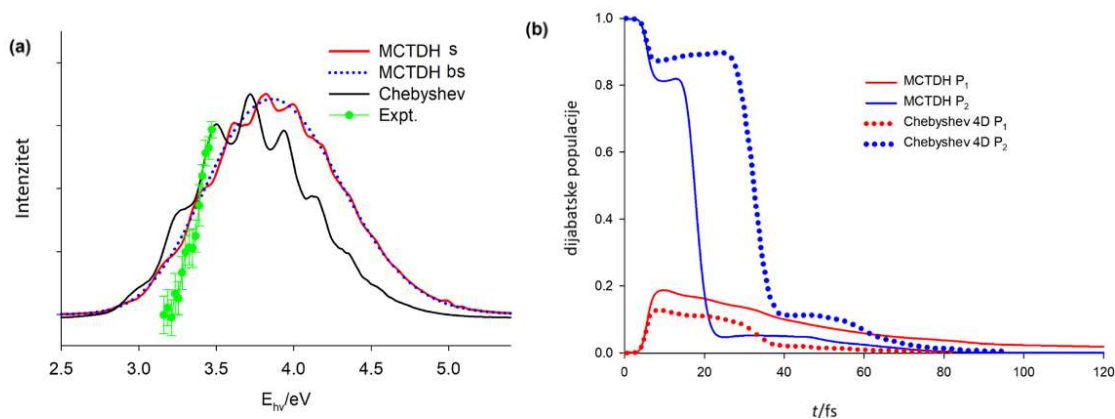
U konačnici će biti prikazani rezultati MCTDH simulacija. Ti su rezultati uspoređeni s rezultatima dobivenim Chebyshevovim propagatorom, koji se mogu smatrati numerički egzaktnim s obzirom da eksponencijalno brzo konvergiraju.



Slika 2. a) Apsorpcijski spektar dobiven MCTDH i Chebyshevovom metodom te b) omjer grananja različitih puteva fotodisocijacije. Crne strelice pokazuju pozicije maksimuma u apsorpcijskom spektru (preuzeto iz ref. 10)

Kao što se vidi sa slike 2. poklapanje apsorpcijskog spektra dobivenog MCTDH metodom s onim dobivenim (gotovo) numerički egzaktnom metodom je odlično, dok se omjeri grananja, tj. omjeri produkata koji su nastali različitim putevima razlikuju, pogotovo u spektralnim regijama s malim amplitudama. To je vjerojatno posljedica toga da $\text{NH}_2(\text{X})$ put fotodisocijacije uključuje više prolazaka blizu koničnog presjeka, zbog čega je fotodisocijacija spora te je potreban ogroman broj jednočestičnih funkcija da bi rezultati bili konvergirani. Kako bi se testiralo to objašnjenje, pokrenute su simulacije u kojima je isključeno sprezanje elektronskih stanja, odnosno u kojem su vandijagonalni elementi matrice dijabatske potencijalne energije postavljeni na nulu. To znači da se čitava fotodisocijacija odvija na plohi pobuđenog stanja bez elektronskih prijelaza, puno je brža i tada je slaganje s numerički egzaktnim rezultatima bilo puno bolje.¹⁰

Rezultati za hidroksimetilni radikal prikazani su na slici 3.



Slika 3. a) Apсорpcijski spektar simuliran pomoću MCTDH metode s potpunim hamiltonijanom (MCTDH s) i s isključenim sprežanjem, tj. bez vandijagonalnih elemenata (MCTDH bs), te pomoću 4D modela Chebyshevjevom metodom. Expt. označava eksperimentalni spektar. b) Populacije dijabatskih stanja dobivene MCTDH proračunima za cijelu molekulu te Chebyshevjevom metodom na 4D modelu. (preuzeto iz ref. 10)

Kao što se vidi na slici 3. a), slaganje MCTDH rezultata te numerički egzaktnih rezultata za 4D model je vrlo dobro, što služi kao validacija tog modela. Mali pomak u apсорpcijskom spektru modela i potpunog sustava može se objasniti promjenom u razlici između energija nulte točke u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju kada se koristi sustav reducirane dimenzionalnosti. Ukoliko se isključi sprežanje, spektar gubi oscilatornu strukturu. Ta je struktura posljedica toga da se u blizini Franck-Condonove regije nalazi konični presjek i nakon što valni paket prođe kroz njega, dio će ostati na dijabatskoj plohi pobuđenog stanja i vratiti se u Franck-Condonovu regiju. To pokazuje važnost neadijabatskih prijelaza za simulaciju apсорpcijskih spektara. Također, dijabatske populacije se kvalitativno slažu, što također ide u prilog modelu reducirane dimenzionalnosti. Treba napomenuti da populacija P_1 stanja nakon 10 fs pada ne zbog elektronskih prijelaza, nego jer je samo ograničeni dio plohe potencijalne energije konstruiran te su na rubovima postavljeni tzv. kompleksni apсорbirajući potencijali koji prigušuju valni paket kad dođe do njih.¹⁰

§ 3. ZAKLJUČAK

U ovom je radu predstavljena Monte Carlo kanonska poliadična dekompozicija (MCCPD), metoda za efikasnu transformaciju hamiltonijana u oblik sume produkata kakav je nužan da bi se visokodimenzionalni sustavi mogli simulirati multikonfiguracijskom vremenski ovisnom Hartreejevom (MCTDH) metodom. Pokazane su specifičnosti metode za tretiranje neadijabatskih sustava, te kako je iskorištena za simuliranje fotodisocijacije amonijaka te hidroksimetilnog radikala. Da bi metoda bila efikasna i točna, potrebno je obratiti pažnju na definiranje internih koordinata te primjenjivost operacija simetrije određene grupe na taj sustav. Ono što je specifično za simulaciju fotokemijskih sustava je da je potrebno dobro opisati široku regiju faznog prostora, tako da se preferira jednoliko uzorkovanje koordinata naspram uzorkovanja iz Boltzmannove distribucije, što otežava dobivanje točnih rezultata u odnosu na sustave u osnovnom elektronskom stanju. Na primjeru amonijaka je pokazano da metoda daje relativno dobre rezultate, no zbog spore fotodisocijacije se akumuliraju pogreške u potencijalima te bi općenito bilo potrebno uključiti jako veliki broj jednočestičnih funkcija kod MCTDH metode da bi rezultati u tom slučaju konvergirali. Zbog toga su vidljive razlike s Chebyshevlevom metodom koja je praktički numerički egzaktna. Hidroksimetilni radikal je sustav s 9 internih koordinata tako da uopće nije moguće usporediti rezultate s Chebyshevlevom metodom primjenjenom na cijeli sustav. Stoga su rezultati uspoređeni s numerički egzaktnim rezultatima za 4D model koji uključuje najbitnija svojstva tog sustava. Kvalitativno poklapanje rezultata MCTDH simulacija cijelog sustava s egzaktnim rezultatima 4D modela, služi kao validacija reduciranog modela. MCTDH metoda u kombinaciji s MCCPD metodom za transformiranje hamiltonijana omogućava vrlo točne simulacije kvantne dinamike i to puno većih sustava nego što je to moguće napraviti numerički egzaktnim metodama poput Chebyshevlejeve.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. M. Barbatti, K. Sen, *Int. J. of Quantum Chemistry*, **116** (2016) 762–771.
2. R. Ma, Chen Qu, Paul L. Houston, Riccardo Conte, Apurba Nandi, Joel M. Bowman, Q. Yu, *J. Phys. Chem. A*, **129**, (2025) 7051–7060.
3. M. Sibaev, D. L. Crittenden, *J. Chem. Phys.*, **145** (2016) 064106
4. T. Mathea, T. Petrenko, G. Rauhut, *J. Comput. Chem*, **43** (2022) 6-18.
5. M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.-D. Meyer, *Physics Reports*, **324**(1) (2000) 1–105.
6. A. Jäckle, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 7974–7984.
7. A. Jäckle, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 3772–3779.
8. M. Schröder, *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 024108
9. M. Schröder, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **147** (2017) 064105
10. S. Han, M. Schröder, F. Gatti, H.-D. Meyer, D. Lauvergnat, D. R. Yarkony, H. Guo, *J. Chem. Theory Comput.*, **18** (2022) 4627–4638.
11. Y. Shu, Z. Varga, S. Kanchanakungwankul, L. Zhang, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **126** (2022) 992–1018.
12. M. J. Bramley, T. Carrington Jr. *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 8519–8541.
13. W. Lai, S. Y. Lin, D. Xie, H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 154311