

Usporedba kvantnih i klasičnih metoda za proučavanje dinamike fotokemijskih sustava

Eraković, Mihael

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:737334>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mihael Eraković

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Usporedba kvantnih i klasičnih metoda za proučavanje dinamike fotokemijskih sustava

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentori rada: dr. sc. Nađa Došlić, prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

15. rujna 2017.

Mentori rada: dr. sc. Nađa Došlić, prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. BORN-OPPENHEIMEROVA APROKSIMACIJA	3
2.1. Adijabatska reprezentacija elektronskog gibanja	3
2.2. Dijabatska reprezentacija elektronskog gibanja.....	6
§ 3. <i>MULTI-CONFIGURATIONAL TIME-DEPENDENT HARTREE</i> (MCTDH).....	9
3.1. Varijacijska načela.....	9
3.2. Standardna metoda.....	10
3.3. <i>Time-dependent Hartree</i> (TDH).....	11
3.4. Jednadžbe gibanja MCTDH metode.....	13
3.5. Odabir početnih uvjeta.....	15
3.6. Elektronska stanja u MCTDH metodi	15
3.7. Analiza propagiranih valnih funkcija	16
§ 4. <i>TULLYJEVA SURFACE HOPPING</i> (TSH) METODA.....	17
4.1. Jednadžbe gibanja.....	17
4.2. Odabir početnih uvjeta.....	21
4.3. Učinkovitost metode.....	21
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	22

§ SAŽETAK

Prema postulatima kvantne mehanike, svaki sustav potpuno je opisan pripadajućom valnom funkcijom, čija je propagacija u vremenu dana vremenski ovisnom Schrödingerovom jednađbom. Ukoliko želimo egzaktno opisati dinamiku nekog sustava, potrebno je numerički riješiti tu jednađbu. Kako bismo to mogli, potrebno je valnu funkciju u svakom trenutku moći opisati nizom parametara koji se mogu pohraniti u računalo te poznavati numeričku metodu za propagaciju valne funkcije. Za opis valne funkcije koristi se linearna kombinacija nekog unaprijed zadanog osnovnog skupa te se valna funkcija u svakom trenutku zapisuje kao niz brojeva, dok se za propagaciju koristi neki od dobro poznatih propagatora za ovakav tip jednađbi. Po završetku propagacije, iz vremenske ovisnosti valne funkcije moguće je odrediti sva tražena svojstva sustava, kao što su spektar zračenja, raspodjela sustava po elektronskim stanjima, raspodjela položaja jezgara, vibracijska stanja sustava i slično. Svi kvantni efekti, kao što je tuneliranje, opisani su ovom metodom, a pristup se naziva kvantna dinamika. Glavni nedostaci kvantne dinamike veliki su zahtjevi za računalnom memorijom i procesorskom snagom za provođenje propagacije, a koji eksponencijalno rastu s porastom veličine sustava, zbog čega su ove metode za sada ograničene samo na male molekule.

Drugi pristup rješavanju problema je klasična dinamika, koja koristi činjenicu da zbog velike mase jezgara njihovo gibanje možemo opisati Newtonovim jednađbama, čije rješavanje zahtijeva daleko manje računalne memorije i procesorske snage, dok se gibanje elektrona i dalje opisuje Schrödingerovom jednađbom i pripadajućom valnom funkcijom. Metodama klasične dinamike mogu se reproducirati mnogi rezultati kvantne dinamike sa zadovoljavajućom točnošću. Međutim, kako se u ovoj metodi ne računa valna funkcija jezgara, gubi se informacija o kvantnim efektima u sustavu, kao što je, primjerice, energija nulte točke, tuneliranje lakih atoma ili gubitak koherencije.

§ 1. UVOD

Fotokemijski sustavi su oni sustavi kod kojih, uslijed interakcije s elektromagnetskim zračenjem, dolazi do pobude iz osnovnog elektronskog stanja u viša elektronska stanja. Potonja su pri uobičajenim temperaturama uglavnom nepopunjena uslijed velikih energija potrebnih za pobudu. Zbog toga se ubrzo nakon pobude sustav relaksira u osnovno elektronsko stanje bilo radiativnim, bilo neradiativnim putevima. U radiativne puteve ubrajamo dva načina relaksacije:

- Fluorescencija – prijelaz iz višeg u niže pobuđeno stanje istog multipliciteta, uz emisiju jednog fotona zračenja. Ovakav je prijelaz dozvoljen izbornim pravilima za elektronske prijelaze te se u pravilu odvija brzo, u vremenskom rasponu od 0,5 ns do 20 ns.
- Fosforescencija – prijelaz iz višeg u niže pobuđeno stanje različitog multipliciteta, uz emisiju jednog fotona zračenja. Kako je ovakav prijelaz zabranjen izbornim pravilima za elektronske prijelaze, vremenska skala za fosforescenciju puno je veća od one za fluorescenciju te se kreće od nekoliko milisekundi do nekoliko sekundi. Zabranjeni prijelazi su mogući jer se izborna pravila izvode u aproksimaciji interakcije sustava sa zračenjem samo preko električnog dipolnog momenta, dok se viši momenti i magnetski momenti zanemaruju.

Osim radiativnih prijelaza, sustav se može relaksirati i neradiativnim putevima¹:

- Vibracijska relaksacija – prijelaz pobuđenog elektronskog stanja iz višeg vibracijskog energetskog nivoa u niži.
- Unutarnja konverzija – prijelaz iz jednog elektronskog stanja u drugo istog multipliciteta bez emisije fotona do kojeg dolazi uslijed sprege vibracijskih stanja koja dovodi do energetske degeneracije elektronskih stanja.
- Međusistemska križanje – prijelaz iz jednog elektronskog stanja u drugo različitog multipliciteta bez emisije fotona, uslijed križanja elektronskih stanja

Osim relaksacije, sustavi u pobuđenom stanju mogu sudjelovati i u kemijskim reakcijama. Pobudom iz osnovnog elektronskog stanja molekule mogu postati bolji reducensi, zbog više energije HOMO orbitale, čiji elektron sudjeluje u redukciji, ali i bolji oksidansi, zbog

polupopunjene ili prazne orbitale iz koje se pobudio elektron.² Nadalje, u pobuđenim elektronskim stanjima, energija disocijacije molekula može biti manja nego u osnovnom stanju ili uopće ne mora postojati vezano vibracijsko stanje, što može uzrokovati fragmentaciju molekula ili porast kiselosti protona.³ Fotokemijske reakcije igraju ključnu ulogu u mnogim biokemijskim i kemijskim sustavima, a najpoznatiji primjeri uključuju fotosintezu, sintezu vitamina D, dimerizaciju timina u molekuli DNA uslijed izlaganja UV zračenju i slično.^{2,4,5} Zbog toga je od velike važnosti razumjeti mehanizme tih procesa i biti u stanju opisati dinamiku takvih sustava.

Bilo da se fotokemijski sustavi opisuju klasičnom ili kvantnom dinamikom, potrebno je da metoda koja se koristi uključuje nekoliko elektronskih stanja te može opisati prijelaze između njih. Kod većine metoda polazi se od Born-Oppenheimerove aproksimacije, pomoću koje se elektronsko gibanje razdvaja od gibanja jezgara. Zatim se iz elektronskih stanja konstruiraju plohe potencijalne energije te se na njima proučava dinamika sustava. Kod nekih sustava može doći do približavanja i križanja dvije plohe potencijalne energije, pri čemu Born-Oppenheimerova aproksimacija prestaje vrijediti te je potrebno uzeti u obzir elemente sprege. Klasične metode opisuju gibanje jezgara Newtonovim jednadžbama, u kojima se sile dobivaju računanjem gradijenata potencijalne energije, a posebnim se metodama određuju vjerojatnosti prelaska sustava iz jednog elektronskog stanja u drugo. Kvantne metode jezgre opisuju valnom funkcijom i vremenski ovisnom Schrödingerovom jednadžbom, a prijelaze između elektronskih stanja mogu opisati ako se valnoj funkciji jezgara doda valna funkcija elektrona. U ovome radu bit će opisana Tullyeva *surface hopping* (TSH) metoda kao primjer klasične metode i *multi-configurational time-dependent Hartree* (MCTDH) metoda kao primjer kvantne metode te će se usporediti njihove prednosti i nedostatci.

§ 2. BORN-OPPENHEIMEROVA APROKSIMACIJA

2.1. Adijabatska reprezentacija elektronskog gibanja

Pretpostavimo da želimo opisati sustav koji se sastoji od N elektrona i M jezgara. Sve informacije o sustavu sadržane su u ukupnoj valnoj funkciji

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$$

čija je vremenska ovisnost određena vremenski ovisnom Schrödingerovom jednačbom:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (1)$$

gdje $\mathbf{r}$ označava uređenu $3N$ -torku prostornih koordinata elektrona, a $\mathbf{R}$ označava uređenu $3M$ -torku prostornih koordinata jezgara (napomena: u cijelom radu bit će korišten atomski sustav jedinica u kojemu vrijedi $m_e = e = \hbar = k_e = 1$). Kako je već za male sustave dimenzionalnost problema velika, prvi korak u rješavanju je svodenje na probleme manjih dimenzionalnosti razdvajanjem nuklearnog gibanja od gibanja elektrona. Hamiltonijan za sustav dan je izrazom:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \sum_{\beta=1}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n \quad (2)$$

Možemo definirati elektronski Hamiltonijan pri nekoj fiksnoj konfiguraciji jezgara $\mathbf{R}$ kao:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \quad (3)$$

te odrediti njegove svojstvene funkcije pri danoj konfiguraciji jezgara:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E^{(i)}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (4)$$

Kako je elektronski Hamiltonijan hermitski operator, njegove svojstvene funkcije $\{\Psi_e^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ u svakoj će konfiguraciji jezgara tvoriti potpun skup za vektorski prostor svih dozvoljenih valnih funkcija s varijablama $\mathbf{r}$. Takav skup nazivamo adijabatskom bazom. Ukoliko definiramo neki potpun skup $\{\varphi^{(i)}(\mathbf{R})\}$ za vektorski prostor dozvoljenih valnih funkcija s varijablama $\mathbf{R}$, možemo konstruirati bazu za vektorski prostor dozvoljenih valnih funkcija cijelog sustava kao tenzorski produkt te dvije baze $\{\varphi^{(i)}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$, što znači da ukupnu valnu funkciju možemo zapisati kao njenu linearnu kombinaciju:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} c_{ij}(t) \varphi^{(i)}(\mathbf{R}) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5)$$

Ukoliko grupiramo sve funkcije uz iste $\psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, dobivamo izraz:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (6)$$

Uvrstimo li takav razvoj u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu, dobivamo izraz:

$$\begin{aligned} i \sum_{j=1}^{\infty} \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \\ \sum_{j=1}^{\infty} \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \hat{H}_e \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (7)$$

Iskoristimo li činjenicu da je $\psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ svojstvena funkcija elektronskog Hamiltonijana, dobivamo:

$$\begin{aligned} i \sum_{j=1}^{\infty} \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \\ \sum_{j=1}^{\infty} \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) E^{(j)}(\mathbf{R}) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (8)$$

Kako bismo smanjili dimenzionalnost problema, možemo prointegrirati po elektronskim valnim funkcijama i elektronskim koordinatama:

$$\begin{aligned} i \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\ \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) E^{(j)}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (9)$$

pri čemu smo uveli notaciju:

$$\langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \int \psi_e^{(k)*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Iskoristimo li činjenicu da $\psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ tvore ortonormirani skup, dobivamo:

$$\begin{aligned} i \sum_{j=1}^{\infty} \delta_{kj} \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \\ \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \delta_{kj} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) E^{(j)}(\mathbf{R}) \\ i \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) E^{(k)}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (11)$$

Promotrimo sada član s operatorom kinetičke energije jezgara. Njega možemo raspisati kao:

$$\begin{aligned} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= \\ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \left(\langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \right. \\ \left. 2 \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \\
& -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \left(\delta_{kj} \nabla_{R_\alpha}^2 \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + 2 \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_{R_\alpha} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \right. \\
& \left. \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha}^2 | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \right) \\
& \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \delta_{kj} \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + 2 T_{kj}^{(1)} \nabla_{R_\alpha} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \\
& T_{kj}^{(2)} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \quad (12)
\end{aligned}$$

Promotrimo matrične elemente $T_{kj}^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
T_{kj}^{(1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \\
& -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} i \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{1}{i} \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \\
& -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} i \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{1}{i} \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle^* = \\
& -T_{jk}^{(1)*} \quad (13)
\end{aligned}$$

Vidimo da je matrica $T^{(1)}$ antihermitska (u dokazu smo iskoristili činjenicu da je operator količine gibanja $\frac{1}{i} \nabla_{R_\alpha}$ hermitski). Kako uvijek možemo odabrati elektronske valne funkcije tako da budu realne, vrijedi: $T_{kj}^{(1)*} = T_{kj}^{(1)}$, što povlači da za njene dijagonalne elemente vrijedi: $T_{jj}^{(1)} = -T_{jj}^{(1)}$, tj. oni nužno iščezavaju.

Da bismo procijenili izvandijagonalne elemente, razmotrimo sljedeću relaciju:

$$[\hat{H}_e(\mathbf{R}), \nabla_{R_\alpha}] = [\hat{T}_e, \nabla_{R_\alpha}] + [\hat{V}_e, \nabla_{R_\alpha}] = \nabla_{R_\alpha} V_e \quad (14)$$

Zatim promotrimo skalarni produkt:

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | [\hat{H}_e(\mathbf{R}), \nabla_{R_\alpha}] | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} V_e | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
& \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e(\mathbf{R}) \nabla_{R_\alpha} - \nabla_{R_\alpha} \hat{H}_e(\mathbf{R}) | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} V_e | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
& (E_e^{(j)} - E_e^{(k)}) \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} V_e | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
& \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{E_e^{(j)} - E_e^{(k)}} \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} V_e | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (15)
\end{aligned}$$

Kako je za Coulombovu silu izraz $\langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_\alpha} V_e | \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ reda veličine očekivane vrijednosti $1/R_\alpha^2$, on je konačan pa vidimo da matrične elemente $T_{kj}^{(1)}$ možemo zanemariti ukoliko su plohe potencijalne energije dovoljno razdvojene.

Promotrimo zatim matrične elemente $T_{kj}^{(2)}$. Za njih vrijedi:

$$T_{kj}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla^2_{\mathbf{R}_{\alpha}} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (16)$$

Ukoliko se elektronska valna funkcija ne mijenja značajno promjenom nuklearnih koordinata, što je gotovo uvijek slučaj osim u blizini koničnih presjeka ili izbjegnutih presjeka, skalarni produkt $\langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla^2_{\mathbf{R}_{\alpha}} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ reda je veličine kinetičke energije gibanja elektrona, a u matričnom elementu skaliran je s omjerom mase elektrona i mase jezgara, zbog čega se u većini slučajeva može zanemariti. Zanemarivanjem matričnih elemenata $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$, dolazimo do Born-Oppenheimerove aproksimacije, u kojoj se izraz za valnu funkciju jezgara svodi na:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) = (\hat{T}_n + E^{(k)}(\mathbf{R})) \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) \quad (17)$$

Iz dobivenog izraza vidimo da, unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije, ukoliko se sustav u početnom trenutku nalazio u nekom elektronskom stanju, valna funkcija jezgara će se u vremenu propagirati na pripadajućoj plohi potencijalne energije koja odgovara ukupnoj elektronskoj energiji tog stanja i neće dolaziti do elektronskih prijelaza, jer ne postoje članovi koji opisuju spregu između različitih elektronskih stanja. Elektronski prijelazi mogući su jedino ako postoji vanjski utjecaj, primjerice elektromagnetskog zračenja, koji će u Hamiltonijan uvesti spregu između različitih elektronskih stanja.⁶

2.2. Dijabatska reprezentacija elektronskog gibanja

Ukoliko za neke geometrije dolazi do približavanja dviju ili više ploha potencijalne energije, Born-Oppenheimerova aproksimacija prestaje vrijediti u tom području te je potrebno uzeti u obzir i spregu između različitih elektronskih stanja, odnosno matrične elemente $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$. Upravo ta sprega odgovorna je za neradiativne puteve relaksacije te se mora uzeti u obzir ukoliko se želi dobiti točan opis dinamike sustava. Ukoliko se dvije plohe potencijalne energije sijeku u nekim geometrijama, u tim točkama matrični element $T_{kj}^{(1)}$ ima singularitet, a takve skupove nazivamo koničnim presjecima. Postojanje takvih singulariteta predstavlja problem u kvantnim metodama jer uzrokuje promjenu predznaka elektronske i nuklearne valne funkcije prilikom obilaska takvih točaka, što upućuje na postojanje diskontinuiteta u valnim funkcijama koji se moraju uzeti u obzir. Također, računanje matričnih elemenata $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$ računski je zahtjevno.

Navedeni problemi mogu se otkloniti prelaskom iz adijabatske baze u neku drugu bazu elektronskih valnih funkcija u kojoj će matrični elementi $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$ iščezavati. Jedan trivijalni izbor je takozvana gruba adijabatska baza, u kojoj se elektronska stanja u svim geometrijama reprezentiraju istim osnovnim skupom elektronskih funkcija $\{\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\}$, a koji se izračuna za jednu geometriju jezgara $\mathbf{R}_0$. U ovoj bazi, ukupna valna funkcija poprima oblik:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (18)$$

Kako elektronske valne funkcije više ne ovise parametarski o položajima jezgara, operator $\hat{T}_n$ ne djeluje na elektronsku valnu funkciju te matrični elementi $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$ nužno iščezavaju.

Uvrstimo li dobiveni razvoj u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu dobivamo:

$$i \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \hat{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (19)$$

Elektronski Hamiltonijan u geometriji $\mathbf{R}$ možemo prevesti u Hamiltonijan za geometriju $\mathbf{R}_0$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \\ \hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_0) \\ \hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{H}_e(\mathbf{R}_0) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_0) \\ \hat{H}_e(\mathbf{R}) &= \hat{H}_e(\mathbf{R}_0) + \hat{U}(\mathbf{R}) \quad (20) \end{aligned}$$

Uvrstimo li dobiveni izraz u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu i iskoristimo li činjenicu da su $\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ svojstvene funkcije $\hat{H}_e(\mathbf{R}_0)$ dobivamo:

$$i \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_n \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) + \sum_{j=1}^{\infty} E_e^{(j)}(\mathbf{R}_0) \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) + \sum_{j=1}^{\infty} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \hat{U}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (21)$$

Ukoliko dobiveni izraz skalarno pomnožimo s $\Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ i iskoristimo ortonormiranost $\{\Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\}$ dobivamo:

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) &= \hat{T}_n \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) + E_e^{(k)}(\mathbf{R}_0) \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) \\
&\quad + \sum_{j=1}^{\infty} \langle \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{U}(\mathbf{R}) | \psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \\
i \frac{\partial}{\partial t} \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) &= \hat{T}_n \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) + E_e^{(k)}(\mathbf{R}_0) \phi^{(k)}(\mathbf{R}, t) + \sum_{j=1}^{\infty} U_{kj} \phi^{(j)}(\mathbf{R}, t) \quad (22)
\end{aligned}$$

Vidimo da je u gruboj adijabatskoj bazi sprega između elektronskih stanja prebačena s elemenata $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$ na izvandijagonalne elemente U_{kj} , dok dijagonalni elementi U_{jj} opisuju dijabatsku plohu potencijalne energije. Matrični elementi U_{kj} nemaju singularitete te su jednostavni za računanje. Međutim, kako bi se dobio dobar opis elektronske valne funkcije za geometrije daleko od točke $\mathbf{R}_0$ potrebno je uzeti veliku bazu $\{\psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\}$, zbog čega ovakav pristup nije praktičan.

U idealnom slučaju trebamo dijabatsku bazu koja će nam omogućiti jednostavno računanje elemenata sprege, kao što je slučaj s grubom adijabatskom bazom, a koja će zadržati kompaktnost adijabatske baze. Takvu bazu možemo konstruirati iz postojeće adijabatske baze, koja se može dobiti korištenjem programa za rješavanje elektronske strukture. Međutim, može se pokazati da u granici potpunosti adijabatske baze, dijabatska baza teži u grubu adijabatsku, zbog čega se ne dobiva na učinkovitosti. Iako je neučinkovito koristiti dijabatsku bazu koja će potpuno poništiti matrične elemente $T_{kj}^{(1)}$ i $T_{kj}^{(2)}$, moguće je u blizini koničnih presjeka dviju ploha potencijalnih energija pronaći linearnu kombinaciju dvije adijabatske funkcije koja će ukloniti singularitete u $T^{(1)}$ i $T^{(2)}$, ali neće poništiti sve matrične elemente, čime se otklanja problem diskontinuiteta valnih funkcija, ali ostaje problem računanja elemenata sprege.⁶⁻⁸

§ 3. MULTI-CONFIGURATIONAL TIME-DEPENDENT HARTREE (MCTDH)

3.1. Varijacijska načela

Kako bismo mogli numerički riješiti vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu, potreban nam je način zapisivanja valne funkcije u obliku konačnog niza brojeva, jer ju tako možemo pohraniti u memoriju računala. Da bismo to mogli napraviti, koristimo činjenicu da valna funkcija mora biti element L^2 vektorskog prostora funkcija. Tada je dovoljno izabrati neku bazu tog prostora i valnu funkciju reprezentirati (prikazati) nizom koeficijenata u linearnoj kombinaciji te baze. Problem s ovim pristupom je činjenica da je prostor L^2 beskonačnodimenzionalan, zbog čega bismo trebali imati beskonačno mnogo koeficijenata kako bismo mogli opisati valnu funkciju, što nije izvedivo. Zbog toga se u praksi uzima samo konačan skup funkcija koji definira bazu nekog konačnodimenzionalnog potprostora L^2 -funkcija te se valna funkcija aproksimira svojom projekcijom na taj potprostor. Propagacija se također provodi aproksimativno, unutar tog potprostora. Kako bismo bili sigurni da prilikom rješavanja uvijek dobivamo najbolju aproksimaciju valne funkcije, koristimo se jednim od tri varijacijska načela u formuliranju jednadžbi gibanja:

- Dirac-Frenkelovo:

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \quad (23)$$

- McLahanovo:

$$\delta \left\| i \frac{\partial}{\partial t} \Psi - \hat{H} \Psi \right\|^2 = 0 \quad (24)$$

- Lagrangeovo:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \langle \Psi | \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle dt = 0 \quad (25)$$

Ukoliko su svi parametri koji se mogu varirati kompleksni brojevi, tada su sva tri varijacijska načela ekvivalentna. Kako će u ovom radu to uvijek biti slučaj, koristit ćemo Dirac-Frenkelovo načelo, zbog svoje jednostavnosti.⁹

3.2. Standardna metoda

Standardna metoda rješavanja vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe bila bi izabrati neki osnovni skup funkcija $\{\chi_i\}$ te zapisati valnu funkciju kao njegovu linearnu kombinaciju s vremenski ovisnim koeficijentima:

$$\Psi = \sum_{j=1}^N c_j(t) \chi_j \quad (26)$$

Ukoliko dobiveni razvoj uvrstimo u Dirac-Frenkelovo varijacijsko načelo i variramo jedino koeficijente u razvoju, dobivamo:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta c_j(t) \chi_j \left| \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \sum_{k=1}^N c_k(t) \chi_k \right\rangle &= 0 \\ \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \delta c_j(t) \left(\langle \chi_j | \hat{H} | \chi_k \rangle c_k(t) - i \langle \chi_j | \chi_k \rangle \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) \right) &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Ukoliko pretpostavimo da je baza $\{\chi_i\}$ ortonormirana (što se uvijek može postići Gram-Schmidtovim postupkom), dobiveni izraz pojednostavljuje se u:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \delta c_j(t) \left(H_{jk} c_k(t) - i \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) \right) = 0 \quad (28)$$

Ukoliko izjednačimo sve članove uz $\delta c_i(t)$ s nulom, dobivamo jednadžbe gibanja za standardnu metodu:

$$H_{jk} c_k(t) - i \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) = 0 \quad j = 1, \dots, N \quad (29)$$

što se može matrično zapisati kao:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{c}(t) = \mathbf{H} \mathbf{c}(t) \quad (30)$$

Za takav sustav postoje dobro poznati propagatori, kao što su *short iterative Lancosz* (SIL) i slični. Glavni nedostatak standardne metode ogromni su zahtjevi za memorijom i velika vremena potrebna za propagaciju. Naime, kako je za dobar opis valne funkcije potrebno uzeti velike osnovne skupove, matrica $\mathbf{H}$ je velikih dimenzija, što znači da je potrebno izračunati velik broj matričnih elemenata $\langle \chi_j | \hat{H} | \chi_k \rangle$, što je računski zahtjevno. Nadalje, kod većine propagatora, potrebno je dijagonalizirati matricu $\mathbf{H}$, što je također vremenski zahtjevno. Konačno, kako povećavamo dimenzionalnost problema, primjerice povećavanjem broja stupnjeva slobode za gibanja u molekuli na f , potrebno je za osnovni skup uzeti bazu tenzorskih produkata $\{\chi_{i_1}^{(1)}(q_1) \cdot \dots \cdot \chi_{i_f}^{(f)}(q_f)\}$, što znači da se broj elemenata baze

eksponencijalno povećava kao N^f , a skalarni produkti $\langle \chi_j | \hat{H} | \chi_k \rangle$ postaju f -dimenzionalni integrali, čime se drastično povećavaju zahtjevi za memorijom i procesorskom snagom. Zbog navedenih razloga, standardna metoda ograničena je samo na sustave s malim brojem stupnjeva slobode.¹⁰

3.3. Time-dependent Hartree (TDH)

Kako bismo uklonili probleme s velikim memorijskim zahtjevima koji su prisutni kod standardne metode, možemo umjesto velike baze tenzorskih produkata $\{\chi_{i_1}^{(1)}(q_1) \cdot \dots \cdot \chi_{i_f}^{(f)}(q_f)\}$, valnu funkciju reprezentirati jednim Hartreejevim produktom jednočestičnih, normiranih, vremenski ovisnih valnih funkcija, koje biramo tako da predstavljaju optimalno rješenje:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) \quad (31)$$

Prvi problem ovakvog pristupa je činjenica da ovako definirane jednočestične valne funkcije nisu jedinstvene, jer vrijedi:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) = \frac{(\varphi^{(1)}(q_1, t))}{b} \cdot \dots \cdot (b \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t)) \quad (32)$$

pa vidimo da možemo prebacivati proizvoljne kompleksne brojeve norme 1 s jedne jednočestične valne funkcije na drugu i pri tome dobiti istu ukupnu valnu funkciju. Kako bismo fiksirali fazu svih jednočestičnih valnih funkcija, trebali bismo postaviti $f - 1$ uvjeta na njih, jer je faza posljednje funkcije definirana fazom ukupne valne funkcije. Kako bismo dobili intuitivnija ograničenja, u sustav uvodimo još jednu kompleksnu funkciju koja ne ovisi o koordinatama:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = a(t) \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) \quad (33)$$

Time uvodimo redundantnost u opisu te trebamo postaviti ukupno f ograničenja kako bismo imali jedinstven opis. To se postiže tako da se za svaku jednočestičnu funkciju definira ograničenje oblika:

$$i \langle \varphi^{(k)}(q_k, t) | \frac{\partial}{\partial t} \varphi^{(k)}(q_k, t) \rangle = g_k(t) \quad (34)$$

Ukoliko se funkcije ograničenja odaberu da budu realne, norme jednočestičnih valnih funkcija bit će očuvane. Funkcije $g_k(t)$ biraju se tako da se konačne jednadžbe gibanja što više pojednostave, o čemu će biti govora kasnije.

Kako bismo dobili jednadžbe gibanja, uvrstimo dobiveni izraz u Dirac-Frenkelovo načelo, imajući na umu kako sada variramo i funkcije $\varphi^{(k)}(q_k, t)$:

$$\langle \delta \left(a(t) \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) \right) | \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} | a(t) \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) \rangle = 0 \quad (35)$$

Sređivanjem dobivenog izraza, uvrštavanjem izraza za ograničenja i izjednačavanjem članova uz varijacije $a(t)$ i $\varphi^{(k)}(q_k, t)$ dolazimo do jednadžbi gibanja za TDH metodu:

$$i \frac{\partial}{\partial t} a(t) = \left(\langle H \rangle - \sum_{j=1}^f g_j(t) \right) a(t)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi^{(k)}(q_k, t) = (H^{(k)} - \langle H \rangle + g_k(t)) \varphi^{(k)}(q_k, t) \quad (36)$$

Pri čemu smo uveli oznake:

$$\langle H \rangle = \langle \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) | \hat{H} | \varphi^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi^{(f)}(q_f, t) \rangle$$

$$H^{(k)} = \langle \prod_{l=1, l \neq k}^f \varphi^{(l)}(q_l, t) | \hat{H} | \prod_{l=1, l \neq k}^f \varphi^{(l)}(q_l, t) \rangle \quad (37)$$

Time smo jedan problem f dimenzija sveli na $f + 1$ jednodimenzionalan problem, za koje postoje dobro poznati i učinkoviti integratori. Dobivene jednadžbe mogu se dodatno pojednostaviti mudrim odabirom funkcija ograničenja. Uobičajeni izbori su:

$$g_j(t) = \frac{\langle H \rangle}{f} \quad (38)$$

čime se pojednostavljuje jednadžba za $a(t)$, i:

$$g_j(t) = \langle H \rangle \quad (39)$$

čime se pojednostavljaju jednadžbe za $\varphi^{(k)}(q_k, t)$. Jednočestične funkcije mogu se sada zapisati kao linearna kombinacija nekih osnovnih skupova $\{\chi_{i_k}^{(k)}(q_k)\}$. Primjetimo da ovim postupkom umjesto računanja s N^f koeficijenata kao u standardnoj metodi, računamo s $f \cdot N$ koeficijenata, što značajno smanjuje potrebe za memorijskim prostorom. Veliki nedostatak ove metode je činjenica da je u svakom trenutku propagacije potrebno računati usrednjena polja $H^{(k)}$, za što je potrebno računati $(f - 1)$ -tostruke integrale, što je za proizvoljan oblik Hamiltonijana neizvedivo. Ovaj problem može se zaobići ukoliko se potencijal, a time i cijeli Hamiltonijan, zapišu u obliku sume umnožaka jednočestičnih funkcija, za što danas postoje dobro poznati algoritmi.

Primijetimo da navedena metoda daje egzaktne rješenja ukoliko se Hamiltonijan može potpuno separirati kao suma jednočestičnih Hamiltonijana. Jednostavnom analizom može se pokazati da pogreška koju stvaraju neseparabilni članovi ovisi o lokaliziranosti valnog paketa koji opisuje sustav. Ukoliko je valni paket lokaliziran, TDH metoda daje dobar opis gibanja, dok za delokalizirane valne pakete imamo loš opis ukupne valne funkcije, te moramo uključiti

više konfiguracija u njen razvoj. Također, TDH metoda nije prikladna za opis fotokemijskih sustava jer nam ne dopušta uvođenje nekoliko valnih funkcija za različita elektronska stanja.^{10,11}

3.4. Jednadžbe gibanja MCTDH metode

Kako bismo bolje opisali valnu funkciju u potencijalima koji nisu separabilni, moramo uzeti nekoliko jednočestičnih valnih funkcija za svaki stupanj slobode. Kako bismo na jednak način tretirali sve stupnjeve slobode, moramo uzeti sve moguće kombinacije svih jednočestičnih valnih funkcija, odnosno sve moguće konfiguracije sustava, zbog čega se metoda naziva multikonfiguracijskom. Tada ukupna valna funkcija poprima oblik:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 j_2 \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f)}(q_f, t) \quad (40)$$

Kao i u TDH metodi, niti ove jednočestične valne funkcije nisu jednoznačno definirane, već je potrebno uvesti niz ograničenja oblika:

$$i \langle \varphi_j^{(k)}(q_k, t) | \frac{\partial}{\partial t} \varphi_l^{(k)}(q_k, t) \rangle = \langle \varphi_j^{(k)}(q_k, t) | \hat{g}^{(k)} | \varphi_l^{(k)}(q_k, t) \rangle \quad (41)$$

gdje se operatori $\hat{g}^{(k)}$ moraju uzeti tako da budu hermitski kako bi se očuvala ortonormiranost funkcija $\varphi_j^{(k)}(q_k, t)$.

Kako bismo pojednostavnili izraze, uvest ćemo sljedeću notaciju:

$$\begin{aligned} J &= (j_1, \dots, j_f) \\ J^k &= (j_1, \dots, j_{k-1}, j_{k+1}, \dots, j_f) \\ J_l^k &= (j_1, \dots, j_{k-1}, l, j_{k+1}, \dots, j_f) \\ \Phi_J &= \varphi_{j_1}^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f)}(q_f, t) \\ \Psi_l^{(k)} &= \frac{\partial}{\partial \varphi_l^{(k)}} \Psi = \langle \varphi_l^{(k)} | \Psi \rangle = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{J_l^k} \Phi_{J^k} \end{aligned} \quad (42)$$

U ovakvoj notaciji valna funkcija zapisana je kao:

$$\Psi = \sum_J A_J \Phi_J \quad (43)$$

Uvrštavanjem takvog zapisa u Dirac-Frenkelovo načelo, sređivanjem dobivenog izraza i izjednačavanjem članova uz varijacije s nulom, dolazimo do jednadžbi gibanja za MCTDH metodu:

$$i \frac{\partial}{\partial t} A_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle A_L - \sum_{k=1}^f \sum_{l=1}^{n_k} g_{j_k l}^{(k)} A_{J_l^k}$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\varphi}^{(k)} = \hat{g}^{(k)} \boldsymbol{\varphi}^{(k)} + (1 - P^{(k)}) \left(\boldsymbol{\rho}^{(k)-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(k)} - \hat{g}^{(k)} \right) \boldsymbol{\varphi}^{(k)} \quad (44)$$

Pri čemu smo uveli matricu gustoće, matricu usrednjenih polja i projektor kao:

$$\begin{aligned} \rho_{jl}^{(k)} &= \langle \Psi_j^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle \\ \langle H \rangle_{jl}^{(k)} &= \langle \Psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi_l^{(k)} \rangle \\ P^{(k)} &= \sum_{j=1}^{n_k} |\varphi_j^{(k)} \rangle \langle \varphi_j^{(k)}| \end{aligned} \quad (45)$$

Ukoliko, jednostavnosti radi, postavimo sve matrice ograničenja u nulmatrice, dobivamo izraze:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} A_J &= \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle A_L \\ i \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\varphi}^{(k)} &= (1 - P^{(k)}) \left(\boldsymbol{\rho}^{(k)-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(k)} \right) \boldsymbol{\varphi}^{(k)} \end{aligned} \quad (46)$$

Jednadžbe za vektor A već su viđenog, linearnog oblika, koji se lako može propagirati s dobro poznatim propagatorima, kao što su SIL i slični. Jednadžbe za jednočestične valne funkcije, naprotiv, nisu linearne s obzirom na valne funkcije te se za njih koriste drugi propagatori, kao što su Runge-Kutta, Adams-Bashforth-Moulton i slični.

Promotrimo memorijske zahtjeve za MCTDH metodu. Kako bismo mogli sve jednočestične valne funkcije prikazati preko linearne kombinacije nekog osnovnog skupa, potrebno nam je $f \cdot n \cdot N$ koeficijenata, dok je za reprezentaciju vektora A potrebno n^f koeficijenata. Vidimo da, što se memorijske potražnje tiče, MCTDH metoda, kao i standardna metoda, ima eksponencijalno skaliranje s obzirom na broj stupnjeva slobode. Dobitak nad standardnom metodom je u tome što je baza u eksponencijalnom skaliranju manja, te je potrebno $\left(\frac{N}{n}\right)^f$ puta manje memorijskog prostora. Ukoliko je broj jednočestičnih valnih funkcija po stupnju slobode jednak broju funkcija u osnovnom skupu, MCTDH metoda prelazi u standardnu metodu.

Što se tiče vremena potrebnog za propagaciju, najveći problem MCTDH metode je činjenica da se u svakom koraku moraju računati usrednjena polja i elementi $\langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_J \rangle$, koji su $(f - 1)$ - i f -dimenzionalni integrali, za čiju je evaluaciju potreban velik broj računskih operacija. Taj se problem može umanjiti na dva načina. Prvi je da se Hamiltonijan zapiše u pogodnom obliku sume produkata jednočestičnih Hamiltonijana, pri čemu se evaluiraju jednodimenzionalni integrali iz kojih se zatim grade usrednjena polja, a drugi je uporaba takozvane *constant mean field* integracijske sheme (CMF). CMF shema koristi činjenicu da se

usrednjena polja i gustoće ne mijenjaju toliko brzo kao što se mijenjaju valne funkcije u vremenu, što nam omogućuje da ih držimo fiksnima u nekoliko koraka integriranja i smanjuje broj puta kojih ih treba računati.^{10,11}

3.5. Odabir početnih uvjeta

Kako bismo mogli provesti propagaciju, potrebno je definirati nuklearnu valnu funkciju u trenutku $t = 0$, što je u skladu s činjenicom da je propagacija rješavanje sustava diferencijalnih jednadžbi prvog reda. Ukoliko nas zanima dinamika fotoekscitacije i fotodisocijacije sustava, obično se za početnu valnu funkciju jezgara uzima valna funkcija osnovnog vibracijskog stanja najnižeg elektronskog nivoa, kojoj se zatim pridruži elektronska valna funkcija nekog pobuđenog stanja, što bi odgovaralo vertikalnoj ekscitaciji. Takva valna funkcija lako se može generirati MCTDH metodom, ukoliko se propagacija ne provodi u realnom vremenu, već u imaginarnom, zamjenom varijabli $t \rightarrow it$. Time općenito rješenje Schrödingerove jednadžbe postaje:

$$\psi(\mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(\mathbf{R}) e^{-E_i t} \quad (47)$$

iz čega vidimo da propagacijom u imaginarnom vremenu najsporije trne član s valnom funkcijom osnovnog vibracijskog nivoa, zbog čega sustav nakon nekog vremena propagacije u nju konvergira. Ukoliko nas zanima dinamika raspršenja, za valnu funkciju čestice na kojoj se vrši raspršenje može se uzeti valna funkcija osnovnog vibracijskog nivoa, a za nadolazeću česticu neka funkcija koja opisuje ravni val, primjerice $\sin(kq)$.^{10,11}

3.6. Elektronska stanja u MCTDH metodi

Za razliku od TDH metode, MCTDH metoda nam omogućuje provođenje nuklearne dinamike uz uključivanje nekoliko elektronskih stanja. Postoje dva uobičajena pristupa za tretman takvih problema. Prvi je takozvani *single-set* pristup, u kojemu se u ukupnu valnu funkciju uvede dodatan stupanj slobode koji opisuje elektronsko stanje u kojemu se sustav nalazi, a koje za varijablu ima diskretne vrijednosti. Valna funkcija tada poprima oblik:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, \alpha, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 j_2 \dots j_f \alpha} \varphi_{j_1}^{(1)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f)}(q_f, t) |\alpha\rangle \quad (48)$$

a informacija o raspodjeli po elektronskim stanjima sadržana je u vektoru A . Glavna mana ovog pristupa je što se za sva elektronska stanja koristi isti set nuklearnih valnih funkcija. Ovakav pristup je efikasan i daje dobre rezultate ukoliko su plohe potencijalne energije slične

za stanja koja promatramo, što posljedično znači da će i nuklearne valne funkcije biti slične. Ukoliko to nije slučaj, potrebno je uzeti velik broj jednočestičnih valnih funkcija po stupnju slobode, što brzo prestaje biti učinkovito. U takvim slučajevima bolje je koristiti takozvani *multi-set* pristup. U *multi-set* pristupu svakom elektronskom stanju pripisuje se njegov set nuklearnih valnih funkcija, te ukupna valna funkcija poprima oblik:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, \alpha, t) = \sum_{\alpha} \Psi^{(\alpha)}(q_1, \dots, q_f, t) |\alpha\rangle$$

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, \alpha, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1^{\alpha}} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f^{\alpha}} \sum_{\alpha} A_{j_1 j_2 \dots j_f}^{(\alpha)} \varphi_{j_1}^{(1, \alpha)}(q_1, t) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f, \alpha)}(q_f, t) |\alpha\rangle \quad (49)$$

A za jednadžbe gibanja dobije se (uz postavljanje ograničenja u nulmatrice):

$$i \frac{\partial}{\partial t} A_j^{(\alpha)} = \sum_{\beta} \sum_L \langle \Phi_j^{(\alpha)} | \hat{H} | \Phi_L^{(\beta)} \rangle A_L^{(\beta)}$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j^{(k, \alpha)} = (1 - P^{(k, \alpha)}) (\rho^{(k, \alpha)})^{-1} \sum_{jl} \sum_{m=1}^{n_m^{\beta}} \langle \Psi_l^{(k, \alpha)} | \hat{H} | \Psi_m^{(k, \beta)} \rangle \varphi_m^{(k)} \quad (50)$$

iz čega vidimo da za svako elektronsko stanje imamo set jednadžbi za pripadne nuklearne valne funkcije.¹⁰

3.7. Analiza propagiranih valnih funkcija

Nakon što se provede propagacija nuklearne valne funkcije u nekom periodu vremena, iz dobivene vremenske ovisnosti moguće je izvući mnoge podatke o sustavu. U analizi se često koristi takozvana autokorelacijska funkcija, koja je definirana kao:

$$a(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \quad (51)$$

Fourierovom transformacijom autokorelacijske funkcije možemo dobiti spektar Hamiltonijana i razdiobu početne valne funkcije po energetske nivoima (takozvani spektar snage), iz koje se može izračunati spektar zračenja sustava. Analizom oblika valnih funkcija moguće je odrediti je li došlo do disocijacije molekula, a analizom položaja maksimuma nuklearnih valnih funkcija, je li došlo do kemijske reakcije.¹⁰

§ 4. TULLYJEVA SURFACE HOPPING (TSH) METODA

4.1. Jednadžbe gibanja

Osnovni problemi kvantne dinamike su potreba za već izračunatim ploham potencijalne energije i velikim memorijskim i računalnim zahtjevima za propagaciju nuklearne valne funkcije. Oba problema mogu se otkloniti ukoliko se vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba zamijeni s Newtonovim jednadžbama gibanja. Tada je u memoriju potrebno pohraniti jedino položaje i brzine svih atoma u molekuli, što je ukupno $6N$ parametara, a za propagaciju je potrebno rješavati linearne diferencijalne jednadžbe drugog reda, za što postoje jeftini i učinkoviti algoritmi. Još jedna prednost klasične dinamike je ta što se ne treba računati cijela ploha potencijalne energije, već je potrebno samo izračunati energije i gradijente u točkama na trajektoriji, što se može raditi prilikom provođenja dinamike. Međutim, prelaskom na Newtonove jednadžbe, gubimo informaciju o valnoj funkciji jezgara te ju zamjenjujemo skupom klasičnih trajektorija, čime se gube kvantni efekti, kao što su koherencija i tuneliranje. Također, klasična dinamika se provodi na jednoj plohi potencijalne energije te je potrebno razviti drugačiju metodologiju kako bi se opisali elektronski prijelazi. Oba problema djelomično su riješena u Tullyjevoj *surface-hopping* metodi.

Osnovna ideja TSH metode je da se elektronsko i nuklearno gibanje može razdvojiti primjenom Born-Oppenheimerove aproksimacije, pri čemu je nuklearno gibanje puno sporije zbog većih masa jezgara te se može opisati klasičnim, Newtonovim jednadžbama, dok se elektronsko gibanje opisuje valnom funkcijom. U TSH metodi propagacija se provodi na jednoj plohi potencijalne energije prema Newtonovim jednadžbama:

$$M_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} R_{\alpha i}(t) = - \frac{\partial}{\partial R_{\alpha i}} E_{jj}(\mathbf{R}) \quad (52)$$

gdje je $E_{jj}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \hat{H}_e | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle$. Ovakav pristup, zasad, ne omogućava opis elektronskih prijelaza. Kako bismo njih uzeli u obzir, zapišimo elektronsku valnu funkciju kao linearnu kombinaciju nekoliko adijabatskih ili dijabatskih funkcija koje su nam od interesa:

$$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (53)$$

Taj razvoj zatim uvrstimo u vremenski ovisnu elektronsku Schrödingerovu jednadžbu:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) &= \hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \\ i \frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) &= \hat{H}_e \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \\ i \sum_{j=1}^{n_e} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) + i \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) &= \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \hat{H}_e \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \end{aligned} \quad (54)$$

Dobivenu jednadžbu zatim pomnožimo s $\Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ i prointegriramo po elektronskim koordinatama, pri čemu pretpostavimo da su elektronske funkcije međusobno ortonormirane:

$$\begin{aligned} i \sum_{j=1}^{n_e} \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) + i \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \\ = \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \hat{H}_e | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \\ i \sum_{j=1}^{n_e} \delta_{kj} \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) + i \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle = \sum_{j=1}^{n_e} c_j(t) E_{kj} \end{aligned} \quad (55)$$

Koristeći ulančano pravilo za derivacije, drugi član na lijevoj strani jednadžbe možemo pojednostaviti kao:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle &= \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \\ \langle \Psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e^{(j)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle &= T_{kj}^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \end{aligned} \quad (56)$$

Konačna jednadžba za propagaciju elektronske valne funkcije tada poprima oblik:

$$i \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) = \sum_{j=1}^{n_e} \left(E_{kj} - i \cdot T_{kj}^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \right) c_j(t) \quad (57)$$

te su u njoj sadržana sprežanja između različitih elektronskih stanja u nedijagonalnim članovima E_{kj} i $T_{kj}^{(1)}$.

Ključni problem koji treba riješiti je činjenica da se prilikom propagacije nuklearne valne funkcije na jednoj plohi potencijalne energije, populacije elektronskih stanja mogu mijenjati

zbog članova sprezanja. Ideja TSH metode je prebaciti trajektoriju na drugu plohu potencijalne energije ukoliko se njena populacija počne brzo mijenjati uslijed utjecaja članova sprezanja. Ukupan tok vjerojatnosti u neko stanje je:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} |c_k(t)|^2 &= c_k^*(t) \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) + c_k(t) \frac{\partial}{\partial t} c_k^*(t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} |c_k(t)|^2 &= c_k^*(t) \sum_{j=1}^{n_e} \left(-iE_{kj} - T_{kj}^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \right) c_j(t) \\
 &\quad + c_k(t) \sum_{j=1}^{n_e} \left(iE_{kj}^* - T_{kj}^{(1)*} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \right) c_j^*(t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} |c_k(t)|^2 &= 2 \sum_{j=1, j \neq k}^{n_e} \left(\text{Im}(c_k^*(t) c_j(t) E_{kj}) - \text{Re} \left(c_k^*(t) c_j(t) T_{kj}^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \right) \right) \quad (58)
 \end{aligned}$$

Ukoliko ukupan tok vjerojatnosti podijelimo na doprinose svakog stanja, možemo definirati tokove vjerojatnosti iz stanja j u stanje k kao:

$$b_{kj} = 2\text{Im}(c_k^*(t) c_j(t) E_{kj}) - 2\text{Re} \left(c_k^*(t) c_j(t) T_{kj}^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}(t) \right) \quad (59)$$

Primjetimo da za tako definirane tokove vrijedi:

$$b_{kj} = -b_{jk} \quad (60)$$

Ideja TSH metode je održati raspodjelu po elektronskim stanjima promjenom plohe potencijalne energije na kojoj se trajektorija propagira. To se provodi tako da se nakon nekog vremenskog koraka Δt izračunaju tokovi vjerojatnosti iz trenutnog elektronskog stanja na čijoj se plohi propagira trajektorija. Za relativnu promjenu populacije tog elektronskog stanja k tada vrijedi:

$$\begin{aligned}
 \frac{|c_k(t + \Delta t)|^2 - |c_k(t)|^2}{|c_k(t)|^2} &= \frac{|c_k(t + \Delta t)|^2 - |c_k(t)|^2}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} \\
 \frac{|c_k(t + \Delta t)|^2 - |c_k(t)|^2}{|c_k(t)|^2} &\approx \frac{\partial}{\partial t} |c_k(t)|^2 \cdot \frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} \\
 \frac{|c_k(t + \Delta t)|^2 - |c_k(t)|^2}{|c_k(t)|^2} &\approx \frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} \sum_{j=1, j \neq k}^{n_e} b_{kj} \quad (61)
 \end{aligned}$$

Ukupnu promjenu populacije tada možemo podijeliti na doprinose zbog prelaska u neko elektronsko stanje j :

$$\frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} b_{kj} \quad (62)$$

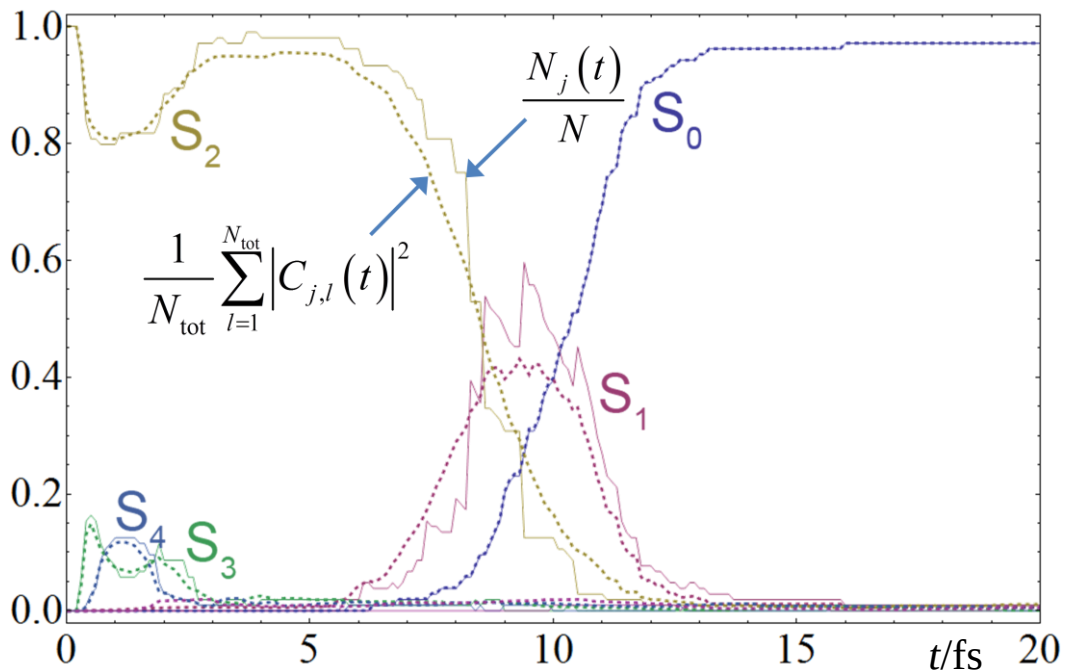
Ukoliko je taj doprinos negativan, znači da se populacija stanja k smanjuje zbog prijelaza u stanje j te, ukoliko želimo da nam udio trajektorija u elektronskim stanjima prati njihove populacije, trebamo njih $-\frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} b_{kj}$ prebaciti u elektronsko stanje j , iz čega slijedi da je vjerojatnost za skok iz trenutnog stanja k u stanje j dana s:

$$g_{kj} = -\frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} b_{kj} = \frac{\Delta t}{|c_k(t)|^2} b_{jk} \quad (63)$$

Algoritam se provodi tako da se izgenerira slučajan broj $0 < \xi < 1$ te se provjeri niz usporedbi:

$$\begin{aligned} g_{k1} &> \xi \\ g_{k1} + g_{k2} &> \xi > g_{k1} \\ &\vdots \\ g_{k1} + \dots + g_{kn_e} &> \xi > g_{k1} + \dots + g_{kn_e-1} \end{aligned} \quad (64)$$

Ukoliko je neka od tih usporedbi istinita, trajektorija se prebacuje na tu plohu potencijalne energije. Ukoliko potencijalna energija na novoj plohi nije ista kao na prethodnoj, promijene se brzine jezgara kako bi se očuvala ukupna energija sustava.



Slika 1. Udio trajektorija u j -tom elektronskom stanju i populacija tog stanja tijekom propagacije u TSH metodi¹²

Kako su skokovi između elektronskih stanja slučajni, za dobar opis sustava nije dovoljno uzeti samo jednu trajektoriju, već je propagaciju potrebno provesti za čitav niz trajektorija. Iz dobivenog roja trajektorija moguće je izvesti slične zaključke o dinamici sustava koji bi se dobili kvantnom dinamikom.¹³

4.2. Odabir početnih uvjeta

Kao i u kvantnoj dinamici, i u TSH metodi potrebno je zadati početne uvjete kako bi se moglo provesti propagaciju. Za elektronsku valnu funkciju uobičajen odabir je jedno čisto adijabatsko ili dijabatsko elektronsko stanje. Za raspodjelu geometrija i početnih brzina može se koristiti Wignerova raspodjela, definirana kao:

$$P(x, p) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x + y) \psi(x - y) e^{2ipy} dy \quad (65)$$

koja povezuje valnu funkciju s distribucijom vjerojatnosti u faznom prostoru. Uporaba takve distribucije omogućuje uključivanje efekta energije nulte točke u klasičnu dinamiku te zbog analognih početnih uvjeta, izravnu usporedbu rezultata klasične i kvantne dinamike.⁶

4.3. Učinkovitost metode

Za razliku od MCTDH metode, TSH zahtijeva puno manje računalne memorije i procesorske snage za provođenje. Za početak, kod TSH metode nije potrebno računati plohe potencijalne energije na nekoj mreži, već se energije i gradijenti računaju samo u točkama na trajektoriji prilikom propagacije. Nadalje, za pohranu parametara potrebno je svega $6M$ memorijskih lokacija za brzine i položaje jezgara i n_e lokacija za pohranu koeficijenata elektronske valne funkcije. To predstavlja značajno poboljšanje u odnosu na MCTDH metodu, u kojoj je potrebno $f \cdot n \cdot N + n^f$ memorijskih lokacija samo za reprezentaciju valne funkcije, bez uzimanja u obzir da je potrebno spremati i matrice usrednjenih polja. Upravo taj problem ograničava MCTDH metodu na relativno male sustave do približno 9-12 stupnjeva slobode, dok se s TSH metodom mogu promatrati i sustavi s nekoliko desetaka stupnjeva slobode.

Trajanje propagacije u TSH metodi limitirano je trajanjem računa energija i gradijenata elektronskih valnih funkcija te računanjem elemenata sprege, koje jako ovisi o razini teorije koja se koristi, veličini sustava, veličini osnovnog skupa i obliku u kojem se valna funkcija zapisuje (HF, CIS,...).¹³

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48** (1967) 715-726.
2. A. B. J. Parusel, S. Grimme, *J. Phys. Chem.* **22** (2000) 5395-5398.
3. G. Granucci, J. T. Hynes, P. Milli  , T.-H. Tran-Thi, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (2000) 12243-12253.
4. H. J. C. Jacobs, *Pure & Appl. Chem.* **67** (1995) 63-70.
5. D. S. Goodsell, *The Oncologist*, **6** (2001) 298-299.
6. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: a Time-dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007, 335-344, 55-79.
7. A. Ferretti, G. Granucci, A. Lami, M. Persico, G. Villani, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 5517-5527.
8. J. P. Malhado, M. J. Bearpark, J. T. Hynes, *Front. Chem.* **2** (2014) 1-21.
9. A. Raab, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 674-678.
10. H.-D. Meyer, *Introduction to MCTDH*, Lipanj 2016., http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/lit/intro_MCTDH.pdf
11. M. H. Beck, A. J  ckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Physics Reports* **324** (2000) 1-105.
12. M. Mali  , neobjavljeni podatci
13. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061-1071.