

Универзитет у Београду
Факултет за физичку хемију

Марко Љ. Митић

Проучавање Ренер-Телеровог ефекта
у вишеатомским линеарним
молекулама применом варијационе
методе

Докторска дисертација

Београд, 2020.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Marko Lj. Mitić

The study of Renner-Teller effect in linear polyatomic molecules with variational method

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Истраживања су вршена на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, при националном пројекту бр. ОИ 172040 „Структура и динамика молекулских система у основним и побуђеним електронским стањима“, чији је носилац Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, а руководилац ванредни професор др Михајло Етински.

Ментори:

1. др Миљенко Перић, редовни члан САНУ и професор емеритус Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду,
2. др Станка Јеросимић, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду.

Комисија:

1. др Станка Јеросимић, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду,
2. др Михајло Етински, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду,
3. др Маја Груден-Павловић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду,
4. др Милан Миловановић, научни сарадник Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду.

Датум одбране: _____

"It is an important and popular fact that things are not always what they seem. For instance, on the planet Earth, man had always assumed that he was more intelligent than dolphins because he had achieved so much – the wheel, New York, wars and so on – while all the dolphins had ever done was muck about in the water having a good time. But conversely, the dolphins had always believed that they were far more intelligent than man – for precisely the same reasons."

– Douglas Adams, *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*

Захвалница

На првом месту, захваљујем се својим менторима др Миљенку Перићу и др Станки Јеросимић на несебичној помоћи, стрпљењу, саветима и усмеравањима током мојих докторских студија. Захваљујем се на знању и искуству које су поделили са мном.

Др Милану Миловановићу, колеги и пријатељу, захваљујем се на корисним саветима и сугестијама како током израде ове докторске дисертације, тако и током целокупних докторских студија.

Акици, Бојану, Којићу, Костићу, Јовани, Мркију, Аци, Банету, Тањи, Џејсону, Ксенији, мојим пријатељима, хвала што су увек били ту. Александри, хвала на подршци и мотивацији током писања ове докторске дисертације.

Мојој мајци Љубици и упокојеној баки Љубинци, без којих не бих био оно што сам и не бих био овде где сам, хвала за све!

Проучавање Ренер-Телеровог ефекта у вишеатомским линеарним молекулима применом варијационе методе

Резиме

Ренер-Телеров ефекат представља вибрационо-електронску (вибронску) спрегу и последица је нарушавања Борн-Опенхајмерове апроксимације приликом савијања линеарних молекула са просторно дегенерисаним електронским стањем. Услед савијајућих вибрација молекула, електронско стање које је просторно дегенерисано при линеарној геометрији се цепа на два блиска електронска стања која међусобно интерагују. Вибронска спрега тада одређује ровибрациону структуру спектра молекула, као и могуће понашање молекула у хемијским реакцијама.

У овој докторској дисертацији проучаван је Ренер-Телеров ефекат код вишеатомских молекула са произвољним бројем језгара (више од три језгра) у Π електронским стањима и линеарном равнотежном геометријом применом варијационе методе. За разлику од троатомских молекула где се појављује класични Ренер-Телеров ефекат који је описан у претходном пасусу, код четвороатомских молекула и молекула са већим бројем језгара уочава се комбинација Ренер-Телеровог ефекта и појаве коничних пресека потенцијалних површи, односно Јан-Телеровог ефекта. Детаљно је представљен модел за третирање Ренер-Телеровог ефекта и његова поузданост је тестирана на примеру молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању *ab initio* рачунањем електронских потенцијалних површи и неадијабатских матричних елемената. Проучена је топологија (избегнутих) пресецања потенцијалних површи и неадијабатских матричних елемената. У програмском језику *Python* написан је програм за варијационо рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа вишеатомских молекула са произвољним бројем језгара, линеарном равнотежном геометријом, Π електронским стањима и произвољне спинске мултиплетности. Конкретно, проучаван је четвороатомски молекул $C_2S_2^-$ у $X^2\Pi_u$ стању. Варијационо су израчунати вибронски нивои овог молекула и упоређени са доступним експерименталним подацима, при чему је предложена асигнација трака које нису биле експериментално асигниране. Даље, топологија (избегнутих) пресецања потенцијалних површи и неадијабатских матричних елемената проучена је код петоатомских молекула, а на примеру молекула C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању. Први пут је израчунат вибронски спектар петоатомског молекула, који испољава Ренер-Телеров ефекат, применом варијационе методе. Такође, вибронски нивои молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању су први пут израчунати у варијационом формализму, а резултати упоређени са резултатима добијени применом пертурбационе теорије.

Кључне речи: Ренер-Телеров ефекат, вишеатомски линеарни молекули, дијабатска трансформација, варијациони метод

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија – квантна хемија, Физичка хемија – спектрохемија

УДК број:

The study of Renner-Teller effect in linear polyatomic molecules with variational method

Abstract

The Renner-Teller effect represents a vibrational-electronic (vibronic) coupling and arises as a consequence of violation of the Born-Oppenheimer approximation in linear molecules with spatial degenerate electronic states upon bending vibrations. During bending vibrations of the molecule, a spatially degenerate electronic state at linear geometry splits into two energetically close electronic states that mutually interact. Vibronic coupling could lead to complicated rovibrational spectra of molecules, and also determine their reaction pathways.

In this doctoral thesis, we have studied the Renner-Teller effect in linear polyatomic molecules with arbitrary number of nuclei (more than three) in Π electronic states and linear equilibrium geometry by using the variational method. In comparison to the classical Renner-Teller effect in triatomic molecules that was defined in the previous paragraph, in tetra- and any-atomic molecules a combination of classical Renner-Teller effect and appearance of conical intersections of potential energy surfaces occur, i.e. the Jahn-Teller effect. We describe in details a model for treatment of the Renner-Teller effect and test its plausibility on example of $C_2H_2^+$ molecule in the $X^2\Pi_u$ electronic state by *ab initio* calculations of its electronic potential surface and nonadiabatic matrix elements. Topology structure of (avoided) crossings of potential surfaces and nonadiabatic matrix elements was studied. The program for variational calculation of low-lying vibronic levels of polyatomic molecules with arbitrary number of nuclei and linear equilibrium geometry in Π electronic states and arbitrary spin multiplicity has been written in *Python* programming language. We have studied the tetra-atomic molecule $C_2S_2^-$ in its $X^2\Pi_u$ electronic state. Vibronic levels of this molecule have been variationally calculated and the obtained results were compared with available experimental data. The assignment of several previously unassigned spectral lines in the previous experimental investigation was proposed according to the obtained results. Further, topology structure of (avoided) crossings of potential surfaces and nonadiabatic matrix elements was studied in five-atomic molecules, on example of the C_5^- molecule in the $X^2\Pi_u$ electronic state. For the first time, the low-lying vibronic spectrum of five-atomic species which exhibit the Renner-Teller effect was calculated by applying the variational method. Additionally, the vibronic levels of C_6^- molecule in its $X^2\Pi_u$ electronic state have been calculated for the first time in variational manner, and the obtained results were compared to the perturbational theory results.

Keywords: Renner-Teller effect, linear polyatomic molecules, diabatic transformation, variational method

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical chemistry – Quantum chemistry, Physical chemistry – Spectrochemistry

UDC number:

Садржај

1. Увод	1
1.1. Ренер-Телеров ефекат код вишеатомских линеарних молекула	1
1.2. Предмет и циљеви истраживања	4
1.3. Објављени научни радови	5
2. Основе квантнохемијског рачуна	7
2.1. Шредингерова једначина	7
2.2. Борн-Опенхајмерова апроксимација	8
2.3. Варијациона метода	10
2.4. Хартри-Фокова метода	11
2.4.1. Ограничени и неограничени Хартри-Фоков метод	12
2.4.2. Ротханов формализам	13
2.5. Електронска корелација	13
2.6. Једнореферентне методе	14
2.6.1. Метода интеракције конфигурација	14
2.6.2. Метода спрегнутих кластера	15
2.7. Вишереферентне методе	16
2.7.1. Метода самоусаглашеног поља са више конфигурација	17
2.7.2. <i>CASSCF</i> метода	17
2.7.3. Вишереферентна метода интеракције конфигурација	18
2.8. Базни скупови	18
2.9. Експлицитно корелисане методе	19
3. Ренер-Телеров ефекат у линеарним вишеатомским молекулима са произвољним бројем језгара	21
3.1. Моделни хамилтонијан	21
3.2. Адијабатска база	28
3.3. Дијабатска база	33
3.4. Линеарна база	34
3.5. Угао τ и неадијабатски матрични елементи	36
3.6. Вибрационе базне функције и квантни бројеви	37
3.7. Варијациони приступ	38
3.8. Одређивање параметара модела из <i>ab initio</i> рачуна	40
4. Резултати и дискусија	42
4.1. Програм за варијационо рачунање вибронских спектра	42
4.2. Четвороатомски молекули	44
4.2.1. Молекул $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању	44
4.2.1.1. Детаљи <i>ab initio</i> рачуна	44
4.2.1.2. Одређивање улазних параметара неопходних за модел	45
4.2.1.3. Адијабатске потенцијалне површи	46

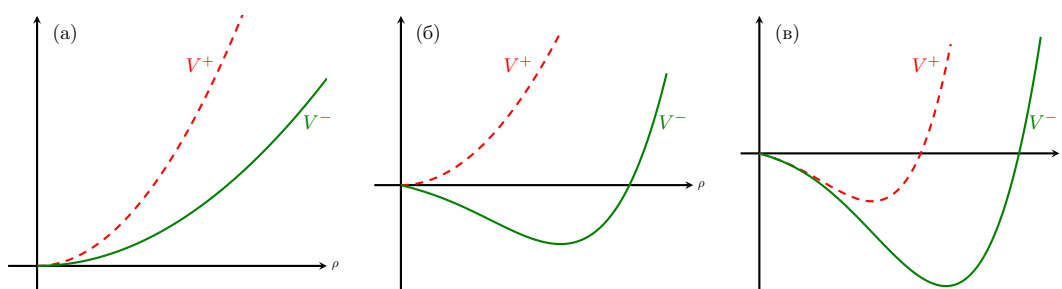
4.2.1.4.	Неадијабатски матрични елементи	49
4.2.1.5.	Угао τ	51
4.2.1.6.	Дијабатске потенцијалне површи	53
4.2.1.7.	Вибронски спектар	54
4.2.1.8.	Закључак	56
4.2.2.	Молекул $C_2S_2^-$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању	56
4.2.2.1.	Детаљи <i>ab initio</i> рачуна	56
4.2.2.2.	Адијабатске криве, R-T параметри, молекулске орбитале и спин-орбитна спрега	57
4.2.2.3.	Вибронски спектар	60
4.2.2.4.	Закључак	65
4.3.	Петоатомски молекули	66
4.3.1.	Молекул C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању	66
4.3.1.1.	Пресецања потенцијалних површи	66
4.3.1.2.	Вибронски спектар	74
4.3.1.3.	Закључак	77
4.4.	Шестоатомски молекули	78
4.4.1.	Молекул C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању	78
4.4.1.1.	Закључак	82
Закључак		85
Литература		92
Биографија		93
Прилози		94
Прилог 1 - Детаљи извођења оператора кинетичке енергије за савијајуће вибрације малих амплитуда		94
Прилог 2 - Изјава о ауторству		96
Прилог 3 - Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада		98
Прилог 4 - Изјава о коришћењу		98

1. Увод

У овој Глави биће представљени основни концепти Ренер-Телеровог ефекта код вишеатомских линеарних молекула заједно са ранијим истраживањима која су урађена и која су повезана са тематиком ове докторске дисертације. Даље, дат је предмет и циљ истраживања ове докторске дисертације, као и научни радови који су проистекли из исте.

1.1. Ренер-Телеров ефекат код вишеатомских линеарних молекула

Борн-Опенхајмерова (Б-О) апроксимација [1] има кључну улогу у опису молекула са становишта теоријске хемије. Она омогућава анализу молекулских спектра, теоријско израчунавање структуре молекула и, уопштено речено, визуализацију хемијских процеса. Заједно са нерелативистичком апроксимацијом представља незаобилазну полазну тачку у скоро сваком квантно-хемијском рачуну. Међутим, постоје бројни случајеви када је потребно радити изван ових апроксимација у циљу постизања боље интерпретације, репродукције и предикције експерименталних резултата. Важни случајеви нарушавања Б-О апроксимације су избегнута пресецања потенцијалних површи [2, 3], Ренер-Телеров (Р-Т) ефекат [4] и Јан-Телеров (Ј-Т) ефекат [5]. Избегнута пресецања потенцијалних површи, које одговарају електронским стањима исте просторне и спинске симетрије, јављају се већ код двоатомских молекула [3], и у општем случају не морају бити последица симетрије. Са друге стране, Р-Т и Ј-Т ефекат се систематски јављају код молекула високе симетрије који се налазе у просторно дегенерисаним електронским стањима.



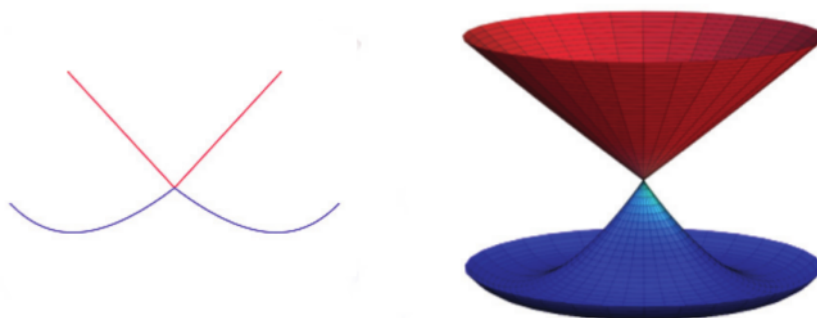
Слика 1.1. Илустрација три квалитативно различита случаја Р-Т ефекта.

Р-Т ефекат представља вибрационо-електронску (вибронску) спрегу. Наиме, код молекула са просторно дегенерисаним електронским стањима и линеарном равнотежном геометријом (Π , Δ , ...), при савијању молекула, електронска стања цепају се на енергетски блиска електронска стања која међусобно интерагују. Вибронска спrega одређује тада ротациону и вибрациону структуру спектра молекула, као и могуће понашање молекула у хемијским реакцијама. Са становишта теорије група, ово цепање електронских стања је последица снижавања осне симетрије $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ на симетрије C_s , C_{2v} , C_{2h} , ..., при чему

последње групе симетрије тачке садрже само једнодимензионе иредуцибилне репрезентације. Квалитативно разликујемо неколико случајева Р-Т ефекта, што је илустровано на Слици 1.1.

Случај (а) на Слици 1.1 одговара Р-Т ефекту када обе компоненте дегенерисаног електронског стања имају минимум при линеарној геометрији. Код случајева (б) и (в) једна или обе компоненте дегенерисаног електронског стања имају минимум при нелинеарној геометрији. За молекула који одговара случају (а) кажемо да испољава слаб Р-Т ефекат или слабу вибронску спрегу, док случајеви (б) и (в) одговарају јакој вибронској интеракцији. У овој докторској дисертацији од интереса ће бити само Р-Т ефекат који одговара случају (а).

Пре него што наставимо са разматрањима Р-Т ефекта, рећи ћемо нешто о Ј-Т ефекту. Ј-Т ефекат се јавља код високо симетричних нелинеарних молекула који се налазе у просторно дегенерисаним електронским стањима. Ј-Т теорема [5] каже: молекула у просторно дегенерисаном електронском стању не може бити стабилан осим ако дегенерација није случајна или језгра не леже на правој линији. Доказ ове теореме заснован је на коришћењу пертурбационе теорије, где померање језгара (вибрација) представља пертурбацију на дегенерисано електронско стање преко вибронске интеракције. За било коју групу симетрије тачке (осим за $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$), постоји асиметрична вибрација која укида просторну електронску дегенерацију и узрокује постојање минимума на потенцијалној енергетској површи при нижој симетрији молекула [6]. Потенцијална енергетска површ има изглед конуса при симетричној конфигурацији молекула и формира се тзв. конични пресек, што је илустровано на Слици 1.2. Теорија је проширена на разматрање стабилности молекула у случају интеракције основног електронског стања (дегенерисаног, псеудодегенерисаног или недегенерисаног) кроз вибронску спрегу са неким од побуђених електронских стања одговарајуће симетрије, што је названо псеудо-Ј-Т ефекат [7–9]. Показано је да код линеарних молекула Р-Т ефекат узрокује само цепање потенцијалних површи, док је псеудо-Ј-Т ефекат извор нестабилности/дисторзије молекула и узрокује померање равнотежне геометрије ка нелинеарној [10], случајеви (б) и (в) на Слици 1.1. Берсукер и сарадници су показали да код троатомских линеарних молекула поред Р-Т ефекта, псеудо-Ј-Т ефекат такође може имати утицај на геометријске и спектроскопске особине молекула [11]. Теорија Ј-Т ефекта описана је у великом броју публикација [2, 6, 12–17].



Слика 1.2. Илустрација Ј-Т ефекта и коничног пресека. Адаптирано из Реф. [9].

Р-Т ефекат је теоријски предвиђен код троатомских молекула [4] 1934. године, само неколико година након открића закона (квантне теорије) по којима се атоми и молекули понашају. Око 25 година касније, ефекат је и експериментално опажен [18, 19]. Ситуација са Р-Т ефектом код већих, конкретно код четвороатомских, молекула је сасвим другачија. Херцберг је 1936. године [20] дао први експериментални доказ о постојању Р-Т ефекта код четвороатомских молекула. Теорија Р-Т ефекта код молекула који садрже више од

три језгра знатно је компликованија у односу на троатомске молекуле. У вези са тим, није изненађујућа чињеница да је први теоријски модел за третирање Р-Т ефекта код четвороатомских молекула, од стране Петелина и Киселева [21], појавио скоро 10 година након Херцберговог експерименталног открића.

Две чињенице чине теорију и/или моделовање Р-Т ефекта код троатомских молекула релативно једноставним: (*i*) молекул приликом савијања задржава одређену симетрију (само долази до снижавања симетрије: $D_{\infty h}/C_{\infty v} \rightarrow C_{2v}/C_s$), што омогућава познавање барем асимптотских (инфинитезималне савијајуће вибрације) форми електронских таласних функција за две компоненте електронског стања; (*ii*) неадијабатски матрични елементи у матрици хамилтонијана, који узрокују вибронску спрегу, су отежани факторима ка линеарној геометрији, што омогућава да се у доброј апроксимацији израчунају у бази коју чине асимптотске форме електронских таласних функција [22–24]. У троатомским молекулама Р-Т ефекат разматран је на различитим нивоима теорије [18, 19, 25–44], при чему су теорија и модели описани у великом броју публикација [2, 12, 15, 22, 45–50].

Код молекула у чији састав улази више од три језгра, конкретно код четвороатомских молекула, ситуација је знатно сложенија зато што ни (*i*) ни (*ii*) не важи. При произвољним геометријама молекула у односу на линеарну, молекул припада тривијалној C_1 групи симетрије тачке и (избегнута) пресецања потенцијалних површи, која проузрокују велике неадијабатске матричне елементе, могу постојати при геометријама молекула које су далеко од линеарне. Дакле, асимптотске форме електронских таласних функција не могу се одредити коришћењем само симетрије, а чак и да су асимптотске функције познате не значи да би се могле користити за израчунавање неадијабатских матричних елемената у матрици хамилтонијана.

Као што је већ поменуто, код четвороатомских молекула (избегнута) пресецања се могу јавити и при планарним и при непланарним геометријама [23, 24]. Позиција ових пресека је одређена нумеричким параметрима који су аналогни Ренеровом параметру ϵ код троатомских молекула, односно ако су познати ови параметри тачке пресека могу се лако одредити [24]. Дакле, код четвороатомских молекула, и молекула са више језгара, Р-Т ефекат представља комбинацију класичног Р-Т ефекта (који се јавља код троатомских молекула) и коничних пресека потенцијалних површи, односно неке врсте Ј-Т ефекта. Коришћењем модела заснованих на хармонијској апроксимацији, поменути други ефекат је приликом третирања Р-Т ефекта у четвороатомским молекулама сакривен и не може се запазити. Дакле, модел за третирање Р-Т ефекта у четвороатомским молекулама је примењиван не узимајући у обзир горе поменуто ситуацију, или у општем случају не знајући за постојање исте. Могло би се поставити питање плаузабилности модела и добијених резултата. О томе ће даље бити речи у овој дисертацији.

Публикације које се односе на Р-Т ефекат код четвороатомских молекула могу се поделити у три групе. Првој групи припадају радови који се односе на рачунање вибронских нивоа помоћу петрубационе теорије, коришћењем једначина које су изведене у првој теоријској студији посвећеној овој проблематици од стране Петелина и Киселева [21]. Побољшан приступ Петелина и Киселева је коришћен у комбинованој теоријској и експерименталној студији анализе спектра молекула $HCCS$ [51–53] и $C_2H_2^+$ [54, 55]. Друга група публикација односи се на проучавање Р-Т/Ј-Т феномена као тополошких ефеката, при чему се неадијабатски матрични елементи који узрокују вибронску спрегу рачунају квантохемијским *ab initio* методама [56–61]. Коначно, трећа група се односи на радове Јутиера и сарадника [62–65] који су развили варијациони *ab initio* приступ који узима у обзир све језгарне степене слободе и спинске ефекте, и применили овај приступ на рачунање вибронског спектра молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању.

Прва *ab initio* студија Р-Т ефекта у четвороатомским молекулама објављена је пре 33 године [66] (Перић *et al.*). Варијациони приступ који је развијен у овом раду заснивао се

на истим претпоставкама као и оригинални пертурбациони приступ Петелина и Киселева, само језгарни степени слободе који директно доприносе Р-Т ефекту су узети у обзир. Модел је даље унапређен тако да се могао користити како за Π електронска стања, тако и за Δ стања. Примењен је на рачунање вибронског спектра молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању [67], узимајући у обзир поред вибронске спреге и спин-орбитну спрегу [68]. Затим су узети у обзир магнетни хиперфини ефекти [69], вибрације великих амплитуда код молекула са линеарном равнотежном геометријом [70], асиметрични линеарни молекули (коришћењем нормалних савијајућих координата) [71]. Изведене су једначине за енергију вибронских нивоа коришћењем пертурбационе теорије до другог реда за Π и Δ електронска стања са произвољном спинском мултиплетношћу [72, 73]. Модел и приступ поменути у овом параграфу су детаљно разматрани у неколико публикација [22, 74, 75].

Коришћењем пертурбационе теорије, модел је проширен на третирање молекула са више од четири језгра. За поједине вибронске енергетске нивое изведене су једначине у оквиру пертурбационе теорије до другог реда за петоатомске [48] и шестоатомске молекуле [76], као и за случај вишеатомског линеарног молекула са произвољним бројем језгара [77].

1.2. Предмет и циљеви истраживања

Велики број молекула/радикала од значаја за астрохемију, реакције сагоревања, састав и спектроскопију плазме испољавају Р-Т ефекат. У вези са тим, добро познавање спектроскопских особина ових молекулских врста је од великог значаја за њихову детекцију у лабораторији, плазмама и интерстеларном простору, што проблематику моделовања Р-Т ефекта у вишеатомским линеарним молекулима чини и данас актуелном.

Кључан корак у моделу, поменутог у последња два параграфа претходног одељка, представља процес дијабатизације, односно добијање дијабатских таласних функција од адијабатских таласних функција које у Б-О апроксимацији за два електронска стања у линеарној геометрији корелирају са просторно дегенерисаним електронским стањем. Циљ дијабатизације је да се избегне рачунање неадијабатских матричних елемената, што за велики број различитих геометрија молекула може представљати компјутационо захтеван посао.

Као што је поменуто, Р-Т ефекат је код четвороатомских молекула данас могуће третирати користећи хамилтонијан који укључује у обзир све језгарне степене слободе, радови Јутиера и сарадника [62–65]. Према мишљењу аутора постоји неколико разлога зашто може бити корисно користити једноставније моделе и приступ проблематици. Прво, исправан начин дијабатизације адијабатских електронских таласних функција може допринети тачности израчунатих вибронских енергетских нивоа много више него на пример узимање у обзир спреге између савијајућих и истежућих вибрационих модова. У случају да је то потребно, коришћењем једноставнијег модела релативно је лакше узети у обзир постојање одређене спреге, него када се користе модели засновани на комплекснијим хамилтонијанима. Даље, експериментално добијени вибронски спектар најчешће укључује ниско-енергетске вибронске нивое који се могу релативно тачно израчунати коришћењем једноставнијег хамилтонијана (не укључујући чланове спреге) и применом хармонијске апроксимације. Такође, модели засновани на мањем броју параметара који су потребни за израчунавање вибронског спектра су најчешће од веће користи групама које се баве експерименталном спектроскопијом.

Код молекула који садрже више од четири језгра, места (избегнутих) пресецања потенцијалних површи се не могу тако једноставно/елегантано одредити на основу познавања Ренерових параметара, као што је то био случај код четвороатомски молекула [24]. До

сада је за третирање Р-Т ефекта код молекула са више од четири језгра коришћен пертурбациони приступ из следећег разлога: како расте број савијајућих модова, тако расте и димензија матрице хамилтонијана када се примењује варијациони приступ. Међутим, ово данас не представља значајан проблем јер је дијагонализација матрице хамилтонијана релативно брза на модерним рачунарима.

У вези са претходно наведеним разматрањима, циљеви овог докторског рада су:

- 1) провера плаузибилности релативно једноставног модела за третирање Р-Т ефекта коришћењем *ab initio* експлицитно израчунатих параметара дијабатизације (неадијабатских матричних елемената) код $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању, као и демонстрација тачности резултата добијених коришћењем поменутог модела;
- 2) проучавање топологије потенцијалних површи и зависности неадијабатских матричних елемената од координата језгара четвороатомског молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању и молекула са произвољним бројем језгара на примеру C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању;
- 3) развијање варијационог поступка, као и писање одговарајућег рачунарског програма, за третирање Р-Т ефекта код молекула са линеарном равнотежном геометријом у општем случају са произвољним бројем језгара;
- 4) примена варијационог поступка за рачунање ниско-енергетског вибронског спектра четвороатомског молекула $SCCS^-$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању, као и поређење ових резултата са доступним експерименталним резултатима;
- 5) примена варијационог поступка за рачунање ниско-енергетског вибронског спектра петатоомског молекула C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању, као и поређење ових резултата са резултатима добијених примерном пертурбационог рачуна;
- 6) примена варијационог поступка за рачунање ниско-енергетског вибронског спектра шестоатомског молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању, као и поређење ових резултата са резултатима добијених примерном пертурбационог рачуна.

1.3. Објављени научни радови

На основу резултата добијених током израде ове докторске дисертације, до тренутка писања дисертације, објављено је пет научних радова:

- 1) М. Perić, S. Jerosimić, **M. Mitić**, M. Milovanović, R. Ranković, "Underlying theory of a model for the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules: $X^2\Pi_u$ electronic state of $C_2H_2^+$ ", *The Journal of Chemical Physics* **142**, 174306-14 (2015).
- 2) **M. Mitić**, R. Ranković, M. Milovanović, S. Jerosimić, M. Perić, "Underlying theory of a model for the Renner-Teller effect in any-atomic linear molecules on example of the $X^2\Pi_u$ electronic state of C_5^- ", *Chemical Physics* **464**, 55-68 (2016).
- 3) **M. Mitić**, M. Milovanović, R. Ranković, S. Jerosimić, M. Perić, "Variational calculation of the vibronic spectrum in the $X^2\Pi_u$ electronic state of C_6^- ", *Journal of the Serbian Chemical Society* **83** (4), 439-448 (2018).
- 4) **M. Mitić**, M. Milovanović, R. Ranković, S. Jerosimić, M. Perić, "Topological study of nonadiabatic effects in Π electronic states of tetra-atomic molecules", *Molecular Physics* **116:19-20**, 2671-2685 (2018).

-
- 5) S. Jerosimić, **M. Mitić**, M. Milovanović, "SCCS⁻ radical: Renner-Teller effect and spin-orbit coupling in the $X\ ^2\Pi_u$ electronic state", *Journal of the Serbian Chemical Society* **84** (8), 801-817 (2019).

2. Основе квантохемијског рачуна

Рачунање вибрационог или ротационо-вибрационог спектра молекула подразумева прво решавање електронског проблема, односно добијање адијабатске потенцијалне (хипер)површи. У вези са тим, подразумева се да важи Борн-Опенхајмерова апроксимација. Међутим, чак и у случајевима када долази до нарушавања Борн-Опенхајмерове апроксимације, она ипак представља добру полазну тачку у скоро сваком квантохемијском рачуну. Глава која следи садржи основе квантохемијских метода које су коришћене за решавање електронског проблема. Теорија и методе квантне хемије описане су у великом броју књига. Поменућемо само неке које су коришћене при писању ове Главе и у којима се може наћи више детаља о појединим методама. То су књиге "Структура и спектри молекула" проф. емер. др Миљенка Перића [78], "*PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS as Applied to Chemistry and Chemical Physics*" од Фитса [79], "*Introduction to Computational Chemistry*" од Јенсена [80], "*Ideas of quantum chemistry*" од Пјела [81], "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*" од Сабоа и Остлунда [82], и "*Multiconfigurational Quantum Chemistry*" од Роса [83]. У наставку ће бити укратко описане Хартри-Фокова метода, која представља полазну тачку у скоро сваком *ab initio* рачуну, затим једнореферентне метода интеракције конфигурација и метода спрегнутих кластера, и вишереферентне методе самоусаглашеног поља са више конфигурација и вишереферентна метода интеракције конфигурација.

2.1. Шредингерова једначина

Под молекулом ћемо подразумевати скуп од S језгара (A, B, \dots, S) и N електрона (α, β, \dots, N), кога на окупу држе електростатичке силе и који се покоравља законима квантне механике. У нерелативистичком домену, све информације (доступне мерењу) о молекулу од интереса могу се добити решавањем Шредингерове једначине

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{r} означава скуп свих електронских, а \mathbf{R} скуп свих језгарних просторних координата. Једначина (2.1) је парцијална диференцијана једначина и представља својствени проблем хамилтонијана молекула $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, дефинисаног у простору који разшињу просторне координате свих електрона и језгара. Решавањем Шредингерове једначине (2.1) добија се таласна функција $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ као својствена функција и укупна енергија E као својствена вредност.

Нерелативистички хамилтонијан изолованог молекула има облик:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}). \quad (2.2)$$

У претходној једначини, $\hat{T}_n(\mathbf{R})$ представља суму кинетичких енергија језгара, а $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ суму кинетичких енергија електрона. Потенцијална енергија је Кулонова интеракција између језгара и електрона $\hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, интеракција електрона међусобно $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ и интеракција језгара међусобно $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$.

У Декартовом координатном систему (X, Y, Z) фиксираним у простору, и у атомским јединицама¹, чланови једначине (2.2) се могу изразити као:

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{K=A}^S \frac{1}{m_K} \nabla_K^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=\alpha}^N \nabla_\mu^2, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{\mu=\alpha}^N \sum_{K=A}^S \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_K|}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=\alpha}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) = \sum_{K=A}^S \sum_{L>K}^S \frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}. \quad (2.7)$$

∇_K^2 и ∇_μ^2 су Лапласови оператори ($\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$) K -тог језгра и μ -тог електрона, редом. m_K је релативна маса језгра K у односу на масу електрона. $|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_K|$ растојање између електрона μ и језгра K , $|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|$ растојање између електрона μ и ν , и $|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|$ растојање између језгара K и L . Z_K и Z_L су атомски бројеви језгара K и L , редом.

2.2. Борн-Опенхајмерова апроксимација

Шредингерову једначину, чак и за неке најједноставније молекуле (нпр. H_2), није могуће решити аналитички у оквиру нерелативистичке квантне механике. За њено решавање мора се прибећи различитим врстама апроксимација. Један од првих корака у сваком квантохемијском рачуну представља Б-О апроксимација. Б-О апроксимација узима у обзир разлику у маси електрона и језгара, при чему су електростатичке силе између њих истог реда величине. Језгра се због знатно веће масе крећу доста спорије, тако да се електрони тренутно прилагођавају сваком новом положају језгара. Ово подразумева да се у хамилтонијану (2.2) занемари члан који потиче од кинетичке енергије језгара, $\hat{T}_n(\mathbf{R})$. Тада се за фиксирани положај језгара $\hat{T}_n(\mathbf{R}) = 0$, ортонормиране електронске таласне функције $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ и електронске енергије $E_e(\mathbf{R})$ добијају решавањем електронске Шредингерове једначине

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.8)$$

где је $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ електронски хамилтонијан молекула. Електронске таласне функције и електронске енергије сада експлицитно зависе од координата електрона \mathbf{r} , а параметарски од координата језгара \mathbf{R} . Једначина (2.8) представља N -електронски проблем у $3N$ координатом систему и не може се решити аналитички. Међутим, постоје различите методе за добијање приближних решења ове једначине. Скуп решења за различито \mathbf{R} омогућава да се добије (хипер)површ потенцијалне енергије молекула, али такође и да се било која функција од интереса развије у базном скупу електронских таласних

¹У систему атомских јединица, маса електрона m_e , елементарно наелектрисање електрона e , редуктована Планкова константа $\hbar = h(2\pi)^{-1}$ и Кулонова константа $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ имају јединичну вредност. Јединицу дужине представља Боров радијус $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2(m_e e^2)^{-1}$, а јединицу енергије Hartree = а.у., $E_h = m_e e^4 (4\pi\epsilon_0\hbar)^{-2}$.

функција. У вези са тим, да бисмо решили проблем кретања језгара, тј. одредили ровибрационе таласне функције и енергије, укупну таласну функцију можемо написати као

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_j \Phi_j(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

при чему су функције $\Phi_j(\mathbf{R})$ коефицијенти развоја. У циљу одређивања функција $\Phi_j(\mathbf{R})$, заменом (2.9) у (2.1), множењем са $\psi_i^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ и интеграцијом по свим електронским координатама, добија се:

$$[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) - E + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R})]\Phi_j(\mathbf{R}) + \sum_j \hat{\Lambda}_{ij}\Phi_j(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.10)$$

где је $\hat{\Lambda}_{ij}$ неадијабатски оператор

$$\hat{\Lambda}_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{K=A}^S \frac{1}{m_K} \left[\langle \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_K^2 \psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + 2 \langle \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_K \psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_K \right]. \quad (2.11)$$

Чланови $\hat{\Lambda}_{ij}$ садрже изводе електронских таласних функција по координатама језгара и њихово занемаривање назива се Б-О или адијабатска апроксимација.

Дакле, адијабатска апроксимација се заснива на претпоставци да се оператор кинетичке енергије језгара може сматрати малом пертурбацијом на кретање електрона у молекулу. Систем спрегнутих једначина (2.10) распада се тада на

$$[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R})]\Phi_j(\mathbf{R}) = E\Phi_j(\mathbf{R}), \quad j = 1, 2, \dots, \quad (2.12)$$

а укупна таласна функција је производ језгарне и електронске адијабатске таласне функције

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_j(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Свака једначина (2.12) одређује таласну функцију језгара за једно одређено електронско стање (k). За свако електронско стање од интереса, електронска Шредингерова једначина мора се решити за низ различитих међусобних положаја језгара. Добијена потенцијална површ репрезентује се погодном аналитичком функцијом (нпр. полиномом) координата језгара \mathbf{R} и уврсти се у једначину (2.12), чијим се решавањем добија укупна енергија молекула за дато електронско стање.

У оквиру адијабатске апроксимације матрична форма $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ је дијагонална, а електронска стања су довољно енергетски раздвојена при свим геометријама молекула. Међутим, ако су два или више електронских стања блиских енергија при једној или више доступних геометрија молекула, тада се неадијабатски оператор $\hat{\Lambda}_{ij}$ не може занемарити и долази до тзв. нарушавања Б-О апроксимације. Разматрана електронска стања од интереса су тада вибронски спрегнута преко $\hat{\Lambda}_{ij}$. Матрични елементи неадијабатског оператора, који описују промене адијабатских електронских стања у зависности од координата језгара у близини избегнутог пресецања или коничног пресека потенцијалних површи, могу бити веома компликовани и отежати решавање Шредингерове једначине. Да би се овај проблем избегао, адијабатске електронске таласне функције $\psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ замењују се функцијама које су непрекидне и споро се мењају са координатама језгара $\eta_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, а одговарајуће потенцијалне површи се сада могу пресецати на местима избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи. Ове функције $\eta_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ називају се дијабатске функције

и представљају дијабатску базу [84–87]. Дијабатска база се добија ортогоналном трансформацијом адијабатских таласних функција тако да матрични елементи неадијабатског оператора у дијабатској бази буду занемарљиво мали.

Решавање електронске Шредингерове једначине (2.8) данас је један од основних задатака квантне хемије, и неке од метода за њено решавање, коришћене у овој докторској дисертацији, биће описане у одељцима који следе.

2.3. Варијациона метода

Један од најважнијих поступака за приближно решавање Шредингерове једначине (2.1), како електронске (2.8) тако и језгарне (2.12), јесте варијациона метода.

Метода је заснована на варијационој теореми која каже да је очекивана вредност хамилтонијана \mathcal{E} за неку пробну таласну функцију φ увек већа или једнака у односу на егзактну својствену вредност основног стања система E_0 :

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0, \quad (2.14)$$

при чему је очекивана вредност \mathcal{E} једнака егзактној енергији E_0 само у случају када је пробна таласна функција, φ , једнака егзактној таласној функцији основног стања. Пробна таласна функција, осим одређених физичких услова које мора да задовољава и да зависи од истих променљивих као и егзактна таласна функција, потпуно је произвољна.

У пракси, варијациони рачун се обично изводи у једној од следеће две варијанте:

i) Пробна таласна функција бира се тако да зависи од одређеног броја континуалних параметара $\varphi(a, b, \dots)$ који се могу варирати. Рачунањем очекиване вредности хамилтонијана система у том стању и одређивањем минимума у односу на параметре a, b, \dots , добија се очекивана вредност која је за дату пробну таласну функцију најприближнија егзактном решењу.

ii) Пробна таласна функција φ развија се у некој коначној бази:

$$\varphi = \sum_{i=1}^n c_i f_i. \quad (2.15)$$

Функције f_i и коефицијенти c_i се бирају да буду реални. Одређивањем минимума израза (2.15), при чему се коефицијенти c_i третирају као варијациони параметри, води до система линеарних једначина:

$$\sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - \mathcal{E} S_{ij}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2.16)$$

при чему је:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle. \quad (2.17)$$

Нетривијална решења хомогеног система једначина за коефицијенте постоје само за оне вредности \mathcal{E} које задовољавају услов:

$$\det(\underline{H} - \mathcal{E} \underline{S}) = 0, \quad (2.18)$$

при чему су \underline{H} и \underline{S} матрице чији су елементи H_{ij} и S_{ij} , редом. Решавањем израза (2.18) добија се n вредности енергија $\mathcal{E}(\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_{n-1})$. Свакој од њих одговара по један скуп коефицијената $\{c_i\}$, тј. једно приближно решење φ , израз (2.15). Најнижа вредност енергије \mathcal{E}_0 је енергија основног стања за које је φ_0 одговарајућа својствена функција.

Ab initio методе за решавање електронске Шредингерове једначине које се заснивају на варијационој методи, разликују се највише по избору пробне таласне функције и начину параметризације исте.

2.4. Хартри-Фокова метода

Хартри-Фокова (енгл. *Hartree-Fock*, *HF*) метода у квантној хемији је основна метода за рачунање електронске енергије и електронских таласних функција атома и молекула. Када је реч о молекулима, *HF* омогућује да се добију приближна решења електронске Шредингерове једначине представљене једначином (2.8). *HF* метода представља комбинацију варијационог поступка и концепта усредњене интеракције електрона у вишеелектронским системима. Такође, *HF* метода је најчешће основа за тачније поступке који на софистициранији начин урачунавају међусобну корелисаност кретања електрона.

Показало се да таласна функција вишеелектронског система мора бити антисиметрична у односу на истовремену транспозицију просторних и спинских координата сваког пара електрона. У вези са тим, у оквиру *HF* методе пробна таласна функција Ψ_{HF} , која рефлектује фермионски карактер електрона представља се Слејтеровом детерминантом, антисиметризованим производом спин-орбитала $\chi(\mathbf{x})^2$. Слејтерова детерминанта за случај N електрона и N спин-орбитала има облик

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

Очекивана вредност пробне таласне функције Ψ_{HF} је

$$E_{HF} = \sum_{I=1}^N h_I + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N (J_{IJ} - K_{IJ}) + \sum_{K=A}^S \sum_{L>K}^S \frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}, \quad (2.20)$$

при чему се сумирање врши по спин-орбиталама, а спин-орбитале су ортонормиране. Матрични елементи h_I , J_{IJ} и K_{IJ} дефинисани су као

$$h_I = \left\langle \chi_I(\mathbf{x}_\mu) \left| -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{\mu=\alpha}^N \sum_{K=A}^S \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_K|} \right| \chi_I(\mathbf{x}_\mu) \right\rangle, \quad (2.21)$$

$$J_{IJ} = \left\langle \chi_I(\mathbf{x}_\mu) \chi_J(\mathbf{x}_\nu) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \right| \chi_I(\mathbf{x}_\mu) \chi_J(\mathbf{x}_\nu) \right\rangle, \quad (2.22)$$

$$K_{IJ} = \left\langle \chi_I(\mathbf{x}_\mu) \chi_J(\mathbf{x}_\nu) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \right| \chi_J(\mathbf{x}_\mu) \chi_I(\mathbf{x}_\nu) \right\rangle. \quad (2.23)$$

Кинетичка енергија електрона у стању описаног са χ_I и енергија интеракције овог електрона са свим језгрима у молекулу описана је чланом h_I . Чланови J_{IJ} и K_{IJ} описују енергију међусобног одбијања електрона у молекулу. J_{IJ} је Кулонов интеграл и представља електростатичко одбијање густина наелектрисања два електрона, а K_{IJ} је интеграл измене и последица је антисиметричности таласне функције.

² \mathbf{x} представља координату која зависи од просторних и спинских координата електрона. Спин-орбитала се може представити као производ просторне $\phi(\mathbf{r})$ и спинске функције $|\alpha\rangle$ или $|\beta\rangle$, тј. $\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r}) |\alpha\rangle$ или $\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r}) |\beta\rangle$

Форма молекулских орбитала $\chi(\mathbf{x})$ одређују се применом варијационог принципа, тако да енергија (2.20) буде минимална, при чему се ортонормираност спин-орбитала задржава применом методе Лагранжевих мултипликатора. Овај поступак води до HF једначина

$$\hat{F}\chi_I(\mathbf{x}_\mu) = \varepsilon_I\chi_I(\mathbf{x}_\mu), \quad I = 1, 2, \dots, N, \quad (2.24)$$

где су $\chi_I(\mathbf{x}_\mu)$ канонске орбитале добијене унитарном трансформацијом, а ε_I одговарајуће својствене енергије (енергије орбитала). \hat{F} је Фоков оператор

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \sum_{\mu=\alpha}^N \sum_{K=A}^S \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_K|} + \sum_{J=1}^N [\hat{J}_J(\mathbf{x}_\mu) - \hat{K}_J(\mathbf{x}_\mu)] \quad (2.25)$$

и представља ефективни једноелектронски оператор. Он описује кинетичку енергију електрона и енергију привлачења са свим језгрима преко прва два члана, као и енергију одбијања са свим другим електронима преко Кулоновог оператора $\hat{J}_J(\mathbf{x}_\mu)$ и оператора измене $\hat{K}_J(\mathbf{x}_\mu)$. Ова два оператора су дефинисана као

$$\hat{J}_I(\nu)\psi_J(\nu) = \left\langle \psi_I(\mu) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \right| \psi_I(\mu) \right\rangle \psi_J(\nu), \quad (2.26)$$

$$\hat{K}_I(\nu)\psi_J(\nu) = \left\langle \psi_I(\mu) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \right| \psi_J(\mu) \right\rangle \psi_I(\nu). \quad (2.27)$$

Решења HF једначина (2.24) су једноелектронске таласне функције $\chi_I(\mathbf{x}_\mu)$ и својствене енергије ε_I . Међутим, Фоков оператор је дефинисан преко тих решења (преко Кулоновог оператора и оператора измене), тако да се систем једначина (2.24) назива псеудосвојствени проблем и решава се итеративним поступком. Стога, HF метода се још назива и метода самоусаглашеног поља (енгл. *Self Consistent Field, SCF*).

HF метода заснива се на претпоставци да се реални систем међусобно интерагујућих електрона може описати пробном таласном функцијом у облику Слејтерове детерминанте (2.19), а да се хамилтонијан система може представити ефективним једноелектронским Фоковим оператором (2.25). На овај начин, реални вишеелектронски проблем се своди на ефективни једноелектронски проблем, у оквиру кога се међуелектронске интеракције третирају усредњено.

2.4.1. Ограничени и неограничени Хартри-Фоков метод

Слејтерова детерминанта садржи спин-орбитале, које су производ просторне и спинске функције (α или β). Ако не постоје никаква ограничења у погледу облика просторне орбитале, онда се пробна таласна функција назива неограничена Хартри-Фокова (енгл. *Unrestricted Hartree-Fock, UHF*) таласна функција. Са друге стране, ако нас интересују системи са парним бројем електрона и синглетним типом таласне функције, најчешће се поставља ограничење да свака просторна орбитала садржи један пар електрона, један у α и један у β спинском стању. Таква пробна таласна функција се назива ограничена Хартри-Фокова (енгл. *Restricted Hartree-Fock, RHF*) таласна функција. Иако UHF таласна функција пружа већу флексибилност у погледу варијације већег броја параметара, UHF приступ има недостатак да таласна функција није својствена функција \hat{S}^2 оператора, што води до проблема спинске контаминације.

2.4.2. Ротханов формализам

Хартри-Фокове једначине представљају систем интегро-диференцијалних једначина, што њихово решавање чини доста тешким. Ово се посебно односи на молекуле, који имају веома комплексне вишецентричне просторне орбитале. Иако се HF једначине могу решити у општем случају применом нумеричких метода интеграције, такав поступак био би компјутационо захтеван и са становишта квантне хемије непрактичан. У вези са тим, у конкретним молекулским рачунањима просторне орбитале развијају се у бази погодних аналитичких функција, што је метод који је предложио Ротхан. Просторне орбитале ϕ_i у коначној бази M нормираних, али не нужно и ортогоналних, базних функција ξ_q су

$$\phi_i = \sum_{q=1}^M c_{iq} \xi_q. \quad (2.28)$$

На тај начин се интегро-диференцијалне једначине преводе у систем (линеарних) алгебарских једначина, чијим се решавањем добијају оптимални коефицијенти развоја c_{iq} и енергије придружене орбиталама.

Решавањем Ротханових једначина добија се укупно M орбитала, односно постоји N попуњених и $M - N$ непопуњених, тј. виртуелних орбитала. Виртуалне орбитале су ортогоналне у односу на све заузете орбитале, али немају директу физичку интерпретацију, осим да њихова енергија представља негативан афинитет према електрону (Копмансова теорема).

Што је базни скуп већи, таласна функција има више сличности са егзактном таласном функцијом и израчуната енергија основног електронског стања је ближа стварној вредности. Са повећањем броја базних функција које чине базни скуп, у одређеном тренутку се долази до тога да његово даље повећање не доводи до промене израчунате енергије. Та вредност енергије се назива Хартри-Фоковом границом (енгл. *Hartree-Fock limit*) и то је најквалитетнија вредност која се може добити применом HF методе. Прецизнија вредност се не може израчунати због апроксимација на којим се заснива HF метод.

2.5. Електронска корелација

HF решење електронске Шредингерове једначине урачунава око 99 % укупне енергије. Међутим, показало се да је преосталих 1 % од великог значаја за проучавање хемијских система. Енергија која је занемарена у HF методи назива се корелациона енергија и последица је усредњеног третирања међуелектронских интеракција. Корелациона енергија E_{corr} дефинисана је као разлика егзактне нерелативистичке енергије система E_{exact} и енергије добијене HF методом E_{HF} ,

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}. \quad (2.29)$$

У литератури, корелациона енергија (2.29) се најчешће дели на динамичку E_{dyn} и статичку E_{stat} (нединамичку) корелациону енергију

$$E_{corr} = E_{dyn} + E_{stat}. \quad (2.30)$$

Један од могућих начина за унапређење HF методе и урачунавање корелационе енергије је коришћење таласне функције која заправо представља линеарну комбинацију више Слејтерових детерминанти,

$$\Psi = c_0 \Psi_{HF} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots, \quad (2.31)$$

где коефицијенти c_i представљају тежинске факторе сваке детерминанте у укупној таласној функцији и осигуравају да је укупна таласна функција нормирана. Дакле, уместо једне Слејтерове детерминанте Ψ_{HF} , таласна функција је проширена са додатним ексцитованим Слејтеровим детерминантима Ψ_1, Ψ_2, \dots . Ексцитоване Слејтерове детерминанте добијају се заменом попуњених спин-орбитала са виртуелним спин-орбиталама из HF детерминанте, која се у овом случају назива референтна таласна функција. Методе засноване на овом приступу називају се пост- HF методе.

У већини случајева, једна детерминанта Ψ_{HF} даје највећи допринос таласној функцији Ψ . Све остале детерминанте представљају само мање корекције Ψ и на тај начин урачунавају динамичку корелацију електрона, тј. ефекте настале тренутним међусобним одбијањем два електрона. У тим случајевима HF метода представља валидну полазну тачку за методе које урачунавају динамичку корелацију и ове методе се називају једнореферентне (енгл. *single-reference*) методе.

Статичка корелација постоји у свим случајевима када више од једне детерминанте дају значајан допринос таласној функцији Ψ . Разлог за ово може бити симетријске природе, када су одређени коефицијенти c_i једнаки по знаку, али такође и последица саме електронске структуре молекула. У вези са тим, статичка корелација последица је (квази)дегенерације попуњених и виртуелних орбитала, односно ако имамо два енергетски блиска или дегенерисана електронска стања. За такво стање система кажемо да је вишереферентно (енгл. *multi-reference*), односно да коришћење Ψ_{HF} као референтне таласне функције није добра апроксимација чак ни за добијање квалитативних резултата. Тада је потребно користити линеарну комбинацију неколико Слејтерових детерминанти које имају приближно једнаке, незанемарљиво мале, тежинске факторе. Најчешће се након налажења добре почетне вишереферентне таласне функције, односно урачунавања статичке корелације, примењују методе које урачунавају и динамичку корелацију.

2.6. Једнореферентне методе

Овде ћемо укратко описати две једнореферентне методе од интереса у овој докторској дисертацији, метода интеракције конфигурација (енгл. *Configuration Interaction, CI*) и метода спрегнутих кластера (енгл. *Coupled Cluster, CC*). Метода интеракције конфигурација није експлицитно коришћена у прорачунима, јер се показало да не даје добре резултате као метода спрегнутих кластера, међутим представља методу која је основ за коришћене вишереферентне методе. Метода спрегнутих кластера се данас најчешће користи у квантној хемији када је потребно урачунати динамичку корелациону енергију и добити прецизне резултате.

2.6.1. Метода интеракције конфигурација

У случају CI методе, пробна таласна функција представља се као линеарна комбинација Слејтерових детерминанти, а коефицијенти развоја имају улогу варијационих параметара, израз сличан као (2.31). За конструкцију ексцитованих Слејтерових детерминанти користе се молекулске орбитале (у случају CI методе се не варирају) добијене у HF рачуну. CI таласна функција има облик

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_S c_S \Psi_S + \sum_D c_D \Psi_D + \sum_T c_T \Psi_T + \dots = \sum_{i=0} c_i \Psi_i, \quad (2.32)$$

где S, D, T, \dots , у доњем десном индексу означавају детерминанте које су једнострукто, двострукто, трострукто, ..., ексцитоване у односу на HF Слејтерову детерминанту. Као што

је речено, метода је у основи варијациона и потребно је одредити коефицијенте развоја (c_0, c_S, c_D, \dots) у претходном изразу (2.32) тако да минимизују енергију уз услов да је таласна функција нормирана,

$$E = \min \langle \Psi_{CI} | \hat{H}_{el} | \Psi_{CI} \rangle, \quad \langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle = 1. \quad (2.33)$$

Скуп свих Слејтерових детерминанти формира комплетан скуп у N -електронском Хилбертовом простору. Метода која је заснована на овом приступу назива се потпуна интеракција конфигурација (енгл. *Full Configuration Interaction, FCI*). *FCI* метода у теорији, ако би се спин-орбитале развиле у бесконачном базном скупу, омогућава да се израчунају егзактно енергије основног и побуђених стања молекула. У пракси се сума у изразу (2.32) прекида после одређеног броја ексцитација. *CI* метода која укључује само једноструке и двоструке електронске ексцитације има ознаку *CISD*, односно ако су укључене и троструке ексцитације *CISDT*, четвороструке *CISDTQ*, итд. Порастом броја Слејтерових детерминанти у изразу (2.32), расте и време које је потребно да рачунар изврши рачун. У вези са тим, *CI* рачун се, осим ако није реч о веома малим молекулима (три до четири језгра), завршава са једноструким и двоструким електронским ексцитацијама, односно користи се *CISD* метода. Компјутациона захтевност *CISD* рачуна расте као $\sim N^6$.

Када је реч о *CI* методи са коначним бројем ексцитованих Слејтерових детерминанти, *CI* метода није стриктно сепарабилна (енгл. *size consistent*) и екстензивна (енгл. *size extensive*). Није стриктно сепарабилна значи да енергија два неинтерагујућа подсистема A и B , E_{AB} , није једнака суми појединачних енергија $E_A + E_B$. Метода је екстензивна ако се (корелациона) енергија скалира линеарно са бројем електрона. У циљу постизања конзистентности према величини и екстензивности, као и за урачунавање додатне електронске корелације када се користи метода *CISD*, најчешће се рачуна Дејвидсонова корекција која омогућава да се процени енергија квадруполних ексцитација. Комбинација *CISD* и Дејвидсонове корекције се скраћено записује као *CISD+Q* или *CISD(Q)* метода.

2.6.2. Метода спрегнутих кластера

CC метода данас је најчешћи избор када је потребно урачинати динамичку корелациону енергију једнореферентних система. За разлику од *CI* методе, *CC* метода је стриктно сепарабилна и екстензивна. *CC* таласна функција Ψ_{CC} , у односу на *HF* референтну таласну функцију, има облик

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^n}{n!} \Psi_{HF}, \quad (2.34)$$

где је \hat{T} оператор који генерише једноструке \hat{T}_1 , двоструке \hat{T}_2 , до n -те ексцитације \hat{T}_n ,

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i. \quad (2.35)$$

Ако узмемо у обзир претходни израз (2.35) и Тејлоров развој у ред у изразу (2.34), може се написати

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \frac{1}{2!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^2 + \frac{1}{3!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^3 + \dots \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

У последњем реду у претходном изразу, први члан генерише референтну таласну функцију, затим други члан све једноструко ексцитоване конфигурације. Трећи члан у загради, одговара свим двоструко ексцитованим конфигурацијама генерисане као двоструке ексцитације \hat{T}_2 или као две узастопне једноструке ексцитације \hat{T}_1^2 . Ако би се у обзир узеле све ексцитоване детерминанте, CC таласна функција била би једнака FCI таласној функцији.

Узимајући у обзир облик CC таласне функције, Шредингерова једначина се може написати у облику

$$\hat{H}_{el}\Psi_{CC} = \hat{H}_{el}e^{\hat{T}}\Psi_{HF} = E_{CC}e^{\hat{T}}\Psi_{HF}, \quad (2.37)$$

и применом варијационог принципа одредити енергија E_{CC} ,

$$E_{CC}^{var} = \frac{\langle \Psi_{CC} | \hat{H}_{el} | \Psi_{CC} \rangle}{\langle \Psi_{CC} | \Psi_{CC} \rangle} = \frac{\langle e^{\hat{T}}\Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | e^{\hat{T}}\Psi_{HF} \rangle}{\langle e^{\hat{T}}\Psi_{HF} | e^{\hat{T}}\Psi_{HF} \rangle}. \quad (2.38)$$

Међутим, проблем у оваквом приступу је тај што ако се узме у обзир израз (2.36), то води до веома компликованих израза у бројиоцу и имениоцу са великим бројем ненултих чланова, што чини варијациони приступ у овом случају практично неприменљивим. Уобичајена формулација CC методе је да се, уз услов $\langle \Psi_{CC} | \Psi_{HF} \rangle = 1$, енергија израчунава као

$$E_{CC} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} e^{\hat{T}} | \Psi_{HF} \rangle. \quad (2.39)$$

Овако формулисано, CC метода није варијациона метода и као таква је данас најчешће имплементирана у већини квантнохемијских програма.

У циљу смањења рачунарског времена, развој таласне функције се, односно израз (2.35), најчешће прекида. Међутим, у односу на CI методу, CC метода је стриктно сепарабилна и екстензивна чак и кад се користи коначан број ексцитованих Слејтерових детерминанти. Ово је последица управо начина на који се формира CC таласна функција, дејством експоненцијалног ексцитационог оператора на референтну HF таласну функцију. Ако је $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, метода има ознаку $CCSD$ и укључује и троструке и четвороструке ексцитације у виду производа \hat{T}_1 и \hat{T}_2 , дакле без додатних \hat{T}_3 и \hat{T}_4 . Међутим, показало се да су доприноси члана \hat{T}_3 веома битни у циљу постизања високе тачности великог броја параметара молекула. Како би компјутационо било веома захтевно применити $CCSDT$ методу, ексцитације оператора \hat{T}_3 могу се урачунати коришћењем пертурбационе теорије. Тако се долази до $CCSD(T)$ методе, где је допринос троструких ексцитација урачунат пертурбационо, која се данас сматра "златним стандардом" у квантној хемији јер даје веома тачне резултате за разумно компјутационо време. Компјутациона захтевност $CCSD(T)$ рачуна расте као $\sim N^7$.

2.7. Вишереферентне методе

У овом делу биће дат кратак опис мултиреферентних метода самоусаглашеног поља са више конфигурација (енгл. *Multi-Configurational Self Consistent Field Method, MCSCF*), метода самоусаглашеног поља са комплетним активним простором (енгл. *Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF*) као посебан случај $MCSCF$ методе, и вишереферентна метода интеракције конфигурација (енгл. *Multireference Configuration Interaction, MRCI*). Наведене вишереферентне методе се најчешће користе у квантној хемији када је од интереса молекула који има дегенерисана или квазидегенерисана електронска стања. $MCSCF$ метода, односно $CASSCF$, омогућава урачунавање статичке корелационе енергије, тј. проналажење валидне таласне функције која се даље може користити у $MRCI$ рачуну за урачунавање и динамичке корелације.

2.7.1. Метода самоусаглашеног поља са више конфигурација

Као што је речено, код молекула код којих постоји значајан допринос статичке корелације HF таласна функција није добра референтна таласна функција. У овим случајевима, чак ни прецизније једнореферентне методе не дају добре резултате. Вишеконфигурационе методе користе линеарну комбинацију неколико таласних функција као референтну таласну функцију

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_q c_q \Psi_q. \quad (2.40)$$

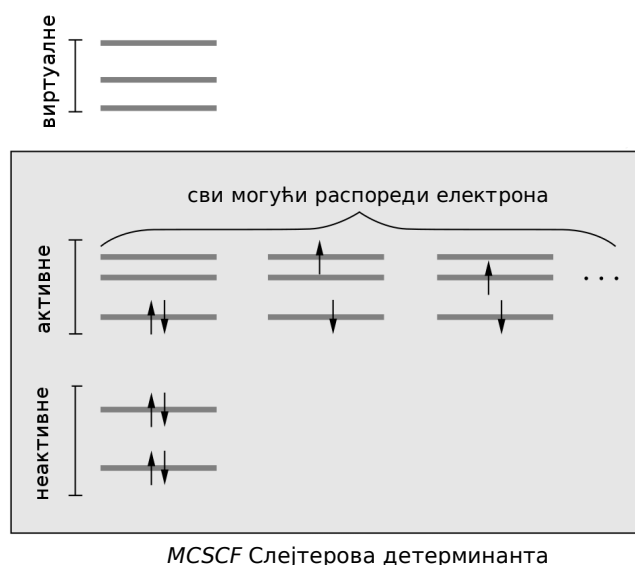
За разлику од CI методе, код $MCSCF$ варирају се истовремено и коефицијенти развоја c_q и спин-орбитале Ψ_q . Такође, разлика у односу на CI методу је избор Ψ_q које улазе у развој (2.40). Оптимизација вишереферентне таласне функције најчешће није једноставан задатак, и најчешће се узима мали број детерминанти у (2.40), при чему постоје "одређена правила" како се бирају најважније детерминанте.

У случају када је потребно проучавати ексцитована стања система или систем који има дегенерисана или квазидегенерисана електронска стања, најбоље је оптимизовати усредњену енергију свих стања од интереса. Овакав приступ назива се $MCSCF$ усредњена по стањима (енгл. *State-Averaged MCSCF*, *SA-MCSCF*).

2.7.2. $CASSCF$ метода

Посебан случај $MCSCF$ методе, а који се тиче избора најважнијих детерминанти у развоју (2.40), јесте $CASSCF$ метода. Код $CASSCF$ методе простор спин-орбитала је подељен на три дела:

- i) унутрашње или неактивне орбитале – увек попуњене (два електрона),
- ii) активне орбитале – могу бити делимично попуњене,
- iii) виртуалне или спољашње орбитале – увек непопуњене (нула електрона).



Слика 2.1. Илустрација $CASSCF$ методе за избор Слејтерових детерминанти. Адаптирано из Реф. [81]

Неактивне или унутрашње орбитале увек су попуњене у свим детерминантама. Виртуалне или спољашње орбитале увек су непопуњене. Активне орбитале најчешће представљају валентне орбитале. Термин "комплетан активни простор" односи се на то да се у оквиру простора активних орбитала врши *FCI* рачун, тако да електрони могу заузети било коју конфигурацију све док је спин система очуван. У тим случајевима, *CASSCF* метода представља *FCI* методу у коначном активном простору. Број активних електрона n и број активних орбитала m најчешће се означава са $CAS(n, m)$. На Слици 2.1 приказана је илустрација *CASSCF* методе, конкретно $CAS(2, 3)$. Избор активних орбитала представља кључан корак у *CASSCF* рачуну. Активни простор мора да садржи све орбитале које су битне за разматрани хемијски проблем.

MCSCF метода урачунава око 40 % електронске корелације и даје валидну таласну функцију (статичка корелација). Међутим, у случајевима када је потребно боље описати систем, користе се методе које додатно урачунавају електронску корелацију. На пример, метода која скоро у потпуности може урачунати електронску корелацију јесте вишереферентна метода интеракције конфигурација *MRCI* која ће у наставку бити укратко описана.

2.7.3. Вишереферентна метода интеракције конфигурација

Општи принципи *MRCI* методе су релативно слични једнореферентној *CI* методи, осим што се уместо *HF* таласне функције као референтне, користи *MCSCF* или *CASSCF* таласна функција. Међутим, у граничном случају обе методе су једнаке *FCI* методи.

Као и у случају *CI* методе, узима се коначан број ексцитација, и у случају *MRCI* методе то најчешће укључује једноструке и двоструке ексцитација и такав тип рачуна се скраћено записује као *MRCISD*. У вези са тим, метода није стриктно сепарабилна и екстензивна и најчешће се рачунају Дејвидсонове корекције *MRCISD(Q)*. *MRCI* метода може дати веома тачну таласну функцију система, али са становишта рачунарског времена је веома захтевна метода јер чак и у случају *MRCISD* рачуна, број матричних елемената које треба израчунати је огroman.

У циљу постизања компјутационо ефикасније *MRCI* методе, различите апроксимације се данас користе. Поменућемо само *MRCI* методу са унутрашњом контракцијом (енгл. *internally contracted, ic*), *ic-MRCI*, приступ који је имплементиран у програмском пакету *MOLPRO* [88]. Без улажења у теорију ове апроксимације, напоменућемо само да значајно смањује број варијационих параметара и самим тим смањује време *MRCI* рачуна.

2.8. Базни скупови

Као што је поменуто раније (Ротханов формализам), уобичајено је да се просторни део спин-орбитале развије у коначној бази одговарајућих функција. Ово има за циљ да се интегро-диференцијалне једначине преведу у систем алгебарских једначина што је са рачунарске стране много једноставније решавати, односно проблем се своди на дијагонализацију матрице хамилтонијана.

У квантној хемији се данас најчешће користе две врсте базних функција за представљање просторног дела таласне функције:

i) Слејтерове орбитале (енгл. *Slater type orbital, STO*),

$$\xi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (2.41)$$

ii) Гаусове орбитале (*Gaussian type orbital, GTO*)

$$\xi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}, \quad (2.42)$$

где N означава константу нормирања, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ сферне хармонике, r растојање електрона од језгра, а ζ параметар који се оптимизује у рачунима на изолованим атомима.

STO су функције типа орбитала водониковог атома, које омогућавају најбољи опис просторне таласне функције са најмањим бројем чланова у бази. Међутим, GTO имају ту предност да се двоелектронски интегрални могу израчунати веома брзо и прецизно. Ово је последица тога да се комбиновањем две Гаусовске орбитале добија опет Гаусовска орбитала, што омогућава ефикасно рачунање спин-орбитала. Даље, како је за квалитетан опис просторне функције потребан већи број GTO , у односу на STO , може се формирати контрахована Гаусова орбитала $\xi_{i,con}$,

$$\xi_{i,con} = \sum_j d_{ji} g_j(\zeta_{ji}), \quad (2.43)$$

где су d_{ji} и ζ_{ji} параметри који имају константну вредност за одређени атом. Просторни део таласне функције описује се онда као линеарна комбинација контрахованих Гаусових орбитала, аналогно изразу (2.28). Интегрални који укључују контраховане GTO се свде на суму интеграла примитивних Гаусовских орбитала датих изразом (2.42). Иако ће постојати велики број примитивних интеграла које треба израчунати, у конкретном рачуну то је ефикасно, с обзиром на то да су алгоритми за рачунање примитивних интеграла веома брзи.

У рачунима који су рађени у овој докторској дисертацији коришћени су Данингови базни скупови, тзв. корелационо конзистентне базе са додатком поларизационих функција валентним електронима, $cc-pVXZ$. X ($D, T, Q, 5, \dots$) означава број контрахованих Гаусових орбитала ($2, 3, 4, 5, \dots$), односно X -зета базни скуп. Ако су додате дифузне функције, онда се базни скуп означава као $aug-cc-pVXZ$.

Са повећањем базног скупа таласна функција постаје флексибилнија и тачнија, међутим то има за последицу спору конвергенцију рачуна и корелационе енергије.

2.9. Експлицитно корелисане методе

Као што је речено у претходном делу о базним скуповима, са повећањем базног скупа методе које урачунавају електронску корелацију веома споро конвергирају. У вези са тим, тачност квантнохемијског рачуна је најчешће ограничена управо коначним базним скупом. Иако методе екстраполације до комплетног базног скупа постоје, оне ипак не решавају проблем у потпуности.

Показано је да је проблем споре конвергенције рачуна са порастом базног скупа последица немогућности једноелектронских базних функција да адекватно опишу сингуларитет који се јавља код Кулоновог потенцијала, односно егзактне таласне функције, када међуелектронско растојање тежи нули. Ако је међуелектронско растојање $|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu| = r_{\mu\nu}$, у случају егзактне таласне функције мора да важи

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{\mu\nu}} \right) = \frac{1}{2} \Psi(r_{\mu\nu}), \quad (2.44)$$

односно егзактна таласна функција мора бити линеарна функција међуелектронског растојања за мале вредности $r_{\mu\nu}$,

$$\Psi(r_{\mu\nu}) = const. + \frac{1}{2} r_{\mu\nu} + \dots \quad (2.45)$$

У случају пробне таласне функције, која се састоји од једноелектронских таласних функција, типа Слејтерове детерминанте, услов (2.44) не важи, односно имамо

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{\mu\nu}} \right) = 0. \quad (2.46)$$

Зависност пробне таласне функције од међуелектронског растојања (у случају два електрона) r_{12} омогућава бољи опис електронске корелације и бржу конвергенцију самих рачуна. Методе које узимају ово у обзир називају се експлицитно корелисане методе. У зависности да ли директно урачунавају међуелектронског растојање или неку функцију међуелектронског растојања, методе носе ознаку *R12* или *F12*, редом. На пример, *CI-R12*, *CCSD(T)-F12* и *MRCISD(Q)-F12*. У експлицитно корелисане рачунима могу се користити обичне корелационо конзистентне базе поменуте раније, међутим најбољи резултати се постижу коришћењем корелационо конзистентних база које су посебно оптимизоване за ове методе, *cc-pVXZ-F12* или *aug-cc-pVXZ-F12*.

3. Ренер-Телеров ефекат у линеарним вишеатомским молекулама са произвољним бројем језгара

3.1. Моделни хамилтонијан

Размотрићемо модел за рачунање ниско-енергетског вибронског спектра молекула са произвољним бројем језгара у Π електронском стању прозвольне спинске мултиплетности. Моделни хамилтонијан који ћемо користити заснива се на следећим претпоставкама:

- а) разматрано електронско стање је довољно одвојено од других електронских стања;
- б) равнотежна геометрија молекула је линеарна;
- в) примењена је хармонијска апроксимација;
- г) спрега између савијајућих и истежућих координата је занемарена;
- д) ротација молекула (осим око осе молекула) је занемарена;
- ђ) коришћене су нормалне координате;
- е) примењен је оператор кинетичке енергије за две (двоструко дегенерисане) инфинитезималне савијајуће вибрације;
- ж) електронски спин-орбитни оператор узимамо у феноменолошкој форми;
- з) асимптотске (линеарне) електронске таласне функције су коришћене за матричну репрезентацију оператора кинетичке енергије језгара.

Наведене претпоставке сличне су, а неке и ригорозније, у односу на оне примењене у ранијим *ab initio* моделима за третирање Р-Т ефекта код троатомских молекула [48, 89—91]. Међутим, треба узети у обзир да модел примењујемо на молекуле са четири, пет и више језгара. Образложења за претходно наведене претпоставке су:

- а) узимање у обзир утицаја блиских електронских стања је изван разматраног модела;
- б) поступак дијабатизације који примењујемо не функционише када је равнотежна геометрија молекула нелинеарна;
- в) разматрамо савијајуће вибрације малих амплитуда;
- г) истежући и савијајући вибрациони модови припадају различитим иредуцибилним репрезентацијама $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ група симетрије тачке и у хармонијској апроксимацији нису спрегнути;

- д) ротација молекула не утиче на "грубу" вибронску структуру спектра – додатно, ротациона структура експериментално добијених вибронских спектра најчешће је слабо изражена;
- ђ) коришћење нормалних координата [23, 24, 92, 93] није неопходно, али са становишта рачунарског времена (како програмирања тако и рачунања спектра) је најоптималније;
- е) могао би се користити одговарајући оператор кинетичке енергије за вибрације великих амплитуда, као на пример код четвороатомских молекула [70] – међутим, показано је на примеру троатомских молекула [94] да то не утиче значајно на резултате, а са друге стране отежава поређење резултата добијених коришћењем овог модела са резултатима других студија, посебно експерименталних;
- ж) ово је стандардни приступ [26] – проблематика Р-Т ефекта код вишеатомских молекула коју разматрамо овде сувише је комплексна да бисмо уводили за сада непотребна побољшања;
- з) један од циљева ове докторске дисертације био је да покажемо да у случају молекула са више од три језгра практично не постоји други начин, ови резултати су публиковани у Реф. [95].

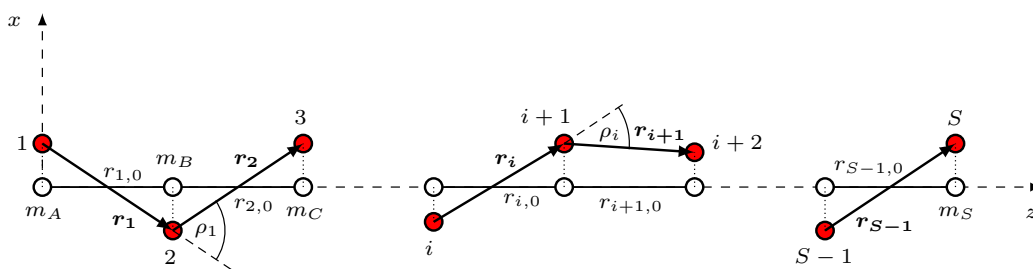
Моделни хамилтонијан можемо написати у облику

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n + \hat{H}_{SO}. \quad (3.1)$$

\hat{H}_e је електронски хамилтонијан, \hat{T}_n оператор кинетичке енергије за савијајућа кретања језгара, а \hat{H}_{SO} је електронски спин-орбитни оператор. Показано је [23] да се \hat{H}_e може написати као

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \hat{H}_e^{RT}, \quad (3.2)$$

где је \hat{H}_e^0 електронски хамилтонијан у одсуству вибронске спреге, а \hat{H}_e^{RT} члан који настаје као последица међусобне интеракције два електронска стања која при линеарној геометрији молекула представљају две компоненте просторно дегенерисаног електронског стања.



Слика 3.1. Модел молекула са произвољним бројем језгара и коришћене ознаке у овој докторској дисертацији. Адаптирано из Реф. [77].

Разматрамо молекул са произвољним бројем језгара S и линеарном равнотежном геометријом. Координате језгара означаваћемо са $1, 2, \dots, S$, њихове масе са m_A, m_B, \dots, m_S , а равнотежна растојања између језгара i и $i+1$ ($i = 1, 2, \dots, S-1$) са $r_{i,0}$. Почетак координатног система стављамо на позицију језгара 1 и бирамо да се z -оса подударе са молекулском осом при равнотежном распореду језгара, што је илустровано на Слици 3.1. Молекул има $3S - 5$ вибрационих модова, $S - 1$ представљају истежуће вибрације, а $S - 2$ су двоструко дегенерисане савијајуће вибрације при линеарној геометрији.

Разматраћемо савијајуће вибрације малих амплитуда. У циљу извођења оператора кинетичке енергије за савијајућа кретања језгара, \hat{T}_n , уводимо Декартове координате x_1, x_2, \dots, x_S и y_1, y_2, \dots, y_S , које описију помераје језгра у односу на равнотежну геометрију. Како нас занимају само савијајуће вибрације, претпостављамо да се током ових вибрација z -координата не мења. Транслационе степене слободе искључујемо из разматрања коришћењем услова

$$\sum_{i=1}^S m_i x_i = 0, \quad \sum_{i=1}^S m_i y_i = 0. \quad (3.3)$$

Ротација молекула елиминише се коришћењем Екартових услова [96],

$$\sum_{i=1}^S m_i z_i^e x_i = 0, \quad \sum_{i=1}^S m_i z_i^e y_i = 0. \quad (3.4)$$

при чему z_i^e одговара z -координати језгра i при равнотежној геометрији молекула. Услови (3.3) и (3.4) не спрежу x и y координате, што значи да сви изрази у ова два скупа координата морају бити симетрични.

Декартове координате, иако неопходне за сам почетак конструкције оператора кинетичке, нису погодне за опис вибрација молекула. Вибрације молекула најлакше је описати коришћењем унутрашњих координата, које су одређене релативним положајем језгара и које недвосмислено одређују конфигурацију молекула, а чији број одговара броју вибрационих степени слободе молекула. Увођењем унутрашњих координата [23, 77, 97] може се извести општа форма оператора кинетичке енергије за савијајућа кретања језгара код молекула са линеарном равнотежном геометријом и произвољним бројем језгара. Вектори помераја који одговарају унутрашњим савијајућим координатама су $\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, \dots, \boldsymbol{\rho}_i, \dots, \boldsymbol{\rho}_{S-2}$, при чему је

$$\boldsymbol{\rho}_i = \rho_{ix} \mathbf{e}_x + \rho_{iy} \mathbf{e}_y, \quad (3.5)$$

а интензитет вектора $\boldsymbol{\rho}_i$ једнак

$$\rho_i = \sqrt{\rho_{ix}^2 + \rho_{iy}^2}. \quad (3.6)$$

ρ_i је суплемент угла (у радијанима) којег формирају вектори \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_{i+1} , односно угао између везе која повезује језгра $i, i+1$ и $i+2$. \mathbf{r}_i је вектор усмерен од језгра i ка језгру $i+1$, а r_i је његов интензитет. Погледати Сliku 3.1. $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ и \mathbf{e}_z су јединични вектори у Декартовом координатном систему. Следи,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &= (x_{i+1} - x_i) \mathbf{e}_x + (y_{i+1} - y_i) \mathbf{e}_y + (z_{i+1} - z_i) \mathbf{e}_z \\ &= (x_{i+1} - x_i) \mathbf{e}_x + (y_{i+1} - y_i) \mathbf{e}_y + r_{i,0} \mathbf{e}_z, \\ \mathbf{r}_{i+1} &= (x_{i+2} - x_{i+1}) \mathbf{e}_x + (y_{i+2} - y_{i+1}) \mathbf{e}_y + (z_{i+2} - z_{i+1}) \mathbf{e}_z \\ &= (x_{i+2} - x_{i+1}) \mathbf{e}_x + (y_{i+2} - y_{i+1}) \mathbf{e}_y + r_{i+1,0} \mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Интензитети ових вектора су

$$\begin{aligned} r_i &= \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2 + r_{i,0}^2}, \\ r_{i+1} &= \sqrt{(x_{i+2} - x_{i+1})^2 + (y_{i+2} - y_{i+1})^2 + r_{i+1,0}^2}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

а њихов скаларни производ

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} = (x_{i+1} - x_i)(x_{i+2} - x_{i+1}) + (y_{i+1} - y_i)(y_{i+2} - y_{i+1}) + r_{i,0} r_{i+1,0}, \quad (3.9)$$

односно

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} = r_i r_{i+1} \cos \rho_i. \quad (3.10)$$

Следи да је

$$\sin \rho_i = \frac{\sqrt{r_i^2 r_{i+1}^2 - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1})^2}}{r_i r_{i+1}}. \quad (3.11)$$

Како нас интересују вибрације малих амплитуда, претходни израз своди се на

$$\rho_i \cong \frac{\sqrt{r_i^2 r_{i+1}^2 - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1})^2}}{r_{i,0} r_{i+1,0}}. \quad (3.12)$$

Коришћењем израза (3.8) и (3.9), добијамо

$$\begin{aligned} r_i^2 r_{i+1}^2 - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1})^2 &= [(x_{i+1} - x_i)(y_{i+2} - y_{i+1}) - (y_{i+1} - y_i)(x_{i+2} - x_{i+1})]^2 \\ &\quad + [r_{i+1,0}(x_{i+1} - x_i) - r_{i,0}(x_{i+2} - x_{i+1})]^2 \\ &\quad + [r_{i+1,0}(y_{i+1} - y_i) - r_{i,0}(y_{i+2} - y_{i+1})]^2 \\ &\cong [r_{i+1,0}x_i - (r_{i,0} + r_{i+1,0})x_{i+1} + r_{i,0}x_{i+2}]^2 \\ &\quad + [r_{i+1,0}y_i - (r_{i,0} + r_{i+1,0})y_{i+1} + r_{i,0}y_{i+2}]^2, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где смо у последњем кораку занемарили чланове четвртог реда по инфинитезималним померајима језгара. Следи да је савијајућа координата (3.12)

$$\begin{aligned} \rho_i^2 &\cong \left[\frac{1}{r_{i,0}}x_i - \frac{r_{i,0} + r_{i+1,0}}{r_{i,0}r_{i+1,0}}x_{i+1} + \frac{1}{r_{i+1,0}}x_{i+2} \right]^2 \\ &\quad + \left[\frac{1}{r_{i,0}}y_i - \frac{r_{i,0} + r_{i+1,0}}{r_{i,0}r_{i+1,0}}y_{i+1} + \frac{1}{r_{i+1,0}}y_{i+2} \right]^2. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Савијајуће координате ρ_i су, строго говорећи, праволинијске унутрашње савијајуће координате; међутим, како разматрамо савијајуће вибрације малих амплитуда, ове координате ће бити једнаке одговарајућим криволинијским унутрашњим савијајућим координатама, односно ρ_i ће бити једнако дужини лука криве.

Упоредјујући израз (3.14) са (3.6), можемо написати

$$\begin{aligned} \rho_{ix} &\cong \frac{1}{r_{i,0}}x_i - \frac{r_{i,0} + r_{i+1,0}}{r_{i,0}r_{i+1,0}}x_{i+1} + \frac{1}{r_{i+1,0}}x_{i+2}, \\ \rho_{iy} &\cong \frac{1}{r_{i,0}}y_i - \frac{r_{i,0} + r_{i+1,0}}{r_{i,0}r_{i+1,0}}y_{i+1} + \frac{1}{r_{i+1,0}}y_{i+2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Узимајући у обзир изразе (3.3), (3.4) и (3.15), веза између унутрашњих координата и Декартових координата помераја језгара уз претпоставку да се ради о вибрацијама малих амплитуда је

$$\begin{aligned} \rho_{1x} &= \frac{1}{r_{1,0}}x_1 - \frac{r_{1,0} + r_{2,0}}{r_{1,0}r_{2,0}}x_2 + \frac{1}{r_{2,0}}x_3, \\ \rho_{2x} &= \frac{1}{r_{2,0}}x_2 - \frac{r_{2,0} + r_{3,0}}{r_{2,0}r_{3,0}}x_3 + \frac{1}{r_{3,0}}x_4, \\ &\vdots \\ \rho_{i-2,x} &= \frac{1}{r_{i-2,0}}x_{i-2} - \frac{r_{i-2,0} + r_{i-1,0}}{r_{i-2,0}r_{i-1,0}}x_{i-1} + \frac{1}{r_{i-1,0}}x_i, \\ \rho_{i-1,x} &= \frac{1}{r_{i-1,0}}x_{i-1} - \frac{r_{i-1,0} + r_{i,0}}{r_{i-1,0}r_{i,0}}x_i + \frac{1}{r_{i,0}}x_{i+1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{ix} &= \frac{1}{r_{i,0}}x_i - \frac{r_{i,0} + r_{i+1,0}}{r_{i,0}r_{i+1,0}}x_{i+1} + \frac{1}{r_{i+1,0}}x_{i+2}, \\
\rho_{i+1,x} &= \frac{1}{r_{i+1,0}}x_{i+1} - \frac{r_{i+1,0} + r_{i+2,0}}{r_{i+1,0}r_{i+2,0}}x_{i+2} + \frac{1}{r_{i+2,0}}x_{i+3}, \\
\rho_{i+2,x} &= \frac{1}{r_{i+2,0}}x_{i+2} - \frac{r_{i+2,0} + r_{i+3,0}}{r_{i+2,0}r_{i+3,0}}x_{i+3} + \frac{1}{r_{i+3,0}}x_{i+4}, \\
&\vdots \\
\rho_{S-4,x} &= \frac{1}{r_{S-4,0}}x_{S-4} - \frac{r_{S-4,0} + r_{S-3,0}}{r_{S-4,0}r_{S-3,0}}x_{S-3} + \frac{1}{r_{S-3,0}}x_{S-2}, \\
\rho_{S-3,x} &= \frac{1}{r_{S-3,0}}x_{S-3} - \frac{r_{S-3,0} + r_{S-2,0}}{r_{S-3,0}r_{S-2,0}}x_{S-2} + \frac{1}{r_{S-2,0}}x_{S-1}, \\
\rho_{S-2,x} &= \frac{1}{r_{S-2,0}}x_{S-2} - \frac{r_{S-2,0} + r_{S-1,0}}{r_{S-2,0}r_{S-1,0}}x_{S-1} + \frac{1}{r_{S-1,0}}x_S, \\
0 &= m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + m_ix_i + \dots + m_Sx_S, \\
0 &= 0 \cdot x_1 + m_2r_{1,0}x_2 + m_3(r_{1,0} + r_{2,0})x_3 + \dots \\
&\quad + m_i(r_{1,0} + r_{2,0} + \dots + r_{i-1,0})x_i + \dots \\
&\quad + m_S(r_{1,0} + r_{2,0} + \dots + r_{S-1,0})x_S,
\end{aligned} \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned}
0 &= m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + m_ix_i + \dots + m_Sx_S, \\
0 &= 0 \cdot x_1 + m_2r_{1,0}x_2 + m_3(r_{1,0} + r_{2,0})x_3 + \dots \\
&\quad + m_i(r_{1,0} + r_{2,0} + \dots + r_{i-1,0})x_i + \dots \\
&\quad + m_S(r_{1,0} + r_{2,0} + \dots + r_{S-1,0})x_S,
\end{aligned} \tag{3.17}$$

као и аналогни израз за y -координату.

Коришћењем изараза (3.15), односно (3.16/3.17), можемо извести квантномеханички оператор за савијајућа кретања језгара. Један од начина да се то уради је полазећи од квантномеханичког оператора кинетичке енергије у Декартовим координатама и трансформисањем одговарајућих извода у одговарајуће изводе по унутрашњим савијајућим координатама ρ_{ix} и ρ_{iy} . У вези са тим, неће нам бити потребна два последња члана у изразу (3.17) јер нам није од интереса разматрање транслационог и ротационог кретања молекула. Допринос x -координата оператору кинетичке енергије за савијајуће вибрације је

$$\begin{aligned}
\hat{T}(x) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left[\frac{1}{m_{i+2}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \right)^2 + \frac{1}{m_{i+1}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \right)^2 + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \\
&\quad - \sum_{i=1}^{S-3} \left[\frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+2}} + \frac{1}{m_{i+1}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+1}} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}} \\
&\quad - \sum_{i=1}^{S-4} \frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+2,x}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+2,x}} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left[\frac{m_i + m_{i+1}}{m_i m_{i+1} r_{i,0}^2} + \frac{2}{m_{i+1} r_{i,0} r_{i+1,0}} + \frac{m_{i+1} + m_{i+2}}{m_{i+1} m_{i+2} r_{i+1,0}^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \\
&\quad + \sum_{i=1}^{S-3} \left[\frac{1}{m_{i+1} r_{i,0} r_{i+1,0}} + \frac{m_{i+1} + m_{i+2}}{m_{i+1} m_{i+2} r_{i+1,0}^2} \frac{1}{m_{i+2} r_{i+1,0} r_{i+2,0}} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

$$-\sum_{i=1}^{S-4} \frac{1}{m_{i+2}r_{i+1,0}r_{i+2,0}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+2,x}} \quad (3.19)$$

Аналогни израз се добија и за y -координату. Детаљи извођења могу се погледати у Прилогу 1. Следи да је укупан оператор кинетичке енергије

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}(x) + \hat{T}(y) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left[\frac{m_i + m_{i+1}}{m_i m_{i+1} r_{i,0}^2} + \frac{2}{m_{i+1} r_{i,0} r_{i+1,0}} + \frac{m_{i+1} + m_{i+2}}{m_{i+1} m_{i+2} r_{i+1,0}^2} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_{iy}^2} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^{S-3} \left[\frac{1}{m_{i+1} r_{i,0} r_{i+1,0}} + \frac{m_{i+1} + m_{i+2}}{m_{i+1} m_{i+2} r_{i+1,0}^2} \frac{1}{m_{i+2} r_{i+1,0} r_{i+2,0}} \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_{iy} \partial \rho_{i+1,y}} \right) \\ &- \sum_{i=1}^{S-4} \frac{1}{m_{i+2} r_{i+1,0} r_{i+2,0}} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+2,x}} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_{iy} \partial \rho_{i+2,y}} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Одговарајућа угаона поларна координата је $\phi_i = \arctan \frac{\rho_{ix}}{\rho_{iy}}$. Оператор кинетичке енергије у овим координатама има облик

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \frac{m_i m_{i+1} r_{i,0}^2 + m_i m_{i+2} (r_{i,0} + r_{i+1,0})^2 + m_{i+1} m_{i+2} r_{i+1,0}^2}{m_i m_{i+1} m_{i+2} r_{i,0}^2 r_{i+1,0}^2} \\ &\times \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^{S-3} \left\{ \frac{m_{i+1} r_{i,0} (r_{i+1,0} + r_{i+2,0}) + m_{i+2} r_{i+2,0} (r_{i,0} + r_{i+1,0})}{m_{i+1} m_{i+2} r_{i,0} r_{i+1,0}^2 r_{i+2,0}} \right. \\ &\times \left[\cos(\phi_{i+1} - \phi_i) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \rho_{i+1}} + \frac{1}{\rho_i \rho_{i+1}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_{i+1}} \right) \right. \\ &\left. \left. + \sin(\phi_{i+1} - \phi_i) \left(\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \rho_{i+1}} - \frac{1}{\rho_{i+1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \phi_{i+1}} \right) \right] \right\} \\ &- \sum_{i=1}^{S-4} \left\{ \frac{1}{m_{i+2} r_{i+1,0} r_{i+2,0}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \rho_{i+2}} \right. \\ &\times \left[\cos(\phi_{i+2} - \phi_i) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \rho_{i+2}} + \frac{1}{\rho_i \rho_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_{i+2}} \right) \right. \\ &\left. \left. + \sin(\phi_{i+2} - \phi_i) \left(\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \rho_{i+2}} - \frac{1}{\rho_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \phi_{i+2}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

За четвороатомске молекуле израз (3.21) је облика

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\rho_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \right) - \frac{1}{2\mu_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_2^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_2^2} \right) \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{\mu_{12}} \left[\cos(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} \right) \right. \\ &\left. + \sin(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \phi_1} - \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \phi_2} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.23)$$

где су

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= \frac{m_A m_B m_C r_{1,0}^2 r_{2,0}^2}{(m_A + m_B) m_C r_{2,0}^2 + (m_B + m_C) m_A r_{1,0}^2 + 2 m_A m_C r_{1,0} r_{2,0}}, \\
\mu_2 &= \frac{m_B m_C m_D r_{2,0}^2 r_{3,0}^2}{(m_C + m_D) m_B r_{3,0}^2 + (m_B + m_C) m_D r_{2,0}^2 + 2 m_B m_D r_{2,0} r_{3,0}}, \\
\mu_{12} &= \frac{m_B m_C r_{1,0} r_{2,0} r_{3,0}^2}{(m_B + m_C) r_1 r_2 + m_B r_{1,0} r_{3,0} + m_C r_{2,0} r_{3,0}}.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Потенцијална вибрациона енергија је у општем случају компликована функција Декартових координата. Стога, иако су Декартове координате добар избор за почетак конструкције оператора кинетичке енергије језгара, форма потенцијалне вибрационе енергије се много лакше може написати у унутрашњим савијајућим координатама које су дефинисане на основу разматрања геометрије молекула, Слика 3.1. У хармонијској апроксимацији потенцијална вибрациона енергија је

$$\begin{aligned}
\bar{V} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} k_{ij} (\rho_{ix} \rho_{jx} + \rho_{iy} \rho_{jy}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} k_{ij} \rho_i \rho_j \cos(\phi_j - \phi_i),
\end{aligned} \tag{3.25}$$

где су k_{ij} константе сила.

Као што је већ напоменуто, коришћење нормалних координата при рачунању нискоенергетског вибраторског спектра је са компјутационе стране најоптималније и овај скуп координата ће у конкретним рачунима бити примењен. Нормалне координате су координате које дијагонализују оператор кинетичке енергије и квадратни део потенцијалне енергије. Међутим, поред примене варијационе методе и писања одговарајућих рачунарских програма, један од циљева ове докторске дисертације био је и проучавање топологије потенцијалних површи и зависности неадијабатских матричних елемената од координата језгара. То је урађено на примеру четвороатомског молекула, где су резултати добијени коришћењем модела директно поређени са *ab initio* резултатима, а ради једноставности коришћене су криволинијске унутрашње савијајуће координате. У вези са тим, у даљем тексту форме одговарајућих израза биће представљене како за четвороатомске молекуле у криволинијским унутрашњим савијајућим координатама, тако и у бездимензионим нормалним координатама за молекуле са произвољним бројем језгара.

Оператор кинетичке енергије (3.21) и потенцијалне вибрационе енергије (3.25) у бездимензионим савијајућим нормалним координатама [23, 77, 92, 93] имају облик

$$\begin{aligned}
\hat{T}_n &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{1}{q_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right) \omega_i, \\
\bar{V} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \omega_i q_i^2,
\end{aligned} \tag{3.26}$$

где су q_i и φ_i радијална и угаона поларна координата, редом, а ω_i савијајућа вибрациона фреквенција. q_i су повезане са одступањем молекула од линеарности услед вибрационог мода i . Изрази за прелазак са криволинијских унутрашњих савијајућих координата на нормалне координате, могу се аналитички извести у случају четвороатомских молекула [92] и симетричних вишеатомских линеарних молекула [76, 93], док се у свим осталим случајевима мора применити Вилсонова GF метода.

Оператор спин-орбитне спреге у феноменолошкој форми има облик

$$\hat{H}_{SO} = A_{SO} \hat{L}_z \hat{S}_z. \quad (3.27)$$

A_{SO} је спин-орбитна константа, а \hat{L}_z и \hat{S}_z су компоненте електронског просторног и спинског угаоног момента дуж молекулске осе.

3.2. Адијабатска база

Када имамо два спрегнута електронска стања, укупну (вибронску) таласну функцију, према изразу (2.9), можемо представити у форми

$$\Psi = \Phi_1 \psi_1 + \Phi_2 \psi_2. \quad (3.28)$$

Φ_1 и Φ_2 су функције језгарних координата и могу се схватити као коефицијенти развоја укупне таласне функције у бази коју чине електронске таласне функције ψ_1 и ψ_2 . У општем случају израз (3.28) би имао бесконачан број чланова, а у случају Б-О апроксимације само један члан.

На први поглед, најприроднији избор електронских таласних функција су адијабатске таласне функције, односно својствене функције ψ^+ и ψ^- електронског хамилтонијана за два електронска стања од интереса у Б-О апроксимацији,

$$\hat{H}_e \psi^+ = V^+ \psi^+, \quad \hat{H}_e \psi^- = V^- \psi^-. \quad (3.29)$$

V^+ и V^- су адијабатске потенцијалне енергије, односно својствене вредности електронског хамилтонијана у Б-О апроксимацији. Претпостављамо да су адијабатске таласне функције реалне и означавамо горњим индексима $+$ и $-$ стање више и ниже енергије, редом. Дакле, увек имамо да је $V^+ \geq V^-$. Таласне функције ψ^+ и ψ^- могу бити инваријантне или променити знак приликом рефлексије у равни симетрије. За симетријски дефинисане таласне функције користићемо ознаке ψ' и ψ'' (према ознакама C_s групе симетрије тачке). У зависности од конкретног случаја, више адијабатско стање ψ^+ може бити ψ' или ψ'' симетријског типа; слично важи и за ψ^- стање.

Електронске таласне функције зависе од координата језгара, што матричну репрезентацију оператора кинетичке енергије језгара чини веома компликованим. У случају када важи Б-О апроксимација, ова зависност је мала и изводи електронских таласних функција по координатама језгара се могу занемарити. За матричну репрезентацију оператора кинетичке енергије користимо асимптотске форме функција ψ^+ и ψ^- , када је молекул близу линеарне равнотежне геометрије. Ове функције означаћемо са ψ_0^+ и ψ_0^- .

Код троатомских молекула, увек постоји молекулска раван која је одређена тренутним положајем језгара. При малим одступањима молекула од линеарности, једна од адијабатских таласних функција (ψ_0^+), просторно дегенерисаног електронског стања при линеарној геометрији, је симетрична у односу на операцију рефлексије у молекулској равни, док друга адијабатска таласна функција (ψ_0^-) мења знак. Ове таласне функције могу се представити у форми

$$\begin{aligned} \psi_0^+ &= \psi_0' = \xi_{\Sigma}(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos[\Lambda(\theta - \phi)], \\ \psi_0^- &= \psi_0'' = \xi_{\Sigma}(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin[\Lambda(\theta - \phi)], \end{aligned} \quad (3.30)$$

где је ϕ угао између тренутне молекулске равни и просторно-фиксираних равни са заједничком z -осом (која се при линеарној геометрији молекула поклапа са молекулском осом).

θ је угао који описује колективну ротацију електрона око z -осе, односно конјугован је z -компоненти електронског просторног угаоног момента \hat{L}_z ,

$$\hat{L}_z = -i\frac{\partial}{\partial\theta}, \quad (3.31)$$

при чему је Λ одговарајући квантни број, $\Lambda \in \mathbb{N}_0$. У случају П електронског стања $\Lambda = 1$. $\xi_\Sigma(\rho_e)$ представља део електронске таласне функције која зависи од свих електронских просторних и спинских координата, осим од θ . Асимптотске таласне функције (3.30), чија форма следи из симетријских разматрања, могу се користити само за рачунање матричних елемената оператора кинетичке енергије језгара и (у разумној апроксимацији) спин-орбитног дела хамилтонијана; матрични елементи електронског оператора \hat{H}_e морају се рачунати коришћењем егзактних адијабатских таласних функција.

Код молекула са више од три језгра, молекула у општем случају може припадати C_1 групи симетрије тачке и, последично, форма (асимптотских) електронских таласних функција се не може одредити на основу симетријских разматрања. Међутим, при малим одступањима молекула од линеарности морају постојати две адијабатске таласне функције које су нормалне на (приближну) молекулску осу и међусобно ортогоналне; једна од њих мора бити симетрична, а друга антисиметрична, у односу на рефлексију у равни која за сада још није дефинисана. Претпостављамо да у случају четвороатомских молекула, функције ψ_0^+ и ψ_0^- зависе од координата $\rho_1, \rho_2, \phi_1, \phi_2$ преко функције τ , која ће у наставку бити дефинисана,

$$\psi_0^\pm = \psi_0^\pm[\tau(\rho_1, \rho_2, \phi_1, \phi_2)], \quad (3.32)$$

или у случају молекула са произвољним бројем језгара

$$\psi_0^\pm = \psi_0^\pm[\tau(Q_i)], \quad (3.33)$$

где Q_i представља скуп неких координата, на пример нормалне координате q_1, φ_1, \dots . Диференцијални оператор $\frac{\partial}{\partial\tau}$ је антиермитски

$$\left\langle \psi_0^+ \left| \frac{\partial \psi_0^-}{\partial\tau} \right. \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \psi_0^+}{\partial\tau} \left| \psi_0^- \right. \right\rangle = - \left\langle \psi_0^- \left| \frac{\partial \psi_0^+}{\partial\tau} \right. \right\rangle. \quad (3.34)$$

Довољан (али не и неопходан) услов да релација (3.34) важи се заснива на претпоставци

$$\frac{\partial \psi_0^+}{\partial\tau} = C\psi_0^-, \quad \frac{\partial \psi_0^-}{\partial\tau} = -C\psi_0^+, \quad (3.35)$$

при чему је, за сада, C произвољна константа. На основу (3.35) следи

$$\frac{\partial^2 \psi_0^+}{\partial\tau^2} = -C^2\psi_0^+, \quad \frac{\partial^2 \psi_0^-}{\partial\tau^2} = -C^2\psi_0^-. \quad (3.36)$$

Релације (3.34), (3.35) и (3.36) задовољавају функције (3.30), ако угао ϕ заменимо углом τ , при чему је $C = \Lambda$. Дакле, код молекула са више од три језгра претпостављамо да су асимптотске адијабатске таласне функције облика

$$\begin{aligned} \psi_0^+ &= \psi_0^+ = \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos[\Lambda(\theta - \tau)], \\ \psi_0^- &= \psi_0^- = \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin[\Lambda(\theta - \tau)]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Угао τ има улогу аналогну углу ϕ код троатомских молекула, и дефинишемо га на следећи начин: представља оријентацију (у односу на просторно-фискирану раван) референтне равни која има особину да је једна адијабатска таласна фумкција симетрична, а друга антисиметрична, у односу на операцију рефлексije у овој равни. На овај начин, уводимо вештачку (у смислу да не припада елементима симетрије неке групе симетрије тачке) раван симетрије чија је улога аналогна тренутној молекулској равни код троатомских молекула. Дакле, за разлику од стандардне ситуације када се форма таласних функција одређује у односу на праву раван симетрије, у случају Р-Т ефекта код молекула са више од три језгра форма таласних функција, у оквиру модела који разматрамо овде, одређена је "вештачком равни симетрије".

Функције ψ' и ψ'' нису својствене функције оператора \hat{L}_z ,

$$\hat{L}_z\psi'_0 = -\Lambda\psi''_0, \quad \hat{L}_z\psi''_0 = \Lambda\psi'_0. \quad (3.38)$$

Међутим, оне су ствојствене функције оператора рефлексije у равни τ ,

$$\hat{\sigma}_\tau\psi'_0 = \psi'_0, \quad \hat{\sigma}_\tau\psi''_0 = -\psi''_0. \quad (3.39)$$

Услов дат изразом (3.35) не подразумева да је таласна функција стања више енергије ψ^+ симетрична, а стања нижег енергије антисиметрична, у односу на рефлексiju у равни одређеној углом τ . У вези са тим, избор форми асимптотских таласних функција може бити и

$$\begin{aligned} \psi_0^+ &= -\psi_0'' = -\xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin[\Lambda(\theta - \tau)], \\ \psi_0^- &= \psi_0' = \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos[\Lambda(\theta - \tau)], \end{aligned} \quad (3.40)$$

где је сада таласна функција стања више енергије антисиметрична, а стања нижег енергије симетрична у односу на рефлексiju у равни τ . Даље, као базне функције можемо изабрати функције које су добијене било којом ортогоналном трансформацијом израза (3.37) које укључују параметар $\lambda(\rho_1, \rho_2, \phi_1, \phi_2)$, односно у случају молекула са произвољним бројем језгара $\lambda(Q_i)$,

$$\begin{aligned} \psi_0^+ &= \psi_0' \cos(\Lambda\lambda) + \psi_0'' \sin(\Lambda\lambda), \\ \psi_0^- &= -\psi_0' \sin(\Lambda\lambda) + \psi_0'' \cos(\Lambda\lambda), \end{aligned} \quad (3.41)$$

јер се добијају функције

$$\begin{aligned} \psi_0^+ &= \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos[\Lambda(\theta - \tau')], \\ \psi_0^- &= \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin[\Lambda(\theta - \tau')], \end{aligned} \quad (3.42)$$

које су исте форме као и (3.37), само је параметар τ замењен

$$\tau' \equiv \tau + \lambda. \quad (3.43)$$

Матрична репрезентација електронског оператора у адијабатској бази има дијагоналну форму

$$\begin{pmatrix} \langle \psi^+ | \\ \langle \psi^- | \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} V^+ = \bar{V} + \frac{\Delta V}{2} & 0 \\ 0 & V^- = \bar{V} - \frac{\Delta V}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} | \psi^+ \rangle \\ | \psi^- \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

Дакле, базне функције за матричну репрезентацију електронског оператора су функције које се појављују у изразу (3.29), односно егзактне својствене функције електронског оператора, а не асимптотске форме дефинисане изразима (3.37), (3.40) и (3.42) – које користимо само за репрезентацију оператора кинетичке енергије језгара. Адијабатске потенцијалне енергије горњег V^+ и доњег V^- електронског стања одређујемо као збир и разлику средњег потенцијала

$$\bar{V} \equiv \frac{V^+ + V^-}{2} \quad (3.45)$$

и разлике адијабатских потенцијала

$$\Delta V \equiv V^+ - V^-. \quad (3.46)$$

Увек имамо да је $\Delta V \geq 0$. Средњи потенцијал представља потенцијалну вибрациону енергију када је вибронска спрега занемарена, и дат је изразом (3.25). У случају четвороатомског молекула

$$\bar{V} = \frac{1}{2}k_1\rho_1^2 + \frac{1}{2}k_2\rho_2^2 + k_{12}\rho_1\rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1). \quad (3.47)$$

Међутим, због постојања избегнутих пресецања потенцијалних површи [24] код молекула који садрже више од три језгра, није могуће пронаћи квадратне форме које би на погодан начин репрезентовале адијабатску површ потенцијалне енергије. На пример, код четвороатомских молекула

$$\begin{aligned} V^+ &\equiv \langle \psi^+ | \hat{H}_e | \psi^+ \rangle \neq \frac{1}{2}k_1^+ \rho_1^2 + \frac{1}{2}k_2^+ \rho_2^2 + k_{12}^+ \rho_1 \rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1), \\ V^- &\equiv \langle \psi^- | \hat{H}_e | \psi^- \rangle \neq \frac{1}{2}k_1^- \rho_1^2 + \frac{1}{2}k_2^- \rho_2^2 + k_{12}^- \rho_1 \rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1). \end{aligned} \quad (3.48)$$

То је разлог због кога је оправдано рачунање адијабатских потенцијалних енергија V^+ и V^- као збира и разлике средњег потенцијала и разлике адијабатских потенцијала.

Адијабатска база није погодна за репрезентацију моделног хамилтонијана због појаве неадијабатских чланова облика

$$\left\langle \psi_0^\alpha \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \psi_0^\beta \right\rangle, \quad \left\langle \psi_0^\alpha \left| \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \right| \psi_0^\beta \right\rangle, \quad (3.49)$$

при чему је $\alpha, \beta = +, -$. Неадијабатски чланови су последица чињенице да адијабатске електронске таласне функције зависе (преко τ) од језгарних координата. Претпостављамо интеграцију по координатама електрона у изразу (3.49), тј. изрази су истовремено електронски матрични елементи и оператори који треба да делују на језгарне координате. Уз претпоставку да важе услови (3.35) и (3.36) за адијабатске електронске функције могу се извести релације

$$\frac{\partial}{\partial Q_i} \psi_0^\pm = \psi_0^\pm \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{\partial \psi_0^\pm}{\partial Q_i} = \psi_0^\pm \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{\partial \psi_0^\pm}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} = \psi_0^\pm \frac{\partial}{\partial Q_i} \pm \Lambda \psi_0^\mp \frac{\partial \tau}{\partial Q_i}, \quad (3.50)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \psi_0^\pm &= \frac{\partial}{\partial Q_j} \left(\psi_0^\pm \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{\partial \psi_0^\pm}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} \right) = \psi_0^\pm \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \pm \Lambda \psi_0^\mp \frac{\partial \tau}{\partial Q_j} \frac{\partial}{\partial Q_i} \\ &\quad \pm \Lambda \psi_0^\mp \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} \frac{\partial}{\partial Q_j} - \Lambda^2 \psi_0^\pm \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} \frac{\partial \tau}{\partial Q_j} \pm \Lambda \psi_0^\mp \frac{\partial^2 \tau}{\partial Q_i \partial Q_j}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Након интеграције по електронским координата, неадијабатски матрични елементи (3.49) имају форму

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_0^\pm \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \psi_0^\pm \right\rangle &= \frac{\partial}{\partial Q_i}, \\ \left\langle \psi_0^\pm \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \psi_0^\mp \right\rangle &= \mp \Lambda \frac{\partial \tau}{\partial Q_i}, \\ \left\langle \psi_0^\pm \left| \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \right| \psi_0^\pm \right\rangle &= \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} - \Lambda^2 \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} \frac{\partial \tau}{\partial Q_j}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\left\langle \psi_0^\pm \left| \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \right| \psi_0^\mp \right\rangle = \mp \Lambda \frac{\partial \tau}{\partial Q_j} \frac{\partial}{\partial Q_i} \mp \Lambda \frac{\partial \tau}{\partial Q_i} \frac{\partial}{\partial Q_j} \mp \Lambda \frac{\partial^2 \tau}{\partial Q_i \partial Q_j}. \quad (3.53)$$

Релације (3.52) и (3.53) могу послужити за проверу валидности коришћеног модела, што представља један од циљева ове докторске дисертације. У ту сврху, израз на левој страни једнакости ће бити експлицитно израчунат *ab initio* методама и поредиће се изразом на десној страни једнакости који ће бити израчунат према моделу након што дефинишемо аналитички израз за угао τ . У случају молекула са произвољним бројем језгара, матрични елементи оператора кинетичке енергије у адијабатској бази су

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_0^+ \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^+ \right\rangle &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left\{ \left[\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{1}{q_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right] - \Lambda^2 \left[\left(\frac{\partial \tau}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{1}{q_i^2} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi_i} \right)^2 \right] \right\} \omega_i \\ &= \left\langle \psi_0^- \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^- \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_0^- \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^+ \right\rangle &= -\frac{\Lambda}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left\{ 2 \frac{\partial \tau}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial q_i^2} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial \tau}{\partial q_i} + 2 \frac{1}{\partial q_i^2} \frac{\partial \tau}{\partial \varphi_i} \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \frac{1}{q_i^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \varphi_i^2} \right\} \omega_i \\ &= -\left\langle \psi_0^+ \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^- \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Из релација (3.54/3.55) видимо да је практично немогуће користити адијабатске базне функције за третирање Р-Т ефекта код молекула са произвољним бројем језгара. Стога, адијабатске базне функције не користимо ни у једном конкретном варијационом рачунању вибронског спектра молекула од интереса из разлога што су, као што ће бити показано, неадијабатски матрични елементи веома компликоване функције језгарних координата и могу имати веома велике вредности или сингуларитет у близини избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи.

У циљу потврде валидности модела, пре него што пређемо на погоднију електронску базу, на примеру четвороатомског молекула биће испитано да ли коришћење асимптотских форми електронских таласних функција (које користимо за репрезентацију оператора кинетичке енергије језгара) уопште омогућава поуздану конструкцију нових базних функција. Ненулни неадијабатски матрични елементи (3.52/3.53) за четвороатомске молекуле су

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_0^+ \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^+ \right\rangle &= \left\langle \psi_0^+ \left| \psi_0^+ \hat{T}_n + \psi_0^- \hat{T}^o + \psi_0^+ \hat{T}^d \right| \right\rangle = \hat{T}_n + \hat{T}^d, \\ \left\langle \psi_0^- \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^- \right\rangle &= \left\langle \psi_0^- \left| \psi_0^- \hat{T}_n - \psi_0^+ \hat{T}^o + \psi_0^- \hat{T}^d \right| \right\rangle = \hat{T}_n + \hat{T}^d, \\ \left\langle \psi_0^+ \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^- \right\rangle &= \left\langle \psi_0^+ \left| \psi_0^- \hat{T}_n - \psi_0^+ \hat{T}^o + \psi_0^- \hat{T}^d \right| \right\rangle = -\hat{T}^o, \\ \left\langle \psi_0^- \left| \hat{T}_n \right| \psi_0^+ \right\rangle &= \left\langle \psi_0^- \left| \psi_0^+ \hat{T}_n + \psi_0^- \hat{T}^o + \psi_0^+ \hat{T}^d \right| \right\rangle = \hat{T}^o, \end{aligned} \quad (3.56)$$

где је

$$\hat{T}^o = T_{\rho_1}^o \frac{\partial}{\partial \rho_1} + T_{\rho_2}^o \frac{\partial}{\partial \rho_2} + T_{\phi_1}^o \frac{\partial}{\partial \phi_1} + T_{\phi_2}^o \frac{\partial}{\partial \phi_2} + T_c^o, \quad (3.57)$$

са

$$\begin{aligned} T_{\rho_1}^o &= -\frac{1}{\mu_1} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\mu_{12}} \cos(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} - \frac{1}{\mu_{12} \rho_2} \sin(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \phi_2}, \\ T_{\rho_2}^o &= -\frac{1}{\mu_2} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\mu_{12}} \cos(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\mu_{12} \rho_1} \sin(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \phi_1}, \\ T_{\phi_1}^o &= -\frac{1}{\mu_1 \rho_1^2} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_1} + \frac{1}{\mu_{12} \rho_1 \rho_2} \cos(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} + \frac{1}{\mu_{12} \rho_1} \sin(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2}, \\ T_{\phi_2}^o &= -\frac{1}{\mu_2 \rho_2^2} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} + \frac{1}{\mu_{12} \rho_1 \rho_2} \cos(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \phi_1} + \frac{1}{\mu_{12} \rho_2} \sin(\phi_2 - \phi_1) \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1}, \\ T_c^o &= -\frac{1}{2\mu_1 \rho_1} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} - \frac{1}{2\mu_2 \rho_2} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} \\ &\quad - \frac{1}{2\mu_1} \left(\frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\rho_1^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \phi_1^2} \right) - \frac{1}{2\mu_2} \left(\frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_2^2} + \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_2^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \phi_2^2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{\mu_{12}} \cos(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} \right) + \frac{1}{\mu_{12}} \sin(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_2 \partial \phi_1} + \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_1 \partial \phi_2} \right), \end{aligned} \quad (3.59)$$

и

$$\begin{aligned} \hat{T}^d &= \frac{1}{2\mu_1} \left[\left(\frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} \right)^2 + \frac{1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \phi_1} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\mu_2} \left[\left(\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} \right)^2 + \frac{1}{\rho_2^2} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} \right)^2 \right] \\ &\quad - \frac{1}{\mu_{12}} \left[\cos(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_1} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} \right) + \sin(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_1} - \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial \tau}{\partial \rho_1} \frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Следи да је матрична форма оператора кинетичне енергије

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_0^+ | \\ \langle \psi_0^- | \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \hat{T}_n + \hat{T}^d & -\hat{T}^o \\ \hat{T}^o & \hat{T}_n + \hat{T}^d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} | \psi_0^+ \rangle \\ | \psi_0^- \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.61)$$

3.3. Дијабатска база

Дијабатске форме, η_1 и η_2 , адијабатских таласних функција (3.29), које представљају погоднију базу за репрезентацију моделног хамилтонијана, добијамо ортогоналном трансформацијом

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \psi^+ \cos(\Lambda \tau) - \psi^- \sin(\Lambda \tau), \\ \eta_2 &= \psi^+ \sin(\Lambda \tau) + \psi^- \cos(\Lambda \tau). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Ово нова база представља дијабатску базу, а разлог за то представљају форме функција η_1 и η_2 при малим одступањима молекула од линеарности

$$\eta_1^0 = \psi_0^+ \cos \tau - \psi_0^- \sin \tau = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \xi_{\Sigma}(\rho_e) \cos(\Lambda \theta), \quad (3.63)$$

$$\eta_2^0 = \psi_0^+ \sin \tau + \psi_0^- \cos \tau = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \xi_{\Sigma}(\rho_e) \sin(\Lambda\theta). \quad (3.64)$$

Трансформација (3.63/3.64) уклонила је зависност базних функција од језгарних координата, а последично и постојање неадијабатских матричних елемената у репрезентацији оператора кинетичке енергије језгара.

Матрична репрезентација електронског оператора у дијабатској бази је

$$\langle \eta_1 | \hat{H}_e | \eta_1 \rangle = V^+ \cos^2(\Lambda\tau) + V^- \sin^2(\Lambda\tau) = \bar{V} + \frac{\Delta V}{2} \cos(2\Lambda\tau) \equiv E_1, \quad (3.65)$$

$$\langle \eta_2 | \hat{H}_e | \eta_2 \rangle = V^+ \sin^2(\Lambda\tau) + V^- \cos^2(\Lambda\tau) = \bar{V} - \frac{\Delta V}{2} \cos(2\Lambda\tau) \equiv E_2,$$

$$\langle \eta_1 | \hat{H}_e | \eta_2 \rangle = (V^+ - V^-) \sin(\Lambda\tau) \cos(\Lambda\tau) = \frac{\Delta V}{2} \sin(2\Lambda\tau) = \langle \eta_2 | \hat{H}_e | \eta_1 \rangle \equiv E_{12}, \quad (3.66)$$

односно

$$\begin{pmatrix} \langle \eta_1 | \\ \langle \eta_2 | \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} E_1 = \bar{V} + \frac{\Delta V}{2} \cos(2\Lambda\tau) & E_{12} = \frac{\Delta V}{2} \sin(2\Lambda\tau) \\ E_{12} = \frac{\Delta V}{2} \sin(2\Lambda\tau) & E_2 = \bar{V} - \frac{\Delta V}{2} \cos(2\Lambda\tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} | \eta_1 \rangle \\ | \eta_2 \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.67)$$

Дијагонални матрични елементи, који представљају дијабатске потенцијалне енергетске површи (нису својствене функције електронског оператора) могу се пресецати и глатке су функције језгарних координата, у поређењу са одговарајућим адијабатским потенцијалима.

3.4. Линеарна база

Коначна форма електронских базних функција коју користимо је

$$\begin{aligned} |\Lambda\rangle &\equiv \psi^\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 + i\eta_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\Lambda\tau}(\psi^+ + i\psi^-), \\ |-\Lambda\rangle &\equiv \psi^{-\Lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 - i\eta_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\Lambda\tau}(\psi^+ - i\psi^-). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Асимптотске форме ових функција при линеарној геометрији молекула су

$$\begin{aligned} |\Lambda_0\rangle &\equiv \psi_0^\Lambda = \xi_{\Sigma}(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\Lambda\theta}, \\ |-\Lambda_0\rangle &\equiv \psi_0^{-\Lambda} = \xi_{\Sigma}(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\Lambda\theta}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Функције ψ_0^Λ и $\psi_0^{-\Lambda}$ су компоненте двоструко дегенерисаног електронског стања линеарног молекула, а истовремено и својствене функције z -компоненте електронског просторног угаоног момента,

$$\hat{L}_z |\Lambda_0\rangle = \Lambda |\Lambda_0\rangle, \quad \hat{L}_z |-\Lambda_0\rangle = -\Lambda |-\Lambda_0\rangle. \quad (3.70)$$

Разлог за додатну трансформацију (3.68), односно (3.69), је чињеница да су ове функције сада прилагођене вибрационим базним функцијама које ћемо користити, што ће бити показано у даљем тексту.

Оператор кинетичке енергије језгара у бази (3.69) има дијагоналну форму која не укључује неадијабатске чланове. Матрична репрезентација електронског оператора у овој

бази може се добити коришћењем израза (3.68) који повезују линеарну базу и адијабатску базу

$$\begin{aligned}
\langle \Lambda | \hat{H}_e | \Lambda \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi^+ | \hat{H}_e | \psi^+ \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi^- | \hat{H}_e | \psi^- \rangle = \frac{V^+ + V^-}{2} = \bar{V} \\
&= \langle -\Lambda | \hat{H}_e | -\Lambda \rangle, \\
\langle \Lambda | \hat{H}_e | -\Lambda \rangle &= \frac{1}{2} e^{-2\Lambda i\tau} \left[\langle \psi^+ | \hat{H}_e | \psi^+ \rangle - \langle \psi^- | \hat{H}_e | \psi^- \rangle \right] = \frac{V^+ - V^-}{2} e^{-2\Lambda i\tau} \\
&= \frac{\Delta V}{2} e^{-2\Lambda i\tau} = W, \\
\langle -\Lambda | \hat{H}_e | \Lambda \rangle &= \frac{1}{2} e^{2\Lambda i\tau} \left[\langle \psi^+ | \hat{H}_e | \psi^+ \rangle - \langle \psi^- | \hat{H}_e | \psi^- \rangle \right] = \frac{V^+ - V^-}{2} e^{2\Lambda i\tau} \\
&= \frac{\Delta V}{2} e^{2\Lambda i\tau} = W^*.
\end{aligned} \tag{3.71}$$

Дакле, матрична репрезентација електронског оператора у линеарној бази је

$$\begin{pmatrix} \langle \Lambda | \\ \langle -\Lambda | \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \bar{V} & \frac{\Delta V}{2} e^{-2\Lambda i\tau} = W \\ \frac{\Delta V}{2} e^{2\Lambda i\tau} = W^* & \bar{V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} | \Lambda \rangle \\ | -\Lambda \rangle \end{pmatrix}. \tag{3.72}$$

Својствене вредности ове матрице су $V^\pm = \bar{V} \pm \frac{\Delta V}{2} = \bar{V} \pm \sqrt{WW^*}$. Сада је могуће, у оквиру модела, извести израз за разлику адијабатских потенцијалних енергија V^+ и V^- . Показано је на основу симетријских разматрања [23, 77] да се недијагонални елементи W , односно чланови који спрежу две компоненте Π електронског стања, за случај молекула са произвољним бројем језгара могу написати као

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \mathcal{E}_{ij} \rho_i \rho_j e^{-i(\phi_i + \phi_j)} \tag{3.73}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \varepsilon_{ij} \sqrt{\omega_i \omega_j} q_i q_j e^{-i(\varphi_i + \varphi_j)}. \tag{3.74}$$

Параметри \mathcal{E}_{ij} везани за скуп криволинијских унутрашњих савијајућих координата су у јединицама Hartree-rad⁻², док су параметри ε_{ij} везани за скуп нормалних координата без-димензиони. Из израза (3.71) и (3.73/3.74) следи да је разлика адијабатских потенцијалних енергија у случају молекула са произвољним бројем језгара и Π електронском стању

$$\begin{aligned}
\Delta V &= 2\sqrt{WW^*} \\
&= \sqrt{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \sum_{l=1}^{S-2} \mathcal{E}_{ij} \mathcal{E}_{kl} \rho_i \rho_j \rho_k \rho_l \cos(\phi_i + \phi_j - \phi_k - \phi_l)} \\
&= \sqrt{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \sum_{l=1}^{S-2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \sqrt{\omega_i \omega_j \omega_k \omega_l} q_i q_j q_k q_l \cos(\varphi_i + \varphi_j - \varphi_k - \varphi_l)} \tag{3.75}
\end{aligned}$$

У случају четвороатомских молекула и у унутрашњим савијајућим координатама, претходни израз је облика

$$\Delta V^2 = \mathcal{E}_1^2 \rho_1^4 + \mathcal{E}_2^2 \rho_2^4 + \mathcal{E}_{12}^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + 4\mathcal{E}_{12} \rho_1 \rho_2 (\mathcal{E}_1 \rho_1^2 + \mathcal{E}_2 \rho_2^2) \cos(\phi_2 - \phi_1)$$

$$+ 2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\phi_2 - \phi_1). \quad (3.76)$$

Матрични елементи оператора спин-орбитне спреге \hat{H}_{SO} у линеарној бази су

$$\begin{aligned} \langle \Lambda_0 | \hat{H}_{SO} | \Lambda_0 \rangle &= A_{SO}\Lambda\Sigma, \\ \langle -\Lambda_0 | \hat{H}_{SO} | -\Lambda_0 \rangle &= -A_{SO}\Lambda\Sigma, \\ \langle \Lambda_0 | \hat{H}_{SO} | -\Lambda_0 \rangle &= \langle -\Lambda_0 | \hat{H}_{SO} | \Lambda_0 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.77)$$

3.5. Угао τ и неадијабатски матрични елементи

Из израза (3.73/3.74) видимо да угао τ , параметар трансформације адијабатских у дијабатске таласне функције, не улази у матричну репрезентацију оператора електронског енергије. Међутим, познавање форме угла τ у зависности од савијајућих координата језгара може се искористити за проверавање валидности модела и одређених апроксимација у моделу који користимо. Из израза (3.71) следи

$$\begin{aligned} \langle -\Lambda | \hat{H}_e | \Lambda \rangle - \langle \Lambda | \hat{H}_e | -\Lambda \rangle &= W^* - W = i\Delta V \sin(2\tau), \\ \langle -\Lambda | \hat{H}_e | \Lambda \rangle + \langle \Lambda | \hat{H}_e | -\Lambda \rangle &= W^* + W = \Delta V \cos(2\tau). \end{aligned} \quad (3.78)$$

Ако се искористе изрази (3.73/3.74), добија се да угао τ у криволинијским унутрашњим савијајућим и нормалним координатама има облик

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \mathcal{E}_{ij} \rho_i \rho_j \sin(\phi_i + \phi_j)}{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \mathcal{E}_{ij} \rho_i \rho_j \cos(\phi_i + \phi_j)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \varepsilon_{ij} \sqrt{\omega_i \omega_j} q_i q_j \sin(\varphi_i + \varphi_j)}{\sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \varepsilon_{ij} \sqrt{\omega_i \omega_j} q_i q_j \cos(\varphi_i + \varphi_j)} \right]. \end{aligned} \quad (3.79)$$

У случају четвороатомских молекула, и ако користимо унутрашње савијајуће координате, на основу претходног израза угао τ има облик

$$\tau = \frac{1}{2} \arctan \frac{\mathcal{E}_1 \rho_1^2 \sin(2\phi_1) + \mathcal{E}_2 \rho_2^2 \sin(2\phi_2) + 2\mathcal{E}_{12} \rho_1 \rho_2 \sin(\phi_1 + \phi_2)}{\mathcal{E}_1 \rho_1^2 \cos(2\phi_1) + \mathcal{E}_2 \rho_2^2 \cos(2\phi_2) + 2\mathcal{E}_{12} \rho_1 \rho_2 \cos(\phi_1 + \phi_2)}. \quad (3.80)$$

Изводи угла τ по савијајућим координатама језгара повезани су са неадијабатским матричним елементима преко израза (3.52) и (3.53). Код четвороатомских молекула, на основу израза (3.80), имамо да су први изводи угла τ једнаки

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{d\rho_1} &= \frac{-[\mathcal{E}_1\mathcal{E}_{12}\rho_1^2 + \mathcal{E}_2\mathcal{E}_{12}\rho_2^2 + 2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1)]\rho_2 \sin(\phi_2 - \phi_1)}{\Delta V^2}, \\ \frac{d\tau}{d\rho_2} &= \frac{[\mathcal{E}_1\mathcal{E}_{12}\rho_1^2 + \mathcal{E}_2\mathcal{E}_{12}\rho_2^2 + 2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1)]\rho_1 \sin(\phi_2 - \phi_1)}{\Delta V^2}, \\ \frac{d\tau}{d\phi_1} &= \frac{\mathcal{E}_1^2\rho_1^4 + 2\mathcal{E}_{12}^2\rho_1^2\rho_2^2 + \mathcal{E}_{12}\rho_1\rho_2(3\mathcal{E}_1\rho_1^2 + \mathcal{E}_2\rho_2^2) \cos(\phi_2 - \phi_1) + \mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\phi_2 - \phi_1)}{\Delta V^2}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\tau}{d\phi_1} = \frac{\mathcal{E}_2^2 \rho_2^4 + 2\mathcal{E}_{12}^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + \mathcal{E}_{12} \rho_1 \rho_2 (\mathcal{E}_1 \rho_1^2 + 3\mathcal{E}_2 \rho_2^2) \cos(\phi_2 - \phi_1) + \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\phi_2 - \phi_1)}{\Delta V^2}. \quad (3.81)$$

3.6. Вибрационе базне функције и квантни бројеви

Матрични елементи електронског оператора и матрични елементи оператора спин-орбитне спреге, представљају заправо операторе који тек треба да делују на вибрационе базне функције. Као базне функције, за два савијајућа вибрациона мода, могу се користити својствене функције одговарајуће дводимензионог изотропног хармонијског осцилатора. У случају молекула са произвољним бројем језгара и у нормалним координатама, имамо производ својствених функција дводимензионог изотропног хармонијског осцилатора

$$\Phi_{v_1, l_1, \dots, v_{S-2}, l_{S-2}} = \prod_{i=1}^{S-2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il_i \varphi_i} R_{v_i, l_i}(q_i), \quad (3.82)$$

где је l_i својствена вредност вибрационог угаоног момента $\hat{R}_{iz} = -i \frac{\partial}{\partial \varphi_i}$, а R_{v_i, l_i} решење радијалне једначине i -тог дводимензионог изотропног хармонијског осцилатора

$$\frac{1}{2} \left[- \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{l_i^2}{q_i^2} \right) + q_i^2 \right] \omega_i R_{v_i, l_i}(q_i) = \omega_i (v_i + 1) R_{v_i, l_i}(q_i). \quad (3.83)$$

$R_{v_i, l_i}(q_i)$ имају облик

$$R_{v_i, l_i}(q_i) = N_{v_i, |l_i|} q_i^{|l_i|} L_{\frac{v_i - |l_i|}{2}}^{|l_i|}(q_i^2) e^{-\frac{1}{2} q_i^2}, \quad (3.84)$$

где су $L_{(v_i - |l_i|)/2}^{|l_i|}$ придружени Лагерови полиноми, а $N_{v_i, |l_i|}$ фактори нормирања.

Квантни бројеви l_i који за одређено v_i могу имати вредности $-v_i, -v_i + 2, \dots, v_i$, морају да испуњавају услов

$$\sum_{i=1}^{S-2} l_i \pm \Lambda = K, \quad (3.85)$$

где је K својствена вредност z -компоненте укупног угаоног момента (без спина),

$$\hat{N}_z = \hat{L}_z + \sum_{i=1}^{S-2} \hat{R}_{iz}. \quad (3.86)$$

Такође, можемо дефинисати квантни број $P = K + \Sigma$, који представља својствену вредност z -компоненте укупног угаоног момента,

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \sum_{i=1}^{S-2} \hat{R}_{iz} + \hat{S}_z = \hat{N}_z + \hat{S}_z. \quad (3.87)$$

Хамилтонијан (3.1) комутира са операторима \hat{N}_z и \hat{J}_z , тако да су квантни бројеви K и P добри квантни бројеви у оквиру модела. То значи да се вибронски нивои и таласне функције могу израчунати засебно за свако K и P (или Σ). За разлику од Λ који може имати само позитивне вредности у оквиру модела, квантни бројеви K , Σ и P могу имати и позитивне и негативне вредности. Како су вибронски нивои за $|K| \neq 0$ (и $|P| \neq 0$) увек двострукто дегенерисани у оквиру коришћеног модела (једно стање одговара броју

$K = +|K|$, а друго $K = -|K|$, слично и за P), по правилу ћемо у моделу користити само позитивне вредности K и P .

Вибронска стања означавамо словима $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \text{H}, \dots$ према вредности квантног броја $K = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Вибронске нивое молекула који немају центар симетрије означавао као $^{2S+1}K_P$, при чему је квантни број S својствена вредност оператора \hat{S}^2 . У случају симетричних молекула, вибронска стања носе ознаку $^{2S+1}K_{P,u/g}$. Симетрија вибронских нивоа одређује се као директан продукт иредуцибилних репрезентација које кореспондирају електронским и вибрационим стањима, при чему ако је директан продукт тотално симетрична иредуцибилна репрезентација онда стања имају ознаку "g", а у супротном ознаку "u". На пример, ако имамо четвороатомски молекул у електронском стању Π_u и савијајуће вибрације v_1, v_2 којима одговара симетрија π_g, π_u , директан продукт ће бити $\Pi_u \times (\pi_g)^{v_1} \times (\pi_u)^{v_2}$, при чему у случају дегенерисаних вибрација $()^{v_1}$ и $()^{v_2}$ представљају симетричне продукте. Стања ће бити "g" симетрије ако је вибрациони квантни број v_2 непаран, односно "u" симетрије ако је паран. Додатно, ако занемаримо спин-орбитну интеракцију, вибронски нивои Σ могу се означити са Σ^+ или Σ^- , у зависности да ли је вибронска таласна функција симетрична или антисиметрична у односу на рефлексију у равни σ_v , редом [21, 22, 26]. За $K = 0$, стањима Σ^+ и Σ^- одговарају линеарне комбинације

$$\begin{aligned}\Sigma^+ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|v, -l, \Lambda\rangle + |v, l, -\Lambda\rangle), \\ \Sigma^- &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|v, -l, \Lambda\rangle - |v, l, -\Lambda\rangle).\end{aligned}\quad (3.88)$$

У случају када се разматра и спин-орбитна спрега, може доћи до мешања стања Σ^+ и Σ^- и снижавања одговарајуће симетрије, што има за последицу да нотација Σ^+, Σ^- престаје да буде прецизна.

3.7. Варијациони приступ

Вибронска база коју користимо за матричну репрезентацију моделног хамилтонијана (3.1) представља производ асимптотске форме електронске линеарне базе (3.69) [за репрезентацију електронског оператора користимо неасимптотске форме ових функција (3.68)] и вибрационих базних функција (3.82). Разлог за прелазак на линеарну базу јесте сличност ових функција са својственим функцијама дводимензионох изотропног хармонијског осцилатора, што са математичке стране чини примену модела једноставнијим. Дакле, вибронска база је облика

$$\begin{aligned}|v_1, l_1, \dots, v_{S-2}, l_{S-2}, \pm\Lambda, \Sigma\rangle &\equiv \psi_0^{\pm\Lambda} \cdot \Phi_{v_1, l_1, \dots, v_{S-2}, l_{S-2}} \\ &= \xi_\Sigma(\rho_e) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\Lambda\theta} \prod_{i=1}^{S-2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i l_i \varphi_i} R_{v_i, l_i}(q_i).\end{aligned}\quad (3.89)$$

Ако узмемо у обзир да су матрични елементи електронског оператора (3.72) и оператора спин-орбитне спреге (3.77), моделни хамилтонијан који тек треба да делује на језгарни део вибронске базе (3.89) биће

$$\begin{pmatrix} \bar{V} + \hat{T}_n + A_{SO}\Lambda\Sigma & W \\ W^* & \bar{V} + \hat{T}_n - A_{SO}\Lambda\Sigma \end{pmatrix}, \quad (3.90)$$

где је \hat{T}_n оператор кинетичке енергије језгара у нормалним координатама (3.26). Ради лакшег разматрања деловања претходног израза на вибрационе базне функције, моделни

хамилтонијан написаћемо у другачијој форми. Узимајући у обзир израз (3.2), можемо написати моделни хамилтонијан као $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{el}^{RT}$. \hat{H}_0 представља дијагонални део моделног хамилтонијана (3.90)

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{T}_n + \bar{V} \mp A_{SO}\Lambda\Sigma \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left[- \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{l_i^2}{q_i^2} \right) + q_i^2 \right] \omega_i \mp \Lambda\Sigma A_{SO},\end{aligned}\quad (3.91)$$

а \hat{H}_{el}^{RT} недијагонални део

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el}^{RT} &= W + W^* \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \sum_{j=1}^{S-2} \varepsilon_{ij} \sqrt{\omega_i \omega_j} q_i q_j \left[e^{i(\varphi_i + \varphi_j)} + e^{-i(\varphi_i + \varphi_j)} \right].\end{aligned}\quad (3.92)$$

Знакови $-$ и $+$ у симболу \mp на десној страни израза (3.91) одговарају случајевима када је $K = \sum_i l_i - \Lambda$ и $K = \sum_i l_i + \Lambda$, редом.

Оператор \hat{H}_0 (3.91) у вибронској бази има дијагоналну форму,

$$\begin{aligned}&\left\langle v'_1, l'_1, \dots, v'_{S-2}, l'_{S-2}, \mp \Lambda, \Sigma' \left| \hat{H}_0 \right| v_1, l_1, \dots, v_{S-2}, l_{S-2}, \mp \Lambda, \Sigma \right\rangle \\ &= \left(\sum_{i=1}^{S-2} (v_i + 1) \omega_i \mp \Lambda \Sigma A_{SO} \right) \delta_{\Sigma', \Sigma} \prod_{i=1}^{S-2} \delta_{v'_i, v_i} \delta_{l'_i, l_i}.\end{aligned}\quad (3.93)$$

Матрични елементи оператора \hat{H}_{el}^{RT} , израз (3.92) су недијагонални у односу на електронске базне функције,

$$\left\langle v'_1, l'_1, \dots, v'_{S-2}, l'_{S-2}, \mp \Lambda, \Sigma' \left| \hat{H}_{el}^{RT} \right| v_1, l_1, \dots, v_{S-2}, l_{S-2}, \pm \Lambda, \Sigma \right\rangle. \quad (3.94)$$

Могу бити различити од нуле само ако су испуњени услови

$$\Sigma' = \Sigma, \quad \sum_{i=1}^{S-2} l'_i = \sum_{i=1}^{S-2} l_i \pm 2\Lambda, \quad (3.95)$$

и додатно

а) за један савијајући мод, i ,

$$\begin{aligned}l'_i &= l_i + 2, & v'_i &= v_i, v_i \pm 2, \\ l'_i &= l_i - 2, & v'_i &= v_i, v_i \pm 2,\end{aligned}\quad (3.96)$$

и истовремено

$$l'_j = l_j, \quad v'_j = v_j, \quad j \neq i; \quad (3.97)$$

б) за два савијајућа мода, i и j ,

$$\begin{aligned}l'_i &= l_i + 1, v'_i = v_i \pm 1, & l'_j &= l_j + 1, v'_j = v_j \pm 1 \\ l'_i &= l_i - 1, v'_i = v_i \pm 1, & l'_j &= l_j - 1, v'_j = v_j \pm 1\end{aligned}\quad (3.98)$$

и истовремено за трећи мод, k ,

$$l'_k = l_k, \quad v'_k = v_k, \quad k \neq i, j. \quad (3.99)$$

Матрични елементи (3.94) могу се једноставно израчунати коришћењем аналитичких израз

$$\begin{aligned}
\langle v, l \pm 2 | q^2 | v, l \rangle &= \langle v, l | q^2 | v, l \pm 2 \rangle \\
&= -\sqrt{(v \mp l)(v \pm l + 2)}, \\
\langle v - 2, l \pm 2 | q^2 | v, l \rangle &= \langle v, l | q^2 | v - 2, l \pm 2 \rangle \\
&= \frac{1}{2}\sqrt{(v \mp l)(v \mp l - 2)}, \\
\langle v + 2, l \pm 2 | q^2 | v, l \rangle &= \langle v, l | q^2 | v + 2, l \pm 2 \rangle \\
&= \frac{1}{2}\sqrt{(v \pm l + 2)(v \pm l + 4)}, \\
\langle v + 1, l \pm 1 | q | v, l \rangle &= \langle v + 1, l \pm 1 | q | v, l \rangle \\
&= \mp \sqrt{\frac{v \pm l + 2}{2}}, \\
\langle v - 1, l \pm 1 | q | v, l \rangle &= \langle v, l | q | v - 1, l \pm 1 \rangle, \\
&= \pm \sqrt{\frac{v \mp l}{2}}.
\end{aligned} \tag{3.100}$$

Угао трансформације τ , ако се узме у форми (3.79), не појављује се у матричној репрезентацији моделног хамилтонијана.

3.8. Одређивање параметара модела из *ab initio* рачуна

Први корак у примени представљеног модела за Р-Т ефекат представља одређивање свих параметара неопходних за рачунање вибронског спектра молекула. Како је са становишта *ab initio* рачуна најлакше корисити унутрашње координате, потребно је одредити константе сила k_{ij} и Р-Т параметре \mathcal{E}_{ij} у скупу криволинских унутрашњих координата. Ово се може урадити коришћењем средње вредности (3.25) и разлике (3.75) адијабатских потенцијала израчунатих коришћењем *ab initio* метода. Иако \bar{V} и ΔV зависе угла ϕ_i , параметри модела могу се одредити без *ab initio* рачунања вишедимензионе адијабатских површи V^+ и V^- . Све параметре можемо одредити на основу једно- и дво-димензионих делова површи, које одговарају линеарном и планарном распореду језгара молекула. Ако узмемо да је $\rho_j (j \neq i) = 0$, изрази (3.25) и (3.75) се свде на

$$\begin{aligned}
\bar{V} &= \frac{1}{2}k_i\rho_i^2, \\
\frac{\Delta V}{2} &= \frac{1}{2}\mathcal{E}_i\rho_i^2.
\end{aligned} \tag{3.101}$$

Дакле, одређивање параметара k_i и \mathcal{E}_i своди се на фитовање једнодимензионих потенцијалних кривих средње вредности адијабатских потенцијала $\frac{V^+ + V^-}{2}$, и разлике адијабатских потенцијала $\frac{V^+ - V^-}{2}$, за одговарајуће унутрашње координате. Како је дефинисано да је увек $\Delta V \geq 0$, узимамо да је знак \mathcal{E}_i позитиван када се $(V^+)_{\rho_i}$, коме одговара таласна функција A' симетрије у C_S групи симетрије тачке, налази изнад $(V^-)_{\rho_i}$ (A'' у C_S), а негативан у обрнутом случају. Параметре k_{ij} и \mathcal{E}_{ij} најлакше је одредити из *ab initio* рачуна за тачке $\rho_k (k \neq i, j) = 0$, при планарним геометријама молекула којима одговара $\phi_j - \phi_i = 0$ или π . У овим случајевима изрази (3.25) и (3.75) се свде на

$$\bar{V}_{\phi_j - \phi_i = 0} = \frac{1}{2}k_i\rho_i^2 + \frac{1}{2}k_j\rho_j^2 \pm k_{ij}\rho_i\rho_j,$$

$$\frac{\Delta V_{\phi_j - \phi_i = 0}}{2} = \frac{1}{2} \mathcal{E}_i \rho_i^2 + \frac{1}{2} \mathcal{E}_j \rho_j^2 \pm \mathcal{E}_{ij} \rho_i \rho_j, \quad (3.102)$$

где се k_{ij} и \mathcal{E}_{ij} одређују применом претходно израчунатих параметара k_i, k_j и $\mathcal{E}_i, \mathcal{E}_j$. Из претходних израза, ове параметере могуће је одредити и фитовањем израза

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\phi_j - \phi_i = 0} - \bar{V}_{\phi_j - \phi_i = \pi} &= 2k_{ij} \rho_i \rho_j, \\ \frac{\Delta V_{\phi_j - \phi_i = 0} - \Delta V_{\phi_j - \phi_i = \pi}}{2} &= 2\mathcal{E}_{ij} \rho_i \rho_j. \end{aligned} \quad (3.103)$$

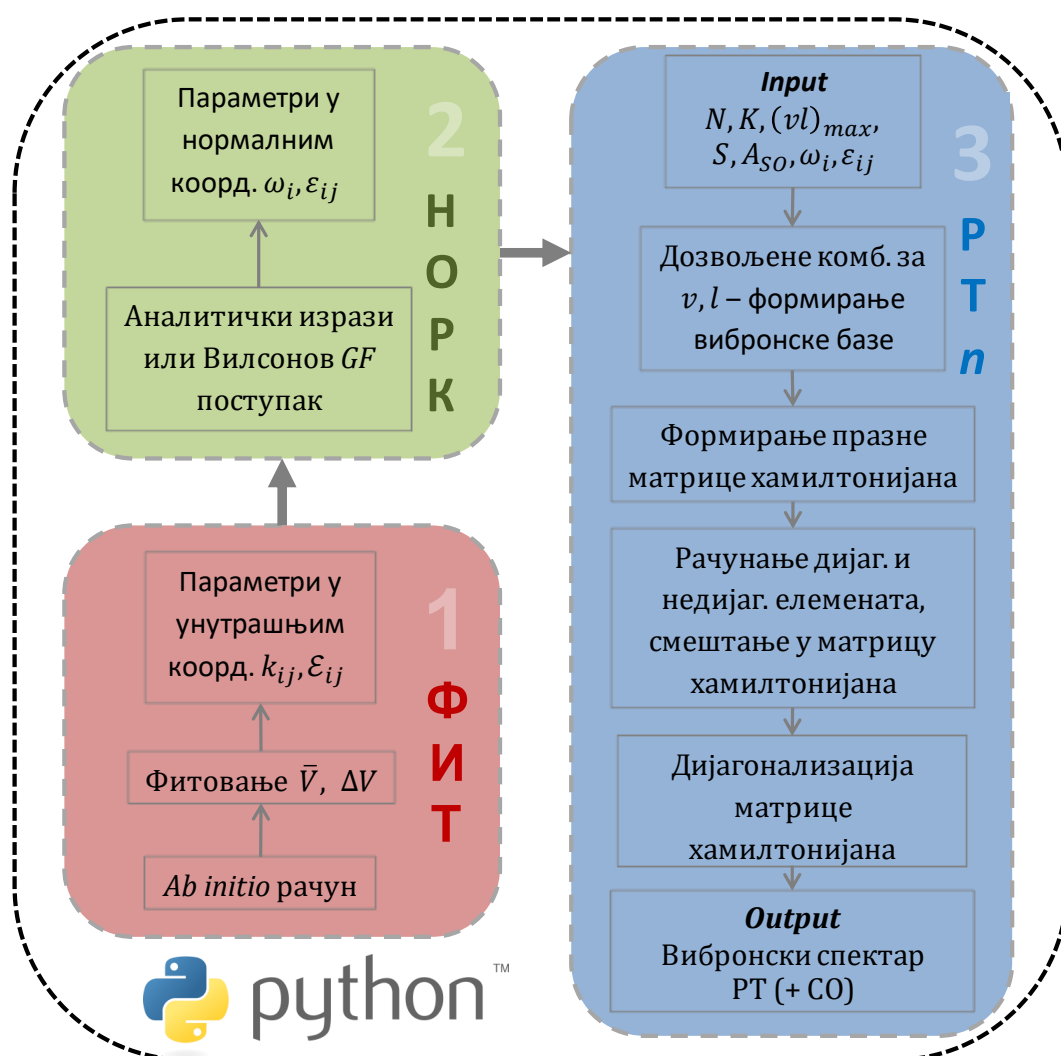
Други корак представља конверзију овако одређених параметара модела у скуп нормалних координата, тј. у параметре ω_i и ε_{ij} . У случају да су познате нормалне координате, слична методологија се може применити за одређивање Р-Т параметара у скупу нормалних координата, применом израза за \bar{V} и ΔV у нормалним координатама. Међутим, нормалне координате најчешће нису познате. Када су у питању четворо-, симетрични пето- и шестоатомски молекули, могуће је на основу аналитичких израза [23, 76, 92, 93] превести параметре из скупа унутрашњих координата у скуп нормалних координата. У свим осталим случајевима, несиметрични пето- и шестоатомск молекули, као и линеарни молекули са већим бројем језгара, мора се применити Вилсонова GF метода [98].

Поред нормалних фреквенција ω_i и Р-Т параметара ε_{ij} , као улазни податак за рачунање вибронског спектра потребна је и спин-орбитна константа A_{SO} која се може добити из *ab initio* рачуна или узети експериментална вредност ако постоји.

4. Резултати и дискусија

4.1. Програм за варијационо рачунање вибронских спектра

У овом делу ће бити описан рачунарски програм који је написан за варијационо рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа, а који је базиран на раније описаном моделу за третирање Р-Т ефекта у вишеатомским линеарним молекулама.



Слика 4.1. Дијаграм целокупног програма за рачунање вибронског спектра код молекула са произвољним бројем језгара, линеарном равнотежном геометријом, у Π електронским стањима и произвољне спинске мултиплетности.

Укупан програм, чији је дијаграм са основним корацима у рачуну приказан на Сlici

4.1, је заправо скуп три програма:

- 1) ФИТ - програм за фитовање *ab initio* израчунатих тачака за две компоненте електронског стања, односно средње вредности и разлике адијабатских потенцијала. Базиран је на изразима који су дати у Поглаву 3.8. Резултат овог програма су Р-Т параметри у унутрашњим савијајућим координатама k_{ij} и \mathcal{E}_{ij} .
- 2) НОРК - Програм има за циљ да Р-Т параметре у унутрашњим савијајућим координатама, који су добијени у програму ФИТ, трансформише у одговарајући скуп Р-Т параметара у нормалним координатама који су неопходни улазни подаци (енгл. *Input*) за програм за рачунање вибронских нивоа. За четвороатомске молекуле типа *ABCD*, симетричне петоатомске *ABCBA* и шестоатомске *ABCCBA* молекуле, могу се применити аналитички израз [76, 92, 93] за трансформисање Р-Т параметара из једног скупа координата у други. У свим осталим случајевима, неопходно је применити Вилсоновог *GF* формализма [98–100].
- 3) РТn - Овај програм представља заправо главни програм. Његова функција је рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа вишеатомских линеарних молекула са произвољним бројем језгара у Π електронским стањима, линеарном равнотежном геометријом и произвољне спинске мултиплетности. *Input* овог програма представљају следећи параметри: број језгара N , вибронски квантни број од интереса K , број базних функција који ће бити коришћене $v_{i,max}$ и $l_{i,max}$ (при чему ови бројеви не морају бити исти али мора бити задовољено $v_{i,max} \geq l_{i,max}$), укупан спински квантни број молекула S , спин-орбитна константа A_{SO} у cm^{-1} , и скуп Р-Т параметара у нормалним координатама ω_i (у cm^{-1}) и ε_{ij} . Као резултат (енгл. *Output*) програм даје текстуалну датотечку (чији се назив може спецификовати у *Input* делу) где су наведени сви *Input* подаци, вибронски нивои у случају када је занемарена спин-орбитна интеракције, вибронски нивои када је спин-орбитни ефекат узет у обзир, и време које је било потребно да се изврши целокупан рачун.

Целокупан програм је написан у програмском језику *Python 3*. За функционисање сва три програма потребно је да буде инсталирана библиотека *NumPy* која омогућава рад са вишедимензионим матрицама и брзе математичке операције са њима. Даље, за функционисање програма НОРК и РТn потребна је библиотека *SciPy* која садржи модуле за оптимизацију, линеарну алгебру, интеграцију, брзу дијагонализацију, специјалне функције, итд. *NumPy* и *SciPy* библиотеке се у основи обе написане у програмским језицима *Fortran*, *C* и *C++*, што омогућава веома брзо извршавање свих потребних математичких операција. У циљу брже дијагонализације и генерално бржег функционисања поменуте две библиотеке, пожељно је да оне обе буду компајлиране са библиотеком *OpenBLAS* (у случају *AMD* или *Intel* процесора) или *Intel MKL* (искључиво само за *Intel* процесоре), које су оптимизоване библиотеке за рад са линеарном алгебром. Даље, како расте број језгара молекула, биће потребан већи број базних функција, односно матрица хамилтонијана која треба да се дијагонализује се значајно повећава. У циљу бржег рада програма, могуће је користити команду `OMP_NUM_THREADS=num` где *num* означава одговарајући број нити процесора у рачунару, а сама команда омогућава паралелизацију рада програма. На оперативним системима *Linux* програм се пушта у рад командном линијом `"python RTn.py &"`, односно `"OMP_NUM_THREADS=4 python RTn.py &"`, где је број нити 4 узет као пример. За функционисање програма РТn потребна је такође и библиотека *PrettyTable* која омогућава табеларни приказ резултата у *Output* датотеци.

4.2. Четвороатомски молекули

У овом делу ће бити приказани резултати два научно-истраживачка рада, наведена у Поглављу 1.3, конкретно за молекуле $C_2H_2^+$ и $C_2S_2^-$ у $X^2\Pi_u$ електронским стањима. На примеру молекула $C_2H_2^+$ биће тестирана валидност модела за третирање Р-Т ефекта, док ће вибронски нови израчунати за молекулу $C_2S_2^-$ коришћењем модела први пут бити упоређени са експерименталним резултатима и асигниране траке које раније у експерименталном раду [101] нису биле асигниране. За рачунање вибронских спектра оба молекула биће примењен варијациони приступ.

4.2.1. Молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању

Валидност релативно једноставног модела за третирање Р-Т ефекта код молекула са бројем језгара већим од три, који је описан у претходном поглављу, ће бити потврђена на примеру молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању. Као што је поменуто раније, Р-Т ефекат код молекула који садрже више од три језгра се може сматрати комбинацијом класичног Р-Т ефекта (који се јавља код троатомских молекула) и коничних врста потенцијалних површи, односно Ј-Т ефекта. Резултати добијени коришћењем модела биће упоређени са резултатима добијених коришћењем *ab initio* рачуна. Р-Т параметри неопходни за примену модела биће одређени минималним бројем *ab initio* рачуна, што представља једну од предности релативно једноставног модела, односно да се са малим бројем *ab initio* рачуна (или коришћењем параметара одређених из експеримента) може добити комплетан ниско-енергетски вибронски спектар молекула.

4.2.1.1 Детаљи *ab initio* рачуна

Адијабатске електронске енергије за две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања, за неколико геометрија близу линеарности, рачунате су коришћењем методе самоусаглашеног поља са активним простором који укључује све валентне електроне (енгл. *full-valence*, *FV*) и базног скупа *cc-pVQZ* [102], конкретно *FV-SA-CASSCF(9,10)/cc-pVQZ*. Потенцијалне површи за две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања су израчунате при константним дужинама веза, $C-H \equiv r = 2,04 \text{ bohr} = 1,0975 \text{ \AA}$ и $C-C \equiv R = 2,37 \text{ bohr} = 1,2542 \text{ \AA}$. Сви рачуни су рађени у програмском пакету MOLPRO 2012.1 [88]. У *SA-CASSCF*, две компоненте електронског стања су усредњене истим тежинским факторима (по 0,5). Прорачуни су вршени у оквиру C_s ($1^2A'$ и $1^2A''$) и C_1 (1^2A и 2^2A) групе симетрије тачке.

Неадијабатски матрични елементи (енгл. *The non-adiabatic coupling matrix elements*, *NACME*) су рачунати методом коначних разлика за *CASSCF* таласне функције коришћењем *DDR* програма (нумеричка метода другог реда која користи три тачке). Наиме, таласне функције су израчунате за свако од адијабатских стања за одређену референту геометрију, као и за две суседне тачке померене позитивно и негативно у односу на референту тачку са инкрементом од $0,1^\circ$ дуж савијајуће координате од интереса (у овом случају ρ_2 или ϕ_2), без реоријентације координатних оса. За све референтне геометрије, близу линеарности, од интереса поновљен је овај поступак. У циљу провере како инкремент утиче на добијене резултате, прорачуни су урађени и са инкрементима $0,01^\circ$, $0,001^\circ$, \dots , $0,000001^\circ$ за неколико референтних геометрија. Осим у случају геометрија где је апсолутна вредност *NACME* веома велика, резултати нису показали значајну зависност од величине инкремента. У близини тачака избегнутог пресецања, односно за велике вредности *NACME*, мањи инкремент давао је као резултат више и уже максимуме апсолутне вредности *NACME*.

4.2.1.2 Одређивање улазних параметара неопходних за модел

У Табели 4.1, приказане су *CASSCF* адијабатске електронске енергије израчунате при линеарној геометрији и приближно *cis* ($\rho_1 = 10^\circ$, $\rho_2 = 9,99^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 0,01^\circ$) и *trans* ($\rho_1 = 10^\circ$, $\rho_2 = 9,99^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 179,99^\circ$) распореду језгара у тривијалној C_1 групи симетрије тачке, при чему су константне дужине C-H и C-C веза њихове равнотежне вредности 2,04 и 2,37 bohr [67], редом. Одговарајуће енергије израчунате у C_S групи симетрије тачке ($\phi_2 = 0^\circ/180^\circ$) су исте.

Табела 4.1. Адијабатске енергије (V^+ , V^-) компонената $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула $C_2H_2^+$ добијене из *CASSCF* прорачуна, при чему су C-H и C-C дужине веза 2,04 bohr и 2,37 bohr, редом. $\bar{V} = \frac{V^+ + V^-}{2}$, $\Delta V = V^+ - V^-$, V_e је енергија при линеарној (равнотежној) геометрији (израчуната у D_{2h} групи симетрије тачке).

ρ_1 deg.	ϕ_1 deg.	ρ_2 deg.	ϕ_2 deg.	V^+ hartree	V^- hartree	$\bar{V} - V_e$ hartree	ΔV hartree
0	0	0,00	0,00	-76,62173428	-76,62173428	0,00000000	0,00000000
10	0	9,99	0,01	-76,61936782	-76,61927202	0,00241436	-0,00009580
10	0	9,99	179,99	-76,61984690	-76,62068052	0,00147057	0,00083362

Као што је показано у Реф. [68], при *cis* геометрији, A' компонента (у оквиру C_S групе симетрије тачке) $X^2\Pi_u$ електронског стања (A_1 иредуцибилна репрезентација у оквиру C_{2v} групе симетрије тачке) се налази испод одговарајуће A'' (B_1) компоненте. При *trans* геометрији, A' (B_u у C_{2h}) је изнад A'' (A_u).

Коришћењем израза у Поглављу 3.8 израчунати су Р-Т параметри у унутрашњим савијајућим координатама, а затим преведени у скуп Р-Т параметара у нормалним координатама, применом аналитичких формула у Реф. [92] Р-Т параметри у два скупа координата приказани су у Табели 4.2.

Табела 4.2. Молекулски параметри за $X^2\Pi_u$ електронско стање молекула $C_2H_2^+$ добијени из *CASSCF* прорачуна.

Унутрашње савијајуће координате		Нормалне координате	
k_1 / hartree rad ⁻¹	0,063763	ω_1 / cm ⁻¹	702
k_2 / hartree rad ⁻¹	0,063763	ω_2 / cm ⁻¹	736
k_{12} / hartree rad ⁻¹	0,015492		
\mathcal{E}_1 / hartree rad ⁻¹	0,006055	ε_1	0,283462
\mathcal{E}_2 / hartree rad ⁻¹	0,006055	ε_2	-0,019847
\mathcal{E}_{12} / hartree rad ⁻¹	-0,007628	ε_{12}	0,000000
u_a	2,025715		
u_b	0,493653		

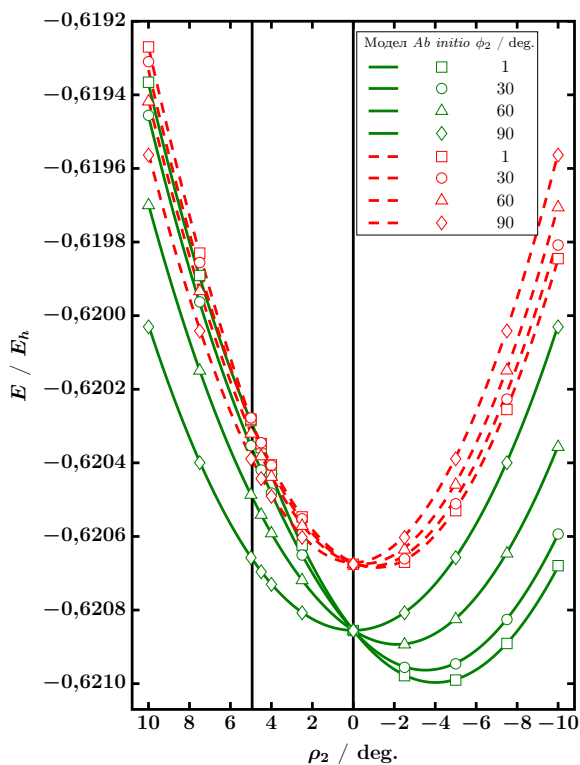
Вибрационе фреквенције $\omega_1 = 702$ cm⁻¹ и $\omega_2 = 736$ cm⁻¹ одговарају *trans* и *cis*, редом. Обе ове вредности, посебно друга, су релативно више у односу на одговарајуће експерименталне вредности ($\omega_1 = 689$ cm⁻¹, $\omega_2 = 719$ cm⁻¹ [54] или $\omega_1 = 692$ cm⁻¹, $\omega_2 = 704$ cm⁻¹ [55]). Параметри $\varepsilon_1 = 0,283462$ и $\varepsilon_2 = -0,019847$ се такође разликују од одговарајућих експерименталних вредности $\varepsilon_1 = 0,298$, $\varepsilon_2 = -0,028$ [54], $\varepsilon_1 = 0,292$, $\varepsilon_2 = 0,022$ [55].

Разлика између *ab initio* CASSCF резултата презентованих овде и експерименталних резултата добијених на основу спектроскопских мерења, може се објаснити коришћењем CASSCF методе која је релативно ниске софистицираности (нпр. у односу на MRCI методу), али такође и чињеницом да су прорачунаи рађени за константе дужине веза које одговарају линеарној равнотежној геометрији. Други могући разлог за ову разлику може бити занемаривање других електронских стања молекула $C_2H_2^+$.

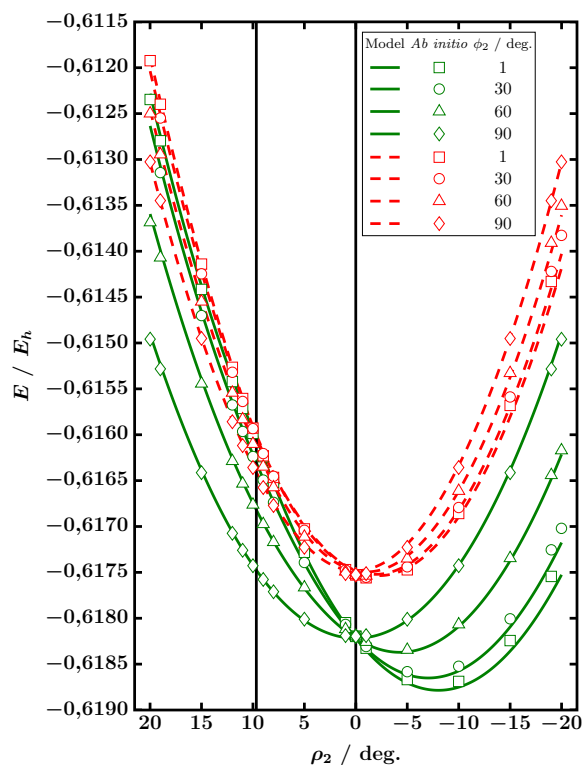
На основу вредности \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и \mathcal{E}_{12} ($\mathcal{E}_1 > 0$, $\mathcal{E}_2 > 0$, $\mathcal{E}_{12} < 0$ и $\mathcal{E}_{12}^2 - \mathcal{E}_1\mathcal{E}_2 > 0$), може се утврдити положај избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи. Из Табеле 1 у Реф. [24] следи да ово електронско стање припада случају број 7, избегнута пресецања потенцијалних површи се дешавају при планарним геометријама молекула када је $\rho_2 = u_\alpha \rho_1$ ($\alpha = a$ или b) где је

$$u_a = -\frac{\mathcal{E}_{12} + \sqrt{\mathcal{E}_{12}^2 - \mathcal{E}_1\mathcal{E}_2}}{\mathcal{E}_2}, \quad u_b = -\frac{\mathcal{E}_{12} - \sqrt{\mathcal{E}_{12}^2 - \mathcal{E}_1\mathcal{E}_2}}{\mathcal{E}_2}. \quad (4.1)$$

4.2.1.3 Адијабатске потенцијалне површи



Слика 4.2. CASSCF адијабатске електронске енергије (у атомским јединицама, скалирано на 76 hartree) за компоненте $X \ ^2\Pi_u$ електронског стања $C_2H_2^+$, израчунате за $\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$ у функцији променљиве ϕ_2 . Зелене пуне линије представљају ниже, а црвене испрекидане линије више адијабатско стање. Символима су означени резултати добијени из *ab initio* рачуна.

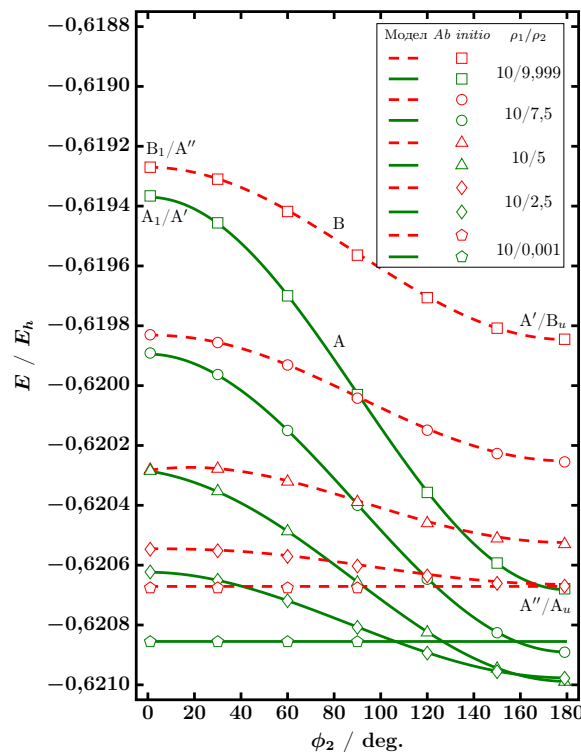


Слика 4.3. Адијабатске електронске енергије израчунате за $\rho_1 = 20^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$. Криве су израчунате користећи исти скуп параметара као и на Сlici 4.2. За детаље, погледати Слицу 4.2.

Средњи адијабатски потенцијал и разлика адијабатских потенцијала за четвороатомске молекуле, на основу израза (3.25) и (3.75), редом, су

$$\begin{aligned}\bar{V} &= \frac{V^+ + V^-}{2} = k_1\rho_1^2 + k_2\rho_2^2 + k_{12}\rho_1\rho_2 \cos(\phi_2 - \phi_1), \\ \Delta V &= V^+ - V^- = \mathcal{E}_1^2\rho_1^4 + \mathcal{E}_2^2\rho_2^4 + \mathcal{E}_{12}^2\rho_1^2\rho_2^2 + 4\mathcal{E}_{12}\rho_1\rho_2(\mathcal{E}_1\rho_1^2 + \mathcal{E}_2\rho_2^2) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\ &\quad + 2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\phi_2 - \phi_1).\end{aligned}\tag{4.2}$$

Користећи параметре из Табеле 4.2, израчунате су функције \bar{V} и ΔV , а њиховим сабирањем и одузимањем добили смо адијабатске потенцијалне површи V^+ и V^- . На Слици 4.2, V^- (зелена пуна линија) и V^+ (црвена испрекидана линија) представљене су као функција координате ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при фиксираним координатама $\rho_1 = 20^\circ$ и $\phi_1 = 0^\circ$.

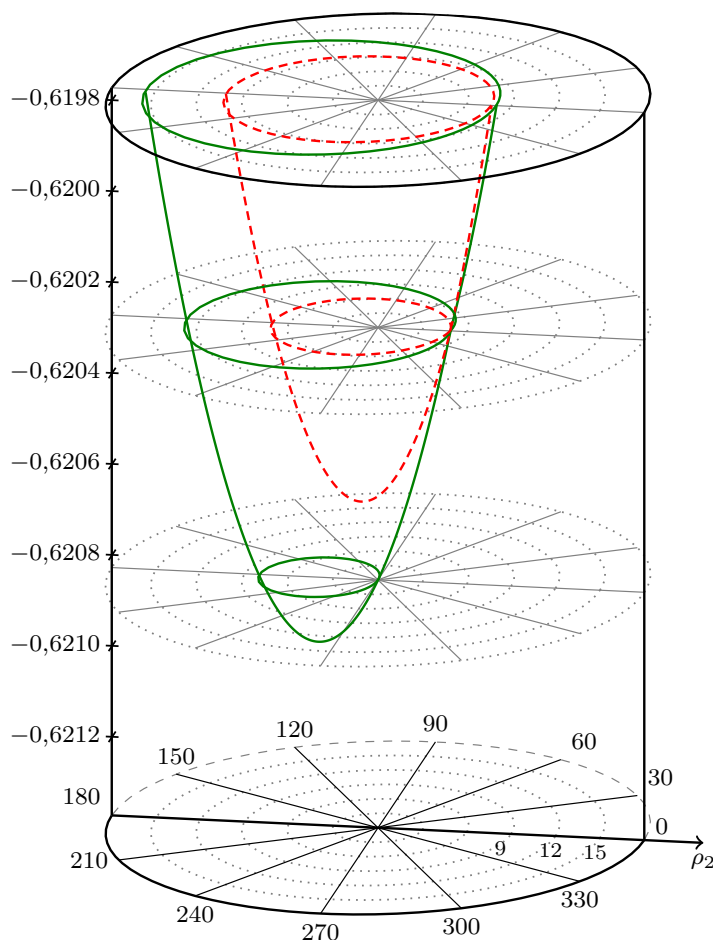


Слика 4.4. Адијабатске електронске енергије израчунате за $\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$ и променљиву ρ_2 , у функцији координате ϕ_2 . За детаље, погледати Сliku 4.2.

На Сликама 4.2 и 4.3, као и на сликама које следе, на апсциси се налазе вредности углова у степенима; даље, када је на апсциси координата ρ_2 , при $\phi_2 \geq 90$, замењујемо ρ_2 са $-\rho_2$, а ϕ_2 његовим суплементом. На пример, комбинација координата ($\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$, $\rho_2 = 5^\circ$, $\phi_2 = 150^\circ$) биће ($\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$, $\rho_2 = -5^\circ$, $\phi_2 = 30^\circ$). Оваква ортографија је изабрана у циљу лакше визуализације оштрог избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних кривих, која се дешавају (за тренутни скуп вредности \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и \mathcal{E}_{12}) између (планарних) *cis*- и *trans*- геометрија молекула. Као што је поменуто, ово је последица чињенице да потенцијална крива која одговара стању ниже енергије при *cis* геометрији молекула кореспондира A' иредуцибилној репрезентацији у C_S групи симетрије тачке, а при *trans* геометрији симетрији A'' (ситуација са кривом која одговара стању више енергије је само супротна). Вертикална линија на левој страни Слике 4.2 одговара вредности $\rho_2 = u_\alpha\rho_1 = 4,93693$, где постоји избегнуто пресецање адијабатских потенцијалних кривих. Релативно оштро избегнуто пресецање кривих за $\phi_2 = 1^\circ$ је тешко уочити на Слици 4.2,

међутим на Слици 4.15 ће то бити јасније приказано. На Слици 4.2, приказани су симболима *ab initio* (*CASSCF*) израчунате адијабатске електронске енергије за 44 геометрије молекула. Очигледно је да све тачке леже на кривама које су израчунате коришћењем израза добијених из модела.

Користећи исти скуп података (Табела 4.2), на основу модела израчунате су потенцијалне криве које одговарају $\rho_1 = 20^\circ$. Резултати су приказани на Слици 4.3, заједно са *ab initio* израчунатим електронским енергијама. Иако су параметри у Табели 4.2 одређени за дуго мање вредности угла савијања ρ_2 , видимо да између кривих добијених на основу модела и *ab initio* резултата постоји релативно добро слагање. Мале разлике између *ab initio* тачака и аналитичких функција из модела на десној страни Сlike 4.3 (скоро *trans* геометрије) указују на постојање анхармоничности код *trans* потенцијалних кривих.



Слика 4.5. Адијабатске потенцијалне површи израчунате за $\rho_1 = 10^\circ$ и $\phi_1 = 0^\circ$. За детаље, погледати Сliku 4.2.

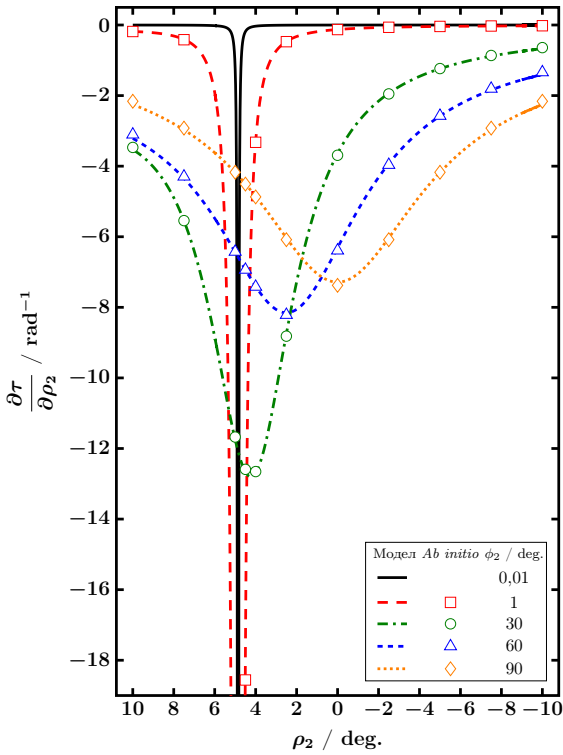
Садржај Сlike 4.2 (фиксирани $\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$, променљиве ρ_2 и ϕ_2) приказан је на Слици 4.4, али сада са координатом ϕ_2 на апсциси. При константној координати $\phi_1 = 0^\circ$, ϕ_2 је једнако 2γ , где је γ торзиони угао дефинисан као $\gamma = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_1)$. Размотримо сада пар кривих за $\rho_2 = 10^\circ$. На левој страни слике, где је $\phi_1 = \phi_2 = 0^\circ$, имамо C_{2v} симетрију и ниже електронско стање припада A_1 иредуцибилној репрезентацији, а више електронско стање B_1 . При *trans* геометрији (десна страна слике, $\phi_2 = 180^\circ$) имамо C_{2h} групу симетрије тачке, ниже електронско стање је A_u , а више B_u . При вредностима угла $0^\circ < \phi_2 < 180^\circ$, молекула припада групи симетрије тачке C_2 , са иредуцибилним репрезентацијама A и B , где прва корелира са A_1 (C_{2v}) и A_u (C_{2h}), а друга са B_1 (C_{2v}) и B_u (C_{2h}). Дакле, последица овога је да са тренутним скупом параметара \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и \mathcal{E}_{12} , не постоји пресецање адијабатских

потенцијалних површи при торзији молекула, што је такође показано у Реф. [24]. При $\rho_2 = 0,001^\circ \cong 0^\circ$, потенцијалне криве су репрезентоване хоризонталним линијама, што имплицира да у овом случају торзија постаје слободна ротација око С-С осе.

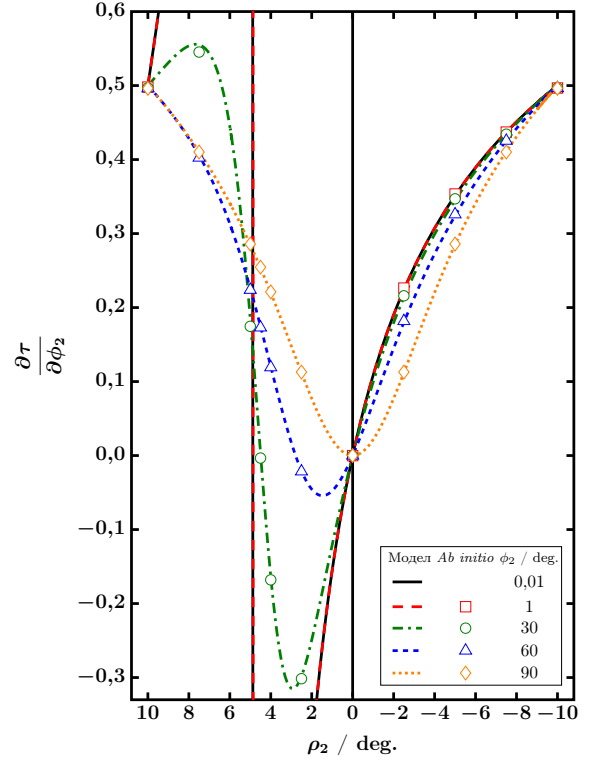
На Слици 4.5 приказана је тродимензиона репрезентација Слика 4.2 и 4.4. Као што је поменуто, код четвороатомских молекула (и молекула са више језгара), Р-Т ефекат представља комбинацију класичног Р-Т ефекта (који се јавља код троатомских молекула) и коничних пресека потенцијалних површи, односно неке врсте Ј-Т ефекта. У вези са тим, ова графичка репрезентација осликава Ј-Т ефекат, Слика 1.2, где се јавља конични пресек адијабатских потенцијалних површи.

4.2.1.4 Неадијабатски матрични елементи

Један од корака у описаном моделу представља замена егзактних неадијабатских матричних елемената члановима који укључују изводе угла τ по језгарним координатама, изрази (3.52) и (3.53). Као што је поменуто, ово се може искористити за тестирање валидности модела, односно у циљу оправдања дате апроксимације. Стога су, *НАСМЕ* су израчунати *ab initio* путем и према формулама добијених из модела (3.81).



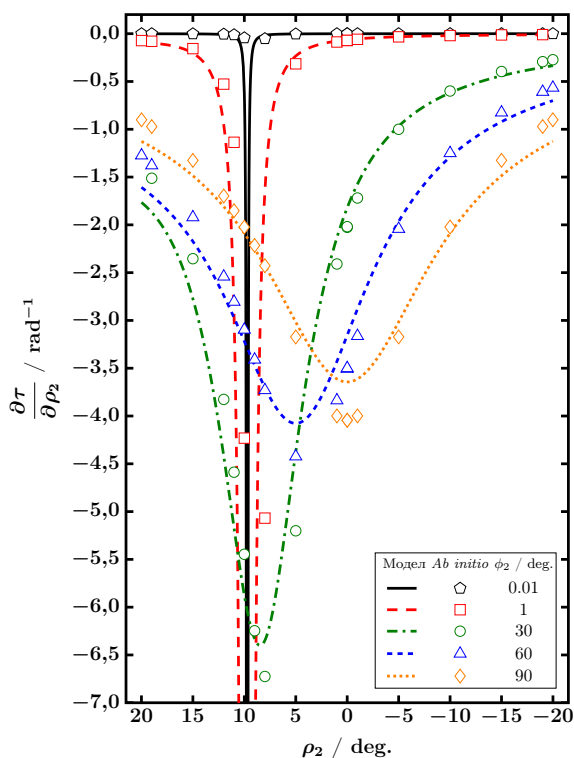
Слика 4.6. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} = -\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \rho_2} | \psi_0^- \rangle$ (у rad^{-1}) од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$. Експлицитно израчунате *ab initio* вредности приказане су симболима.



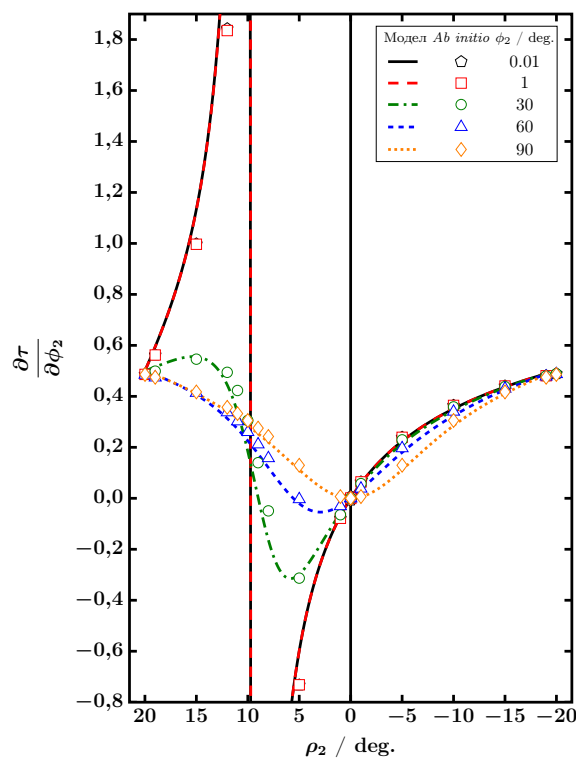
Слика 4.7. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} = -\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \phi_2} | \psi_0^- \rangle$ од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$. Експлицитно израчунате *ab initio* вредности приказане су симболима.

На Слици 4.6, приказана је зависност $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} = -\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \rho_2} | \psi_0^- \rangle$ у функцији координате ρ_2

за неколико вредности ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 биле константне 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем израза (3.81) са параметара \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и \mathcal{E}_{12} из Табеле 4.2. Вредности добијене из *ab initio* рачуна представљене су различитим симболима. Овде такође проналазимо да се резултати добијени коришћењем модела и резултати *ab initio* рачуна практично поклапају. Исти закључак се може донети и за величину $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} = -\left\langle \psi_0^+ \left| \frac{\partial}{\partial \phi_2} \right| \psi_0^- \right\rangle$ која је приказана на Слици 4.7. Када је $\rho_1 = \rho_2$, матрични елемент има вредност 0,5. Како се наша дефиниција торзионог угла разликује за фактор 1/2 у односу на рад Јутиера и сарадника [62], наша величина $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2}$ (за $\phi_1 = 0$) је иста као и њихова величина $\frac{\partial \phi'}{\partial \gamma}$, претпостављајући да је константна ($= 0,5$) у њиховом поступку дијабатизације.



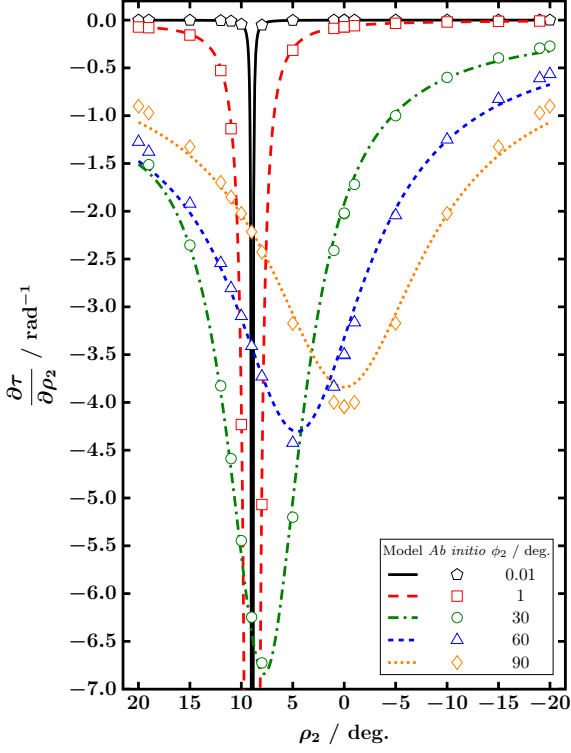
Слика 4.8. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} = -\left\langle \psi_0^+ \left| \frac{\partial}{\partial \rho_2} \right| \psi_0^- \right\rangle$ (у rad^{-1}) од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 20° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$.



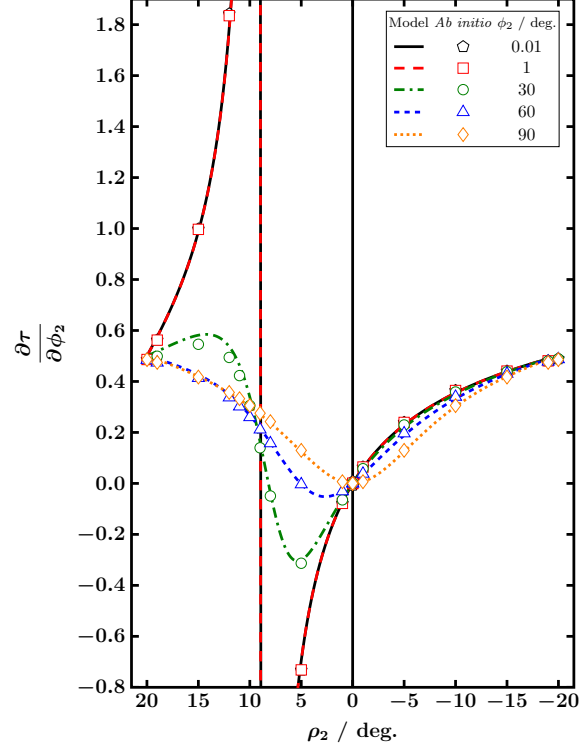
Слика 4.9. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} = -\left\langle \psi_0^+ \left| \frac{\partial}{\partial \phi_2} \right| \psi_0^- \right\rangle$ од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 20° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$.

Међутим, ако користимо исти скуп параметара, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$ (израчунати из цепања потенцијалних кривих при одступањима од линеарности за $\rho_1 = \rho_2 = 10^\circ$), за израчунавање *NACME* при $\rho_1 = 20^\circ$ и ρ_2 између 20° и -20° , Слике 4.8 и 4.9, примећујемо да је слагање резултата добијених коришћењем модела и *ab initio* рачуна релативно добро, али ипак значајно лошије него на Сликама 4.6 и 4.7. Ово је посебно изражено код максимума функција који одговарају месту избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи. Слагање постаје релативно боље ако се као параметри узму $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,005200$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,006960$, који при већим одступањима молекула од линеарности прецизније репродукују тачке пресека адијабатских потенцијалних површи при планарној геометрији, 4.10 и 4.11. Ако упоредимо са ситуацијом на Сликама 4.2 и 4.3,

где су приказане потenciјалне површи, можемо закључити следеће: (i) матрични елементи који укључују изводе таласне функције су много више осетљивији на избор параметара него потenciјалне површи; (ii) тачност резултата, посебно *NACME*, се може побољшати узимањем у обзир зависности параметра од језгарних координата, тј. увођењем анхармоничних чланова у израз за потenciјалну површ.



Слика 4.10. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} = -\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \rho_2} | \psi_0^- \rangle$ (у rad^{-1}) од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 20° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,005200$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,006960$.

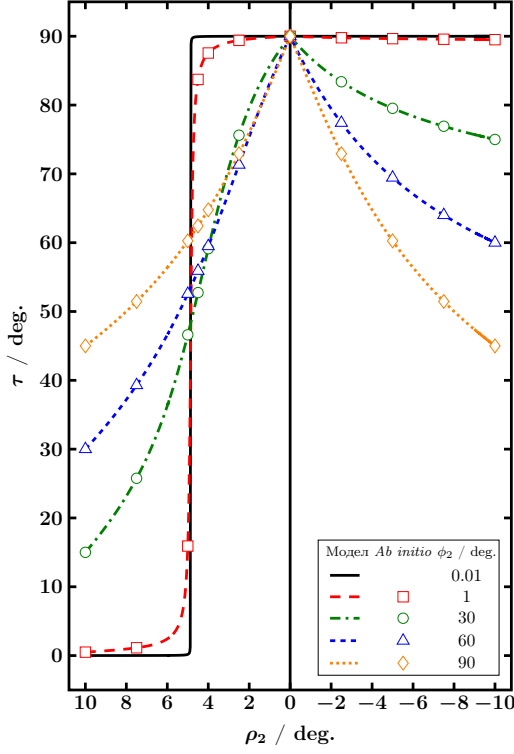


Слика 4.11. Зависност неадијабатског матричног елемента $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2} = -\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \phi_2} | \psi_0^- \rangle$ од ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 20° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем формула из модела и параметара $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,005200$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,006960$.

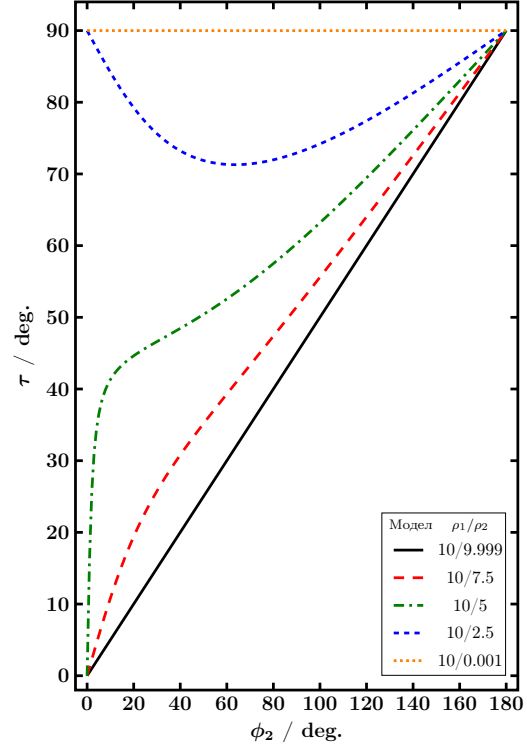
4.2.1.5 Угао τ

На Слици 4.12 приказана је зависност угла τ од координате ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем израза (3.80). Оштра промена правца криве у $\rho_2 = 0^\circ$ последица чињенице да се у овој тачки вредност координате ϕ_2 замењује одговарајућим суплементом, као што је описано раније. Чак и у случају да постоји нагла промена угла трансформације τ за неку геометрију, то не би представљало проблем зато што се угао τ не појављује у једначинама као независна величина већ у форми $\sin^2 \tau$, $\cos^2 \tau$, или $(V^+ - V^-) \sin \tau \cos \tau$ [изрази (3.65/3.66)], што осигурава глатку промену свих релевантних величина. На истој слици приказани су вредности угла τ добијени из директних *ab initio* прорачуна. Резултати су добијени нумеричком интеграцијом *ab initio* израчунатих неадијабатских матричних елемената $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2}$ (израз 3.52). Све *ab initio* тачке се практично поклапају са кривама добијеним из модела. На Слици 4.13 приказан је угао τ као функција координате ϕ_2 и за одређене вредности координата ρ_2 (у овом случају без резултата нумеричке интеграције величине $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2}$). У односу на ранија истраживања која се тичу представљеног модела за третирање

P-T ефекта, ово је први пут да је угао трансформације τ израчунат директно из *ab initio* rezultata и упоређен са резултатима добијеним из модела.



Слика 4.12. Угао трансформације τ у функцији координате ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем израза (3.80) и коришћењем параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$. Вредности добијене нумеричком интеграцијом експлицитно [ab initio] израчунатих *NACME* $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} = -\left\langle \psi_0^+ \left| \frac{\partial}{\partial \rho_2} \right| \psi_0^- \right\rangle$ приказани су симболима.

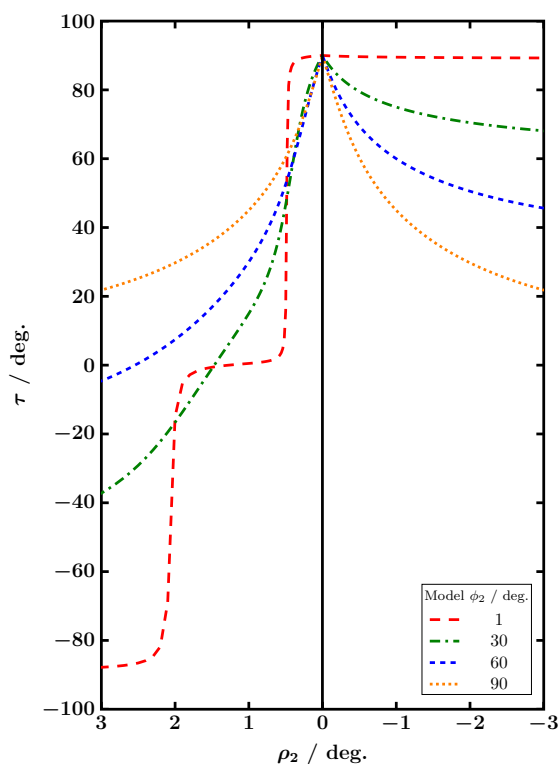


Слика 4.13. Угао трансформације τ у функцији координате ϕ_2 за неколико вредности координате ρ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 10° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем израза (3.80) и коришћењем параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$.

Неадијабатски матрични елемент $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2}$ се континуално смањује са повећањем координате ρ_2 , што се директно види из израза (3.81) који показује $\frac{\partial \tau}{\partial \rho_2} \propto \frac{1}{\rho_2}$. Са друге стране, неадијабатски матрични елемент $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_2}$ појављује се у матричној репрезентацији хамилтонијана, израз (3.56), помножени $\frac{1}{\rho_2}$ или $\frac{1}{\rho_2^2}$. Аналогно, $\frac{\partial^2 \tau}{\partial \rho_2^2} \propto \frac{1}{\rho_2^2}$ и $\frac{\partial^2 \tau}{\partial \phi_2^2}$ помножено са $\frac{1}{\rho_2^2}$ се појављују у матрици хамилтонијана. Ово значи да имамо сличну ситуацију као и код троатомских молекула: доприноси неадијабатских матричних елемената су отежани факторима ка линеарној геометрији, где се асимптотске таласне функције практично поклапају са одговарајућим егзактним. Међутим, код четвороатомских молекула, као и код молекула са већим бројем језгара, имамо појаву неадијабатских матричних елемената (великих вредности) и при нелинеарним геометријама, где се може очекивати да асимптотске таласне функције буду релативно лоша апроксимација у односу на одговарајуће егзактне таласне функције. У вези са тим, ако би се неадијабатски матрични елементи рачунали коришћењем модела, њихове вредности могле би бити погрешне. Ово би могло представљати проблем ако би се користила адијабатска база, међутим управо из тог разлога адијабатску базу никада

не користимо. Угао τ нам је потребан само за конструкцију дијабатских потенцијалних површи и недијагоналних дијабатских матричних елемената, израз (3.65/3.66). При геометријама где се појављују велики $NACME$, постоји нагла промена угла τ са кораком од 90° , као што је приказано на Сликама 4.12 и 4.14, при чему последња одговара случају када је $\rho_1 = 1^\circ$. У наредном делу биће показано да "брзина" ове промене не утиче значајно на матричне елементе хамилтонијана у дијабатској бази.

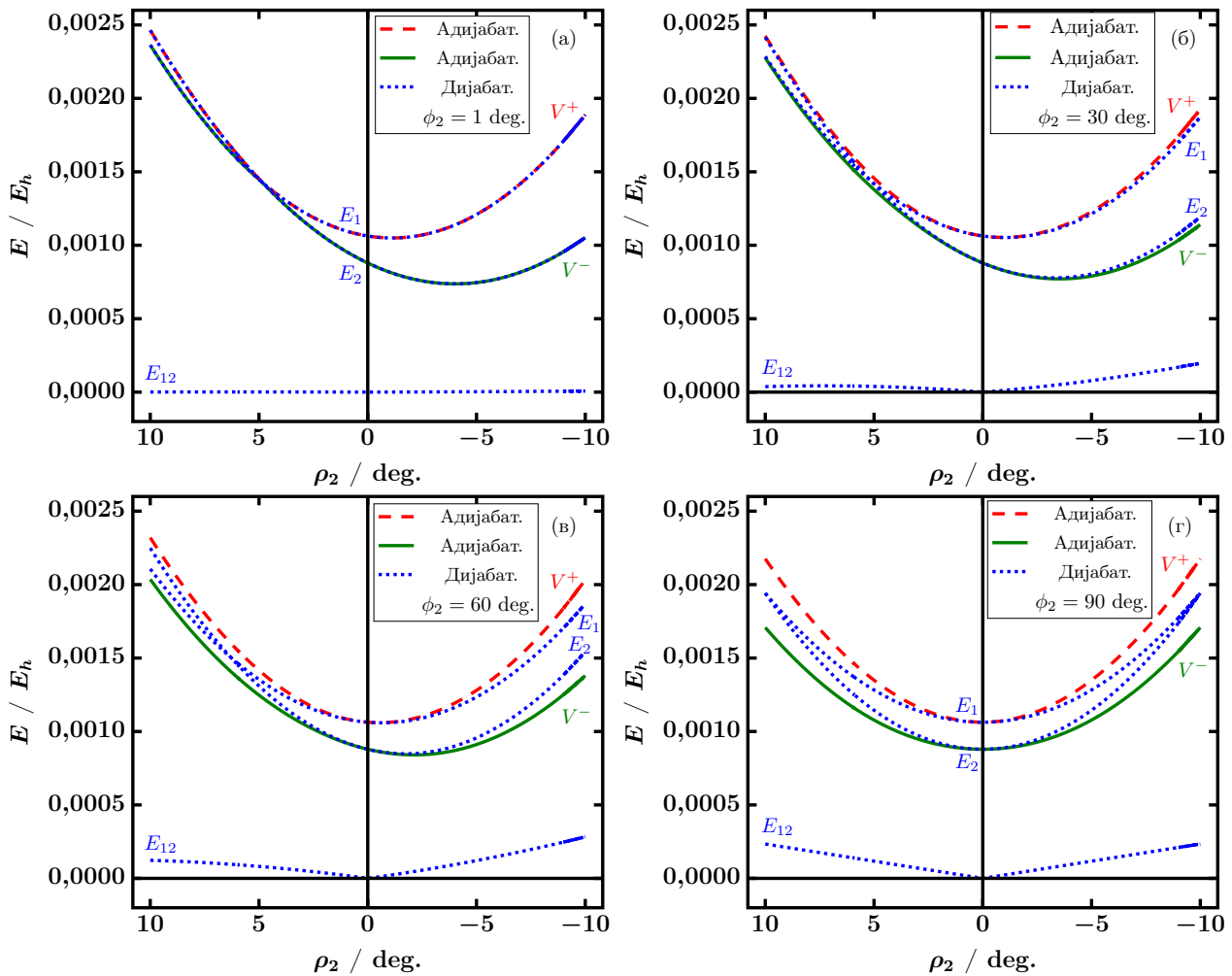
Иако смо преходно експлицитно разматрали зависност одређених величина од координата ρ_2 и ϕ_2 , због постојања симетрије сви закључци су валидни и за координате ρ_1 и ϕ_1 . Такође, матрични елементи који укључују друге изводе адијабатских електронских таласних функција у зависности од језгарних координата нису разматрани, али је за очекивати да они не могу изазвати значајан утицај на валидност коришћеног модела.



Слика 4.14. Угао трансформације τ у функцији координате ρ_2 за неколико вредности координате ϕ_2 , при чему су координате ρ_1 и ϕ_1 једнаке 1° и 0° , редом. Криве су добијене коришћењем израза (3.80) и коришћењем параметара из Табеле 4.2, $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = 0,006055$, и $\mathcal{E}_{12} = -0,007628$.

4.2.1.6 Дијабатске потенцијалне површи

На Слици 4.15, приказане су *ab initio* адијабатске потенцијалне криве заједно са одговарајућим дијабатским кривама које су израчунате коришћењем израза (3.65/3.66). Оштро избегнуто пресецање адијабатских кривих на Слици 4.15(а) одговара скоро планарном распореду језгара. Од посебне важности су вредности недијагоналних дијабатских матричних елемената, које су веома мале за све тачке где су неадијабатски матрични елементи изузетно велики (у близини линеарне геометрије и тачака где долази до оштрог избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи).



Слика 4.15. Адијабатске и дијабатске потенцијалне криве израчунате за $\rho_1 = 10^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$ и променљиву ρ_2 , у функцији координате ϕ_2 . Пуне (зелене) линије представљају ниже адијабатско стање, а испрекидане (црвене) линије више адијабатско стање, израчунате коришћењем формула из модела. Тачкаста (плава) линија представља дијабатске врсте.

4.2.1.7 Вибронски спектар

Последњи тест поузданости коришћеног модела представља рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа $X \Pi_u$ електронског стања $C_2H_2^+$. Како су *ab initio* параметри добијени CASSCF методом релативно ниског нивоа софистицираности, за израчунавање спектра коришћени су експериментални параметри из Реф. [55]. Вибронски нивои су израчунати коришћењем модела представљеног у овој тези, у петурбационој [22, 72] и варијационој варијанти. У Табели 4.3 приказани су и оригинални експериментални резултати из Реф. [55]. Као што је показано и у ранијим студијама, слагање између пертурбационих и варијационих резултата је веома добро за ниско-енергетске вибронске нивое. Разлика између овде представљених резултата и експерименталних резултата у опсегу од 0 до 1500 cm^{-1} не прелази 10 cm^{-1} .

Табела 4.3. Ниско-енергетски вибронски нивои (у cm^{-1}) $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула C_2H_2^+ . Параметри коришћењи при рачунању колона Перт. и Вар. су $\omega_T \equiv \omega_4 = 692,32 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_C \equiv \omega_5 = 704,05 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_4 = 0,2923$, $\varepsilon_5 = 0,0219$ (параметри $\varepsilon_4, \varepsilon_5$ су бездимензиони), и $A_{SO} = -32,42 \text{ cm}^{-1}$. Бројеви (плава боја) у заградама су разлике одговарајуће вредности у колони и одговарајуће вредности у Експ. колони.

v_T, v_C	Стање	Експ. ^a	Перт. ^b	Вар. ^b
0,0	$\Pi_{3/2u}$	0,0	0,0 (0)	0,0 (0)
	$\Pi_{1/2u}$	29,8	31,4 (+2)	30,7 (+1)
1,0	Σ_u^-	499,5	505,1 (+6)	502,7 (+3)
	Σ_u^-	501,7	505,1 (+3)	502,7 (+1)
	$\Delta_{5/2u}$	672,9	662,7 (-10)	662,3 (-11)
	$\Delta_{3/2u}$	701,4	694,2 (-7)	691,6 (-10)
	Σ_u^+	909,9	911,0 (+1)	913,0 (+3)
	Σ_u^+	912,1	911,0 (-1)	913,0 (+1)
0,1	Σ_g^+	694,9	697,7 (+3)	697,8 (+3)
	Σ_g^+	696,5	697,7 (+1)	697,8 (+1)
	$\Delta_{5/2g}$	713,4	703,9 (-9)	703,9 (-10)
	$\Delta_{3/2g}$	743,0	735,3 (-8)	734,6 (-8)
	Σ_g^-	738,2	741,8 (+4)	741,0 (+3)
	Σ_g^-	739,8	741,8 (+2)	741,0 (+1)
2,0	$\Pi_{3/2u}$	1108,3	1105,1 (-3)	1102,2 (-6)
	$\Pi_{1/2u}$	1110,0	1107,6 (-2)	1104,5 (-6)
	$\Phi_{7/2u}$	1316,0	1310,7 (-5)	1310,4 (-6)
	$\Phi_{5/2u}$	1342,7	1342,1 (-1)	1337,9 (-5)
	$\Pi_{1/2u}$	1683,5	1678,4 (-5)	1679,3 (-4)
	$\Pi_{3/2u}$	1685,3	1680,8 (-4)	1682,6 (-3)
1,1	$\Pi_{3/2g}$	1210,2	1208,3 (-2)	1206,0 (-4)
	$\Pi_{1/2g}$	1209,9	1208,4 (-1)	1206,0 (-4)
	$\Phi_{7/2g}$	1370,4	1366,6 (-4)	1366,2 (-4)
	$\Phi_{5/2g}$	1398,9	1398,0 (-1)	1395,5 (-3)
	$\Pi_{3/2g}$	1373,1	1367,0 (-6)	1366,5 (-7)
	$\Pi_{1/2g}$	1401,6	1398,4 (-3)	1395,8 (-6)
	$\Pi_{1/2g}$	1620,6	1615,5 (-5)	1617,4 (-3)
	$\Pi_{3/2g}$	1620,4	1615,5 (-5)	1617,4 (-3)
0,2	$\Pi_{3/2u}$	1404,8	1396,8 (-8)	1396,9 (-8)
	$\Pi_{1/2u}$	1399,9	1397,0 (-3)	1397,0 (-3)
	$\Phi_{7/2u}$	1410,7	1407,7 (-3)	1407,7 (-3)
	$\Phi_{5/2u}$	1440,5	1439,1 (-1)	1438,4 (-2)
	$\Pi_{1/2u}$	1451,2	1450,6 (-1)	1449,8 (-1)
	$\Pi_{3/2u}$	1449,3	1450,7 (+1)	1449,9 (+1)

^a Референца [55].

^b Садашњи резултати.

4.2.1.8 Закључак

У овом делу докторске дисертације, тестирана је поузданост релативно једноставног модела за третирање Р-Т ефекта код четвороатомских молекула, на примеру $X \Pi_u$ електронског стања $C_2H_2^+$ поређењем са експлицитним *ab initio* израчунавањима за неадијабатске матричне елементе. Модел је заснован на трансформацији адијабатских електронских таласних функција за две компоненте $X \Pi_u$ стања, у одговарајуће дијабатске таласне функције. Кључан параметар у моделу јесте угао трансформације τ који одређује оријентацију просторно-фиксираних "вештачке равни симетрије", са особиним да је једна адијабатска електронска таласна функција инваријантна, док друга мења знак приликом рефлексије у поменутој равни. Угао τ је функција свих језгарних координата. За разлику од ранијих истраживања где је форма угла τ одређивана индиректно, у овој докторској дисертацији је то по први пут урађено коришћењем *ab initio* израчунатих неадијабатских матричних елемената, који одређују форму τ . Показано је да се предвиђања модела за ову величину слажу са *ab initio* резултатима. Коначно, поузданост модела је тестирана и рачунањем ниско-енергетског вибронског спектра молекула $C_2H_2^+$ у $X \Pi_u$ електронском стању. Резултати су упоређени са доступним експерименталним подацима и добијено је добро слагање.

4.2.2. Молекула $C_2S_2^-$ у $X \ ^2\Pi_u$ електронском стању

Молекула $C_2S_2^-$ детектован је ласерски индукованом флуоресцентном спектроскопијом [101], добијени спектар је анализиран и резултати приказани заједно са *ab initio* прорачунима. Симетричне истежуће вибрације су асигниране у основном $X \ ^2\Pi_u$ и првом побуђеном $A \ ^2\Pi_g$ електронском стању, међутим није било података о спин-орбитном спрезању нити савијајућим вибрационим модовима. У овом делу докторске тезе биће проучен Р-Т ефекат и спин-орбитно спрезање у молекулу $C_2S_2^-$ у $X \ ^2\Pi_u$ електронском стању. За рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа биће примењен модел за третирање Р-Т ефекта описан раније, а нивои ће бити израчунати варијационим рачуном.

4.2.2.1 Детаљи *ab initio* рачуна

Електронске енергије основног стања $X \ ^2\Pi_u$ молекула $C_2S_2^-$ израчунате су методом *ic-MRCISD(Q)-F12* [103–105] у оквиру Б-О апроксимације, коришћењем програмског пакета MOLPRO 2012.1 [88]. Потенцијалне површи за две компоненте $X \ ^2\Pi_u$ електронског стања су израчунате при константним дужинама веза, C-S $\equiv r = 1,6358 \text{ \AA}$ и C-C $\equiv R = 1,2571 \text{ \AA}$, које су добијене у Реф. [101] на *MRCI* нивоу. Две компоненте $\ ^2\Pi_u$ дегенерисаног електронског стања, које се приликом савијајућих вибрација цепају, рачунате су при линеарном распореду језгара у D_{2h} подгрупи $D_{\infty h}$ групе симетрије тачке, и C_s групи симетрије тачке (компоненте A' и A'') за савијене молекуле при плараним геометријама. Молекулске орбитале и стања су такође асигнирана према C_{2v} и C_{2h} групи симетрије тачке за *cis*- и *trans*-савијајуће вибрације, редом. У оба случаја, z -оса постављена је дуж C_2 осе (у C_{2v} , yx -раван налази се у молекулској равни, док је у C_{2h} то xy -раван). Дакле, стање $\ ^2\Pi_u$ се цепа на A_1+B_1 стања приликом *cis*-, и на A_u+B_u приликом *trans*-савијајућих вибрација.

Референтна таласна функција за *ic-MRCISD(Q)-F12* прорачуне је била *CASSCF* таласна функција [106], добијена усредњавањем (*SA-CASSCF*) две компоненте основног електронског стања. Активни простор састојао се од $2\pi_u$, $2\pi_g$, $3\pi_u$ и $3\pi_g$ орбитала (у D_{2h} подгрупи, активни простор су $2b_{2u}$, $2b_{3u}$, $2b_{2g}$, $2b_{3g}$, $3b_{2u}$, $3b_{3u}$, $3b_{2g}$ и $3b_{3g}$ орбитале) и 11 активних електрона, дакле *SA-CAS(11,8)*. Остале валентне орбитале које су окупиране у основном стању су у рачуну подешене да буду двоструко заузете ($5\sigma_g^+$, $6\sigma_g^+$, $7\sigma_g^+$, $5\sigma_u^+$, $6\sigma_u^+$). Приликом савијања, када се језгра налазе у планарној геометрији (за оба *cis*- и *trans*-савијајућа

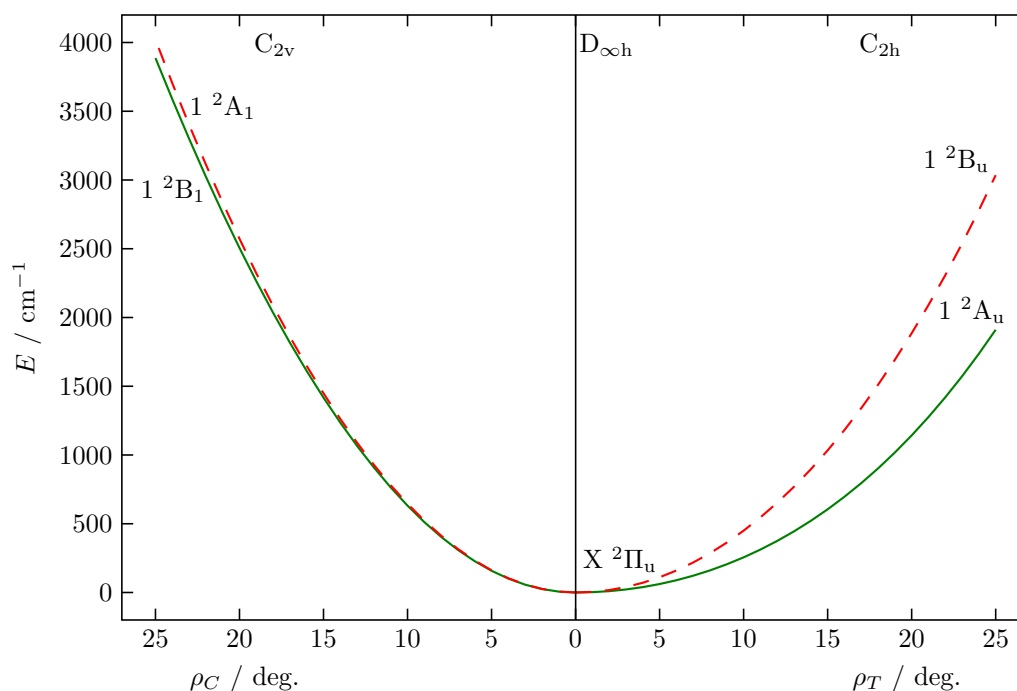
мода), активни простор чине $16a'$, $17a'$, $18a'$, $19a'$ и $3a''$, $4a''$, $5a''$, $6a''$ молекулске орбитале. За рачунање потенцијалних крива, коришћен је базни скуп $cc-pVTZ-F12$ [107].

Зависност природних орбитала од савијајућих модова израчуната је $SA-CASSCF$ методом. Хармонијске фреквенције добијене су коришћењем методе $RCCSD(T)$ за врсте са отвореном електронском љуском [108] у базним скуповима $aug-cc-pVTZ$ и $aug-cc-pVQZ$ [109], оптимизовањем једне од компоненте дегенерисаног основног електронског стања у стриктно линеарној геометрији.

Спин-орбитна спрега израчуната је дијагонализацијом Брајт-Паули хамилтонијана у бази $SA-CASSCF$ таласних функција, у оквиру $MRCI$ програма [110], за основно и побуђено $A^2\Pi_g$ стање при геометрији основног стања. Такође, SO хамилтонијан је дијагонализован у бази две компоненте основног стања да би се добила SO спрега изолованог основног стања (у оквиру D_{2h} групе симетрије тачке, компоненте $1^2\Pi_{B_{2u}}$ и $1^2\Pi_{B_{3u}}$), и додатно у бази четири компоненте оба стања ($1^2\Pi_{B_{2u}}$, $1^2\Pi_{B_{3u}}$, $1^2\Pi_{B_{2g}}$ и $1^2\Pi_{B_{3g}}$) да би се испитао утицај побуђеног електронског стања на SO спрегу у основном стању. Сви рачуни SO стања су вршени у базном скупу $aug-cc-pVTZ$ [109].

4.2.2.2 Адијабатске криве, R-T параметри, молекулске орбитале и спин-орбитна спрега

Молекул $SCCS^-$ има непаран број електрона (45 електрона) и линеаран је у основном Π електронском стању, које се приликом савијајућих вибрација молекула цепа на два билска електронска стања сличних енергија. Електронска конфигурација је $[core](2\pi_u)^4(2\pi_g)^4(3\pi_u)^3(3\pi_g)^0$, где само скуп π -орбитала утиче на распоред ниско-енергетских електронских стања и избор одговарајућег активног простора за $CASSCF$ рачун. У линеарности, молекул има седам вибрационих модова, три истежућа (ν_1, ν_2, ν_3) и два дегенерисана савијајућа мода, један *trans*- (ν_4) и други *cis*-мод (ν_5).



Слика 4.16. Адијабатске потенцијалне криве основног $X^2\Pi_u$ стања у зависности од *cis*- (лева страна) и *trans*-савијајућих (десна страна) координата израчунате на нивоу $SA-CASSCF(11,8)-MRSDCI(Q)-F12/cc-pVTZ-F12$.

У циљу рачунања вибронског спектра у основном електронском стању, односно ра-

чунања P-T параметар, израчunate су адијабатске потенцијалне криве у зависности од савијајућих координата језгара. Како молекула SCCS^- поседује центар симетрије, за *ab initio* рачуне користимо симетричне унутрашње савијајуће координате, дефинисане као

$$\begin{aligned}\rho_T &= \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \\ \rho_C &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.\end{aligned}\quad (4.3)$$

Адијабатске савијајуће потенцијалне криве приказане су на Слици 4.16. Криве су добијене при константим дужинама веза које одговарају равнотежној геометрији основног електронског стања. На Слици 4.16 може се запазити да је P-T ефекат дуж *cis*-вибрационог мода релативно мали, док је јача вибронска спрега присутна дуж *trans*-мода.

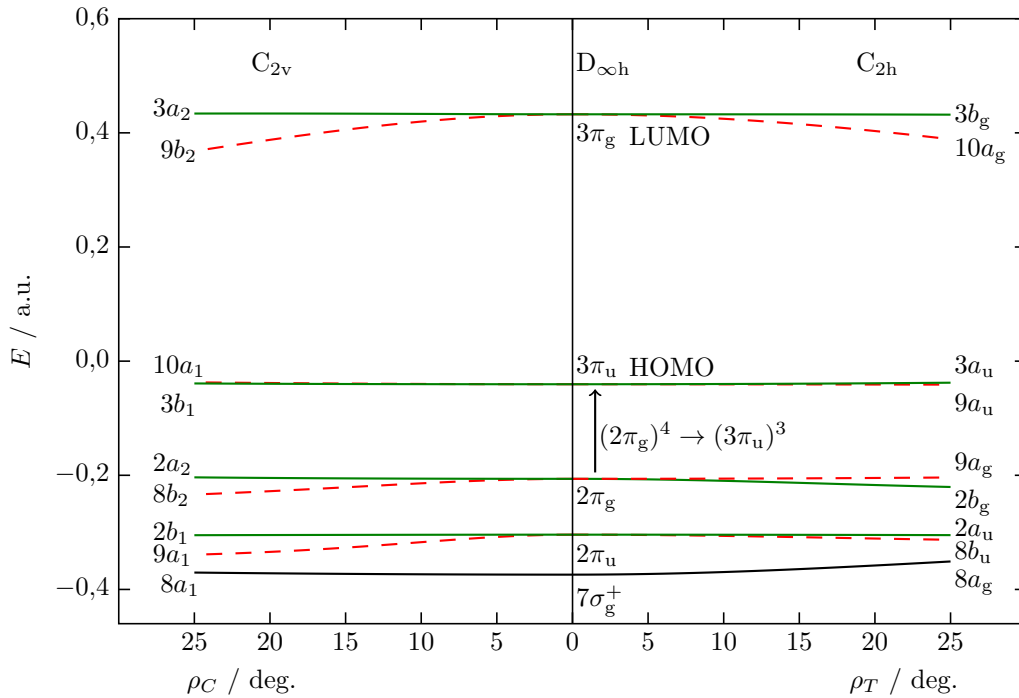
Коришћењем израза у Поглављу 3.8 израчунати су P-T параметри (у јединицама hartree rad⁻¹) у унутрашњим савијајућим координатама:

$$\begin{aligned}k_4 &= k_5 = 0,0752449, & k_{45} &= 0,0198766, \\ \mathcal{E}_4 &= \mathcal{E}_5 = 0,0076156, & \mathcal{E}_{45} &= -0,0064793.\end{aligned}\quad (4.4)$$

Одговарајући параметри у нормалним координатама, добијени коришћењем аналитичких израза из Реф. [23, 92] који су потребни као улазни подаци (заједно са спин-орбитном спрегом) за варијационо рачунање вибронског спектра су

$$\begin{aligned}\omega_T &= \omega_4 = 412,563 \text{ cm}^{-1}, & \omega_C &= \omega_5 = 173,494 \text{ cm}^{-1}, \\ \varepsilon_T &= \varepsilon_4 = 0,254565, & \varepsilon_C &= \varepsilon_5 = 0,011945, \\ \varepsilon_{45} &= 0.\end{aligned}\quad (4.5)$$

У скупу нормалних координата, P-T параметри су бездимензионе величине, а фреквенције се могу упоредити са фреквенцијама добијеним из *ab initio* рачуна, што следи даље у тексту.



Слика 4.17. Енергија молекулских орбитала молекула C_2S_2^- у основном $X^2\Pi_u$ стању у зависности од *cis*- (лева страна) и *trans*-савијајућих (десна страна) координата израчунате на нивоу *SA-CASSCF(11,8)/cc-pVTZ-F12*.

Енергије молекулских (природних) орбитала при *cis*- и *trans*-савијајућим координатама приказане су на Слици 4.17. Највиша попуњена молекулска орбитала (енгл. *The highest occupied molecular orbital*, *HOMO*) је $3\pi_u$ орбитала у којој су распоређена три електрона, и која се приликом *cis*- и *trans*-савијаја цепа на $a_1 + b_1$ и $a_u + b_u$, редом. Најнижа непопуњена молекулска орбитала (енг. *The lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*) је $3\pi_g$ орбитала, која има релативно високу енергију у односу на *HOMO* (око +0,4 а.у.). Енергија $2\pi_g$ орбитале, која је заузета са четири електрона у основном стању, ближа је по енергији *HOMO* него $3\pi_g$ орбитала. Прво побуђено електронско стање настаје прелазом $2\pi_g \rightarrow 3\pi_u$ и његова електронска конфигурација је $[core] (2\pi_u)^4 (2\pi_g)^3 (3\pi_u)^4 (3\pi_g)^0$. Ово је у сагласности са експерименталним подацима где је $A^2\Pi_g$ стање детектовано методом ласерски индуковане флуоресцентне спектроскопије као прво побуђено електронско стање [101, 111].

Табела 4.4. Вибрационе фреквенције (у cm^{-1}) молекула C_2S_2^- у основном $X^2\Pi_u$ стању.

Метода	Вибрационе фреквенције				
	$\nu_1(\sigma_g)$ (C-C ист.)	$\nu_2(\sigma_g)$ (S-C ист.)	$\nu_3(\sigma_u)$ (асим. ист.)	$\nu_4(\pi_g)$ (<i>trans</i> -савијање)	$\nu_5(\pi_u)$ (<i>cis</i> -савијање)
<i>RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ</i> P-T модел	2008,61	501,44	1037,82	398,02 [339,92, 448,66] 412,56 ^a	174,17 [173,23, 175,10] 173,49 ^a
<i>RCCSD(T)/aug-cc-pVQZ</i>	2013,24	505,56	1047,57	403,23 [346,20, 453,10]	173,70 [172,72, 174,67]
<i>CCSD(T)/aug-cc-pVTZ</i>	2014 ^b	500 ^b	1043 ^b	/	/
<i>MRCI/aug-cc-pVTZ</i>	2037 ^b	507 ^b	1047 ^b	/	/
Ехп.	1971,53 ^c	502,58 ^c	/	/	/

^a Нормалне координате добијене из адијабатских потенцијалних кривих, израз (4.5).

^b Израчунате вредности из Реф. [101].

^c Ефективне вибрационе константе добијене из *LIF* спектра, Реф. [101].

Ab initio израчунате вибрационе фреквенције приказане су у Табели 4.4 заједно са резултатима ранијих истраживања. Фреквенције истежућих вибрација добијене у оквиру ове докторске дисертације су упоредиве са претходним теоријским и експерименталним истраживањима, посебно S-C истежућа вибрација израчуната коришћењем *RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ* методе се веома добро слаже са експерименталном вредношћу. За дегенерисане савијајуће вибрације, нису добијене исте фреквенције због постојања P-T ефекта, што је нарочито изражено код *trans*-вибрационог мода. Можемо усредњити фреквенције добијене из *ab initio* рачуна користећи израз

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{k' + k''}{2\mu}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega'^2 + \omega''^2}, \quad (4.6)$$

где ω' и ω'' одговарају вишој и нижој вредности за исту савијајућу вибрацију, редом. Добијамо усредњене вредности $\omega_4 = 392,02$ (403,23) cm^{-1} и $\omega_5 = 174,17$ (173,70) cm^{-1} за *trans*-

и *cis*-вибрације, респективно, што представљају *ab initio* вредности за ове две савијајуће вибрације. У Табели 4.4 су такође приказане фреквенција савијајућих вибрација добијене коришћењем модела, $\omega_4 = 412,56 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_5 = 173,49 \text{ cm}^{-1}$. Као што се може видети из Табеле 4.4, до сада нико није објавио резултате за савијајуће вибрације и у вези са тим оне се не могу упоредити са претходним резултатима. Међутим, фреквенције добијене из Р-Т модела ће у наредном одељку бити упоређене са резултатима *LIF* спектроскопије.

Како анјон поседује језгра сумпора, може се очекивати релативно јака спин-орбитна спрега и енергија цепања слична енергији савијајућих вибрација. У овом случају, молекул има две спин-орбитне компоненте, једну са $\Omega = \pm 3/2$ и другу са $\Omega = \pm 1/2$, где квантни број Ω представља својствену вредност *z*-компонете укупног електронског угаоног момента, $\Omega = \Lambda + \Sigma$. За дублетно Π електронско стање имамо $\Lambda = \pm 1$ и $\Sigma = \pm 1/2$, односно Ω може имати вредности $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, што даје две дегенерисане спин-орбитне компоненте: ${}^2\Pi_{u3/2}$ и ${}^2\Pi_{u1/2}$ у $X {}^2\Pi_u$ стању. Из електронске конфигурације може се закључити да је ово стање инвертовано, односно да би компонента ${}^2\Pi_{u3/2}$ требало да има нижу енергију од компоненте ${}^2\Pi_{u1/2}$, што је рачун и потврдио. Израчунато је да спин-орбитна константа (A_{SO}) за основно електронско стање износи $-253,56 \text{ cm}^{-1}$, што је коришћено као улазни податак за програм за рачунање вибронског спектра молекула. Ова вредност спин-орбитне константе је добијена тако што су и основно и прво побуђено електронско стање узети у обзир, односно спин-орбитне својствене вредности и својствена стања су добијени дијагонализацијом Брајт-Паули оператора спин-орбитне спреге у бази четири компоненте стања $X {}^2\Pi_u$ и $A {}^2\Pi_g$.

4.2.2.3 Вибронски спектар

У Табели 4.5 приказан је ниско-енергетски вибронски спектар за $X {}^2\Pi_{u3/2}$ спин-орбитну компоненту основног електронског стања, односно за $X {}^2\Pi_{u1/2}$ у Табели 4.6. Када су само *cis*-савијајући модови побуђени [на пример $(v_4, v_5) = (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4), \dots$], за различито l_5 или K нивои остају скоро дегенерисани, последично Р-Т ефекат је занемарљив и неактиван у овим случајевима. Супротно, када је побуђен само *trans*-савијајући мод $[(v_4, v_5) = (1, 0), (2, 0), \dots]$, цепање нивоа $l_4 = +1$ и $l_4 = -1$ је $28,3 \text{ cm}^{-1}$ за мод $(1, 0)$, а између $l_4 = +2$ и $l_4 = -2$ је $38,3 \text{ cm}^{-1}$ за мод $(2, 0)$, што за последицу има релативно јак Р-Т ефекат приликом *trans*-савијајућих вибрација. У случају комбинованих модова $[(1, 1), (1, 2), (1, 3), (2, 1), \dots]$, нивоу су груписани према различитим вредностима l_4 .

Табела 4.5. Ниско-енергетски вибронски нивои (у cm^{-1}) спин-орбитне компоненте $X {}^2\Pi_{u3/2}$ електронског стања молекула C_2S_2^- . ΔE је релативна енергија (у cm^{-1}) у односу на најниже вибронско стање $1 {}^2\Pi_{3/2u}$. Нивои ${}^2\Pi_{3/2u}$ су подебљани.

$\Omega = \pm 3/2$				
v_4, v_5	$v_4, l_4, v_5, l_5, \Lambda$	Стање	Е	ΔE
0,0	0,0,0,0,1	$1 {}^2\Pi_{3/2u}$	454,0	0,0
0,1	0,0,1,1,1	${}^2\Delta_{5/2g}$	627,5	173,5
	0,0,1,-1,1	${}^2\Sigma_{1/2g}^-$	627,5	173,5
	0,0,1,1,-1	${}^2\Sigma_{1/2g}^+$	627,5	173,5
0,2	0,0,2,2,1	${}^2\Phi_{7/2g}$	801,0	347,0
	0,0,2,0,1	${}^2\Pi_{3/2u}$	801,0	347,0
	0,0,2,-2,1	${}^2\Pi_{1/2u}$	801,0	347,0

Наставак табеле на следећој страни.

Табела 4.5 – наставак

$\Omega = \pm 3/2$				
v_4, v_5	$v_4, l_4, v_5, l_5, \Lambda$	Стање	E	ΔE
1,0	1,-1,0,0,1	$^2\Sigma_{1/2u}^-$	827,8	373,8
	1,1,0,0,-1	$^2\Sigma_{1/2u}^+$	827,8	373,8
	1,1,0,0,1	$^2\Delta_{5/2u}$	856,1	402,1
0,3	0,0,3,3,1	$^2\Gamma_{9/2g}$	974,5	520,5
	0,0,3,1,1	$^2\Delta_{5/2g}$	974,5	520,5
	0,0,3,-1,1	$^2\Sigma_{1/2g}^-$	974,5	520,5
	0,0,3,1,-1	$^2\Sigma_{1/2g}^+$	974,5	520,5
	0,0,3,-3,1	$^2\Delta_{3/2g}$	974,5	520,5
1,1	1,-1,1,1,1	$^2\Pi_{3/2g}$	1001,3	547,3
	1,-1,1,-1,1	$^2\Pi_{1/2g}$	1001,3	547,3
	1,1,1,1,1	$^2\Phi_{7/2g}$	1029,6	575,6
	1,1,1,-1,1	$^2\Pi_{3/2g}$	1029,6	575,6
0,4	0,0,4,4,1	$^2H_{11/2u}$	1148,0	694,0
	0,0,4,2,1	$^2\Phi_{7/2u}$	1147,9	693,9
	0,0,4,0,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1147,9	693,9
	0,0,4,-2,1	$^2\Pi_{1/2u}$	1148,0	694,0
	0,0,4,-4,1	$^2\Phi_{5/2u}$	1148,1	694,1
1,2	1,-1,2,2,1	$^2\Delta_{5/2u}$	1174,7	720,7
	1,-1,2,0,1	$^2\Sigma_{1/2u}^-$	1174,7	720,7
	1,1,2,0,-1	$^2\Sigma_{1/2u}^+$	1174,7	720,7
	1,-1,2,-2,1	$^2\Delta_{3/2u}$	1174,8	720,8
	1,1,2,2,1	$^2\Gamma_{9/2u}$	1203,1	749,1
	1,1,2,0,1	$^2\Delta_{5/2u}$	1203,1	749,1
	1,1,2,-2,1	$^2\Sigma_{1/2u}^-$	1203,1	749,1
	1,-1,2,-2,-1	$^2\Sigma_{1/2u}^+$	1203,1	749,1
0,2	2,0,0,0,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1201,3	747,3
	2,-2,0,0,1	$^2\Pi_{1/2u}$	1214,7	760,7
	2,2,0,0,1	$^2\Phi_{7/2u}$	1253,0	799,0
0,5	0,0,5,5,1	$^2I_{13/2g}$	1321,4	867,4
	0,0,5,3,1	$^2\Gamma_{9/2g}$	1321,4	867,4
	0,0,5,1,1	$^2\Delta_{5/2g}$	1321,4	867,4
	0,0,5,-1,1	$^2\Sigma_{1/2g}^-$	1321,4	867,4
	0,0,5,1,-1	$^2\Sigma_{1/2g}^+$	1321,4	867,4
	0,0,5,-3,1	$^2\Delta_{3/2g}$	1321,5	867,5
	0,0,5,-5,1	$^2\Gamma_{7/2g}$	1321,6	867,6
1,3	1,-1,3,3,1	$^2\Phi_{7/2g}$	1348,2	894,2
	1,-1,3,1,1	$^2\Pi_{3/2g}$	1348,1	894,1
	1,-1,3,-1,1	$^2\Pi_{1/2g}$	1348,2	894,2
	1,-1,3,-3,1	$^2\Phi_{5/2g}$	1348,3	894,3
	1,1,3,3,1	$^2H_{11/2g}$	1376,5	922,5
	1,1,3,1,1	$^2\Phi_{7/2g}$	1376,6	922,6

Наставак табеле на следећој страни.

Табела 4.5 – наставак

$\Omega = \pm 3/2$				
v_4, v_5	$v_4, l_4, v_5, l_5, \Lambda$	Стање	E	ΔE
	1,1,3,-1,1	$^2\Pi_{3/2g}$	1376,6	922,6
	1,1,3,-3,1	$^2\Pi_{1/2g}$	1376,7	922,7
2,1	2,0,1,1,1	$^2\Delta_{5/2g}$	1374,8	920,8
	2,0,1,-1,1	$^2\Sigma_{1/2g}^-$	1374,8	920,8
	2,0,-1,1,1	$^2\Sigma_{1/2g}^+$	1374,8	920,8
	2,-2,1,-1,1	$^2\Delta_{3/2g}$	1388,2	934,2
	2,-2,1,1,1	$^2\Sigma_{1/2g}^-$	1388,3	934,3
	2,2,1,-1,-1	$^2\Sigma_{1/2g}^+$	1388,3	934,3
	2,2,1,-1,1	$^2\Delta_{5/2g}$	1426,5	972,5
	2,2,1,1,1	$^2\Gamma_{9/2g}$	1426,4	972,4
0,6	0,0,6,6,1	$^2K_{15/2u}$	1494,9	1040,9
	0,0,6,4,1	$^2H_{11/2u}$	1494,8	1040,8
	0,0,6,2,1	$^2\Phi_{7/2u}$	1494,8	1040,8
	0,0,6,0,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1494,8	1040,8
	0,0,6,-2,1	$^2\Pi_{1/2u}$	1494,9	1040,9
	0,0,6,-4,1	$^2\Phi_{5/2u}$	1495,0	1041,0
	0,0,6,-6,1	$^2H_{9/2u}$	1495,2	1041,2
1,4	1,-1,4,4,1	$^2\Gamma_{9/2u}$	1521,7	1067,7
	1,-1,4,2,1	$^2\Delta_{5/2u}$	1521,6	1067,6
	1,-1,4,0,1	$^2\Sigma_{1/2u}^-$	1521,6	1067,6
	1,1,4,0,-1	$^2\Sigma_{1/2u}^+$	1521,6	1067,6
	1,-1,4,-2,1	$^2\Delta_{3/2u}$	1521,7	1067,7
	1,-1,4,-4,1	$^2\Gamma_{7/2u}$	1521,8	1067,8
	1,1,4,4,1	$^2I_{13/2u}$	1550,0	1096,0
	1,1,4,2,1	$^2\Gamma_{9/2u}$	1550,0	1096,0
	1,1,4,0,1	$^2\Delta_{5/2u}$	1550,1	1096,10
	1,1,4,-2,1	$^2\Sigma_{1/2u}^-$	1550,2	1096,2
	1,-1,4,2,-1	$^2\Sigma_{1/2u}^+$	1550,2	1096,2
	1,1,4,-4,1	$^2\Delta_{3/2u}$	1550,3	1096,3
2,2	2,0,2,-2,1	$^2\Pi_{1/2u}$	1548,2	1094,2
	2,0,2,0,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1548,2	1094,2
	2,0,2,2,1	$^2\Phi_{7/2u}$	1548,3	1094,3
	2,-2,2,-2,1	$^2\Phi_{5/2u}$	1561,7	1107,7
	2,-2,2,0,1	$^2\Pi_{1/2u}$	1561,8	1107,8
	2,-2,2,2,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1561,8	1107,8
	2,2,2,2,1	$^2H_{11/2u}$	1599,9	1145,9
	2,2,2,0,1	$^2\Phi_{7/2u}$	1599,9	1145,9
	2,2,2,-2,1	$^2\Pi_{3/2u}$	1598,9	1144,9

Табела 4.6. Ниско-енергетски вибронски нивои (у cm^{-1}) спин-орбитне компоненте X ${}^2\Pi_{u1/2}$ електронског стања молекула C_2S_2^- . ΔE је релативна енергија (у cm^{-1}) у односу на најниже вибронско стање 1 ${}^2\Pi_{3/2u}$ ниже спин-орбитне компоненте електронског стања X ${}^2\Pi_{u3/2}$.

$\Omega = \pm 1/2$				
v_4, v_5	$v_4, l_4, v_5, l_5, \Lambda$	Стање	E	ΔE
0,0	0,0,0,0,1	${}^2\Pi_{1/2u}$	702,8	248,8
0,1	0,0,1,1,1	${}^2\Delta_{3/2g}$	876,3	422,3
	0,0,1,-1,1	${}^2\Sigma_{1/2g}^-$	876,3	422,3
	0,0,1,1,-1	${}^2\Sigma_{1/2g}^+$	876,3	422,3
0,2	0,0,2,2,1	${}^2\Phi_{5/2g}$	1049,7	595,7
	0,0,2,0,1	${}^2\Pi_{1/2u}$	1049,8	595,8
	0,0,2,-2,1	${}^2\Pi_{3/2u}$	1049,8	595,8
1,0	1,1,0,0,1	${}^2\Delta_{3/2u}$	1095,7	641,7
	1,-1,0,0,1	${}^2\Sigma_{1/2u}^-$	1154,1	700,1
	1,1,0,0,-1	${}^2\Sigma_{1/2u}^+$	1154,1	700,1
0,3	0,0,3,3,1	${}^2\Gamma_{7/2g}$	1223,1	769,1
	0,0,3,1,1	${}^2\Delta_{3/2g}$	1223,2	769,2
	0,0,3,-1,1	${}^2\Sigma_{1/2g}^-$	1223,3	769,3
	0,0,3,1,-1	${}^2\Sigma_{1/2g}^+$	1223,3	769,3
	0,0,3,-3,1	${}^2\Delta_{5/2g}$	1223,3	769,3
1,1	1,1,1,1,1	${}^2\Phi_{5/2g}$	1269,1	815,1
	1,1,1,-1,1	${}^2\Pi_{1/2g}$	1269,2	815,2
	1,-1,1,1,1	${}^2\Pi_{1/2g}$	1327,5	873,5
	1,-1,1,-1,1	${}^2\Pi_{3/2g}$	1327,6	876,6
0,4	0,0,4,4,1	${}^2H_{9/2u}$	1396,5	942,5
	0,0,4,2,1	${}^2\Phi_{5/2u}$	1396,7	942,7
	0,0,4,0,1	${}^2\Pi_{1/2u}$	1396,8	942,8
	0,0,4,-2,1	${}^2\Pi_{3/2u}$	1396,8	942,8
	0,0,4,-4,1	${}^2\Phi_{7/2u}$	1396,98	942,9
1,2	1,1,2,2,1	${}^2\Gamma_{7/2u}$	1442,6	988,6
	1,1,2,0,1	${}^2\Delta_{3/2u}$	1442,6	988,6
	1,1,2,-2,1	${}^2\Sigma_{1/2u}^-$	1442,7	988,7
	1,-1,2,2,-1	${}^2\Sigma_{1/2u}^+$	1442,7	988,7
	1,-1,2,2,1	${}^2\Delta_{3/2u}$	1500,9	1046,9
	1,-1,2,0,1	${}^2\Sigma_{1/2u}^-$	1501,0	1047,0
	1,1,2,0,-1	${}^2\Sigma_{1/2u}^+$	1501,0	1047,0
	1,-1,2,-2,1	${}^2\Delta_{5/2u}$	1501,1	1047,1

У циљу асигнације неасигнираних нивоа добијених у дисперзном флуоресцентном спектру молекула C_2S_2^- (Табела IV, Реф. [101]), размотрићемо сада могуће прелазе са најнижег вибронског стања побуђеног електронског стања A ${}^2\Pi_g$ ($\text{у } \Omega = \pm 3/2$ спин-орбитним компонентама овог стања), означеног као 1 ${}^2\Pi_{3/2g}$, на различите вибронске нивое основног

електронског стања. Када је молекул линеаран, једини прелаз који је могућ са вибронског стања $1^2\Pi_{3/2g}$ је на вибронске нивое у најнижем спин-орбитном $3/2$ стању основног електронског стања (прелаз $^2\Pi_{g3/2} \rightarrow ^2\Pi_{u3/2}$). Даље, како су прелази $g \rightarrow g$ забрањени, флуоресценција је могућа само на *ungerade* (u) вибронске нивое основног електронског стања. У вези са тим, у дисперзном флуоресцентном спектру, могуће је видети *trans*-савијајуће и само парне *cis*-савијајуће модове основног електронског стања. Додатно, примењују се изборна правила $\Delta K = \Delta P = 0$ за нивое где је побуђен један или више савијајућих модова ([112]), дакле очекују се прелази на вибронско стање $^2\Pi_{3/2u}$ основног електронског стања (ови нивои су у Табели 4.5 подебљани).

Анализирани спектар добијен је методом дисперзне флуоресцентне спектроскопије, где је фреквенција ексцитационог ласера била фиксирана на вредност 18423 cm^{-1} , што одговара положају почетка траке који је асигниран у ротационо разложеном ласерски индукваном флуоресцентном ексцитационом спектру (трака 0_0^0). Након флуоресценције са почетног $1^2\Pi_{3/2g}$ нивоа, енергије прелаза на вибронске нивое основног електронског стања имају ниже вредности, у зависности од релативне енергије нивоа у односу на вибронско стање $1^2\Pi_{3/2u}$ основног електронског стања. Дакле, оваква поставка експеримента омогућава директно одређивање енергија вибронских нивоа у основном електронском стању, у које су прелази дозвољени. Већина трака у снимљеном спектру представљају прогресије на међусобном растојању $\approx 500\text{ cm}^{-1}$. Ова фреквенција асигнирана је као основна трака ν_2 истежуће вибрације (погледати Табелу 4.4), са ефективном вредношћу $\omega_2 = 502,58\text{ cm}^{-1}$. Чисти савијајући модови испод ове вредности нису детектовани. Међутим, постоје траке на позицијама изнад 500 cm^{-1} , у односу на почетак траке 0_0^0 , које су ниског интензитета и које се могу асигнирати коришћењем резултата приказаних овде. Из Табеле 4.5 се може видети да је прво побуђено $^2\Pi_{3/2u}$ вибронско стање за $347,0\text{ cm}^{-1}$ изнад најнижег вибронског стања, и одговара другом хармонику *cis*-савијајуће вибрације (0,2). У спектру, једна трака је померена за 849 cm^{-1} у односу на траку 0_0^0 , и према тренутним резултатима може се асигнирати као трака $2_1^0 5_2^0$, односно као комбиновано побуђивање ν_2 мода (са фреквенцијом за 2_1^0 од 501 cm^{-1}) и ν_5 мода ($348,0\text{ cm}^{-1}$). Заиста, вредност $348,0\text{ cm}^{-1}$ се веома добро слаже са вредношћу добијеном применом модела $347,0\text{ cm}^{-1}$. Даље, у Табели 4.5, релативна енергија стања $^2\Pi_{3/2u}$ које кореспондира вибрацији (2,0) је $747,3\text{ cm}^{-1}$, што одговара другом хармонику *trans*-савијајућег мода. Ова фреквенција је асигнирана као трака која се у флуоресцентном спектру налази на 737 cm^{-1} , односно 4_2^0 . Трећа неасигнирана трака у дисперзном флуоресцентном спектру је трака на 1236 cm^{-1} у односу на 0_0^0 , која се може асигнирати као комбинациона трака $2_1^0 4_2^0$, комбинација ν_2 (501 cm^{-1}) и ν_4 (735 cm^{-1}) вибрационих модова, при чему је применом модела добијена виша вредност $1248,3\text{ cm}^{-1}$. Ове и друге могуће асигнације приказане су Табели 4.7.

Према претходним асигнацијама, израчуанте фреквенције 4_2^0 и 5_2^0 трака су блиске експерименталним вредностима, поготово у случају *cis*-савијајућег мода. Фреквенција *trans*-савијајућег мода је нешто виша у односу на експерименталну вредност. Међутим, ако се као улазни параметри за програм узму параметри добијени фитовањем потенцијалних кривих до 15° (уместо 20°), за (0,2) $^2\Pi_{3/2u}$ ниво добијамо $347,4\text{ cm}^{-1}$, што је приближно једнако $347,0\text{ cm}^{-1}$ (Табела 4.5), а за (2,0) $^2\Pi_{3/2u}$ вибронско стање $730,3\text{ cm}^{-1}$, што је ближе експерименталној вредности 737 cm^{-1} него претходно израчунато $747,3\text{ cm}^{-1}$ (Табела 4.5). Додатно, *trans*-савијајући модови испољавају анхармоничност, из разлога што се експериментално добијени нивои на вишим фреквенција налазе ниже у односу на одговарајуће нивое добијене коришћењем модела, где се претпоставља хармонијска апроксимација.

Табела 4.7. Асигнација трака добијених дисперзионом флуоресцентном спектроскопијом у Реф. [101], коришћењем вибронских нивоа израчунатих у докторској дисертацији применом модела за третирање Р-Т ефекта. Колона Вибронско стање односи се на вибронске нивое $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула $C_2S_2^-$ који су укључени у одговарајући прелаз. Релативна енергија ΔE је израчуната као збир релативне енергије вибронских нивоа (Табела 4.5) и истежућих вибрација од трака 2_1^0 и 12_1^0 , вредности $\omega_1 = 1962\text{ cm}^{-1}$ и $\omega_2 = 501\text{ cm}^{-1}$. Асигнације које имају уз себе знак питања су предложене асигнације које треба експериментално додатно проверити. У трећој колони, у загради су дата одступања израчунатих вредности од експерименталних вредности.

Позиција траке / cm^{-1}	Вибронско стање ($\nu_4, l_4, \nu_5, l_5, \Lambda$)	ΔE / cm^{-1}	Асигнација
0	(00001) $^2\Pi_{3/2u}$	0	0_0^{0a}
501	-	501	2_1^{0a}
737	(20001) $^2\Pi_{3/2u}$	747 (+10)	4_2^0
849	(00201) $^2\Pi_{3/2u}$	848	$2_1^0 5_2^0$
1003	-	1002	2_2^{0a}
1236	(20001) $^2\Pi_{3/2u}$	1248 (+12)	$2_1^0 4_2^0$
1503	-	1503	2_3^{0a}
1645	(222-21) $^2\Pi_{3/2u}$	1646 (+1)	$2_1^0 4_2^0 5_2^0 ?$
1727	(20001) $^2\Pi_{3/2u}$	1749 (+22)	$2_2^0 4_2^0$
1962	-	1962	1_1^{0a}
2002	-	2004	2_4^{0a}
2059	(20201) $^2\Pi_{3/2u}$	2096 (+37)	$2_2^0 4_2^0 5_2^0 ?$
2143	(222-21) $^2\Pi_{3/2u}$	2147 (+4)	$2_2^0 4_2^0 5_2^0 ?$
2200	(20001) $^2\Pi_{3/2u}$	2250 (+50)	$2_3^0 4_2^0$
2460	-	2463	$1_1^0 2_1^{0a}$
2501	-	2505	2_5^{0a}
2558	(20201) $^2\Pi_{3/2u}$	2597 (+39)	$2_3^0 4_2^0 5_2^0$
2957	-	2964	$1_1^0 2_2^{0a}$
2996	-	3006	2_6^{0a}
3052	(20201) $^2\Pi_{3/2u}$ или (20201) $^2\Pi_{3/2u}$	3056 (+4) 3070 (+18)	$1_1^0 4_2^0 5_2^0$
3159	(20001) $^2\Pi_{3/2u}$	3210 (+51)	$1_1^0 2_1^0 4_2^0$
3454	-	3465	$1_1^0 2_3^{0a}$
3539	(20201) $^2\Pi_{3/2u}$	3557 (+18)	$1_1^0 2_1^0 4_2^0 5_2^0$
3900	-	3924	1_2^{0a}
3949	-	3966	$1_1^0 2_4^{0a}$

^a Из Реф. [101].

4.2.2.4 Закључак

Коришћењем модела за третирање Р-Т ефекта код молекула са произвољним бројем језгара, варијационо су израчунати вибронски новои у $X^2\Pi_u$ електронском стању молекула $C_2S_2^-$. Показано је да постоји релативно јак Р-Т ефекат код *trans*-савијајућих модова, што доводи до цепања побуђених савијајућих модова на неколико компоненте. Са друге стране, Р-Т ефекат у *cis*-савијајућим модовима је практично занемарљив. Добијени резултати су примењени за асигнацију трака у спектру добијеном ласерски индукованом флуоресценцијом, које раније нису биле асигниране. Даље, израчунато је да је спин-орбитно цепање основног електронског стања на две компоненте око 253 cm^{-1} , што је био разлог за

класификацију вибронских нивоа у различите спин-орбитне електронске компоненте. Како постоји релативно добро слагање израчунатих вибронских нивоа са експерименталним резултатима, опис савијајућих вибрација и добијени вибронски спектар у овој докторској дисертацији може бити од користи даљем експерименталним истраживањима и детекцији овог молекула.

4.3. Петоатомски молекули

У претходном делу изложени су резултати за четвороатомски молекул $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању, где су урађени експлицитни *ab initio* рачуни неадијабатских матричних елемената типа $-\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial Q_i} | \psi_0^- \rangle$. Показано је да се ове величине, при савијајућим вибрацијама малих амплитуда, у потпуности слажу са онима израчунатих коришћењем модела $\frac{\partial \tau}{\partial Q_i}$, изрази (3.52/3.53), при чему су угао трансформације τ и његови изводи по језгарним координатам израчунати коришћењем израза (3.79). На тај начин, потврђена је поузданост коришћеног модела. Иако нема разлога да ситуација буде другачија код молекула са већим бројем језгара, овде ћемо представити резултате проучавања пресека потенцијалних површи код петоатомских молекула, на примеру молекула C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању. Проучавано је пресецање потенцијалних површи које се цепају услед савијајућих вибрација молекула, њихова зависност од геометрије молекула, као и њихов утицај на интезитет неадијабатских матричних елемената. Даље, први пут је примењен варијациони приступ за рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа код петоатомских молекула.

4.3.1. Молекул C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању

Скуп Р-Т параметара, у нормалним координатама, који је коришћен за варијационо рачунање ниско-енергетског вибронског спектра молекула C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању добијен је *ab initio* рачуну у Реф. [93]. Рачуни су рађени у програмском пакету *Gaussian* [113] применом теорије функционала густине, конкретно *B3LYP/aug-cc-pVTZ*. Добијено је да је равнотежна геометрија молекула линеарна, при чему су добијене равнотежне дужине веза $C1-C2 = C4-C5 = 1,279 \text{ \AA}$ и $C2-C3 = 1,297 \text{ \AA}$. За три вибрациона мода користимо ознаке $v_1 = v_T$, $v_2 = v_{C1}$ и $v_3 = v_{C2}$. Када је истовремено $\phi_T = 0, \pm\pi$, $\phi_{C1} = 0, \pm\pi$ и $\phi_{C2} = 0, \pm\pi$, молекул има планарну геометрију. У следећем изразу приказујемо Р-Т параметре [93] који су коришћени као улазни параметри за програм за варијационо рачунање вибронског спектра:

$$\begin{aligned} \omega_T &= 334 \text{ cm}^{-1}, & \omega_{C1} &= 521 \text{ cm}^{-1}, & \omega_{C2} &= 158 \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon_T &= 0,2830, & \varepsilon_{C1} &= -0,2980, & \varepsilon_{C2} &= 0,0326, \\ \varepsilon_{C12} &= 0,348, \\ A_{SO} &= 22 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \tag{4.7}$$

4.3.1.1 Пресецања потенцијалних површи

У случају петоатомског молекула, средњи адијабатски потенцијал је према изразу (3.26)

$$\bar{V} = \frac{1}{2}(\omega_T q_T^2 + \omega_{C1} q_{C1}^2 + \omega_{C2} q_{C2}^2), \tag{4.8}$$

а разлика адијабатских потенцијала из израза (3.75) је

$$\begin{aligned}
\Delta V^2 = & \varepsilon_T^2 \omega_T^2 q_T^4 + \varepsilon_{C1}^2 \omega_{C1}^2 q_{C1}^4 + \varepsilon_{C2}^2 \omega_{C2}^2 q_{C2}^4 + 4\varepsilon_{C12}^2 \omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1}^2 q_{C2}^2 \\
& + 4\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} (\varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2) \cos(\phi_{C2} - \phi_{C1}) \\
& + 2\varepsilon_T \varepsilon_{C1} \omega_T \omega_{C1} q_T^2 q_{C1}^2 \cos[2(\phi_{C1} - \phi_T)] + 2\varepsilon_T \varepsilon_{C2} \omega_T \omega_{C2} q_T^2 q_{C2}^2 \cos[2(\phi_{C2} - \phi_T)] \\
& + 2\varepsilon_{C1} \varepsilon_{C2} \omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1}^2 q_{C2}^2 \cos[2(\phi_{C2} - \phi_{C1})] \\
& + 4\varepsilon_T \varepsilon_{C12} \omega_T \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_T^2 q_{C1} q_{C2}} \cos[2(\phi_T - \phi_{C1} - \phi_{C2})].
\end{aligned} \tag{4.9}$$

При планарним геометријама, претходни израз се своди на

$$\Delta V_{\phi_{C2}-\phi_{C1}=0_{\pm\pi}(\phi_T=0,\pm\pi)} = |\varepsilon_T \omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \pm 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}}|. \tag{4.10}$$

Величина у изразу (4.9) се може посматрати као интензитет вектора \mathbf{R} који је дефинисан као

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_T + \mathbf{r}_{C1} + \mathbf{r}_{C2} + \mathbf{r}_{C12} \tag{4.11}$$

где је

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_T &= \varepsilon_T \omega_T q_T^2 \cos 2\phi_T \cdot \mathbf{e}_x + \varepsilon_T \omega_T q_T^2 \sin 2\phi_T \cdot \mathbf{e}_y, \\
\mathbf{r}_{C1} &= \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 \cos 2\phi_{C1} \cdot \mathbf{e}_x + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 \sin 2\phi_{C1} \cdot \mathbf{e}_y, \\
\mathbf{r}_{C2} &= \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \cos 2\phi_{C2} \cdot \mathbf{e}_x + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \sin 2\phi_{C2} \cdot \mathbf{e}_y, \\
\mathbf{r}_{C12} &= 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} \cos(\phi_{C1} + \phi_{C2}) \cdot \mathbf{e}_x + 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} \sin(\phi_{C1} + \phi_{C2}) \cdot \mathbf{e}_y.
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Позиција (избегнутих) пресецања адијабатских потенцијалних површи одговара ситуацији када је $\Delta V = \sqrt{\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}} = 0$, односно $\mathbf{R} = 0$. Експлицитно написано

$$\begin{aligned}
\varepsilon_T \omega_T q_T^2 \cos 2\phi_T + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 \cos 2\phi_{C1} + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \cos 2\phi_{C2} \\
+ 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} \cos(\phi_{C1} + \phi_{C2}) = 0, \\
\varepsilon_T \omega_T q_T^2 \sin 2\phi_T + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 \sin 2\phi_{C1} + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \sin 2\phi_{C2} \\
+ 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} \sin(\phi_{C1} + \phi_{C2}) = 0.
\end{aligned} \tag{4.13}$$

За разлику од ситуације код четвороатомских молекула [24], на основу израза (4.13) не могу се одредити сва могућа места пресецања потенцијалних површи. Разлог за ово је што у изразу (4.13) имамо две једначине са шест променљивих ($q_T, \phi_T, q_{C1}, \phi_{C1}, q_{C2}, \phi_{C2}$). Можемо фиксирати две променљиве (на пример q_T, ϕ_T) јер тачке пресека зависе од односа "радијалних" компоненти (у овом случају од q_{C1}/q_T и q_{C2}/q_T) и разлике угаоних координата ($\phi_{C1} - \phi_T$ и $\phi_{C2} - \phi_T$), међутим и даље остаје четири независне променљиве. Са друге стране, у случају четвороатомских молекула, фиксирањем једне радијалне и једне угаоне координате, број независних променљивих постаје два, што је једнако броју једначина које су случног типа као у изразу (4.13). Даље ћемо разматрати неколико посебних случајева.

а) Планарне геометрије

При планарном распореду језгара друга једначина у изразу (4.13) постаје неодређена, док се прва једначина своди на

$$\varepsilon_T \omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 + \varepsilon_{C2} \omega_{C2} q_{C2}^2 \pm 2\varepsilon_{C12} \sqrt{\omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1} q_{C2}} = 0, \tag{4.14}$$

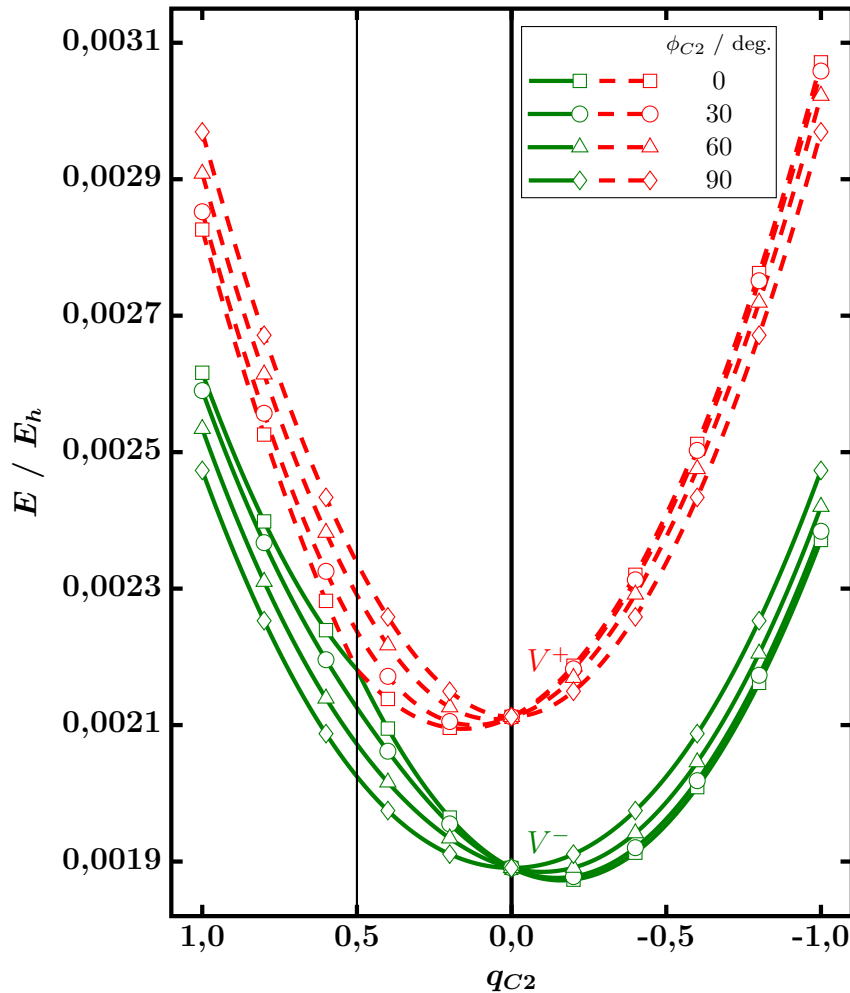
где знак $-$ код последњег члана на левој страни једнакости одговара случају $\phi_{C1} = 0, \phi_{C2} = \pm\pi$ и $\phi_{C1} = \pm\pi, \phi_{C2} = 0$, док знак $+$ одговара свим другим комбинацијама

углова $\phi_T, \phi_{C1}, \phi_{C2} = 0, \pm\pi$. У првом случају (знак $-$) користећи параметре у (4.7) добијамо

$$\begin{aligned} q_T &= \sqrt{1,642559404q_{C1}^2 - 0,054493133q_{C2}^2 + 2,112631451q_{C1}q_{C2}}, \\ q_{C1} &= -0,643091338q_{C2} + \sqrt{0,608805987q_T^2 + 0,446742215q_{C2}^2}, \\ q_{C2} &= 19,38438204q_{C1} \pm \sqrt{-18,35093577q_T^2 + 405,896769100q_{C1}^2}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

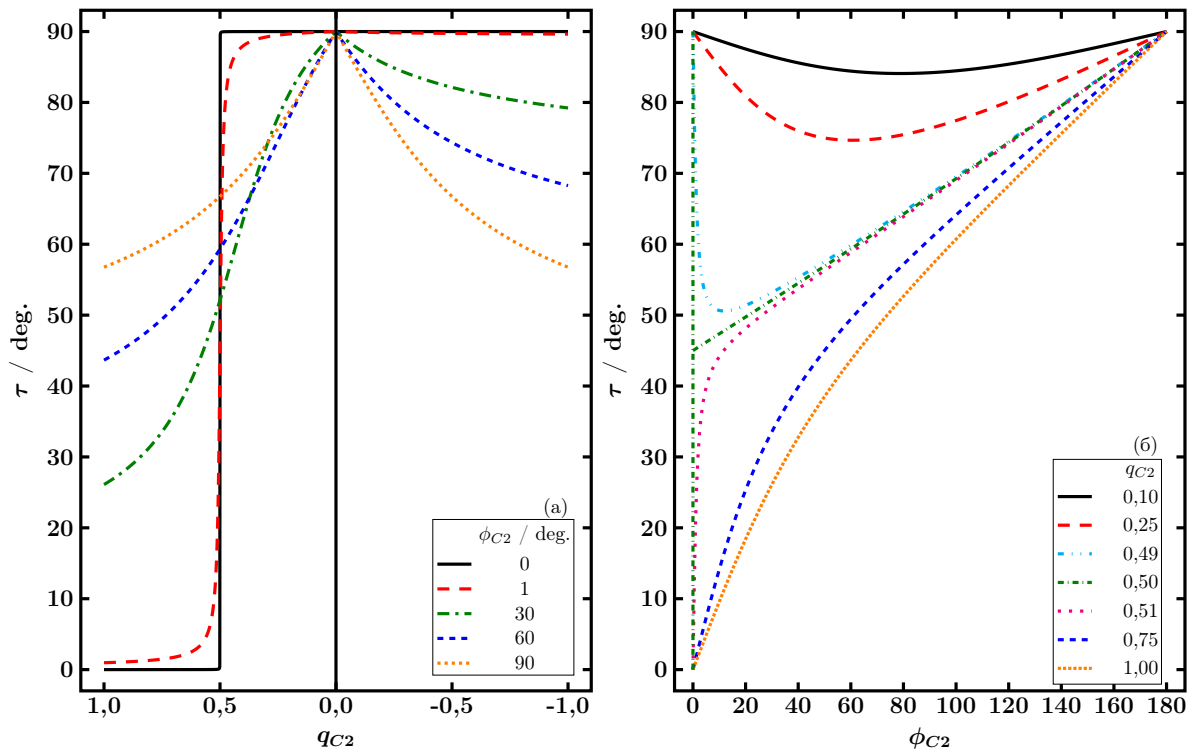
За знак $+$ имамо

$$\begin{aligned} q_T &= \sqrt{1,642559404q_{C1}^2 - 0,054493133q_{C2}^2 - 2,112631451q_{C1}q_{C2}}, \\ q_{C1} &= 0,643091338q_{C2} + \sqrt{0,608805987q_T^2 + 0,446742215q_{C2}^2}, \\ q_{C2} &= -19,38438204q_{C1} + \sqrt{-18,35093577q_T^2 + 405,896769100q_{C1}^2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$



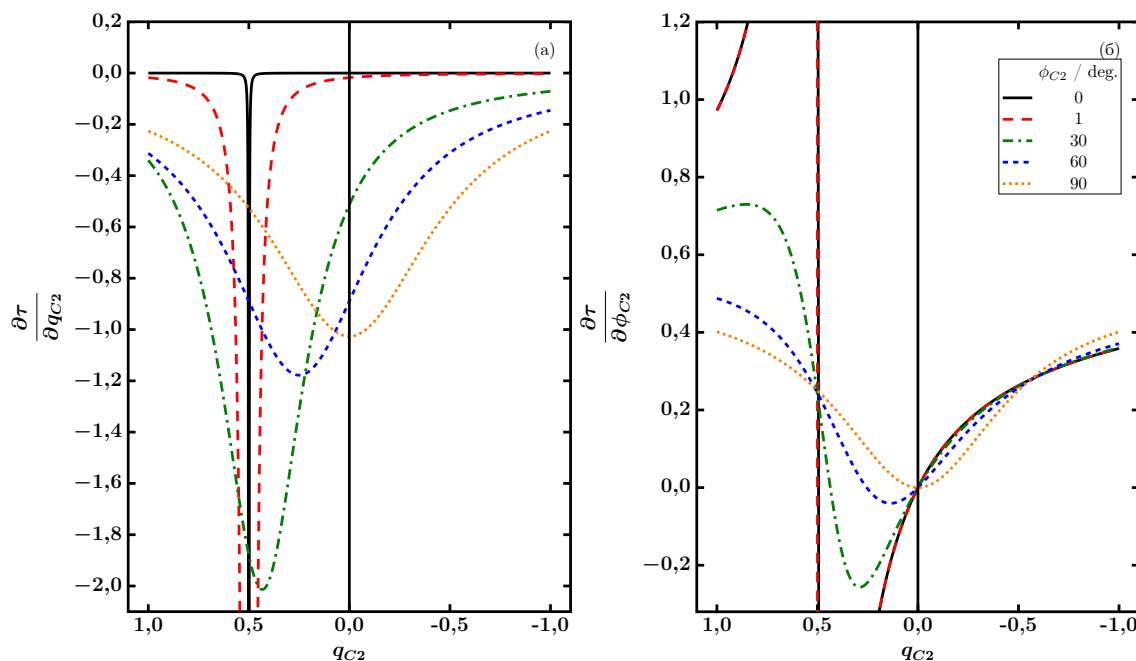
Слика 4.18. Адијабатске електронске енергије израчунате за компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} при чему су остале координате биле: $q_T = 0,96185988$, $q_{C1} = 0,5$, $\phi_T = 180$ deg, $\phi_{C1} = 180$ deg. Пуне и испрекидане линије представљају потенцијалне криве нижег и вишег адијабатског стања, редом. Вертикална линија на $q_{C2} = 0,5$ представља место где долази до оштрог избегнутог пресецања при планарном распореду језгара (криве када је $\phi_{C2} = 0$).

На Слици 4.18 приказане су адијабатске потенцијалне криве за две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} при чему су остале координате биле: $q_T = 0,96185988$, $q_{C1} = 0,5$, $\phi_T = 180 \text{ deg}$, $\phi_{C1} = 180 \text{ deg}$. Израчунате су као збир и разлика средњег адијабатског потенцијала (3.25) и разлика адијабатских потенцијала (3.75), при чему су коришћени параметри (4.7). Слично као и код $C_2H_2^+$ молекула раније, када је $\phi_{C2} \geq 90 \text{ deg}$ на сликама замењујемо q_{C2} са $-q_{C2}$ и ϕ_{C2} одговарајућим суплементом. На пример, комбинација ($q_{C2} = 0,5$, $\phi_{C2} = 150 \text{ deg}$) ће бити ($q_{C2} = -0,5$, $\phi_{C2} = 30 \text{ deg}$). Као што је показано код $C_2H_2^+$ молекула у $X^2\Pi_u$ електронском стању, при малим одступањима молекула од линеарности *ab initio* израчунате адијабатске енергије се практично поклапају са резултатима добијеним коришћењем модела. Вертикална линија на $q_{C2} = 0,5$ представља место где долази до оштрог избегнутог пресецања при планарном распореду језгара (криве када је $\phi_{C2} = 0$). Постоји још једна тачка пресека (која није приказана на Слици 4.18) за вредност $q_{C2} = 18,8844$.

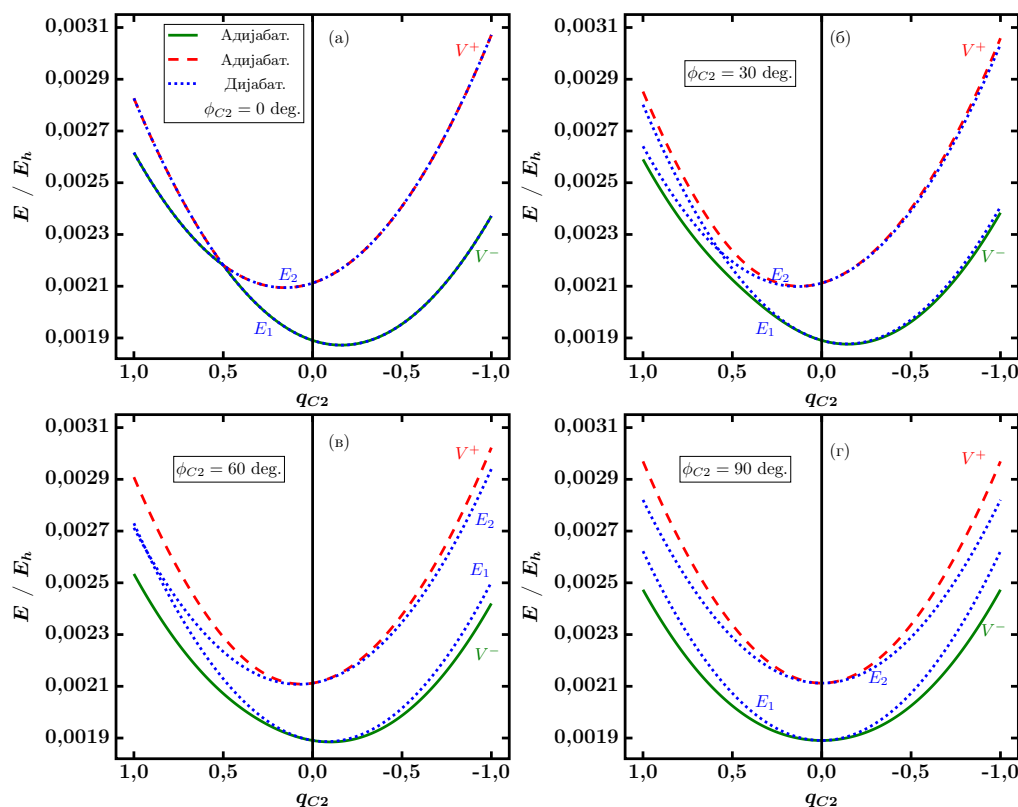


Слика 4.19. (а) Зависност угла трансформације τ од нормалне савијајуће координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} . (б) Зависност угла τ од координате ϕ_{C2} за неколико вредности q_{C2} .

Користећи исти скуп параметара (4.7) израчуната је зависност угла τ од q_{C2} и ϕ_{C2} при константим вредностима q_T , q_{C1} , ϕ_T , ϕ_{C1} , израз (3.79). Резултати су приказани на Слици 4.19. Оштро избегнуто пресецање адијабатских потенцијалних кривих при планарној геометрији ($\phi_{C2} = 0$) и $q_{C2} = 0,5$ осликава оштра промена угла τ од 0 до 90 deg (Слика 4.19а). Прекид монотоне промене остатка криве при $q_{C2} = 0$ је последица замене координате ϕ_{C2} одговарајућим суплементом у овој тачки. Зависност извода $\frac{\partial \tau}{\partial q_{C2}}$ и $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_{C2}}$ од координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} приказана је на Слици 4.20. У оквиру модела, ове величине једнаке су матричним елементима $\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial q_{C2}} | \psi_0^- \rangle$ и $\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \phi_{C2}} | \psi_0^- \rangle$, редом. Може се запазити да у близини избегнутог пресецања $q_{C2} = 0,5$ постају веома велики.



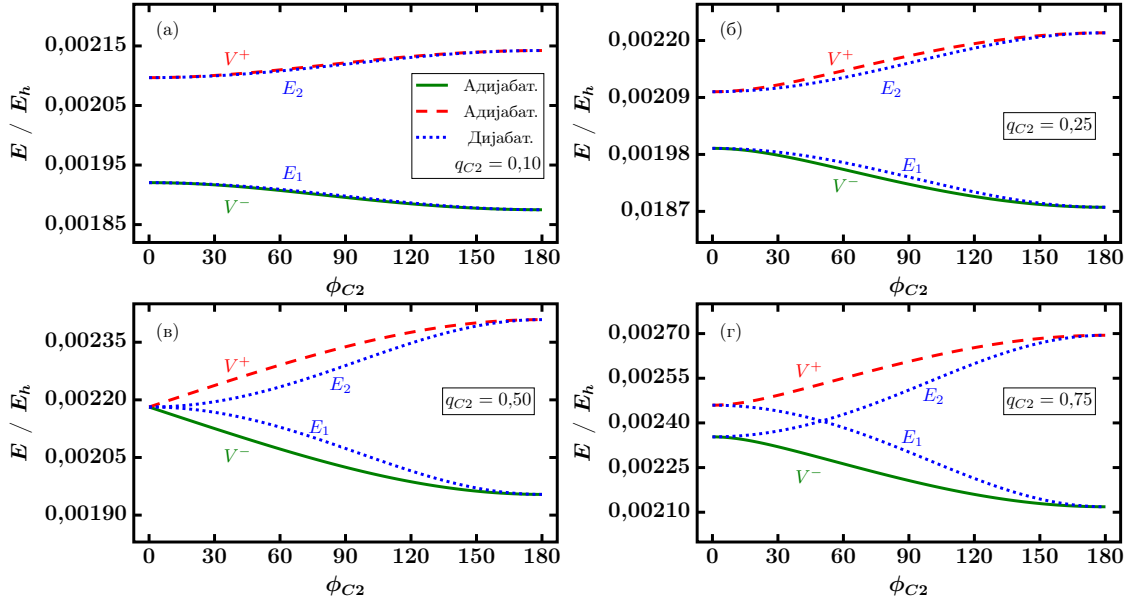
Слика 4.20. (а) Завиност $\frac{\partial \tau}{\partial q_{C2}}$, тј. неадијабатског матричног елемента $\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial q_{C2}} | \psi_0^- \rangle$ у оквиру модела, од координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} . (б) Завиност $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_{C2}}$ од координате q_{C2} за неколико вредности ϕ_{C2} .



Слика 4.21. Адијабатске и дијабатске електронске енергије за две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} .

На крају, на Сликама 4.21 и 4.22 приказане су заједно адијабатске и дијабатске

електронске енергије у функцији координата q_{C2} и ϕ_{C2} , редом.



Слика 4.22. Адијабатске и дијабатске електронске енергије за две компоненте $X \ ^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате ϕ_{C2} за неколико вредности координате q_{C2} .

б) Непланарне геометрије

Без губитка општости, можемо једну од координата ϕ_i изједначити са нулом (што би било еквивалентно увођењу нове променљиве која би била једнака разлици две координате ϕ_i). Међутим, како није могуће пронаћи тачке пресека за $q_T, q_{C1}, q_{C2} \neq 0$ коришћењем две једначине (4.13), претпоставићемо да је пар координата ϕ_i једнак нули и истражити последице такве претпоставке.

- 1) Када је $\phi_{C1} = 0$ и $\phi_{C2} = 0$, из друге једначине у изразу (4.13) следи да је $\phi_T = 0, \pm\pi$. Дакле, када су оба *cis* угла једнака нули, пресецање адијабатских потенцијалних површи може бити само при планарним геометријама молекула.
- 2) Може се показати да за тренутне вредности величина $\varepsilon_T\omega_T, \varepsilon_{C1}\omega_{C1}, \varepsilon_{C2}\omega_{C2}$, и $\varepsilon_{C12}\sqrt{\omega_{C1}\omega_{C2}}$ (како је $q_i \geq 0$ и $|\sin \phi_i|, |\cos \phi_i| \leq 1$) при $\phi_T = 0$ и $\phi_{C2} = 0$, пресецања могу бити само када је $\phi_{C1} = 0, \pm\pi$, дакле опет само при планарним геометријама молекула.
- 3) Када је $\phi_T = 0$ и $\phi_{C1} = 0$, изрази (4.13) своде се на

$$\begin{aligned} \varepsilon_T\omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1}\omega_{C1} q_{C1}^2 + \varepsilon_{C2}\omega_{C2} q_{C2}^2 \cos 2\phi_{C2} + 2\varepsilon_{C12}\sqrt{\omega_{C1}\omega_{C2}} q_{C1} q_{C2} \cos \phi_{C2} &= 0, \\ \varepsilon_{C2}\omega_{C2} q_{C2}^2 \sin 2\phi_{C2} + 2\varepsilon_{C12}\sqrt{\omega_{C1}\omega_{C2}} q_{C1} q_{C2} \sin \phi_{C2} &= 0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Из другог израза имамо

$$q_{C2} = -\frac{\varepsilon_{C12}\sqrt{\omega_{C1}\omega_{C2}}}{\varepsilon_{C2}\omega_{C2} \cos \phi_{C2}} q_{C1} \quad (4.18)$$

(у случају када је $\phi_{C2} = \pm\pi$ знак на десној страни израза би био +). Замењујући израз (4.18) у прву једначину у изразу (4.17), добијамо

$$\cos^2 \phi_{C2} = \frac{\varepsilon_{C12}^2 \omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1}^2}{\varepsilon_{C2} \omega_{C2} (\varepsilon_T \omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2)}. \quad (4.19)$$

За тренутне вредности параметара (4.7), може се видети да ће претходна једначина важити само када је испуњено

$$\varepsilon_T \omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2 \geq 0 \quad (4.20)$$

и

$$\frac{\varepsilon_{C12}^2 \omega_{C1} \omega_{C2} q_{C1}^2}{\varepsilon_{C2} \omega_{C2} (\varepsilon_T \omega_T q_T^2 + \varepsilon_{C1} \omega_{C1} q_{C1}^2)} \leq 1, \quad (4.21)$$

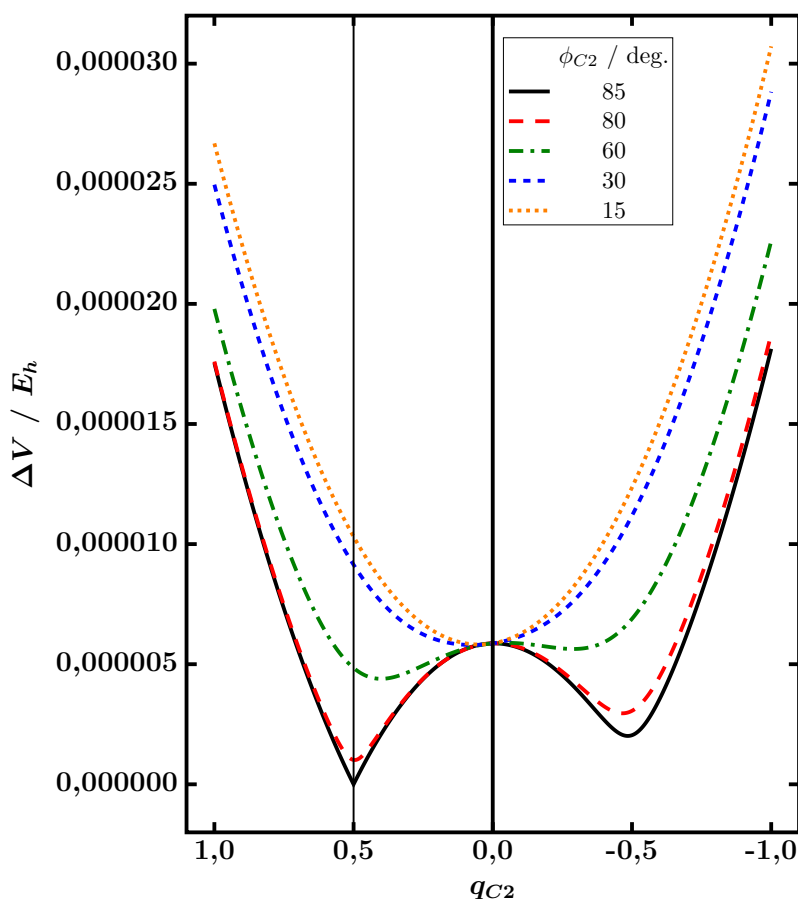
односно када је

$$\sqrt{-\frac{\varepsilon_{C1} \omega_{C1} \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}{\varepsilon_T \omega_T \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}} q_{C1} \leq q_T \geq \sqrt{\frac{\varepsilon_{C12}^2 \omega_{C1} \omega_{C2} - \varepsilon_{C1} \omega_{C1} \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}{\varepsilon_T \omega_T \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}} q_{C1}. \quad (4.22)$$

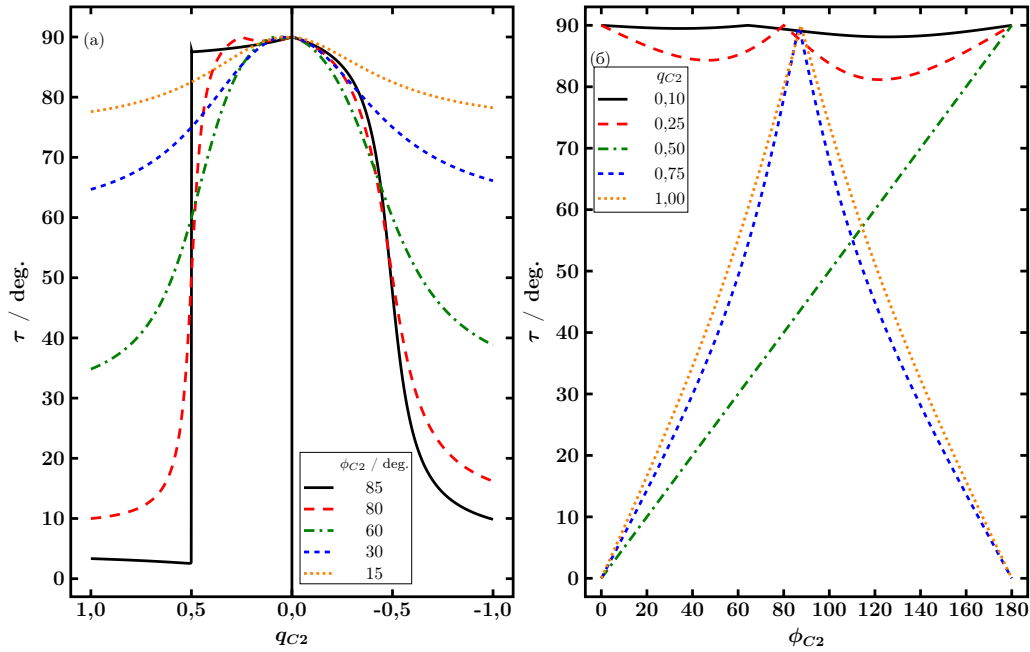
У овом конкретном случају, десна страна неједначине (4.22) је већа од леве стране и имамо

$$q_T \geq \sqrt{\frac{\varepsilon_{C12}^2 \omega_{C1} \omega_{C2} - \varepsilon_{C1} \omega_{C1} \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}{\varepsilon_T \omega_T \varepsilon_{C2} \omega_{C2}}} q_{C1} \geq 4,7030402 q_{C1}. \quad (4.23)$$

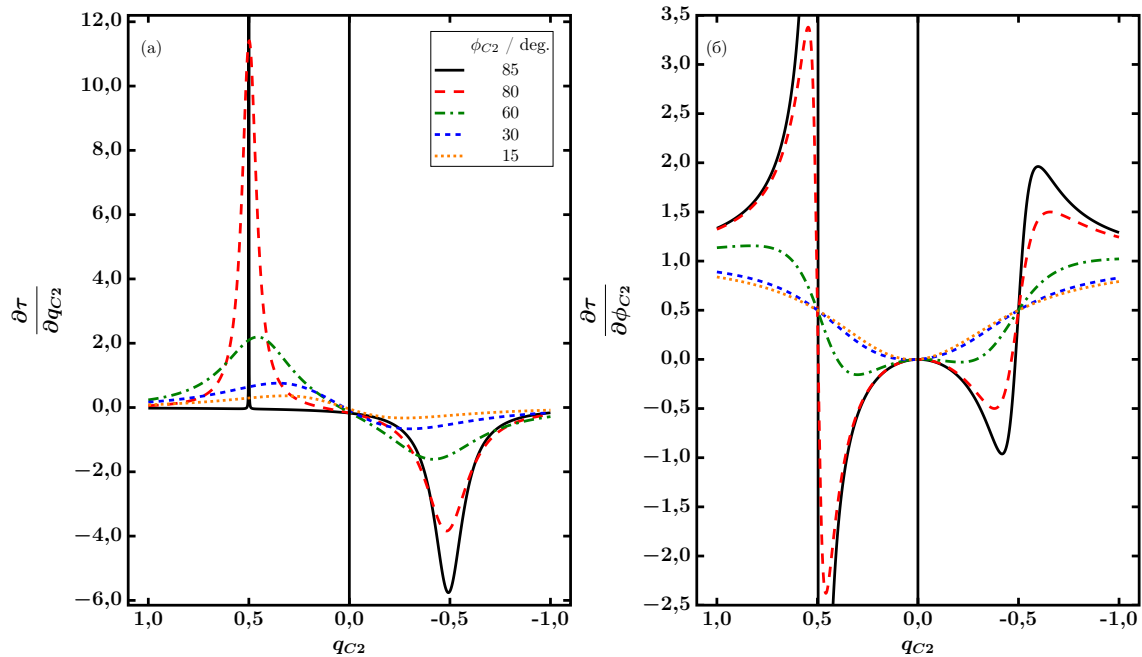
Дакле, када је $\phi_T = 0$ и $\phi_{C1} = 0$ следи да ϕ_{C2} не мора бити једнако нули у тачки пресека, тј. пресецања могу бити и при непланарним геометријама молекула, такође.



Слика 4.23. Разлика између адијабатских електронских енергија две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате q_{C2} за неколико вредности координате ϕ_{C2} , при чему су следеће координате биле константне: $q_T = 0,116754376$, $q_{C1} = 0,00224809183$, $\phi_T = \phi_{C1} = 180$ deg. Вертикална линија за $q_{C2} = 0,5$ представља место оштрог избегнутог пресецања при непланарним геометријама молекула (криве када је $\phi_{C2} = 85$ deg).



Слика 4.24. (а) Завиност угла τ од координате q_{C2} за неколико различитих вредности координате ϕ_{C2} . (б) Завиност τ од ϕ_{C2} за неколико вредности координате q_{C2} . Остале координате су биле константне, видети опис Слике 4.23.



Слика 4.25. (а) Завиност величине $\frac{\partial \tau}{\partial q_{C2}}$ од координате q_{C2} за неколико различитих вредности координате ϕ_{C2} . (б) Завиност $\frac{\partial \tau}{\partial \phi_{C2}}$ од q_{C2} за неколико различитих вредности координате q_{C2} . Остале координате су биле константне, видети опис Слике 4.23.

На Слици 4.23 приказана је разлика између адијабатских електронских енергија две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- у функцији савијајуће координате q_{C2} за различите вредности координате ϕ_{C2} . Остале савијајуће координате су биле константе $q_T = 0,116754376$, $q_{C1} = 0,00224809183$, $\phi_T = \phi_{C1} = 180$ deg. Криве су израчунате коришћењем израза (4.9) и параметара (4.7). Према једначинама (4.18) и (4.19) (са знаком +) оштро

избегнуто пресецање се дешава при непланарној геометрији молекула када је $q_{C2} = 0,5$ и $\phi_{C2} = 85$ deg. Зависност угла трансформације τ од координата q_{C2} и ϕ_{C2} приказана је на Слици 4.24, а зависност неадијабатских матричних елемената $\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial q_{C2}} | \psi_0^- \rangle$ и $\langle \psi_0^+ | \frac{\partial}{\partial \phi_{C2}} | \psi_0^- \rangle$ од истих координата на Слици 4.25.

У овом делу разматрани су, као примери, зависности различитих величина од савијајућих координата q_{C2} и ϕ_{C2} , при чему смо се ограничили на неадијабатске матричне елементе који укључују само прве изводе адијабатских електронских таласних функција од језгарних координата. Слични резултати би се добили и за друге савијајуће координате, док би се доста компликованији изрази добили у случају разматрања и других извода.

4.3.1.2 Вибронски спектар

Табела 4.8. Ниско-енергетски $K = 0$ и $K = 2$ вибронски нивои (у cm^{-1}) $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула C_5^- .

v_T, v_{C1}, v_{C2}	$E^{(0)}$	$K = 0$				$K = 2$																																																																																																																																																																																																																																											
		Перт. ^a		Вар. ^b		Перт. ^a		Вар. ^b																																																																																																																																																																																																																																									
		$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$																																																																																																																																																																																																																																								
0,0,1	1171	1098	1098	1091	1091	1112	1134	1108	1127																																																																																																																																																																																																																																								
		1123	1123	1117	1117					1,0,0	1347	1219	1219	1218	1218	1290	1312	1288	1307	1409	1409	1402	1402	0,0,3	1487	1369	1369	1358	1358	1380	1360	1364	1356	1399	1399	1396	1396	1389	1408	1392	1402	0,1,0	1534	1373	1373	1385	1385	1452	1474	1446	1464	1684	1684	1677	1677	1,0,2	1663			1493	1493	1495	1491	1493	1492			1547	1547	1564	1586	1559	1575			1561	1561	1682	1686	1659	1664			1663	1663					0,0,5	1803	1639	1639	1632	1632	1647	1632	1634	1630	1677	1677	1677	1677	1669	1684	1674	1681	0,1,2	1850			1660	1660	1690	1687	1681	1692			1670	1670	1684	1706	1704	1705			1704	1704	1998	2002	2039	2037			2051	2051					1,0,4	1979			1770	1770			1770	1770			1820	1820			1829	1815			1843	1843			1839	1815			1939	1939			1929	1935	3,0,0	2015	1786	1786	1785	1785	1809	1813	1809	1811	2165	2165	2147	2147	2141	2138	2132	2138	1,1,1	2026	1820		1813	1813	1844 ^г	1844 ^г	1821	1828	1820 ^н		1919	1919	2015 ^г	2037 ^г	1870	1882	1926 ^н		1930	1930	2015 ^г	2037 ^г	1945	1954	1926 ^н		2064	2064	2208 ^г	2208 ^г	2175	2179	2182 ^н		2173	2173					2182 ^н		2194	2194		
1,0,0	1347	1219	1219	1218	1218	1290	1312	1288	1307																																																																																																																																																																																																																																								
		1409	1409	1402	1402					0,0,3	1487	1369	1369	1358	1358	1380	1360	1364	1356	1399	1399	1396	1396	1389	1408	1392	1402	0,1,0	1534	1373	1373	1385	1385	1452	1474	1446	1464	1684	1684	1677	1677	1,0,2	1663			1493	1493	1495	1491	1493	1492			1547	1547			1564	1586	1559	1575							1561	1561	1682	1686	1659	1664			1663	1663					0,0,5	1803	1639	1639	1632	1632	1647	1632	1634	1630	1677	1677	1677	1677	1669	1684	1674	1681	0,1,2	1850			1660	1660	1690	1687			1681	1692							1670	1670	1684	1706	1704	1705			1704	1704	1998	2002	2039	2037			2051	2051					1,0,4	1979					1770	1770					1770	1770			1820	1820			1829	1815			1843	1843			1839	1815			1939	1939			1929	1935	3,0,0	2015	1786	1786	1785	1785	1809	1813	1809	1811	2165	2165	2147	2147	2141	2138			2132	2138	1,1,1	2026	1820		1813	1813	1844 ^г	1844 ^г	1821	1828	1820 ^н		1919	1919	2015 ^г	2037 ^г	1870	1882	1926 ^н		1930	1930	2015 ^г	2037 ^г	1945	1954	1926 ^н		2064	2064	2208 ^г	2208 ^г	2175	2179	2182 ^н		2173	2173					2182 ^н	
0,0,3	1487	1369	1369	1358	1358	1380	1360	1364	1356																																																																																																																																																																																																																																								
		1399	1399	1396	1396					1389	1408	1392	1402																																																																																																																																																																																																																																				
0,1,0	1534	1373	1373	1385	1385	1452	1474	1446	1464																																																																																																																																																																																																																																								
		1684	1684	1677	1677					1,0,2	1663			1493	1493	1495	1491	1493	1492			1547	1547	1564	1586	1559	1575			1561	1561	1682	1686	1659	1664			1663	1663					0,0,5	1803	1639	1639	1632	1632	1647	1632	1634	1630	1677	1677	1677	1677	1669	1684	1674	1681	0,1,2	1850			1660	1660	1690	1687	1681	1692			1670	1670	1684	1706	1704	1705			1704	1704	1998	2002	2039	2037			2051	2051					1,0,4	1979			1770	1770			1770	1770			1820	1820			1829	1815			1843	1843			1839	1815			1939	1939			1929	1935	3,0,0	2015	1786	1786	1785	1785	1809	1813	1809	1811	2165	2165	2147	2147	2141	2138	2132	2138	1,1,1	2026	1820		1813	1813	1844 ^г	1844 ^г	1821	1828	1820 ^н		1919	1919	2015 ^г	2037 ^г	1870	1882	1926 ^н		1930	1930	2015 ^г	2037 ^г	1945	1954	1926 ^н		2064	2064	2208 ^г	2208 ^г	2175	2179	2182 ^н		2173	2173					2182 ^н		2194	2194																																																
1,0,2	1663			1493	1493	1495	1491	1493	1492																																																																																																																																																																																																																																								
				1547	1547							1564	1586	1559	1575																																																																																																																																																																																																																																		
				1561	1561							1682	1686	1659	1664																																																																																																																																																																																																																																		
				1663	1663																																																																																																																																																																																																																																												
0,0,5	1803	1639	1639	1632	1632	1647	1632	1634	1630																																																																																																																																																																																																																																								
		1677	1677	1677	1677					1669	1684	1674	1681																																																																																																																																																																																																																																				
0,1,2	1850			1660	1660	1690	1687	1681	1692																																																																																																																																																																																																																																								
				1670	1670					1684	1706	1704	1705																																																																																																																																																																																																																																				
				1704	1704					1998	2002	2039	2037																																																																																																																																																																																																																																				
				2051	2051																																																																																																																																																																																																																																												
1,0,4	1979			1770	1770			1770	1770																																																																																																																																																																																																																																								
				1820	1820					1829	1815																																																																																																																																																																																																																																						
				1843	1843					1839	1815																																																																																																																																																																																																																																						
				1939	1939					1929	1935																																																																																																																																																																																																																																						
3,0,0	2015	1786	1786	1785	1785	1809	1813	1809	1811																																																																																																																																																																																																																																								
		2165	2165	2147	2147					2141	2138	2132	2138																																																																																																																																																																																																																																				
1,1,1	2026	1820		1813	1813	1844 ^г	1844 ^г	1821	1828																																																																																																																																																																																																																																								
		1820 ^н		1919	1919	2015 ^г	2037 ^г	1870	1882																																																																																																																																																																																																																																								
		1926 ^н		1930	1930	2015 ^г	2037 ^г	1945	1954																																																																																																																																																																																																																																								
		1926 ^н		2064	2064	2208 ^г	2208 ^г	2175	2179																																																																																																																																																																																																																																								
		2182 ^н		2173	2173																																																																																																																																																																																																																																												
		2182 ^н		2194	2194																																																																																																																																																																																																																																												

^a Референца [48].

^b Резултати у овом раду.

^н Уз претпоставку да је $\varepsilon_{C2}\omega_{C2} = 0$.

^г Без корекције другог реда.

Табела 4.9. Ниско-енергетски $K = 1$ и $K = 3$ вибронски нивои (у cm^{-1}) $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула C_5^- .

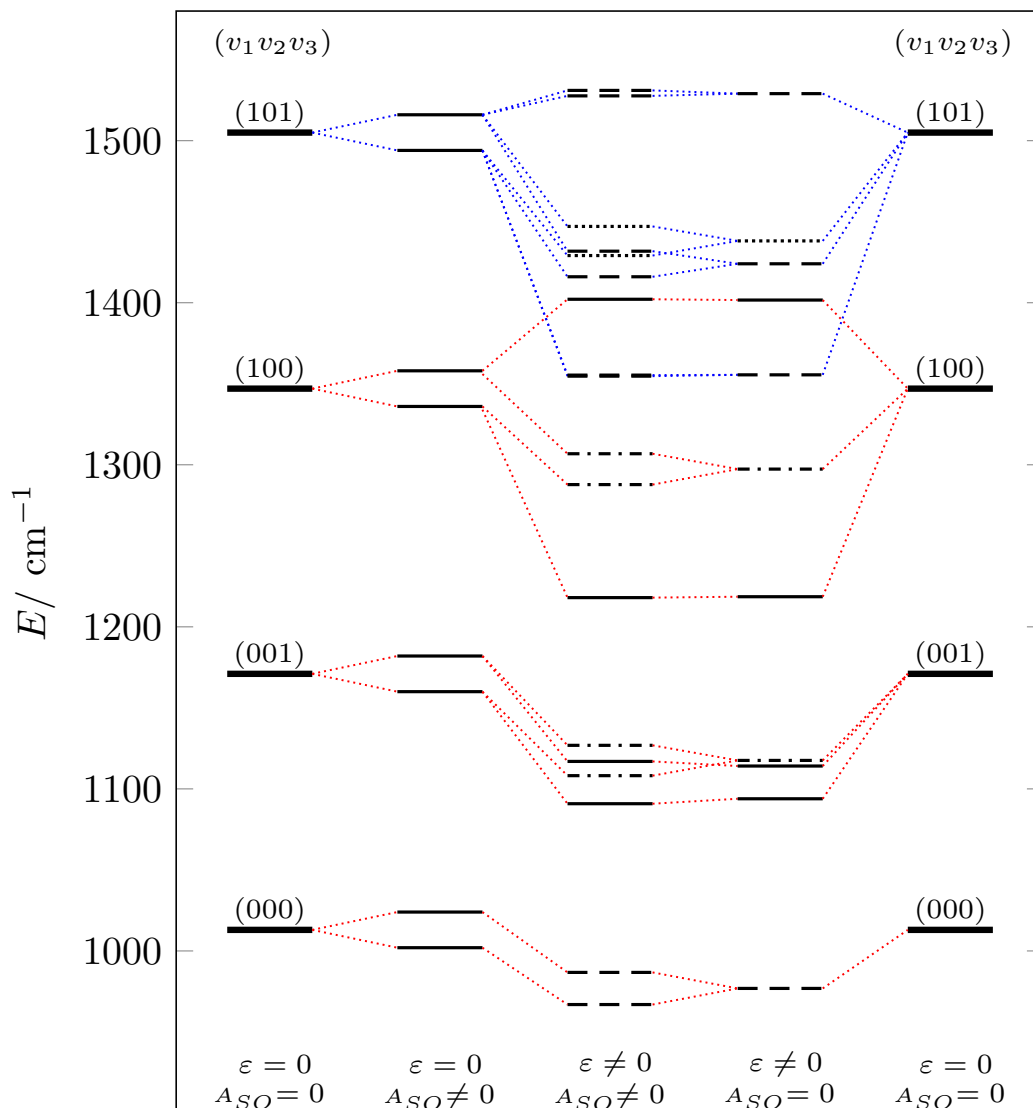
v_T, v_{C1}, v_{C2}	$E^{(0)}$	$K = 1$				$K = 3$			
		Перт. ^a		Вар. ^b		Перт. ^a		Вар. ^b	
		$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$
0,0,0	1013	969	991	967	987				
0,0,2	1329	1240 1255	1229 1266	1228 1253	1222 1260	1255	1277	1250	1267
1,0,1	1505	1357 1420 1545	1354 1442 1548	1355 1416 1528	1355 1432 1531	1433	1455	1429	1447
0,0,4	1645	1509 1534	1500 1542	1496 1534	1494 1537	1520 1523	1492 1550	1499 1532	1492 1544
2,0,0	1681	1510 1780	1511 1778	1509 1767	1510 1765	1604	1626	1605	1624
0,1,1	1692	1532 1555 1840	1529 1577 1844	1542 1554 1875	1544 1564 1880	1581	1603	1569	1585
1,0,3	1821			1631 1692 1695 1794	1631 1682 1707 1798	1633 1707 1816	1625 1729 1824	1632 1703 1792	1631 1718 1798
1,1,0	1868	1665 1800 2033	1668 1822 2029	1674 1803 2017	1676 1813 2017	1773	1795	1767	1768
0,0,6	1961	1777 1813	1771 1819	1771 1817	1770 1820	1786	1765	1773	1784
0,1,3	2008			1791 1793 1794 1803	1790 1797 1798 1806	1813 1851 2153	1835 1841 2163	1813 1855 2198	1823 1854 2199
0,2,0	2055	1828 2272	1832 2268	1875 2263	1880 2267	1924	1946	1917	1933

^a Референца [48].

^b Резултати у овом раду.

Применом варијационог приступа описаног раније, и коришћењем параметара (4.7), израчунати су ниско-енергетски вибронски нивои молекула C_5^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању. Вибронску базу чиниле су функције (3.89), при чему су $v_1 = v_T, v_2 = v_{C1}, v_3 = v_{C2} \leq 10$ и $l_1 = l_T, l_2 = l_{C1}, l_3 = l_{C2} \leq 10$. Резултати су приказани у Табелама 4.8 и 4.9. Како је инверзиона симетрија електронског стања и *cis*-савијајућих вибрација типа *u*, а *trans*-савијајућег мода *g* типа, вибронски нивоу су *g* или *u* симетрије када је $v_{C1} + v_{C2}$ непаран или паран, редом. У Табелама 4.8 и 4.9, приказани су и резултати ранијег истраживања где су вибронски нивои израчунати применом пертурбационе теорије [93]. Разлика између резултата добијених применом варијационог и пертурбационог приступа у опсегу таласних бројева од око 970 cm^{-1} (позиција најнижег вибронског нивоа у односу на минимум потенцијалне површи) и 2270 cm^{-1} , не прелази 20 cm^{-1} . Граница грешке је у општем случају релативно већа него у случају четвороатомских молекула, а посебно троатомских молекула. Разлог за ово је повећана густина вибронских нивоа код петоатомских врста, што узрокује већи број случајева када су вибронски нивои у нултом и првом реду пертурбационе теорије веома близу једни других, а последично корекције другог реда престају

бити поуздане. Додатно, неке комбинације квантних бројева $v_1, v_2, v_3, l_1, l_2, l_3$ и K/P није могуће израчунати коришћењем пертурбационог рачуна.

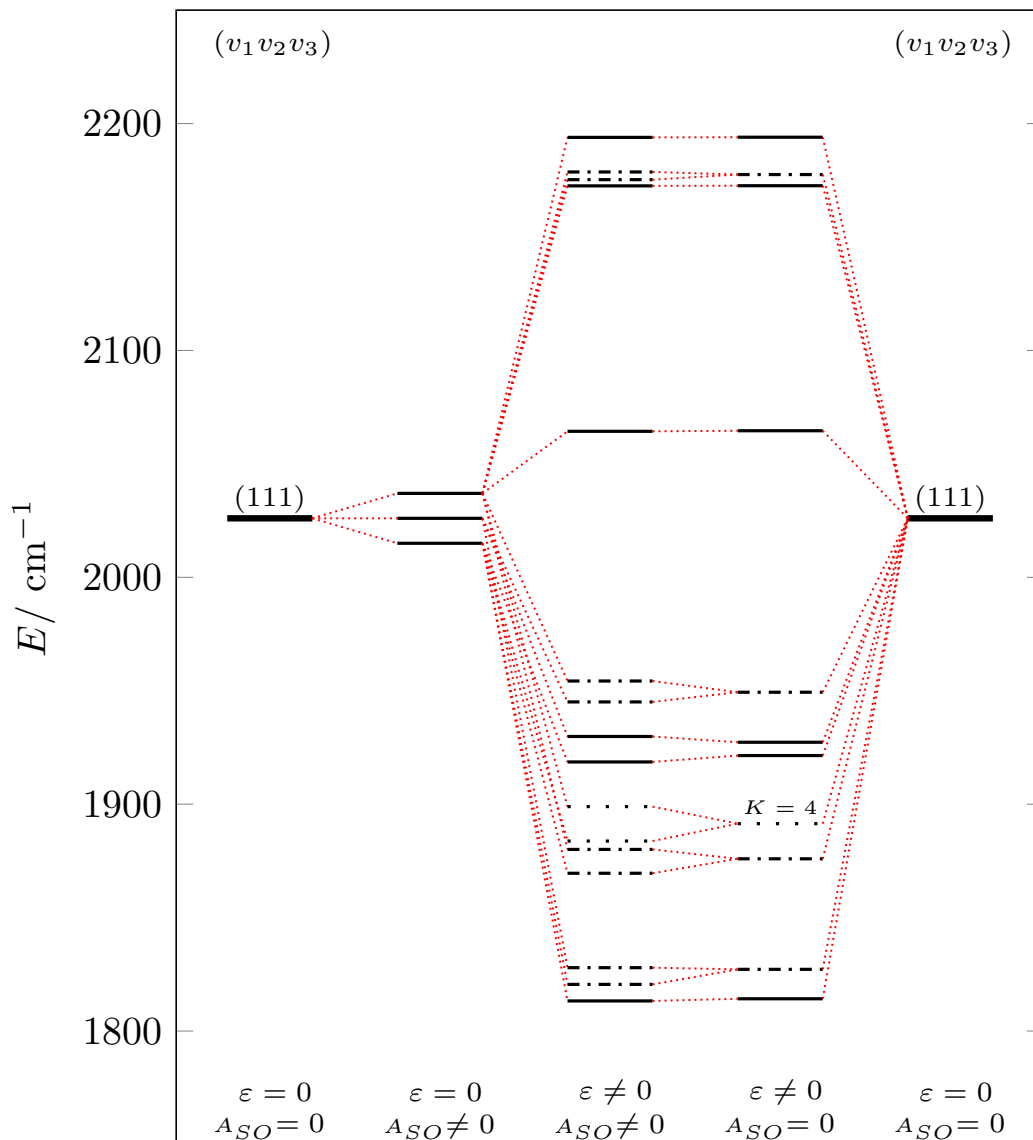


Слика 4.26. Ниско-енергетски вибронски спектар у $X^2\Pi_u$ електронског стања C_5^- , израчунат варијационо на неколико нивоа софистицираности. $\varepsilon = 0, A_{SO} = 0$: занемарена вибронска и спин-орбитна спрега; $\varepsilon = 0, A_{SO} \neq 0$: вибронска спрега занемарена, спин-орбитни ефекат узет у обзир; $\varepsilon \neq 0, A_{SO} = 0$: вибронска спрега узета у обзир, спин-орбитна спрега занемарена; $\varepsilon \neq 0, A_{SO} \neq 0$: ефекат вибронске и спин-орбитне спреге узет у обзир. Пуне хоризонталне линије представљају $K = 0$ нивое, испрекидане линије $K = 1$ нивое, тачка-црта линије $K = 2$ нивое, тачкасте линије $K = 3$ нивое. Приближна корелација вибронских нивоа израчунатих у различитим апроксимацијама је означена танким тачкастим линијама.

На Слици 4.26 приказани су вибронски нивои који корелирају са четири најнижа нивоа израчуната у хармонијској апроксимацији, која су израчуната у различитим апроксимацијама (узимајући у обзир вибронску спрегу али занемаријућу спин-орбитну спрегу, затим супротан случај, и на крају узимајући оба ефекта у обзир). Мешање вибронских нивоа који корелирају различитим нивоа добијених применом хармонијске апроксимације, почиње већ код трећег (1,0,0) и четвртог (1,0,1) нивоа.

Слика 4.26 показује вибронске нивое који корелирају нивома добијених применом хар-

монијске апроксимације, а код којих су једна илиу два вибрациона квантна броја различита од нуле. У таквом случају се вибронски спектар петоатомског молекула редукује ефективно на случај троатомског или четвороатомског молекула, редом. На Слици (4.27) приказани су вибронски нивои који корелирају нивоима добијеним применом хармонијске апроксимације, при чему су сва три вибрациона мода побуђена (1,1,1).



Слика 4.27. Вибронски нивои који у случају занемарене вибронске и спин-орбитне спреге корелирају са вибрационим нивоом (111). Пуне хоризонталне линије представљају $K = 0$ нивое, тачка-црта линије $K = 2$ нивое, тачкасте линије $K = 3$ нивое. За више детаља погледати опис Слике 4.26.

4.3.1.3 Закључак

Проучена су пресецања потенцијалних површи петоатомских молекула на примеру C_5^- молекула у $X^2\Pi_u$ електронском стању. За разлику од четвороатомских молекула где се тачке пресека јављају при планарним или непланарним геометријама молекула, у зависности од Р-Т параметара, овде се пресецања потенцијалних површи јављају и при планарним и при непланарним геометријама. Даље, у случају петоатомских молекула или молекула са више језгара, положаје пресека није могуће једноставно одредити као код

четвороатомских молекула. Модел за третирање Р-Т ефекта примењен је у варијационом формализму први пут за рачунање ниско-енергетско вибронских нивоа петоатомског молекула. Резултати варијационог рачуна упоређени су са резултатима пертурбационог рачуна и утврђено је релативно добро слагање. Посебан значај варијационог приступа је тај што се коришћењем претурбационе теорије не могу добити нивои за сваку могућу комбинацију вибрационих квантних бројева, док варијациони приступ омогућава рачунање свих вибронских нивоа од интереса.

4.4. Шестоатомски молекули

У овом делу биће приказани резултати добијени применом модела за третирање Р-Т ефекта на примеру шестоатомског молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању. Ниско-енергетски вибронски нивои први пут су израчунати коришћењем варијационог приступа, а резултати упоређени са резултатима добијеним применом пертурбационе теорије [76].

4.4.1. Молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању

Скуп Р-Т параметара, у нормалним координатама, који је коришћен за варијационо рачунање ниско-енергетског вибронског спектра молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању добијен је *ab initio* рачуну у Реф. [76] (Табела 1). Рачуни су рађени у програмском пакету *Gaussian* [113] применом теорије функционала густине, конкретно *UB3LYP/aug-cc-pVTZ*. Добијено је да је равнотежна геометрија молекула линеарна, при чему су добијене равнотежне дужине веза $C1-C2 = C5-C6 = 1,267 \text{ \AA}$, $C2-C3 = C4-C5 = 1,323 \text{ \AA}$ и $C2-C3 = 1,248 \text{ \AA}$. Израчунате вибрационе фреквенције за два *cis*-савијајућа мода биле су $430,29 \text{ cm}^{-1}$ и $117,94 \text{ cm}^{-1}$, а за одговарајуће *trans*-савијајуће модове $543,50 \text{ cm}^{-1}$ и $259,29 \text{ cm}^{-1}$. Р-Т параметри неопходни за модел добијени су из адијабатских потенцијалних површи за две компоненте $X^2\Pi_u$ електронског стања, израчунате за 13 планарних геометрија. Спин-орбитна константа израчуната је коришћењем програмског пакета [88] на *MRCI* нивоу теорије. У следећем изразу приказујемо Р-Т параметре који су коришћени као улазни параметри за програм за варијационо рачунање вибронског спектра:

$$\begin{aligned} \omega_{T1} &= 543,50 \text{ cm}^{-1}, & \omega_{T2} &= 259,29 \text{ cm}^{-1}, & \omega_{C1} &= 430,92 \text{ cm}^{-1}, & \omega_{C2} &= 117,94 \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon_{T1} &= 0,10627, & \varepsilon_{T2} &= -0,04218, & \varepsilon_{C1} &= -0,09051, & \varepsilon_{C2} &= -0,03454, \\ \varepsilon_{T12} &= -0,10687, & \varepsilon_{C12} &= -0,03358 \\ A_{SO} &= 25,16 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \tag{4.24}$$

Табела 4.10. Ниско-енергетски вибронски нивои (u cm^{-1}) $X^2\Pi_u$ електронског стања молекула C_6^- . $E^{(0)}$ представља енергију вибрационих нивоа у хармонијској апроксимацији, односно у одсуству Р-Т и спин-орбитног ефекта. Перт. представљају резултате примене пертурбационе теорије другог реда из Реф. [76], Вар. резултате проистекле из ове докторске дисертације. У заградама су дате разлике између варијационог и пертурбационог рачуна.

$v_{T1}, v_{T2}, v_{C1}, v_{C2}$	K	$E^{(0)}$	Перт.		Вар.	
			$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$
0,0,0,0	1u	1352	1334	1359	1334 (0)	1359 (0)
1,0,0,0	2u	1895	1873	1898	1873 (0)	1898 (0)

Наставак табеле на следећој страни.

Табела 4.10 – наставак

$\nu_{T1}, \nu_{T2}, \nu_{C1}, \nu_{C2}$	K	$E^{(0)}$	Перт.		Вар.	
			$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$
	0u		1837	1837	1839 (+2)	1839 (+2)
			1955	1955	1954 (-1)	1954 (-1)
0,1,0,0	2u	1611	1591	1617	1592 (+1)	1616 (-1)
	0u		1584	1584	1585 (+1)	1585 (+1)
			1617	1617	1616 (-1)	1616 (-1)
0,0,1,0	2g	1783	1763	1789	1764 (+1)	1788 (-1)
	0g		1737	1737	1737 (0)	1737 (0)
			1819	1819	1819 (0)	1819 (0)
0,0,0,1	2g	1470	1452	1477	1452 (0)	1477 (0)
	0g		1452	1452	1452 (0)	1452 (0)
			1478	1478	1478 (0)	1478 (0)
2,0,0,0	3u	2439	2410	2435	2410 (0)	2434 (-1)
	1u		2357	2359	2360 (+3)	2362 (+3)
			2524	2522	2522 (-2)	2520 (-2)
0,2,0,0	3u	1870	1848	1874	1849 (+1)	1873 (-1)
	1u		1837	1835	1839 (+2)	1837 (+2)
			1875	1877	1872 (-3)	1875 (-2)
0,0,2,0	3u	2213	2192	2217	2192 (0)	2216 (-1)
	1u		2152	2152	2152 (0)	2153 (+1)
			2265	2265	2266 (+1)	2264 (-1)
0,0,0,2	3u	1588	1570	1595	1570 (0)	1595 (0)
	1u		1569	1569	1569 (0)	1569 (0)
			1596	1596	1596 (0)	1596 (0)
1,1,0,0	3u	2154	2128	2153	2128 (0)	2152 (-1)
	1u		2095	2094	2098 (+3)	2097 (+3)
			2122	2147	2123 (+1)	2144 (-3)
			2214	2216	2211 (-3)	2213 (-3)
1,0,1,0	3g	2326	2302	2327	2302 (0)	2327 (0)
	1g		2254	2254	2255 (+1)	2256 (0)
			2307	2332	2307 (0)	2331 (-1)
			2396	2395	2395 (-1)	2394 (-1)
1,0,0,1	3g	2013	1991	2016	1991 (0)	2015 (-1)
	1g		1955	1955	1956 (+1)	1956 (+1)
			1991	2016	1991 (0)	2015 (-1)
			2073	2073	2072 (-1)	2072 (-1)
0,1,1,0	3g	2042	2020	2046	2021 (+1)	2045 (-1)
	1g		1991	1990	1992 (+1)	1991(+1)
			2017	2043	2018 (+1)	2042 (-1)
			2075	2076	2074 (-1)	2075 (-1)
0,1,0,1	3g	1729	1709	1734	1709 (0)	1734 (0)
	1g		1702	1701	1703 (+1)	1702 (+1)

Наставак табеле на следећој страни.

Табела 4.10 – наставак

$\nu_{T1}, \nu_{T2}, \nu_{C1}, \nu_{C2}$	K	$E^{(0)}$	Перт.		Вар.		
			$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	
			1709	1734	1709 (0)	1732 (-2)	
			1736	1736	1734 (-2)	1735 (-1)	
0,0,1,1	3u	1901	1881	1906	1881 (0)	1906 (0)	
	1u		1855	1855	1855 (0)	1855 (0)	
			1881	1906	1881 (0)	1906 (0)	
			1937	1937	1937 (0)	1937 (0)	
1,1,1,0	4g	2585	2557	2582	2557 (0)	2557 (-1)	
	2g		2514	2514	2514 (0)	2514 (0)	
			2550	2575	2551 (+1)	2574 (-1)	
			2564	2589	2565 (+1)	2589 (0)	
			2657	2657	2650 (+7)	2651 (-6)	
	0g					2510	2510
						2519	2519
						2555	2555
						2584	2584
						2648	2648
						2652	2652
1,1,0,1	4g	2272	2246	2271	2246 (0)	2270 (-1)	
	2g		2213	2211	2216 (+3)	2215 (+4)	
			2239	2265	2240 (+1)	2263 (-2)	
			2246	2271	2246 (0)	2270 (-1)	
			2332	2333	2329 (-3)	2330 (-3)	
	0g					2214	2214
						2216	2216
						2240	2240
						2263	2263
						2328	2328
				2330	2330		
1,0,1,1	4u	2444	2420	2445	2420 (0)	2444 (-1)	
	2u		2373	2373	2373 (0)	2374 (-1)	
			2419	2445	2420 (+1)	2444 (-1)	
			2425	2450	2425 (0)	2449 (-1)	
			2515	2514	2513 (-2)	2512 (-2)	
	0u					2371	2371
						2376	2376
						2424	2424
						2450	2450
						2510	2510
				2514	2514		
0,1,1,1	4u	2160	2138	2163	2138 (0)	2163 (-1)	
	2u		2117	2117	2110 (-7)	2109 (-8)	
			2135	2160	2136 (+1)	2159 (-1)	
			2138	2163	2138 (0)	2163 (0)	

Наставак табеле на следећој страни.

Табела 4.10 – наставак

$v_{T1}, v_{T2}, v_{C1}, v_{C2}$	K	$E^{(0)}$	Перт.		Вар.	
			$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$	$\Sigma = -1/2$	$\Sigma = 1/2$
	0u		2202	2203	2192 (-10)	2193 (-10)
					2108	2108
					2110	2110
					2135	2135
					2159	2159
					2191	2191
					2193	2193
1,1,1,1	5u	2703	2675	2700	2675 (0)	2699 (-1)
			3u	2629	2629	2631 (+2)
			2668	2693	2669 (+1)	2691 (-2)
			2675	2700	2675 (0)	2699 (-1)
			2682	2707	2683 (+1)	2706 (-1)
			2772	2772	2768 (-4)	2769 (-3)
		1u			2627	2627
					2632	2632
					2637	2637
					2669	2673
					2673	2691
					2683	2701
					2702	2707
					2765	2766
			2769	2768		
			2770	2771		

Вибронску базу чиниле су функције (3.89), при чему су $v_1 = v_{T1}, v_2 = v_{T2}, v_3 = v_{C1}, v_4 = v_{C2} \leq 8$ и $l_1 = l_{T1}, l_2 = l_{T2}, l_3 = l_{C1}, l_4 = l_{C2} \leq 8$. Димензије матрице хамилтонијана (за квантне бројеве $K = 0 - 5$) биле су реда величине 400000×400000 . Дијагонализација матрице ових димензија траје око 1,5 часова на рачунару који има процесор *IntelXeonE5-1620v3(10MCache, 3,50 GHz, 4 cores)*, при чему је *NumPy* библиотека била повезана са *Intel MKL* библиотеком.

Нивои добијени када је занемарано вибронско и спин-орбитно спрезање приказани су у колони $E^{(0)}$, Табела 4.10. Вибронски нивои означени су са u или g , у зависности од инверзионе симетрије. Како је електронско стање u типа, *trans*-савијајуће вибрациона стања су g типа симетрије, док *cis*-савијајућа вибрациона стања која одговарају непарним вибрационим квантним бројевима u типа, а она која са парним вибрационим квантним бројем g типа. Последично, вибронски нивои биће g -симетрије ако је збир вибрационих квантних бројева v_{C1} и v_{C2} непаран, а u -симетрије ако је збир паран.

У Табели 4.10 приказани су сви вибронски нивои за збир вибрационих квантних бројева ($v_{C1}, v_{C2}, v_{T1}, v_{T2} \leq 3$), и додатно вибронски нивои за ($v_{C1} = v_{C2} = v_{T1} = v_{T2} = 1$). Велика број њих може бити израчунат применом пертурбационе теорије другог реда [76], међутим број нивоа који се не могу добити применом пертурбационе теорије (у Табели 4.10 означени црвеном бојом) се значајно повећава како се повећавају вибрациони квантни бројеви. Као што је предвиђено раније [76], разлика између резултата примене варијационог и пертурбационог приступа у израчунавању ниско-енергетског дела вибронског спектра не прелази више од 10 cm^{-1} . За детаљнију анализу, погледати Реф. [76].

4.4.1.1 Закључак

Израчунати су ниско-енергетски вибронски нивои молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању применом варијационог приступа и модела за третирање Р-Т ефекта приказаног у овој докторској тези. Варијационо добијени резултати су у добром слагању са резултатима проистеклих из примене пертурбационе теорије. Међутим, пертурбациони приступ омогућава рачунање само одређених комбинација вибрационих квантних бројева, варијациони приступ нам даје могућност да израчунамо све вибронске нивое од интереса. Иако је примењени модел релативно једноставан, он даје релативно добре резултате, ако се ограничимо на ниско-енергетски део вибронског спектра. Третирање Р-Т ефекта у молекулама са више од три језгра било би веома тешко на већем нивоу софистикације. Међутим, често је случај да експериментално одређени вибронски нивои код молекула са више језгара (од три) укључују само један или два савијајућа мода, и тада се вибронски проблем ефективно своди на троатомске или четвороатомске врсте.

Закључак

У овој докторској дисертацији проучаван је Ренер-Телеров ефекат код молекула са више од три језгра у Π електронским стањима и линеарном равнотежном геометријом. У програмској језику *Python* написан је програм за варијационо рачунање ниско-енергетских вибронских нивоа који се може применити на молекуле са произвољним бројем језгара, линеарном равнотежном геометријом, Π електронским стањима и произвољном спинском мултиплетношћу. Сумирамо закључке по деловима који су приказани у Поглављу "Резултати и дискусија":

- 1) Тестирана је поузданост релативно једноставног модела за третирање Р-Т ефекта код четвороатомских молекула, на примеру $X^2\Pi_u$ електронског стања $C_2H_2^+$ поређењем са експлицитно *ab initio* израчунатим неадијабатским матричним елементима. Модел је заснован на трансформацији адијабатских електронских таласних функција за две компоненте $X^2\Pi_u$ стања, у одговарајуће дијабатске таласне функције. Кључан параметар у моделу јесте угао трансформације τ који одређује оријентацију просторно-фиксираних "вештачке равни симетрије", са особином да је једна адијабатска електронска таласна функција инваријантна, док друга мења знак приликом рефлексije у поменутој равни. Угао τ је функција свих језгарних координата. За разлику од ранијих истраживања где је форма угла τ одређивана индиректно, у овој докторској дисертацији је то по први пут урађено коришћењем *ab initio* израчунатих неадијабатских матричних елемената, који одређују форму τ . Показано је да се предвиђања модела за ову величину слажу са *ab initio* резултатима. Додатно, поузданост модела је тестирана и рачунањем ниско-енергетског вибронског спектра молекула $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању и резултати су упоређени са доступним експерименталним подацима.
- 2) Коришћењем модела за третирање Р-Т ефекта код молекула са произвољним бројем језгара, варијационо су израчунати вибронски нивои у $X^2\Pi_u$ електронском стању молекула $C_2S_2^-$. Показано је да постоји релативно јак Р-Т ефекат код *trans*-савијајућих модова, што доводи до цепања побуђених савијајућих модова на неколико компонента. Са друге стране, Р-Т ефекат у *cis*-савијајућим модовима је практично занемарљив. Добијени резултати су примењени за асигнацију трака у спектру добијеном ласерски индикованом флуоресценцијом, које раније нису биле асигниране. Даље, израчунато је да је спин-орбитно цепање основног електронског стања на две компоненте око 253 cm^{-1} , што је био разлог за класификацију вибронских нивоа у различите спин-орбитне електронске компоненте. Како постоји релативно добро слагање израчунатих вибронских нивоа са експерименталним резултатима, опис савијајућих вибрација и добијени вибронски спектар у овој докторској дисертацији може бити од користи даљем експерименталним истраживањима и детекцији овог молекула.
- 3) Проучена су пресецања потенцијалних површи петоатомских молекула на примеру C_5^- молекула у $X^2\Pi_u$ електронском стању. За разлику од четвороатомских молекула где се тачке пресека јављају при планарним или непланарним геометријама молекула, у зависности од Р-Т параметара, овде се пресецања потенцијалних површи јављају и при

планарним и при непланарним геометрија. Даље, у случају петоатомских молекула или молекула са више језгара, положаје пресека није могуће једноставно одредити као код четвороатомских молекула. Модел за третирање Р-Т ефекта примењен је у варијационом формализму први пут за рачунање ниско-енергетско вибронских нивоа петоатомског молекула. Резултати варијационог рачуна упоређени су резултатима пертурбационог рачуна и утврђено је релативно добро слагање. Посебан значај варијационог приступа је тај што се коришћењем претурбационе теорије не могу добити нивои за сваку могућу комбинацију вибрационих квантних бројева, док варијациони приступ омогућава рачунање свих вибронских нивоа од интереса.

- 4) Израчунати су ниско-енергетски вибронски нивои молекула C_6^- у $X^2\Pi_u$ електронском стању применом варијационог поступак и модела за третирање Р-Т ефекта приказаног у овој докторској тези. Варијационо добијени резултати су у добром слагању са резултатима проистекли из пертурбационе теорије. Међутим, како пертурбациони приступ омогућава рачунање само одређених комбинација вибрационих квантних бројева, варијациони метод нам даје могућност да израчунамо све вибронске нивое од интереса. Иако је примењени модел релативно једноставан, модел даје релативно добре резултате, ако се ограничимо на ниско-енергетски део вибронског спектра. Третирање Р-Т ефекта у молекула са више од три језгра било би веома тешко на већем нивоу софистикације. Међутим, често је случај, гледано са становиша експеримента, да вибронски нивои код молекула са више језгара (од три) укључују само један или два савијајућа мода. У вези са тим, вибронски проблем се ефективно своди на троатомске или четвороатомске врсте.

Иако су разматрана само Π електронска стања, модел и програм се може релативно једноставно проширити и на Δ (као и на Φ, Γ, \dots) електронска стања са линеарном равнотежном геометријом. Једина разлика би била у недијагоналном блоку електронског хамилтонијана, израз (3.73/3.74), који би за Δ стања укључивао матричне елементе $q_i^l q_j^m q_k^n$ где је $l + m + n = 4$, уместо 2 за случај Π стања. За сада, не видимо начин како би се модел могао побољшати тако да се омогући разматрање савијајућих вибрација великих амплитуда, посебно у случајевима када равнотежна геометрија није линеарна.

На основу свега до сада реченог, можемо донети један крајње песимистичан закључак: *Ab initio* третирање Р-Т ефекта код молекула који садрже више од три језгра се тешко може урадити на вишем нивоу софистикације у односу на модел који је предстаљен у овој докторској дисертацији. Такав поступак укључивао би рачунање потенцијалне површи молекула и великог броја неадијабатских матричних елемената за велики број геометрија молекула. Ситуација би била једноставнија када би се могле погодити геометрија молекула где долази до оштрог избегнутог пресецања адијабатских потенцијалних површи, међутим то није могуће урадити. У случају када бисмо имали комплетну вишедимензиону површ величина од интереса (електронске енергије, неадијабатски матрични елементи), били бисмо суочени са проблемом веома великих неадијабатских матричних елемената који теже бесконачности на местима где постоји избегнуто пресецање адијабатских потенцијалних површи. За сада не видимо начин за конструкцију одговарајућих дијабатских електронских таласних функција из разлога што трансформација из адијабатских таласних функција укључује управо поменуто неадијабатске матричне елементе.

Међутим, треба имати на уму да је овде реч о веома специфичној врсти вибронске спреге и претходни "песимистичан закључак" не важи у општем случају. Поред литературе која је цитирана до сада, постоји одређен број студија где су конструисане вишедимензионе дијабатске потенцијалне површи, са присутних неколико коничних пресека, за Ј-Т и псеудо-Ј-Т типове система (на пример Реф. [114, 115]). Ефикасне методе дијабатизације, које не захтевају рачунање дивергентних неадијабатских матричних елемената приказане

су у Реф. [116]. У Реф. [117, 118] дат је пример 33-димензионе дијабатске потенцијалне површи молекула фенола. Драстичан пораст рачунарске моћи и повећање ефикасности *ab initio* метода у комбинацији са новим идејама ће засигурно допринети даљем развоју и разумевању неадијабатске динамике. Међутим, ова докторска дисертација има један скроман циљ, а то је да уз минималне трошкове и максималну брзину објасни и предвиди структуру спектра одређених молекула од интереса за научнике који их експериментално проучавају.

Литература

1. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
2. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
3. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1950).
4. Renner, R. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. *Zeitschrift für Physik* **92**, 172–193 (1934).
5. Jahn, H. & Teller, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **161**, 220–235 (1937).
6. Domcke, W., Yarkony, D. R. & Köppel, H. *Conical Intersections* (WORLD SCIENTIFIC, 2011).
7. Bersuker, I. B., Balabanov, N. B., Pekker, D. & Boggs, J. E. Pseudo Jahn–Teller origin of instability of molecular high-symmetry configurations: Novel numerical method and results. *The Journal of Chemical Physics* **117**, 10478–10486 (2002).
8. Garcia-Fernandez, P., Bersuker, I. B. & Boggs, J. E. Pseudo-Jahn-Teller origin of geometry and pseudorotations in second row tetra-atomic clusters X₄ (X=Na,Mg,Al,Si,P,S). *The Journal of Chemical Physics* **124**, 044321 (2006).
9. Mckinlay, R. G., Żurek, J. M. & Paterson, M. J. in *Advances in Inorganic Chemistry* 351–390 (Elsevier, 2010).
10. Garcia-Fernandez, P. & Bersuker, I. B. Pseudo jahn-teller origin of bending distortions in renner-teller molecules and its spectroscopic implications. *International Journal of Quantum Chemistry* **112**, 3025–3032 (2012).
11. Liu, Y., Bersuker, I. B., Zou, W. & Boggs, J. E. Pseudo Jahn–Teller versus Renner–Teller effects in the instability of linear molecules. *Chemical Physics* **376**, 30–35 (2010).
12. Köppel, H., Domcke, W. & Cederbaum, L. S. in *Advances in Chemical Physics, Volume 57* (eds Prigogine, I. & Rice, S. A.) 59 (John Wiley and Sons Inc. New York, 1984).
13. Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry XIV*, 319 p. (Springer US, 1984).
14. Bersuker, I. B. in *Chemical Reviews* 4, 1067–1114 (American Chemical Society, 2001).
15. Horst, K. & Wolfgang, D. in *Encyclopedia of Computational Chemistry* 3166 (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1998).
16. Bersuker, I. *The Jahn-Teller Effect* (Cambridge University Press, 2006).
17. *The Jahn-Teller effect: fundamentals and implications for physics and chemistry* 915 (Springer, 2009).

-
18. Dressler, K. & Ramsay, D. A. Renner Effect in Polyatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **27**, 971–972 (1957).
 19. Dressler, K. & Ramsay, D. A. The electronic absorption spectra of NH₂ and ND₂. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **251**, 553–602 (1959).
 20. Herzberg, G. Twelfth Spiers Memorial Lecture. Determination of the structures of simple polyatomic molecules and radicals in electronically excited states. *Discussions of the Faraday Society* **35**, 7 (1963).
 21. Petelin, A. N. & Kiselev, A. A. The Renner effect in four-atomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry* **6**, 701–716 (1972).
 22. Perić, M. & Peyerimhoff, S. D. in *The Role of Degenerate States in Chemistry: A Special Volume of Advances in Chemical Physics, Volume 124* (eds Baer, M. & Billing, G. D.) 583 (John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2002).
 23. Perić, M., Jerosimić, S., Ranković, R., Krmar, M. & Radić-Perić, J. An *ab initio* model for handling the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules. I. Introduction of coordinates and the Hamiltonian. *Chemical Physics* **330**, 60–72 (2006).
 24. Perić, M. An *ab initio* model for handling the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules. II. Study of the crossing of potential surfaces. *Chemical Physics* **330**, 73–81 (2006).
 25. Pople, J. & Longuet-Higgins, H. Theory of the Renner effect in the NH₂ radical. *Molecular Physics* **1**, 372–383 (1958).
 26. Pople, J. The Renner effect and spin-orbit coupling. *Molecular Physics* **3**, 16–22 (1960).
 27. Hougen, J. T. Vibronic and Rotational Energy Levels of a Linear Triatomic Molecule in a ³Π Electronic State. *The Journal of Chemical Physics* **36**, 1874–1881 (1962).
 28. Dixon, R. The Renner effect in nearly linear molecule, with application to NH₂. *Molecular Physics* **9**, 357–366 (1965).
 29. Barrow, T., Dixon, R. & Duxbury, G. The Renner effect in a bent triatomic molecule executing a large amplitude bending vibration. *Molecular Physics* **27**, 1217–1234 (1974).
 30. Duxbury, G. *et al.* The effects of vibrational resonances on Renner–Teller coupling in triatomic molecules: The stretch-bender approach. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 2336–2350 (1998).
 31. Duxbury, G., Alijah, A., McDonald, B. D. & Jungen, C. Stretch-bender calculations of the effects of orbital angular momentum and vibrational resonances in the spectrum of singlet methylene. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 2351–2360 (1998).
 32. Perić, M. & Radić-Perić, J. Ab initio investigation of the Renner effect in the C₃ molecule. *Chemical Physics Letters* **67**, 138–141 (1979).
 33. Perić, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. Use of the vibronic CI method in accurate calculations of the Renner-Teller effect. *Molecular Physics* **49**, 379–400 (1983).
 34. Perić, M., Buenker, R. J. & Peyerimhoff, S. D. Use of trigonometric series for solution of the Schrödinger equation for bending vibrations in triatomic molecules. *Molecular Physics* **59**, 1283–1303 (1986).
 35. Jungen, C. & Merer, A. Orbital angular momentum in triatomic molecules I. *Molecular Physics* **40**, 1–23 (1980).
 36. Jungen, C., Hallin, K.-E. & Merer, A. Orbital angular momentum in triatomic molecules II. *Molecular Physics* **40**, 25–63 (1980).

-
37. Jungen, C., Hallin, K.-E. & Merer, A. Orbital angular momentum in triatomic molecules III. *Molecular Physics* **40**, 65–94 (1980).
 38. Jungen, C. & Merer, A. Orbital angular momentum in triatomic molecules IV. *Molecular Physics* **40**, 95–114 (1980).
 39. Jensen, P. A new morse oscillator-rigid bender internal dynamics (MORBID) Hamiltonian for triatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy* **128**, 478–501 (1988).
 40. Jensen, P. Hamiltonians for the internal dynamics of triatomic molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 1315–1339 (9 1988).
 41. Jensen, P., Brumm, M., Kraemer, W. & Bunker, P. A Treatment of the Renner Effect Using the MORBID Hamiltonian. *Journal of Molecular Spectroscopy* **171**, 31–57 (1995).
 42. Carter, S. & Handy, N. A variational method for the calculation of ro-vibronic levels of any orbitally degenerate (Renner-Teller) triatomic molecule. *Molecular Physics* **52**, 1367–1391 (1984).
 43. Carter, S., Handy, N. C., Rosmus, P. & Chambaud, G. A variational method for the calculation of spin-rovibronic levels of Renner-Teller triatomic molecules. *Molecular Physics* **71**, 605–622 (1990).
 44. Gabriel, W., Chambaud, G., Rosmus, P., Carter, S. & Handy, N. C. Theoretical study of the Renner-Teller $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ system of NH_2 . *Molecular Physics* **81**, 1445–1461 (1994).
 45. Duxbury, G. in *Molecular Spectroscopy Vol. 3* 497 (Billing & Sons. Guilford and London, 1975).
 46. Jungen, C. & Merer, A. J. in *Molecular Spectroscopy: Modern Research - Volume II* (ed Rao, K. N.) 127 (Academic Press, New York, 1976).
 47. Brown, J. M. & Jørgensen, F. in *Advances in Chemical Physics, Volume 52* (eds Prigogine, I. & Rice, S. A.) 117 (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1983).
 48. Perić, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. *Ab initio* treatment of the Renner-Teller effect and application to various AH_2 and HAB molecules. *International Reviews in Physical Chemistry* **4**, 85–124 (2008).
 49. Jensen, P., Osmann, G. & Bunker, P. R. in *Computational Molecular Spectroscopy* (eds Jensen, P. & Bunker, P. R.) 485 (John Wiley and Sons, Inc. New York, 2000).
 50. Brown, J. M. in *Computational Molecular Spectroscopy* (eds Jensen, P. & Bunker, P. R.) 517 (John Wiley and Sons Inc. New York, 2000).
 51. Tang, J. & Saito, S. Microwave spectroscopy of the HCCS and DCCS radicals in excited vibronic states: A study of the Renner–Teller effect. *The Journal of Chemical Physics* **105**, 8020–8033 (1996).
 52. He, S.-G. & Clouthier, D. J. Renner–Teller vibronic analysis for a tetra-atomic molecule. I. The effective Hamiltonian and matrix elements. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 014316 (2005).
 53. He, S.-G. & Clouthier, D. J. Renner–Teller vibronic analysis for a tetra-atomic molecule. II. The ground state of the HCCS free radical. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 014317 (2005).
 54. Tang, S.-J., Chou, Y.-C., Lin, J. J.-M. & Hsu, Y.-C. The bending vibrational levels of the acetylene cation: a case study of the Renner-Teller effect in a molecule with two degenerate bending vibrations. *The Journal of chemical physics* **125**, 133201 (Oct. 2006).

-
55. Yang, J. & Mo, Y. Renner-teller effect in $C_2H_2^+$ ($X^2\Pi_u$) studied by rotationally resolved zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 11001–11009 (2006).
56. Halász, G. J., Vibók, Á., Baer, R. & Baer, M. Conical intersections induced by the Renner effect in polyatomic molecules. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **40**, F267 (2007).
57. Halász, G. J., Vibók, Á., Hoffman, D. K., Kouri, D. J. & Baer, M. Renner-Teller/Jahn-Teller intersections along the collinear axes of polyatomic molecules: $C_2H_2^+$ as a case study. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 154309 (2007).
58. Halász, G. J., Vibók, Á. & Baer, M. Topological effects for nonsymmetrical configurations: The $C_2H_2^+$ as a case study. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 144108 (2007).
59. Halász, G. & Vibók, Á. Migration of conical intersections induced by the renner effect in bent $C_2H_2^+$ cation. *Chemical Physics Letters* **494**, 150–154 (2010).
60. Vértési, T. & Englman, R. Analytic study of some excited state effects in a slightly bent Renner–Teller molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **41**, 025102 (2008).
61. Bene, E., Vértési, T. & Englman, R. Excited state corrections to looped adiabatic-to-diabatic transformation phases. *Chemical Physics* **351**, 136–140 (2008).
62. Jutier, L, Léonard, C & Gatti, F. Renner-Teller effect in linear tetra-atomic molecules. I. Variational method including couplings between all degrees of freedom on six-dimensional potential energy surfaces. *The Journal of chemical physics* **130**, 134301 (2009).
63. Jutier, L, Léonard, C & Gatti, F. Renner-Teller effect in linear tetra-atomic molecules. II. Rovibronic levels analysis of the $X^2\Pi_u$ electronic state of $HCCH^+$. *The Journal of chemical physics* **130**, 134302 (2009).
64. Jutier, L. & Léonard, C. New Variational Method for the Ab Initio Study in Valence Coordinates of the Renner-Teller Effect in Tetra-Atomic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 1565–1579 (2010).
65. Jutier, L. A new basis set for molecular bending degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 034107 (2010).
66. Perić, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. Theoretical study of the U.V. spectrum of acetylene. *Molecular Physics* **55**, 1129–1145 (1985).
67. Perić, M. & Peyerimhoff, S. D. *Ab initio* investigation of the Renner–Teller effect in the $X^2\Pi_u$ electronic state of $C_2H_2^+$. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 3685 (1995).
68. Perić, M., Thümmel, H., Marian, C. M. & Peyerimhoff, S. D. *Ab initio* study of the vibronic and spin–orbit coupling in the $X^2\Pi_u$ state of $C_2H_2^+$. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 7142 (1995).
69. Perić, M. & Engels, B. Ab Initio Investigation of the Vibronic and Magnetic Hyperfine Effects in the $X^2\Pi_u$ of [formula]. *Journal of Molecular Spectroscopy* **174**, 334–352 (1995).
70. Perić, M., Ostojić, B., Schäfer, B. & Engels, B. *Ab initio* treatment of the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules undergoing large amplitude bending vibrations. *Chemical Physics* **225**, 63–76 (1997).
71. Perić, M. & Stevanović, L. Use of the normal coordinates in variational and perturbative ab initio handling of the vibronic and spin-orbit couplings in Π electronic states of linear tetra-atomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry* **92**, 276–293 (2003).

-
72. Perić, M. & Peyerimhoff, S. D. Perturbative Handling of the Renner – Teller Effect and Spin – Orbit Coupling in Π Electronic States of Triatomic and Tetra-atomic Molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy* **152**, 142–152 (2002).
73. Perić, M. & Peyerimhoff, S. D. Perturbative handling of the Renner-Teller effect and spin-orbit coupling in Δ electronic states of triatomic and tetra-atomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy* **212**, 153–161 (2002).
74. Perić, M., Ostojić, B. & Engels, B. On a theoretical model for the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules. *Journal of Chemical Physics* **105**, 8569–8585 (1996).
75. Perić, M., Ostojić, B. & Radić-Perić, J. Ab initio investigation of the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules. *Physics Report* **290**, 283–357 (1997).
76. Perić, M., Ranković, R. & Jerosimić, S. Renner-Teller effect in six-atomic molecules: *Ab initio* investigation of the vibronic spectrum of C_6^- . *Chemical Physics* **344**, 35–51 (2008).
77. Perić, M. A model for the Renner-Teller effect in any linear molecule. *Molecular Physics* **105**, 59–69 (2007).
78. Perić, M. *Struktura i spektri molekula* (Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, 2009).
79. Fitts, D. D. *PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS as Applied to Chemistry and Chemical Physics* (Cambridge University Press (Virtual Publishing), 2002).
80. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry, Third Edition* (John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, 2017).
81. Piel, L. *Ideas of quantum chemistry* (Elsevier, 2007).
82. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, 1996).
83. Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P. Å., Veryazov, V. & Widmark, P.-O. *Multiconfigurational Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., 2016).
84. Lichten, W. Resonant charge exchange in atomic collisions. *Physical Review* **131**, 229–238 (1963).
85. Lichten, W. Molecular wave functions and inelastic atomic collisions. *Physical Review* **164**, 131–142 (1967).
86. Smith, F. T. Diabatic and Adiabatic Representations for Atomic Collision Problems. *Physical Review* **179**, 111–123 (1969).
87. Pacher, T., Cederbaum, L. S. & Köppel, H. Approximately diabatic states from block diagonalization of the electronic Hamiltonian. *The Journal of Chemical Physics* **89**, 7367–7381 (1988).
88. Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., Schütz, M., *et al.* *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs* 2019.
89. Thümmel, H., Perić, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. Ab initio calculation of the potential surfaces for low-lying valence electronic states of the C_2H radical. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **13**, 307–316 (1989).
90. Perić, M., Buenker, R. J. & Peyerimhoff, S. D. *Ab initio* investigation of the vibronic structure of the C_2H spectrum II. Calculation of diabatic potential surfaces for the three lowest-lying electronic states in C_2H . *Molecular Physics* **71**, 673–691 (1990).
91. Perić, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. *Ab initio* investigation of the vibronic structure of the C_2H spectrum III. Calculation of vibronic energies and transition probabilities in the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ system. *Molecular Physics* **71**, 693–719 (1990).

-
92. Perić, M. & Stevanović, L. Use of the normal coordinates in variational and perturbative ab initio handling of the vibronic and spin-orbit couplings in Π electronic states of linear tetra-atomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry* **92**, 276–293 (2003).
93. Perić, M., Petković, M. & Jerosimić, S. Renner-Teller effect in five-atomic molecules: Ab initio investigation of the spectrum of C_5^- . *Chemical Physics* **343**, 141–157 (2008).
94. Stojanović, L., Jerosimić, S. & Perić, M. An *ab initio* study on the ground and low-lying doublet electronic states of linear C_2As . *Chemical Physics* **379**, 57–65 (2011).
95. Perić, M., Jerosimić, S., Mitić, M., Milovanović, M. & Ranković, R. Underlying theory of a model for the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules: $X^2\Pi_u$ electronic state of $C_2H_2^+$. *Journal of Chemical Physics* **142**, 174306 (2015).
96. Eckart, C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Physical Review* **47**, 552–558 (1935).
97. Hoy, A. R., Mills, I. M. & Strey, G. Anharmonic force constant calculations. *Molecular Physics* **24**, 1265–1290 (1972).
98. Wilson, E. B. E. B., Decius, J. C. & Cross, P. C. *Molecular vibrations : the theory of infrared and Raman vibrational spectra* 388 (Dover Publications, 1980).
99. Miyazawa, T. Symmetrization of Secular Determinant for Normal Vibration Calculation. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 246–246 (1958).
100. Schachtschneider, J. & Snyder, R. Vibrational analysis of the n-paraffins—II. Normal coordinate calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **45**. Future Trends in Spectroscopy, 307–311 (1989).
101. Nakajima, M., Yoneda, Y., Sumiyoshi, Y., Nagata, T. & Endo, Y. Laser-induced fluorescence and fluorescence depletion spectroscopy of $SCCS^-$. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 7805–7813 (2003).
102. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007–1023 (1989).
103. Werner, H. & Knowles, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics* **89**, 5803–5814 (1988).
104. Shamasundar, K. R., Knizia, G. & Werner, H.-J. A new internally contracted multi-reference configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 054101 (2011).
105. Shiozaki, T., Knizia, G. & Werner, H.-J. Explicitly correlated multireference configuration interaction: MRCI-F12. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 034113 (2011).
106. Werner, H. & Knowles, P. J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *The Journal of Chemical Physics* **82**, 5053–5063 (1985).
107. Peterson, K. A., Adler, T. B. & Werner, H.-J. Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B–Ne, and Al–Ar. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 084102 (2008).
108. Knowles, P. J., Hampel, C. & Werner, H. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **99**, 5219–5227 (1993).
109. Woon, D. E. & Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1358–1371 (1993).

-
110. BERNING, A., SCHWEIZER, M., WERNER, H.-J., KNOWLES, P. J. & PALMIERI, P. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *Molecular Physics* **98**, 1823–1833 (2000).
 111. Nakajima, M., Matsuyama, Y., Sumiyoshi, Y. & Endo, Y. Rotationally resolved fluorescence depletion spectroscopy of SCCS^- . *Chemical Physics Letters* **410**, 172–176 (2005).
 112. Hostutler, D. A., He, S.-G. & Clouthier, D. J. The laser-induced fluorescence spectrum, Renner-Teller effect, and molecular quantum beats in the $A\ ^2\Pi_i - X\ ^2\Pi_i$ transition of the jet-cooled HCCSe free radical. *The Journal of Chemical Physics* **121**, 5801–5811 (2004).
 113. Frisch, M. J. *et al.* *Gaussian 03 Revision B.03* Gaussian Inc. Wallingford CT 2003.
 114. Viel, A., Eisfeld, W., Neumann, S., Domcke, W. & Manthe, U. Photoionization-induced dynamics of ammonia: Ab initio potential energy surfaces and time-dependent wave packet calculations for the ammonia cation. *The Journal of Chemical Physics* **124**, 214306 (2006).
 115. Opalka, D. & Domcke, W. High-order expansion of T2xt2 Jahn-Teller potential-energy surfaces in tetrahedral molecules. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154108 (2010).
 116. Köppel, H. in *Conical Intersections* 175–204 (2004).
 117. Yang, K. R., Xu, X., Zheng, J. & Truhlar, D. G. Full-dimensional potentials and state couplings and multidimensional tunneling calculations for the photodissociation of phenol. *Chem. Sci.* **5**, 4661–4680 (12 2014).
 118. Zhu, X. & Yarkony, D. R. Fitting coupled potential energy surfaces for large systems: Method and construction of a 3-state representation for phenol photodissociation in the full 33 internal degrees of freedom using multireference configuration interaction determined data. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 024112 (2014).

Биографија

Марко Митић рођен је 4. јуна 1991. године у Љубљани, Република Словенија. Основну школу и средњу школу „Пољопривредно-хемијска школа“ (смер: Техничар за заштиту животне средине) завршио је у Обреновцу. Основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2010. године и завршио 2014. године са просечном оценом 9,59 и оценом 10 на дипломском раду. Тема дипломског рада била је из области квантне хемије: „Геометрија и стабилност малих кластера K_nVr_m применом *ab initio* метода“. Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2014. године и завршио 2015. године са просечном оценом 10,00 и оценом 10 на мастер раду. Тема мастер рада била је из области квантне хемије и гласила је: „*Ab initio* рачунање вибронског спектра $C_2H_2^+$ у $X^2\Pi_u$ електронском стању“. Дипломски и мастер рад урађени су под руководством др Станке Јеросимић, ванредног професора.

Докторске академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2015. године. Од маја 2016. године био је стипендиста Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, а од децембра 2016. године запослен је као истраживач-приправник при пројекту Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду „Структура и динамика молекулских система у основним и побуђеним електронским стањима“ (ОИ 172040), чији је руководилац ванредни професор др Михајло Етински. Од фебруара 2017. године запослен је као асистент на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

Прилози

Прилог 1.

Детаљи извођења оператора кинетичке енергије за савијајуће
вибрације малих амплитуда

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}(x) &= \sum_{i=1}^S \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \sum_{i=1}^S \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&= \frac{1}{m_1} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_1} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_1} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} + \frac{1}{m_2} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_2} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&\quad + \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&\quad + \frac{1}{m_{S-1}} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} + \frac{1}{m_S} \sum_{j=1}^{S-2} \sum_{k=1}^{S-2} \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_S} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_S} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&= \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} \\
&\quad + \frac{1}{m_2} \left[\left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{2x}^2} + 2 \frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x} \partial \rho_{2x}} \right] \\
&\quad + \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \sum_{j=i-2}^i \sum_{k=i-2}^i \frac{\partial \rho_{jx}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{kx}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{jx} \partial \rho_{kx}} \\
&\quad + \frac{1}{m_{S-1}} \left[\left(\frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2} \right. \\
&\quad \left. + 2 \frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x} \partial \rho_{S-2,x}} \right] + \frac{1}{m_S} \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_S} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2}
\end{aligned} \tag{II.1}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} \\
&+ \frac{1}{m_2} \left[\left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{2x}^2} + 2 \frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x} \partial \rho_{2x}} \right] \\
&+ \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \left[\left(\frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-1,x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \right. \\
&+ 2 \frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x} \partial \rho_{i-1,x}} + 2 \frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x} \partial \rho_{ix}} \\
&+ \left. 2 \frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-1,x} \partial \rho_{ix}} \right] + \frac{1}{m_{S-1}} \left[\left(\frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x}^2} + \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2} \right. \\
&+ \left. 2 \frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x} \partial \rho_{S-2,x}} \right] + \frac{1}{m_S} \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_S} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2} \\
&= \left[\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{2x}^2} + \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \right] \\
&+ \left[\sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x}^2} + \frac{1}{m_{S-1}} \left(\frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x}^2} + \frac{1}{m_S} \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_S} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2} \right] \quad (\text{II.2}) \\
&+ \left[\frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x}^2} + \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-1,x}^2} + \frac{1}{m_{S-1}} \left(\frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-2,x}^2} \right] \\
&+ 2 \left[\frac{1}{m_2} \frac{\partial \rho_{1x}}{\partial x_2} \frac{\partial \rho_{2x}}{\partial x_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{1x} \partial \rho_{2x}} + \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-1,x} \partial \rho_{ix}} \right. \\
&+ \left. \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{i-1,x}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x} \partial \rho_{i-1,x}} + \frac{1}{m_{S-1}} \frac{\partial \rho_{S-3,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial \rho_{S-2,x}}{\partial x_{S-1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{S-3,x} \partial \rho_{S-2,x}} \right] \\
&+ 2 \sum_{i=3}^{S-2} \frac{1}{m_i} \frac{\partial \rho_{i-2,x}}{\partial x_i} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{i-2,x} \partial \rho_{ix}} \\
&= \left[\sum_{i=1}^{S-2} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \right] + \left[\sum_{i=1}^{S-2} \frac{1}{m_{i+2}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \right] + \left[\sum_{i=1}^{S-2} \frac{1}{m_{i+1}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \right] \\
&+ 2 \left[\sum_{i=1}^{S-3} \frac{1}{m_{i+1}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+1}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}} + \sum_{i=1}^{S-3} \frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}} \right] \\
&+ 2 \sum_{i=1}^{S-4} \frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+2,x}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+2,x}}
\end{aligned}$$

Коначно, добијамо израз

$$\begin{aligned}
\hat{T}(x) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{S-2} \left[\frac{1}{m_{i+2}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \right)^2 + \frac{1}{m_{i+1}} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \right)^2 + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_i} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix}^2} \\
& - \sum_{i=1}^{S-3} \left[\frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+2}} + \frac{1}{m_{i+1}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+1}} \frac{\partial \rho_{i+1,x}}{\partial x_{i+1}} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+1,x}} \\
& - \sum_{i=1}^{S-4} \frac{1}{m_{i+2}} \frac{\partial \rho_{ix}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial \rho_{i+2,x}}{\partial x_{i+2}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{ix} \partial \rho_{i+2,x}}.
\end{aligned} \tag{II.3}$$

Прилог 2.

Изјава о ауторству

Потписани Марко Митић
Број индекса 2015/0301

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Проучавање Ренер-Телеровог ефекта у вишеатомским линеарним
молекулама применом варијационе методе

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____ године.

Потпис аутора

Прилог 3.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутор Марко Митић
Број индекса 2015/0301
Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије
Наслов рада Проучавање Ренер-Телеровог ефекта у вишеатомским
линеарним молекулима применом варијационе методе
Ментори др Миљенко Перић, редовни члан САНУ и професор
емеритус
др Станка Јеросимић, ванредни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, _____ године.

Потпис аутора

Прилог 4.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Проучавање Ренер-Телеровог ефекта у вишеатомским линеарним молекулама применом варијационе методе

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио:

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство - некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство - делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, _____ године.

Потпис аутора

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство - некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство - без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.