



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nina Tokić

METODE SIMULACIJE NEADIJABATSKE MOLEKULARNE DINAMIKE

napisano prema članku:

F. Agostini, B. F. E. Curchod, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** (2019) 1–21.

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

smjer: Fizikalna kemija

Zagreb, svibanj 2022.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. NEADIJABATSKA DINAMIKA.....	2
2.1. Reprezentacija molekularne valne funkcije	3
2.1.1. <i>Born-Huangova reprezentacija.....</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Egzaktna faktorizacija valne funkcije</i>	<i>5</i>
§ 3. METODE SIMULACIJE NEADIJABATSKE DINAMIKE	6
3.1. Multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda.....	6
3.2. Metode koje koriste bazne funkcije trajektorije	7
3.3. Mješovite kvantno-klasične metode.....	8
3.3.1. <i>Ehrenfestova metoda.....</i>	<i>9</i>
3.3.2. <i>Metoda preskakanja ploha.....</i>	<i>9</i>
§ 4. ZAKLJUČAK	11
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	XII

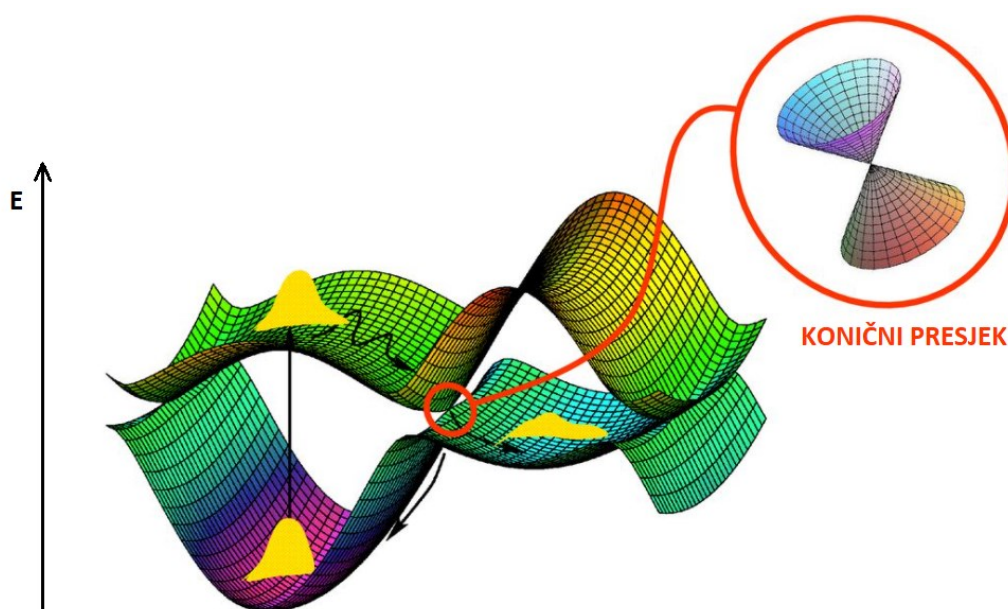
§ 1. UVOD

Neadijabatska molekularna dinamika koristi se za opis dinamike fotokemijskih reakcija, koje nužno uključuju više od jednog elektronskog stanja. Plohe potencijalne energije u pobuđenim stanjima često su znatno kompliciranije te se međusobno sijeku i/ili približavaju u mnogim područjima. Dijelove konfiguracijskog prostora u kojima dolazi do značajnog približavanja ploha nazivamo neadijabatskim područjima. U tim se slučajevima iznos sprege nuklearnog i elektronskog gibanja mora uzeti u obzir. Kako bi se dinamika takvih sustava što točnije opisala, potrebno je osmisliti kako reprezentirati molekularnu valnu funkciju te uvesti aproksimacije u jednadžbama gibanja. Time nastaju mnoge kvantne i poluklasične metode za simulaciju neadijabatske molekularne dinamike sustava.

Primjena fotokemijskih reakcija veoma je raznolika. Recimo, za proizvodnju vitamina D potrebna je sunčeva svjetlost kako bi se odvila elektrociklička reakcija kao predzadnji korak u sintezi. Još jedan zanimljiv primjer u primjeni jest fotokemija vida, gdje je jedan od važnijih koraka izomerizacija *cis*-retinala u *trans*-retinal pri čemu je nužna prisutnost zračenja kako bi se odvila reakcija. S druge strane, postoje i fotokemijske reakcije u ljudskom tijelu koje su vrlo štetne za zdravlje, koje npr. mogu dovesti do proliferacije stanica raka i slično. Stoga, može se zaključiti da je od velike važnosti proučavati mehanizme takvih reakcija.

§ 2. NEADIJABATSKA DINAMIKA

Molekule mogu apsorbirati elektromagnetsko zračenje određenog iznosa energije i prijeći u pobuđeno elektronsko stanje. Neadijabatska molekularna dinamika opisuje dinamiku reakcija koje se odvijaju u pobuđenim stanjima, odnosno nužno uključuju više od jednog elektronskog stanja. Born-Oppenheimerova aproksimacija koristan je alat za razmatranje sustava kod kojih su plohe potencijalne energije dovoljno međusobno razmaknute. U tim slučajevima moguće je zanemariti sprezanje nuklearnog i elektronskog gibanja. No, plohe potencijalne energije pobuđenih stanja za mnoge sustave su komplicirane i nerijetko se sijeku u tzv. koničnim presjecima (Slika 1.).



Slika 1. Konični presjek između dvije plohe potencijalne energije. Prilagođeno prema W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (ur.), *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2004.¹

Područja značajnog približavanja ploha nazivamo neadijabatskim područjima te je jasno da iznos sprege nuklearnog i elektronskog gibanja više nije zanemariv. Iz tog je razloga potrebno osmisliti nove metode i alate kako bi se uspješno simulirala dinamika takvih sustava. Nužno je uvođenje različitih reprezentacija valne funkcije i aproksimacija te su razvijene razne kvantne i poluklasične metode simulacije neadijabatske molekularne dinamike, koje će biti ukratko obrađene u sljedećem poglavlju ovoga seminara.

2.1. Rerezentacija molekularne valne funkcije

Svaki se sustav može potpuno opisati valnom funkcijom $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ koja ovisi o elektronskim koordinatama \mathbf{r} , nuklearnim koordinatama \mathbf{R} te vremenu t . Vremenska propagacija valne funkcije dana je vremenski ovisnom Schrödingerovom jednažbom:

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (2.1)$$

Molekularni Hamiltonian \hat{H} može se zapisati kao zbroj kinetičke energije N elektrona, kinetičke energije M jezgara, potencijalne energije privlačenja elektrona i jezgara, odbijanja jezgara te odbijanja elektrona:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

gdje je $i = 1, 2, \dots, N$ i $a = 1, 2, \dots, M$. Oznaka $\{\mathbf{M}_a\}$ koristi se za skup masa jezgara te $\{\mathbf{Z}_a\}$ skup naboja svih jezgara. Veličina r_{ai} skraćeni je zapis za izraz $|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|$, R_{ab} za izraz $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ te r_{ij} za izraz $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Hamiltonian se simbolički može pisati:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc,e} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

odnosno, kao zbroj kinetičke energije M jezgara i N -elektronskog Hamiltoniana:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{H}_e \quad (2.4)$$

Kako bismo mogli riješiti jednažbu (2.1) i dobiti informacije o vremenskoj propagaciji molekularne valne funkcije, potrebno je kompliciranu valnu funkciju reprezentirati na praktičniji način.

2.1.1. Born-Huangova reprezentacija

Born-Huangova reprezentacija vremenski ovisnu molekularnu valnu funkciju izražava kao linearnu kombinaciju n -elektronskih valnih funkcija $\Psi_e^{(n)}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

pri čemu $\chi_n(\mathbf{R}, t)$ predstavljaju vremenski ovisne koeficijente u razvoju koji su povezani s nuklearnim valnim funkcijama, budući da veličina $\sum_n |\chi_n(\mathbf{R}, t)|^2$ predstavlja vremenski ovisnu nuklearnu gustoću. Ortonormirane elektronske valne funkcije $\Psi_e^{(n)}$ dobivaju se rješavanjem vremenski neovisne elektronske Schrödingerove jednadžbe za fiksnu konfiguraciju jezgara \mathbf{R} :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e^{(n)}(\mathbf{R}) \Psi_e^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

Izračunom vrijednosti elektronskih energija, $E_e^{(n)}(\mathbf{R})$, za više različitih položaja jezgara \mathbf{R} dobivaju se plohe potencijalne energije molekule.

Nadalje, uvrštavanjem valne funkcije iz jednadžbe (2.5) u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu (2.1) te množenjem s $\Psi_e^{(m)*}$ s lijeva i integriranjem po svim elektronskim koordinatama \mathbf{r} dobiva se sljedeći izraz:

$$i \frac{\partial \chi_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_n \left[T_{mn}^{(2)} \chi_n(\mathbf{R}, t) + 2 T_{mn}^{(1)} \nabla_a \chi_n(\mathbf{R}, t) \right] + \left[\hat{T}_{nuc} + E_e^{(m)}(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}, t) \quad (2.7)$$

Dakle, nuklearne valne funkcije propagiraju na vremenski neovisnoj plohi potencijalne energije koju definira $E_e^{(m)}(\mathbf{R})$. Članovi zapisani kao suma po n u jednadžbi (2.7) opisuju neadijabatsku spregu, što je rezultat djelovanja operatora nuklearne kinetičke energije na elektronske valne funkcije. Može se provesti detaljna analiza tih članova, tj. dijagonalnih ($m = n$) i izvandijagonalnih ($m \neq n$) elemenata matrica $T_{mn}^{(2)}$ i $T_{mn}^{(1)}$, pri čemu je za slučaj da su plohe potencijalne energije različitih stanja dovoljno razmaknute moguće pokazati da su doprinosi

članova neadijabatske sprege zanemarivi. Takva se aproksimacija naziva adijabatska ili Born-Oppenheimerova aproksimacija.

2.1.2. Egzaktna faktorizacija valne funkcije

Egzaktna faktorizacija molekularnu valnu funkciju reprezentira samo jednim umnoškom nuklearne i elektronske valne funkcije:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \chi(\mathbf{R}, t) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \quad (2.8)$$

Osim što se uzima samo jedan član za opis valne funkcije, postoji još jedna razlika u odnosu na prethodnu reprezentaciju – elektronske valne funkcije vremenski su ovisne. Prema tome, ploha potencijalne energije postaje vremenski ovisna. Uvrštavanjem izraza za valnu funkciju iz jednačbe (2.8) u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednačbu (2.1) te sređivanjem dobivene jednačbe dobivaju se dva tipa jednačbi, one koje opisuju gibanje jezgara i koje opisuju gibanje elektrona:

$$i \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left[\sum_a \frac{[-i\nabla_a + \langle \Psi_e(t) | -i\nabla_a | \Psi_e(t) \rangle]^2}{2M_a} + \varepsilon(\mathbf{R}, t) \right] \chi(\mathbf{R}, t) \quad (2.9)$$

$$i \frac{\partial \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{U}_{e,nuc} - \varepsilon(\mathbf{R}, t)] \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \quad (2.10)$$

pri čemu je $\varepsilon(\mathbf{R}, t) = \langle \Psi_e(t) | \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{U}_{e,nuc} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_e(t) \rangle$ vremenski ovisna ploha potencijalne energije koja sadrži član neadijabatske sprege, $\hat{U}_{e,nuc}$. Taj je član dan podosta složenim izrazom koji se može pronaći u odgovarajućoj literaturi. Jednačba (2.9) vremenski je ovisna nuklearna Schrödingerova jednačba, no jednačba (2.10) je nelinearna i zapravo nije Schrödingerova jednačba jer $\hat{U}_{e,nuc}$ i $\varepsilon(\mathbf{R}, t)$ ovise o elektronskim valnim funkcijama.

Postoji širok spektar metoda simulacije neadijabatske molekularne dinamike, koje su razvijene uvođenjem raznih aproksimacija na jednačbe gibanja dobivene unutar opisanih reprezentacija valne funkcije. U idućem poglavlju ovoga seminara bit će ukratko obrađene samo neke od njih.

§ 3. METODE SIMULACIJE NEADIJABATSKE DINAMIKE

3.1. Multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda

Multikonfiguracijska vremenski ovisna Hartreejeva metoda (engl. *multiconfigurational time-dependent Hartree*, MCTDH) nuklearnu valnu funkciju izražava korištenjem Hartreejevih produkata za svaki stupanj slobode. Svaki Hartreejev produkt definiran je umnoškom vremenski ovisnih jednočestičnih valnih funkcija. Metoda se naziva multikonfiguracijskom zato što se uzimaju u obzir sve moguće konfiguracije sustava, odnosno sve moguće kombinacije svih jednočestičnih valnih funkcija. Valna funkcija zapisuje se u obliku²:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_j(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) \quad (3.1)$$

gdje su Q_1, \dots, Q_f nuklearne koordinate, $A_j(t)$ su vremenski ovisni koeficijenti u razvoju i $\varphi_{j_k}^{(k)}$ su jednočestične valne funkcije za svaki stupanj slobode.

Kako bismo opisali promatrani sustav, potrebno je riješiti vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu. Jednadžba se rješava varijacijskom metodom čime se dobiva relativno složen skup spregnutih nelinearnih diferencijalnih jednadžbi za MCTDH razvojne koeficijente i jednočestične valne funkcije. Varijacijskom metodom odabiru se jednočestične valne funkcije koje optimalno reprezentiraju nuklearnu valnu funkciju.³

Unatoč visokoj pouzdanosti ove metode, postoji značajan nedostatak – zahtijeva prethodno izračunate plohe potencijalne energije pa MCTDH nije primjenjiva za sustave s više od desetak atoma. S druge strane, razvijene su i mnoge druge metode koje zaobilaze taj problem te omogućuju simulaciju dinamike molekula u njihovom potpunom konfiguracijskom prostoru.

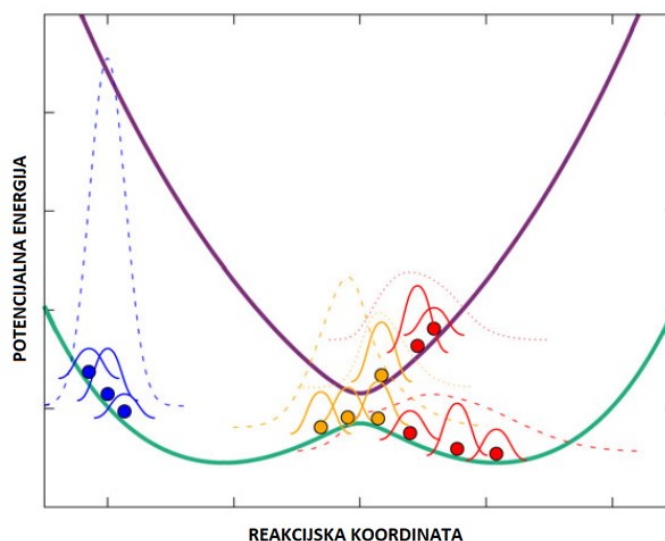
3.2. Metode koje koriste bazne funkcije trajektorije

Postoji čitav niz metoda čija je središnja ideja zapis ukupne valne funkcije kao linearne kombinacije spregnutih baznih funkcija trajektorije (engl. *Trajectory Basis Functions*, TBF). TBF su zapravo multidimenzionalne Gaussove funkcije koje putuju konfiguracijskim prostorom. Cilj ove skupine metoda je riješiti vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu u bazi TBF, odnosno skup spregnutih jednadžbi gibanja za koeficijente u razvoju valne funkcije. Što je veći broj TBF uzet za opis sustava to je dinamika sve sličnija numerički egzaktnoj kvantnoj dinamici. No, jako velik broj baznih funkcija povećava kompleksnost problema i produžuje vrijeme simulacije pa je cilj odabrati dovoljno malen skup TBF koji će moći dobro opisivati nuklearne valne funkcije. Neke od poznatijih metoda unutar ove skupine su: varijacijska metoda multikonfiguracijskih Gaussianana, multikonfiguracijska Ehrenfestova metoda, metoda potpunog višestrukog stvaranja baznih funkcija, *ab initio* metoda višestrukog stvaranja baznih funkcija i mnoge druge.³

Varijacijska metoda multikonfiguracijskih Gaussianana (vMCG) kvantnomehanički opisuje propagaciju TBF te se Schrödingerova jednadžba rješava varijacijskom metodom, stoga su TBF za opis nuklearne valne funkcije optimalne.

Multikonfiguracijska Ehrenfestova metoda (MCE) zasniva se na propagaciji baznih funkcija po plohi uprosječene potencijalne energije u području povećanja iznosa neadijabatske sprege.

Metoda potpunog višestrukog stvaranja baznih funkcija (engl. *Full Multiple Spawning*, FMS) klasično propagira TBF na adijabatskim plohama potencijalne energije, uz mogućnost stvaranja novih TBF prilikom nailaska na neadijabatsko područje.⁴ Bazne funkcije su zamrznuti, multidimenzionalni Gaussiani čijim se linearnim kombinacijama konstruiraju nuklearne valne funkcije (Slika 2.). Vizualno se TBF mogu predočiti pomičnom mrežom koja prati propagaciju nuklearnih valnih funkcija i sve su funkcije spregnute preko vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe. Zato bi prije same simulacije bilo potrebno izračunati cijele plohe potencijalne energije i članove koji opisuju neadijabatsko sprezanje. To je jedan od većih nedostataka ove metode jer onemogućuje kompatibilnost s *on-the-fly* provođenjem dinamike. Prema tome, uvode se razne aproksimacije u svrhu smanjenja složenosti provedbe simulacija te nastaju mnoge nove metode.



Slika 2. Shematski prikaz metode potpunog višestrukog stvaranja baznih funkcija. Crtkanim linijama prikazane su nuklearne valne funkcije u tri različita vremenska trenutka (t_0 = plavo, t_1 = žuto, t_2 = crveno) i reprezentiraju se u bazi TBF (Gaussiani). U neadijabatskom području mogu nastati nove TBF (crveno, žuto označene) te se mogu izmijeniti amplitude među TBF. Prilagođeno prema F.

Agostini, B. F. E. Curchod, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** (2019) 1–21.³

3.3. Mješovite kvantno-klasične metode

Mješovite metode opisuju jezgre klasično, a elektrone kvantnomehanički. To znači da se jezgre gibaju prema Newtonovim jednadžbama, no postoji više načina za izračun potencijalne energije $\varepsilon(\mathbf{R})$ iz koje se računa sila koja djeluje na jezgre³:

$$\mathbf{F}_a(t) = -\nabla_{\mathbf{R}}\varepsilon(\mathbf{R}) \big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_a(t)} \quad (3.2)$$

gdje $\mathbf{R}_a(t)$ označava nuklearnu konfiguraciju trajektorije a .

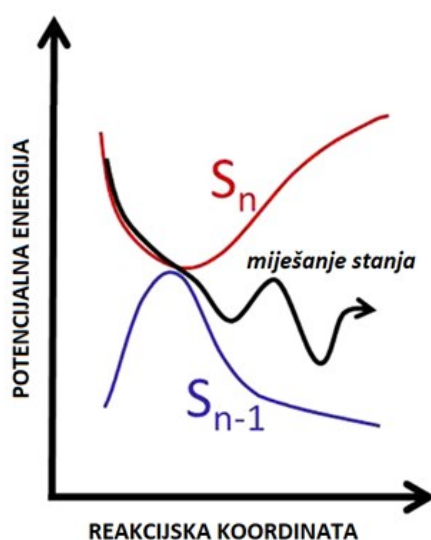
Propagacija elektronskih valnih funkcija, $\varphi_{\mathbf{R}_a(t)}(\mathbf{r}, t)$, bit će opisana tako da se riješi vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba. Potencijalna energija koja određuje iznos sile može se odrediti na više načina, od kojih su dvije skupine metoda ukratko opisane u idućim potpoglavljima.

3.3.1. Ehrenfestova metoda

Ehrenfestova dinamika temelji se na ideji propagacije klasične trajektorije po plohi uprosječene potencijalne energije u neadijabskim područjima. Sila se tada računa kao³:

$$\mathbf{F}_a(t) = \langle \varphi_{R_a(t)}(t) | -\nabla_{\mathbf{R}} \hat{H}_{BO}(\mathbf{R}_a(t)) | \varphi_{R_a(t)}(t) \rangle \quad (3.3)$$

Na slici 3. prikazane su plohe potencijalne energije za dva različita elektronska stanja te uprosječena ploha koja nastaje njihovim miješanjem.



Slika 3. Plohe potencijalne energije za dva elektronska stanja i uprosječena ploha gdje dolazi do miješanja tih stanja. Prilagođeno prema Y. Miyamoto, Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, *Scientific Reports* **5** (2015) 1–9.⁵

Ova metoda može biti veoma pouzdana i brza kad su elektronska stanja sličnog karaktera. Nedostatci metode dolaze do izražaja kad se plohe različitih stanja znatno razlikuju po obliku jer to usmjerava na pogrešne zaključke o nuklearnoj dinamici.

3.3.2. Metoda preskakanja ploha

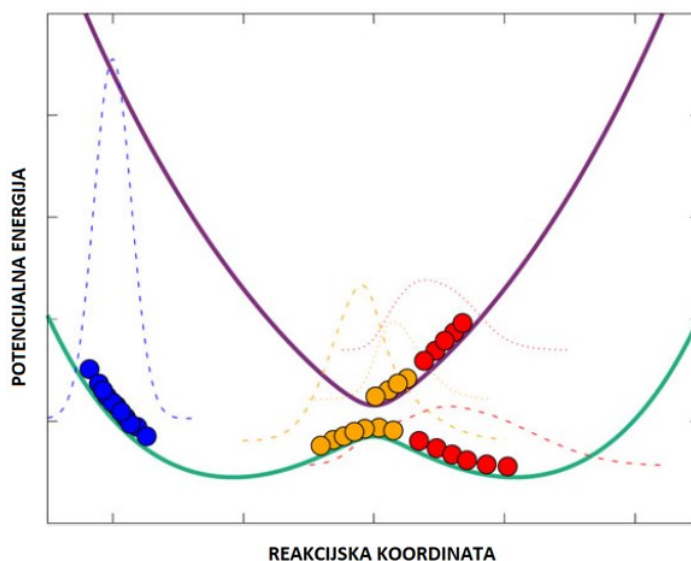
Postoji cijela skupina metoda zajedničkog naziva **metode preskakanja ploha**. Jedna od prvih i najčešće korištenih je Tullyjeva metoda preskakanja ploha^{6,7} (engl. *Tully Surface Hopping*,

TSH). TSH nuklearnu dinamiku opisuje kao propagaciju skupa nezavisnih klasičnih trajektorija pri čemu je dozvoljen skok trajektorije iz jednog elektronskog stanja u drugo, što nazivamo „preskakanjem ploha“. Skokovima među plohama opisuje se nezanemariva sprega elektronskog i nuklearnog gibanja.

Sile koje djeluje na jezgre računaju se prema jednadžbi³:

$$\mathbf{F}_a(t) = -\nabla_{\mathbf{R}} \varepsilon_{BO}^{(*)}(\mathbf{R}) \big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_a(t)} \quad (3.4)$$

gdje je $\varepsilon_{BO}^{(*)}(\mathbf{R})$ oznaka za adijabatsku plohu potencijalne energije, koja određuje propagaciju trajektorije a u nekom trenutku t . Na slici 4. shematski je prikazana metoda preskakanja ploha. U trenutku $t = 0$ trajektorije su prikazane plavim kružićima i nalaze se u osnovnom elektronskom stanju. Dolaskom u područje znatnog neadijabatskog spreznjanja povećava se vjerojatnost skoka iz osnovnog u pobuđeno elektronsko stanje. Narančastim i crvenim kružićima prikazane su trajektorije nakon preskakanja ploha, no u različitim trenucima t_1 i t_2 .



Slika 4. Shematski prikaz metode preskakanja ploha. Klasične trajektorije prikazane su kao kružići. Prilagođeno prema F. Agostini, B. F. E. Curchod, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** (2019) 1–21.³

Središnji dio svakog algoritma preskakanja ploha je kako odrediti hoće li u nekom trenutku t doći do skoka ili ne. Kod TSH metode provede se izračun vjerojatnosti skoka te stohastički odredi dolazi li do njega ili ne. Još jedan vrlo važan kriterij je očuvanje ukupne energije nakon skoka. Propagacija trajektorije nastavlja se samo ako su oba kriterija zadovoljena.

§ 4. ZAKLJUČAK

Born-Oppenheimerova aproksimacija znatno olakšava rješavanje elektronske strukture molekula jer se elektronsko i nuklearno gibanje mogu promatrati zasebno. No, u slučaju reakcija koje nužno uključuju više od jednog elektronskog stanja dolazi do približavanja ploha potencijalne energije te sprega nuklearnog i elektronskog gibanja više nije zanemarivog iznosa. Sustav se tad mora proučavati neadijabatskom molekularnom dinamikom. Kako bi se opisala dinamika tog sustava, treba riješiti vremenski ovisnu molekularnu Schrödingerovu jednadžbu. Budući da to nije jednostavan zadatak, nužno je uvođenje raznih aproksimacija pri čemu je razvijeno mnoštvo kvantnih i poluklasičnih metoda simulacije. Na reakcije koje uključuju više elektronskih stanja nerijetko nailazimo u prirodi, stoga može biti od velike važnosti proučavati dinamiku tih reakcija i objasniti njihov mehanizam.

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (ur.), *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2004.
2. H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chemical Physics Letters* **165** (1990) 73–78.
3. F. Agostini, B. F. E. Curchod, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** (2019) 1–21.
4. B. F. E. Curchod, *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2020, str. 435–467.
5. Y. Miyamoto, Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, *Scientific Reports* **5** (2015) 1–9.
6. L. M. Ibele, B. F. E. Curchod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2020) 15183–15196.
7. J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061–1071.
8. T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, Y. Zhang, B. Nebgen, S. Fernandez-Alberti, D. Mozyrsky, A. E. Roitberg, S. Tretiak, *Chem. Rev.* **120** (2020) 2215–2287.
9. D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Education, London, 1995.
10. M. Boggio-Pasqua, *Computational mechanistic photochemistry: The central role of conical intersections*, Doktorski rad, Université Toulouse III, 2015.
11. J. P. Malhado, M. J. Bearpark, J. T. Hynes, *Front. Chem.* **2** (2014) 1–21.