

Abstract of PhD thesis  
Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**Nonadiabatic effects in molecular systems:  
electronic structure and dynamical studies**

**Nemadiabatikus tulajdonságok molekuláris  
rendszerekben: elektronszerkezeti és  
dinamikai vizsgálatok**

András Csehi

Supervisor/Témavezető  
Dr. Gábor Halász



University of Debrecen  
PhD School in Informatics

Debreceni Egyetem  
Informatikai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2013

**Prepared at**  
the University of Debrecen  
PhD School in Informatics

**Készült**  
a Debreceni Egyetem  
Informatikai Tudományok Doktori Iskolájának  
Alkalmazott információ technológia és elméleti háttére  
programja keretében

# I. Introduction

The dynamical treatment of molecules is often based on the Born-Oppenheimer (BO) or adiabatic approximation [1], which separates the motion of the fast electrons and slow nuclei. Within this picture, the nuclei move on a single potential energy surface (PES) produced by the faster moving electrons. Although this approach is suitable for the description of several physical and chemical processes, it has its limitations. In many important situations the BO approximation breaks down, giving rise to nonadiabatic processes where the nuclear and electronic motions couple, and so-called conical intersections (CIs) appear [2–5]. In these nonadiabatic phenomena energy exchange between electrons and nuclei can become significant. Therefore CIs between electronic PESs play a key mechanistic role [3–5]. In several important processes like dissociation, proton transfer, isomerization of polyatomic molecules, or radiationless deactivation of excited state systems [6, 7] CIs can provide efficient channels for ultrafast interstate crossings on the femtosecond time scale. CIs can be formed already between low-lying electronic states of triatomic molecules and they are always present in large polyatomics. An important characteristic feature of CIs is that they behave linearly - like double cones - around the degeneracy points. Several important books and review articles have demonstrated the existence and relevance of such intersections [2–5].

In the vicinity of CIs the nonadiabatic coupling terms (NACTs), coupling the different electronic states can become the largest possible (as is well known from the Hellmann-Feynman theorem) [4]. Thus, on approaching CIs, the NACTs become singular and provide the source of wide-range of phenomena that are considered as topological effects and lead to several interesting subjects, including the Longuet-Higgins or Berry phase [8–10], the open-path phase and the quantization feature of the NACTs. The Berry phase [10] can be considered as a clear fingerprint of conical intersections and its presence in a molecular system is a proof that a true conical intersection has been found. Another type of electronic intersections is the Renner or Renner-Teller (RT) intersection [11] which has quadratic behaviour in the vicinity of the point of degeneracy, as the coupling between the two electronic states is caused by second-order terms.

A typical mechanism that involves conical intersections is the operation of bistable molecular switches [12, 13]. Systems of this kind can be transferred between the stable conformers in a controllable manner with the help of some external stimuli (e.g. light). The point of

CI plays a crucial role in their functioning by providing a channel for very fast decay, thus accomplishing fast switching. Molecular switches have particular importance in miniaturization as they allow for high density data storage on a molecular level [14].

Nonadiabatic effects are closely related to degeneracies in the electronic structure of molecules. They provide the source for a wide-range of interesting phenomena in nature. However, their theoretical study is a real challenge from both electronic structure and nuclear dynamical point of view.

## REFERENCES

---

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [2] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [3] M. Baer, G. D. Billing (Eds.), The Role of Degenerate States in Chemistry, *Adv. Chem. Phys.* **124**, Wiley-Interscience, New York (2002).
- [4] W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (Eds.), Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy, World Scientific: Singapore (2004).
- [5] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127 (2004).
- [6] D. Asturiol, B. Lasorne, G. A. Worth, M. A. Robb, L. Blancafort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4949 (2010).
- [7] D. Mendive-Tapia, B. Lasorne, G. A. Worth, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15725 (2010).
- [8] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **35**, 77 (1963).
- [9] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London A* **344**, 147 (1975).
- [10] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London A* **392**, 45 (1984).
- [11] E. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
- [12] B. L. Feringa (Ed.), Molecular Switches, Wiley-VCH (2001).
- [13] A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1243 (2008).
- [14] J. E. Green et al., *Nature* **445**, 414 (2007).

## II. Objectives

During my PhD studies, electronic structure degeneracies of molecular systems played the principal role. I have been investigating nonadiabatic properties of molecules by means of theoretical tools. Extensive numerical studies have been carried out for electronic structure and nuclear dynamical properties. I investigated nonadiabatic coupling terms and their topological effects. The relation between conical intersections and Renner-Teller degeneracies have been studied as well. All the topological research was done for small systems (with 3 and 4 atoms). With the aim of exploring the main features of molecular switches, several polyatomic systems have been inspected by *ab initio* methods. Furthermore, nuclear dynamical simulations have been also carried out for a medium-sized molecule in order to examine the short-time dynamics through CIs.

## III. Results

1. Topological properties have been investigated for two small molecules [P2,P3,P4]:

A.

Using the topological line integral technique, I studied the  $\text{H}_2\text{CN}$  molecule when distorted from the linear Renner-Teller configuration [P2]. The new findings can be summarized as follows:

(i) I determined the accurate positions of the two conical intersections located out of the plane of the bent molecule.

(ii) *Ab initio* NACTs and the corresponding Berry phases were calculated, surrounding either a single CI point or both CIs. Quantized Berry phases were obtained ( $\pi$  for single CI and  $2\pi$  for double CI cases) giving evidence that after losing the RT character, always two single CIs are formed.

(iii) I could show that the *ab initio* NACTs can be approximated very well using the vector-algebra approach with the flat 'virgin' distribution for both CIs.

B.

For the  $\text{F}+\text{H}_2$  system, the entanglement between Jahn-Teller (JT) and RT degeneracies has been studied [P3,P4]. The new findings can be summarized as follows:

(i) A theory has been introduced for calculating adiabatic-to-diabatic transformation

(ADT) angles considering the mixing between JT and RT intersections.

(ii) Numerical studies provided quantized topological phases in a large geometry domain confirming the viability of the approach developed for the RT/JT effect.

(iii) Making use of the ADT angles, I was able to derive exact diabatic potential energy surfaces for  $F+H_2$ , indispensable for the dynamical treatment.

**2.** Molecular switch properties have been studied for several polyatomic systems [P5,P6]:

(i) Vertical excitation energies, dipole moments and oscillator strengths have been derived for pyrimidine and quinoline compounds using high-level *ab initio* techniques.

(ii) I investigated the effect of different substitutions on the energetic landscapes of the considered excited state intramolecular hydrogen transfer (ESIHT) reaction paths.

(iii) Several switch features have been revealed for the quinoline systems including the presence of CIs near perpendicular arrangement of the frame and crane fragments.

(iv) The HOMO and LUMO orbitals were shown to be orthogonal at the CIs (a general tendency) and their important role in the description of the excited states was also demonstrated.

**3.** Nuclear dynamical study has been carried out for a medium-sized system [P1]:

(i) A new approach has been developed to investigate the short-time dynamics of large polyatomics or molecule-environment systems at conical intersections. This theory is based on the quadratic vibronic coupling (QVC) Hamiltonian and the effective-mode formalism.

(ii) Numerical calculations for the butatriene molecule ( $C_4H_4$ ) demonstrated the relevance of the new QVC 3-effective-mode method. A detailed comparison to three other methods (including the exact one) has been done in terms of autocorrelation functions, photoelectron spectra and diabatic state populations.

(iii) It was shown that our method reproduces the short-time dynamics and the overall shape of the spectra with a reasonable accuracy. The autocorrelation function is more accurate than that of the LVC three-effective-mode approach at short times. Our results for the diabatic populations are excellent up to intermediate times.

## IV. Bevezetés

Molekulák kvantummechanikai vizsgálata az 1927-ben kidolgozott Born-Oppenheimer (BO) közelítésen [1] alapul, melynek keretében a könnyű elektronok és a nehéz atommagok mozgása szétválasztásra kerül és a lassú magok a gyors elektronok által keltett potenciális energia felületen mozognak. A BO közelítés számos fizikai és kémiai folyamat leírására alkalmas, azonban ha az elektron energia felületek megközelítik, vagy el metszik egymást, a közelítés érvényét veszíti. Ilyen esetekben a felületek között a nemadiabatikus csatolás (nonadiabatic coupling term=NACT) jelentőssé válik, degenerált esetben pedig szingularitás lép fel. A degenerált állapotok egyik formája az ún. kónikus kereszteződés (conical intersection=CI), melynek környezetében az elektron potenciális energia felületek lineárisak. A CI-k erős nemadiabatikus jelenségek forrásai, közelükben az elektronok és magok mozgása erősen csatolódik és közöttük az energiacsere jelentőssé válik [2–5].

Számos fizikai és kémiai folyamatban (mint pl. disszociáció, proton transzfer vagy sokatomos molekulák izomerizációja) a CI-k fontos szerepet kapnak [6, 7], mintegy csatornát képezve a gerjesztett rendszer ultragyors (femtosekunderumos időskála) sugárzásmentes legerjesztődése során. Ilyen esetekben tehát indokolttá válik a nemadiabatikus tárgyalásmód alkalmazása. Kónikus keresztezések már háromatomos rendszerek alacsonyán fekvő elektronállapotai között is megjelenhetnek, sokatomos molekulákban pedig mindig jelen vannak. Közelükben a szingulárisá váló nemadiabatikus csatolás sok érdekes topológiai effektust eredményez, mint pl. a Longuet-Higgins vagy Berry fázis [8–10], illetve a NACT-ok kvantáltsága. A Berry fázis [10] jelenléte a rendszerben egyértelmű bizonyítéka annak, hogy valódi CI-t találtunk. Léteznek más típusú degenerált állapotok is, mint pl. a Renner-Teller (RT) kereszteződés [11], melyhez kvadratikusan alakú potenciál felület tartozik, mivel az elektronállapotok közötti csatolást másodrendű tagok okozzák.

A két stabil állapottal rendelkező molekuláris kapcsolók működése tipikusan nemadiabatikus jelenségen alapul [12, 13]. Ezek a molekulák valamilyen külső hatással (pl. lézerfény) kontrollálhatóan oda-vissza kapcsolhatók a stabil izomerek között. A CI jelenléte fontos szerepet játszik a működésükben, hiszen nagyon gyors sugárzásmentes legerjesztődést és ezáltal gyors átkapcsolást tesz lehetővé a rendszer számára. A molekuláris kapcsolók kiemelt jelentőséggel bírnak a miniatürizálás területén, egyik legfontosabb tulajdonságuk, hogy nagy sűrűségű adattárolást tesznek lehetővé molekuláris szinten [14].

A nemadiabatikus jelenségek szoros kapcsolatban állnak a molekulák elektronszerkezetében található degenerált állapotokkal, melyek számos érdekes jelenség forrását jelentik a természetben, nagyon gyors átmenetet biztosítva az elektronállapotok között. Elméleti szempontból nagy kihívást jelent a nemadiabatikus tulajdonságok vizsgálata, hiszen pontos elektronszerkezeti és magdinamikai számolásokra van szükség a korrekt leíráshoz.

## IRODALOM

---

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [2] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [3] M. Baer, G. D. Billing (Eds.), The Role of Degenerate States in Chemistry, *Adv. Chem. Phys.* **124**, Wiley-Interscience, New York (2002).
- [4] W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel (Eds.), Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy, World Scientific: Singapore (2004).
- [5] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127 (2004).
- [6] D. Asturiol, B. Lasorne, G. A. Worth, M. A. Robb, L. Blancafort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4949 (2010).
- [7] D. Mendive-Tapia, B. Lasorne, G. A. Worth, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15725 (2010).
- [8] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **35**, 77 (1963).
- [9] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London A* **344**, 147 (1975).
- [10] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London A* **392**, 45 (1984).
- [11] E. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
- [12] B. L. Feringa (Ed.), Molecular Switches, Wiley-VCH (2001).
- [13] A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1243 (2008).
- [14] J. E. Green et al., *Nature* **445**, 414 (2007).



## V. Célkitűzések

Doktori tanulmányaim során molekulák elektronszerkezetében jelenlévő degenerált (elfajult) állapotok játszották a központi szerepet. Elméleti eszközökkel tanulmányoztam molekulák nemadiabatikus tulajdonságait, melynek során numerikus módszerekkel elektronszerkezeti és magdinamikai számításokat végeztem. Topológiai kutatásaimban kis molekulák (3 és 4 atomos) nemadiabatikus csatolásait tanulmányoztam és azok topológiai hatását az elfajulások környezetében, továbbá kónikus kereszteződések és Renner-Teller degeneranciák kapcsolatát is vizsgáltam. *Ab initio* elektronszerkezeti számolásokkal sokatomos rendszerek (pirimidin és kinolin származékok) molekuláris kapcsoló tulajdonságait térképeztem fel. A kónikus kereszteződések keresztül lezajló rövidtávú magdinamikai folyamatok tanulmányozására egy közepes méretű molekula esetén végeztem dinamikai számolásokat.

## VI. Eredmények

1. Két molekula elektronszerkezetének topológiai sajátosságait tanulmányoztam [P2,P3,P4]:

A.

A topológiai vonalintegrál módszer segítségével azt vizsgáltam, hogy mi történik, ha a Renner-Teller típusú  $\text{H}_2\text{CN}$  molekulát kimozdítjuk a lineáris elrendeződésből és ezáltal elveszíti RT karakterét [P2]. A kutatás eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

(i) Meghatároztam a molekulásík két oldalán keletkező két kónikus kereszteződés pontos pozícióját.

(ii) Kiszámoltam a Berry fázist egy CI-t, illetve mindkét CI-t körbevéve az integrálások során. Mindkét esetben kvantált értékeket kaptam ( $1 \text{ CI} \rightarrow \pi$  és  $2 \text{ CI} \rightarrow 2\pi$ ), amiből arra következtethetünk, hogy a RT karakter elvesztését követően mindig két CI keletkezik.

(iii) Megmutattam, hogy az *ab initio* számolásokból kapott nemadiabatikus csatolások nagyon jól közelíthetők egy a közelmúltban kidolgozott ún. vektor-algebra módszer segítségével.

B.

Az  $\text{F}+\text{H}_2$  rendszer esetén Jahn-Teller (JT) és Renner-Teller kereszteződések csatolódását vizsgáltam [P3,P4]. A kutatás eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

(i) A JT és RT degeneranciák keveredésének figyelembevételével kifejlesztettünk egy mód-

szert az ún. adiabatikusból diabaticusba transzformációs (ADT) szögek számolására .

(ii) Numerikus számolásokkal ellenőriztem a módszer helyességét, melynek során nagy geometria tartományban kvantált topológiai fázisértékeket kaptam.

(iii) Az ADT szögeket felhasználva pontos diabaticus potenciális energia felületeket számoltam az  $F+H_2$  rendszerre, melyek nélkülözhetetlenek a dinamikai vizsgálatokhoz.

## 2. Sokatomos rendszerek molekuláris kapcsoló tulajdonságait vizsgáltam [P5,P6]:

(i) Pirimidin és kinolin származékok vertikális gerjesztési energiáit, dipólmomentumait és oszcillátor erősségeit számoltam pontos *ab initio* módszerek segítségével.

(ii) Tanulmányoztam különböző funkciós csoportoknak a potenciális energia profilokra gyakorolt hatását az ún. ESIHT reakcióút mentén.

(iii) Számos kapcsoló tulajdonságra fény derült a kinolin rendszerek esetén. Sikerült belátni, hogy az alap és első gerjesztett állapotok között CI-k vannak jelen a rendszerekben.

(iv) Megmutattam, hogy a HOMO és LUMO pályák ortogonálisak a kereszteződések pontjában és kiemelt szerepet kapnak az első gerjesztett állapot leírásában.

## 3. Magdinamikai számolásokat végeztem egy közepes méretű rendszerre [P1]:

(i) Módszert fejlesztettünk ki nagy molekulák (vagy környezetbe ágyazott kis rendszerek) kónikus kereszteződésen keresztül lezajló rövidtávú dinamikájának leírására. A módszer alapját az ún. QVC Hamilton operátor és az effektív-módus formalizmus jelenti.

(ii) Az új QVC 3-effektív-módus módszer tesztelésére a butatrién molekulán ( $C_4H_4$ ) végeztem numerikus számolásokat. Három másik leírásmód (köztük az egzakt) eredményeivel hasonlítottam össze a kapott autokorrelációs függvényeket, fotoelektron spektrumokat és diabaticus betöltöttségeket.

(iii) Beláttam, hogy az új módszer megfelelő pontossággal írja le a rövidtávú dinamikát és a spektrum alakját. Az LVC Hamilton operátoron alapuló 3-effektív módus módszernél pontosabb eredményt kaptunk az autokorrelációs függvényre, illetve a diabaticus betöltöttségek is kiválóan bizonyultak rövid és közepes időskálán.

## Publication list/Publikációs lista

P1. Á. Vibók, A. Csehi, E. Gindensperger, H. Köppel, and G. J. Halász: Quantum dynamics through conical intersections: Combining effective modes and quadratic couplings, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2629 (2012).

P2. A. Csehi, G. J. Halász and Á. Vibók: Conical intersections in the H<sub>2</sub>CN molecule induced by the distortion from its Renner-Teller arrangement, *Chem. Phys. Lett.* **533**, 10 (2012).

P3. A. Csehi, A. Bende, G. J. Halász, Á. Vibók, A. Das, D. Mukhopadhyay and M. Baer: A tri-atomic Renner-Teller system entangled with Jahn-Teller conical intersections, *J. Chem. Phys.* **138**, 024113 (2013).

P4. A. Csehi, A. Bende, G. J. Halász, Á. Vibók, A. Das, D. Mukhopadhyay, S. Mukherjee, S. Adhikari and M. Baer: Dressed adiabatic and diabatic potentials for the Renner-Teller/Jahn-Teller F+H<sub>2</sub> system, *J. Phys. Chem. A* **117**, 8497 (2013).

P5. A. Csehi, C. Woywod, G. J. Halász, Á. Vibók: Ab initio studies of two pyrimidine derivatives as possible photo-switch systems, *Cent. Eur. J. Phys.* **11**, 1141 (2013).

P6. A. Csehi, L. Illés, G. J. Halász, Á. Vibók: The effect of chemical substituents on the functionality of a molecular switch system: a theoretical study of several quinoline compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18048 (2013).

## Posters/Poszterek

1) A. Csehi, C. Woywod, Á. Vibók, G. J. Halász: Ab initio studies of two pyrimidine derivatives as possible photo-switch systems, *4th annual meeting of the COST Action CUSPFEL, 21<sup>st</sup>-23<sup>rd</sup> March 2012, Cluj, Romania.*

2) A. Csehi, E. Gindensperger, H. Köppel, G. J. Halász and Á. Vibók: Quantum dynamics through conical intersections: Combining effective modes and quadratic couplings, *High-dimensional Quantum Dynamics: Challenges and Opportunities, 12<sup>th</sup>-14<sup>th</sup> April 2012, Birmingham, England* and *4th annual meeting of the COST Action CUSPFEL, 21<sup>st</sup>-23<sup>rd</sup> March 2012, Cluj, Romania.*

3) A. Csehi, L. Illés, G. J. Halász, Á. Vibók: Theoretical investigation of molecular switch properties of several quinoline compounds, *The VIIIth Congress of the International Society of Theoretical Chemical Physics, 25<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> August 2013, Budapest, Hungary* and *Magyar Fizikus Vándorgyűlés, 21<sup>st</sup>-24<sup>th</sup> August 2013, Debrecen, Hungary.*