

Raport stiintific

privind implementarea proiectului PN-II-RU-TE-2011-3-0124 in perioada octombrie 2011 – octombrie 2014

Cuprins

1. Principalele obiective științifice ale proiectului	2
2. Rezultatele științifice.....	2
2.1 Descrierea modelelor teoretice utilizate în cadrul proiectului.....	2
2.1.1 Introducere	2
2.1.2 Metoda multi-configurational self-consistent field (MCSCF)	3
2.1.3 Laplace Transformed Density Fitting Local CC2 (LT-DF-LCC2)	5
2.1.4 Pachetul de programe Molpro2012.1.....	6
2.1.5 Teoria de propagare dependentă de timp pentru metodele HF și DFT.....	7
2.2 Sistemele moleculare 5-benziluracil și 6-benziluracil	9
2.2.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru sistemele 5- respectiv 6-benziluracil	9
2.2.2 Modelarea interacției laser – moleculă bazată pe metoda teoriei funcționalelor de densitate dependente de timp; Aplicație în cazul sistemelor 5- respectiv 6-benziluracil	13
2.3 Sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă și octyl methoxycinnamate	19
2.3.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru acetofenonă	19
2.3.2 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru benzofenonă	22
2.3.3 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru octyl methoxycinnamate	24
2.4 Sistemul molecular Bis(2-ethylhexyl)-phthalate.....	25
2.5 Concluzii finale	28
3. Bibliografie	29
4. Calendarul realizărilor obiectivelor propuse în planul de realizare a proiectului.....	32
5. Publicații în cadrul proiectului	33
6. Participări la conferințe pe tematica proiectului	33

1. Principalele obiective științifice ale proiectului

Principalele obiective științifice formulate în propunerea proiectului PN-II-RU-TE-2011-3-0124 au fost:

i) Stabilirea condițiilor favorabile pentru inducerea unei legături covalente noi în cadrul sistemelor moleculare 5- respectiv 6-benziluracil; ii) Caracterizarea proprietăților de fotoprotecție a moleculelor benzofenonă, respectiv octyl-methoxycinnamate folosită ca moleculă activă în creme de protecție solară; iii) Caracterizarea proprietății de fotodegradare a sistemelor moleculare din familia phtalatelor (bis(2-ethylhexyl)-phthalate).

2. Rezultatele științifice

În cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru moleculele:

1. 5-benziluracil, respectiv 6-benziluracil

- i) descrierea stărilor excitate moleculare în cazul excitării verticale (geometria moleculei fiind în starea electronică fundamentală fără a considera efectele relaxării geometriei);
- ii) descrierea geometriilor de echilibru pentru diferite stări excitate (relaxare de geometrie);
- iii) descrierea punctelor de intersecție (intersecții conice) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate;
- iv) Modelarea interacției laser – moleculă bazată pe metoda teoriei funcționalelor de densitate dependente de timp;

2. Acetofenonă, respectiv benzofenonă

- i) descrierea stărilor excitate moleculare în cazul excitării verticale (geometria moleculei fiind în starea electronică fundamentală fără a considera efectele relaxării geometriei);
- ii) descrierea geometriilor de echilibru pentru diferite stări excitate (relaxare de geometrie);
- iii) descrierea punctelor de intersecție (intersecții conice) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate;
- iv) descrierea punctelor de intersecție (intersecții de tip intersistem) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate având diferite stări de spini;

3. Octyl-methoxycinnamate

- i) descrierea stărilor excitate moleculare în cazul excitării verticale (geometria moleculei fiind în starea electronică fundamentală fără a considera efectele relaxării geometriei);

4. Bis(2-ethylhexyl)-phthalate

- i) descrierea stărilor excitate moleculare în cazul excitării verticale (geometria moleculei fiind în starea electronică fundamentală fără a considera efectele relaxării geometriei);
- ii) descrierea geometriilor de echilibru pentru diferite stări excitate (relaxare de geometrie);

2.1 Descrierea modelelor teoretice utilizate în cadrul proiectului

2.1.1 Introducere

Studiul stărilor excitate moleculare prezintă un domeniu larg de aplicare în fizică, chimie, biologie sau știința matreialelor. Valorile energiilor stării electronice excitate ne arată comportamentul specific al moleculei în interacție cu radiația electromagnetică. Spectrul de absorbția a radiației electromagnetice

în domeniul ultraviolet sau vizibil (UV-Vis) este unic pentru fiecare structură moleculară și ca atare spectroscopia UV-Vis reprezintă o tehnică experimentală importantă în studiul structurii moleculelor. Însă timpul de achiziție a acestor date de absorbție este foarte lung în comparație cu diferite fenomene (popularea unor orbitali moleculari, relaxarea electronică, relaxarea vibrațională, etc.) care se întâmplă la nivel molecular. Totodată pe durata achiziției datelor spectrale se obțin numai informații sumare despre dinamica stărilor excitate. Pe baza cunoștințelor teoretice putem urmări în detaliu aceste aspecte ale dinamicii de excitare sau relaxare. Prin cunoașterea proceselor de relaxare moleculară putem găsi diferite comportamente specifice pentru molecule și ele pot fi selectate pentru a rezolva diferite probleme cum ar fi protecția unor materiale la o iradiere UV îndelungată sau inducerea unor legături covalente de tip cross-linking. Determinarea stărilor cuantice, a geometriei moleculare (poziția nucleelor) cât și a structurii energetice a norului electronic în jurul nucleelor în cazul unui sistem molecular este bazată pe teoria mecanicii cuantice. Structura energetică a nivelelor electronice poate fi determinată atât pentru starea fundamentală (sistemul molecular în starea electronică neperturbată) cât și pentru stările electronice excitate (sistemul molecular în stare perturbată prin interacție cu un câmp extern).

Teoria orbitalilor moleculari. Energia totală a unui sistem molecular în aproximația Born-Oppenheimer, nerelativist și independent de timp se poate obține prin rezolvarea ecuației [1,2]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1.1)$$

unde $\hat{H}$ este operatorul Hamiltonian al sistemului, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ reprezintă funcția de undă, iar E este energia. Acest sistem de ecuații definit prin Eq. (2.1.1) este de fapt o problema de valori și vectori proprii definită în cadrul teoriei Hartree-Fock (HF). Funcția de undă satisface proprietăți fundamentale ale unui sistem fermionic, și anume este o funcție asimetrică. O asemenea funcție poate fi construită cu ajutorul unui determinant de tip Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.2)$$

unde $\varphi_i(r_i)$ reprezintă funcțiile de undă unielelectronice. Forma Hamiltonianului în aproximația Born-Oppenheimer, adică a electronilor într-un câmp static exterior generat de sarcinile nucleelor este:

$$\hat{H} = \hat{T}_{cin} + \hat{T}_{Nuc-El} + \hat{T}_{El-El} \quad (2.1.3)$$

unde $\hat{T}_{cin}$ este energia cinetică a sistemului, $\hat{T}_{Nuc-El}$ descrie interacția nucleelor cu electroni (care nu este altceva decât interacția electronilor cu câmpul static exterior al nucleelor), iar $\hat{T}_{El-El}$ reprezintă interacția între electroni.

2.1.2 Metoda multi-configurational self-consistent field (MCSCF)

Funcțiile de undă date prin ecuațiile 2.1.1 și 2.1.2 sunt definite numai pentru a descrie starea fundamentală a stărilor electronice pe motiv că determinantul Slater prin definiție (construcție) reprezintă această stare electronică.

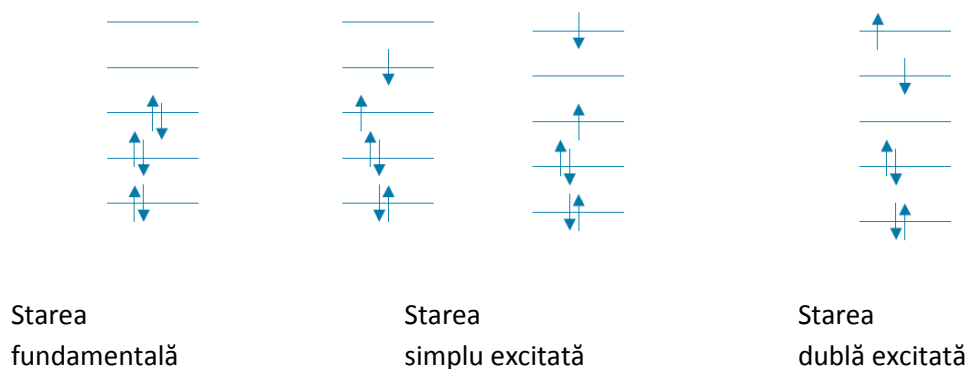


Figura 2.1.1. Schema de definiție a determinanților de tip Slater pentru starea fundamentală și diferite stări excitate.

Prin combinația liniară a mai multor determinanți Slater (unde pe lângă determinantul stării fundamentale includem și determinanți pentru starea excitată) avem posibilitatea să definim funcția de undă de tip multireferință care poate descrie simultan atât starea electronică fundamentală cât și stările electronice excitate până la un ordin dorit. Schema de construcție a acestor determinanți este ilustrată în figura 2.1.1. Din cauza alegerii funcției de undă de probă bazată pe dezvoltarea uni-electronică, în unele cazuri mai speciale cum ar fi stări cuasi-degenerate sau stări excitate vom obține rezultate eronate din cauza alegerii unui singur determinant Slater. Aceasta situație poate fi corectată dacă în construirea funcției de undă inițială (funcția probă) includem mai multe tipuri de determinanți Slater care conțin și excitări uni-electronice – și care sunt asemănătoare cu determinantul Slater al stării fundamentale dată de ec. (2.1.2), dar cu pozițiile i și j permutate. Astfel se obține o funcție de undă de tip MCSCF care seamănă cu funcția de undă trunchiată din teoria interacției de configurație:

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (2.1.4)$$

Includerea unui număr mare de excitări uni-electronice înseamnă generarea unui număr mare de determinanți Slater $\binom{2k}{k}^2$; de exemplu pentru un număr de 18 orbitali va ajunge la o combinație de 2.363.904.260 de determinanți Slater. În asemenea situații calculele sunt aproape imposibil de realizat și ca atare dimensiunea funcției de undă Ψ_{MCSCF} trebuie redusă. Dacă considerăm ca “orbitali activi” numai o parte din orbitalii de valență avem posibilitatea să reducem dimensiunea funcției de undă Ψ_{MCSCF} . Această metodă se numește Complet Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) definită prin combinația (m,n) , unde m este numărul de electroni din spațiul activ, iar n este numărul de “orbitali activi”. Prin metoda CASSCF se pot estima efectele de corelare statică care provin din forma cuasi-degenerată a unor stări electronice. Această metodă însă nu poate să acopere efectele de corelare dinamică care apar din cauza mișcării corelate ale electronilor. Pentru a include și aceste efecte s-a elaborat metodele multi reference configuration interaction (MRCI), respectiv aplicarea teoriei perturbațiilor pentru metoda CASSCF (CASPT2). Diferite stări – fie starea fundamentală sau stări excitate – care aparțin aceluiași grup de simetrie moleculară pot fi calculate împreună prin metoda state-averaged CASSCF (SA-CASSCF) ca fiind:

$$E_{SA-CASSCF} = \sum_I \omega_I E_I \quad (2.1.5)$$

unde ω_I reprezintă un factor prin care este definită contribuția fiecărei stări în parte la energia finală $E_{SA-CASSCF}$. Din aceste calcule de tip SA-CASSCF putem obține energiile stărilor implicate cât și funcțiile de undă ortogonale pentru fiecare stare energetică în parte. Aceste calcule pot fi utilizate în cazuri mai speciale cum ar fi intersecții conice (conical intersection) – când două suprafețe de potențial a două stări diferite se intersectează – sau avoided crossing – când cele două suprafețe de potențial a două stări diferite sunt apropiate. Metodele clasice prezentate mai sus sunt greu de utilizat în cazul unor molecule mai mari unde avem un număr mare de stări uni-electronice care pot avea implicații în stările excitate. Dacă vrem să determinăm și efectele de corelare dinamică volumul de calcul poate crește cu încă una sau doua ordine de mărime. În cursul anilor au fost introduse diferite tehnici de aproximare cum ar fi density-fitting [3-5], localizare de orbitali [6-8] sau teoria de corelare explicită R_{12} [9-12].

2.1.3 Laplace Transformed Density Fitting Local CC2 (LT-DF-LCC2)

Energia de excitare de tip CC2 definită prin $\omega_{\bar{m}}$ a stărilor excitate individuale $\Psi^{\bar{m}}$ (unde $\bar{m}$ reprezintă indicele stării excitate) este problema de valori proprii:

$$\mathbf{A}\mathbf{R}^{\bar{m}} = \omega_{\bar{m}}\mathbf{M}\mathbf{R}^{\bar{m}} \quad \text{și} \quad \tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{A} = \omega_{\bar{m}}\tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{M} \quad (2.1.6)$$

unde $\mathbf{A}$ este Jacobianul definit în teoria CC2 ca fiind

$$A_{\mu_i\nu_j} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] \exp(T_2) | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_2}] | 0 \rangle \\ \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{F}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.1.7)$$

unde τ_{μ_i} este operatorul covariant a excitării uni- sau bi-particule, respectiv $\langle \tilde{\mu}_i |$ operatorul contravariant a funcțiilor stării configuraționale. $\hat{H}$ și $\hat{F}$ reprezintă operatorii Hamiltonian, respectiv Fock. Introducerea aproximației orbitalilor localizați înseamnă folosirea în locul orbitalilor canonici delocalizați acești orbitali localizați în spațiu pe baza faptului că efectele de corelare dinamică au un caracter care depinde de distanța spațială între orbitali. Scalarea foarte abruptă, proporțională cu N^5 , unde N reprezintă numărul funcțiilor de bază, a metodelor de corelare post-Hartree-Fock este considerată a fi neaccesibilă din punct de vedere a modelării moleculare. În structuri de tip izolator fenomenul de corelare de electroni este dominat de efectele de lungă distanță prin dispersie, care descrește cu R^{-6} , unde R este distanța dintre două fragmente. Deasemenea, scalarea abruptă a metodelor de corelare provine tocmai din natura non-locală a orbitalilor canonici Hartree-Fock (HF). Deoarece orbitalii ocupați pot fi permutați și roțiți între ei fără să schimbe funcția de undă de tip HF, este foarte posibil să alegem acești orbitali în așa fel încât să maximizăm caracterul lor local. În teoria MP2 local (LMP2) dezvoltarea generală a funcției de undă de ordinul întâi:

$$|1\rangle = T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (2.1.8)$$

este înlocuit cu o expresie similară, dar cu restricții pentru limitele de însumare:

$$|1\rangle = \sum_{i,j \in \mathcal{P}} \sum_{a,b \in [i,j]} T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (2.1.9)$$

Aici $\mathcal{P}$ este o listă de perechi, care conține acele perechi de orbitali moleculari localizați (LMO¹) care sunt apropiați între ei (pe baza unor criterii care pot fi variate). Domeniul de excitare a orbitalilor $[i,j]$ sunt seturi de orbitali atomici de proiecție (PAO²) care sunt suficient de aproape de orbitalii i sau j a LMO-ului. Numărul de termeni în dezvoltarea definită prin eq. (2.1.8) crește cu $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ pe când cel definit cu eq. (2.1.9) crește numai liniar cu dimensiunea sistemului. Tratarea de tip *ab initio* a efectelor de corelare între electroni necesită evaluarea integralelor de repulsie între electroni (ERI³):

$$\langle pr | r_{12}^{-1} | qs \rangle = (pq | rs) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\varphi_p^*(1)\psi_q(1)\varphi_r^*(2)\psi_s(2)}{r_{12}} \quad (2.1.10)$$

și costul calculării lor (în general transformarea lor de la orbitali atomici la orbitali moleculari) crește foarte rapid. Sunt multe tehnici de aproximare care încearcă să reducă aceste costuri computaționale dintre care tehnica de tip “density-fitting” (DF) s-a dovedit a fi cea mai performantă, conceptual simplă și induce erori foarte mici în evaluarea energetică a sistemului molecular. Ideea pe care se bazează metoda DF este foarte simplă: componentele $|pq\rangle$ și $|rs\rangle$ care apar în formula ERI (ec. (2.1.10)) sunt produsele unor densități care pot fi dezvoltate (aproximativ) cu ajutorul unei baze:

$$|pq\rangle \approx |\widetilde{pq}\rangle = D_A^{pq} |A\rangle. \quad (2.1.11)$$

Coeficientul D_A^{pq} trebuie optimizat în așa fel încât eroarea $|pq\rangle - |\widetilde{pq}\rangle$ să fie cât mai mică. Astfel putem aproxima integrala lui ERI prin :

$$(pq | rs) \approx (\widetilde{pq} | \widetilde{rs}) = D_A^{pq} J_{AB} D_B^{rs}. \quad (2.1.12)$$

care conține în partea dreaptă membri de tip 2- și 3-index și unde J_{AB} este definit ca fiind:

$$J_{AB} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{A(1)B(2)}{r_{12}} \quad (2.1.13)$$

Introducerea acestor aproximații reduce volumul de calcul și ca atare calcularea stărilor excitate pentru molecule cu dimensiuni medii folosind efecte de corelare între electroni devine accesibilă.

2.1.4 Pachetul de programe Molpro2012.1

Molpro2012.1 [13] este un pachet de programe de chimie cuantică care conține diferite metode de tip *ab initio* cum ar fi: Hartree-Fock, Metode Perturbative de tip Møller-Plesset (MP) de ordinul 2-5, Teoria Funcționalelor de Densitate (DFT) cu peste 50 de funcționale de schimb-corelare, Metode bazate pe teorii de tip multireferință – CASSCF, MRCI, CASPT2, Metode de tip coupled-cluster – LT-DF-LCC2, EOM-CCSD. Pentru majoritatea metodelor sunt implementate și metoda de gradienti pentru optimizare

¹Local Molecular Orbitals

²Projected Atomic Orbitals

³Electron Repulsion Integrals

a geometriei moleculei la nivelul teoriei date. Poate fi rulat în paralel folosind mediile de paralelizare MPI⁴ sau GA⁵ Toolkit.

2.1.5 Teoria de propagare dependentă de timp pentru metodele HF și DFT.

În regimul intensității mari a radiației laser nu este posibilă tratarea interacției câmpului laser cu sistemul molecular ca fiind una de tip perturbativ. Ca urmare e nevoie de un nou formalism teoretic care să poată descrie evoluția în timp a unui sistem multi electronic într-un câmp intens. Cel mai simplu model ar fi teoria „single active electron”, adică modelul în care se consideră numai un singur electron activ care se mișcă într-un potențial generat de ceilalți electroni cu orbitali nedistorsionați pentru care nu este luată în considerare interacția cu câmpul laser [14-17]. În cazul moleculelor poliatomice acest model nu este valabil deoarece efectele neadiabatice ale sistemului multielectronic sunt foarte importante în cazul unor procese cum ar fi ionizarea sau disocierea [18-20]. Pentru aceste cazuri mai complexe s-a elaborat metoda reală de propagare dependentă de timp care se aplică metodelor Hartree-Fock (HF) sau DFT [21]. Ecuația Schrödinger dependentă de timp este definită prin expresia:

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (2.1.14)$$

Aplicând principiulul Frenkel [22] pentru o variație arbitrară a funcției de undă dependentă de timp $\Psi(t)$:

$$\langle \delta \Psi(t) | (\hat{H} - i \partial / \partial t) | \Psi(t) \rangle = 0 \quad (2.1.15)$$

Funcția de undă HF sau DFT dependentă de timp se construiește pe baza determinantului de tip Slater a stării fundamentale folosind funcțiile $\phi_i(t)$ spin-orbită moleculare dependente de timp. Soluția ecuației Schrödinger dependentă de timp se obține cu ajutorul teoriei variaționale dependentă de timp pe baza determinantului de tip Slater a stării fundamentale, care seamănă foarte mult cu soluția pentru cazul independent de timp:

$$(\hat{F}(t) - i \partial / \partial t | \phi_i(t) \rangle) = \sum_j | \phi_i(t) \rangle \epsilon_{ij}(t) \quad (2.1.16)$$

unde $\hat{F}(t)$ este operatorul Fock dependent de timp, iar $\epsilon_{ij}(t)$ este matricea cu multiplicatorii Lagrange. Dacă $\hat{F}(t)$ este independent de timp, ecuația (1.3) se reduce la ecuația clasică

$$\hat{F} | \phi_i \rangle = \sum_j | \phi_i \rangle \epsilon_{ij} \quad (2.1.17)$$

Orbitalii moleculari se definesc pe baza orbitalilor atomici χ_μ independenți de timp, respectiv coeficienții dependenți de timp $c_{\mu i}(t)$,

$$\phi_i(t) = \sum_\mu c_{\mu i}(t) \chi_\mu \quad (2.1.18)$$

⁴Message Passing Interface

⁵Global Array

iar matricea de densitate se obține din produsul acestor coeficienți dependenți de timp

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_j c_{\mu i}(t) c_{\nu i}^*(t) \quad (2.1.19)$$

Într-o bază ortonormată ecuația (2.1.16) devine

$$(\mathbf{F}(t) - i \partial/\partial t) \mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(t) \boldsymbol{\epsilon}(t) \quad (2.1.20)$$

unde $\mathbf{c}$ este matricea de coeficienți. Această ecuație (2.1.20) poate fi reformulată cu ajutorul matricei de densitate prin înmulțirea la dreapta cu $\mathbf{c}^+$, și făcând transpusa Hermitică a acesteia. Astfel pentru ecuația HF dependentă de timp avem

$$\mathbf{F}(t) \boldsymbol{\rho}(t) - \boldsymbol{\rho}(t) \mathbf{F}(t) = i \dot{\boldsymbol{\rho}}(t) \quad (2.1.21)$$

unde $\dot{\boldsymbol{\rho}}(t)$ este derivata în timp a matricei de densitate. Ecuația HF dependentă de timp este rezolvată prin propagarea unitară cu un pas finit de timp [23] folosind următorul algoritm [24]:

$$\boldsymbol{\rho}(t_{i+1}) = e^{-2i\Delta t F(t_i)} \boldsymbol{\rho}(t_{i-1}) e^{+2i\Delta t F(t_i)} \quad (2.1.22)$$

Asigurându-se astfel și păstrarea idempotenței densității.

Lungimea de undă a câmpului laser este în general mult mai mare decât dimensiunea moleculei, ceea ce face ca aproximația dipolară să fie validă pentru a studia interacția între moleculă și câmp. Câmpul liniar polarizat omogen are forma:

$$e_z(t) = \mathcal{E}(t) \sin(\omega t) \quad (2.1.23)$$

unde $\mathcal{E}(t)$ este anvelopa câmpului. Câmpul este unidimensional având oscilații sinusoidale cu frecvența $\omega = 2\pi\nu$. Astfel matricea Fock totală va fi

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0(t) + \mathbf{D}_z e_z(t) \quad (2.1.24)$$

unde $\mathbf{F}_0$ este matricea Fock fără câmp, iar $\mathbf{D}_z$ este matricea momentului de dipol în direcția câmpului. Din cauza dependenței de timp a densității, matricea Fock $\mathbf{F}_0$ fără câmp va fi și ea la rândul ei dependentă de timp.

Analiza funcției de undă dependentă de timp se face prin intermediul momentului de dipol instantaneu:

$$\mu_z(t) = \sum_A Z_A R_{Az} - \text{tr} \mathbf{D}_z \boldsymbol{\rho}(t) \quad (2.1.25)$$

Acest moment de dipol instantaneu va fi folosit pentru a calcula polarizabilitatea dependentă de frecvență, respectiv spectrul de absorbție. Numărul de ocupare al orbitalilor, $n_k(t)$ se calculează prin proiectarea matricei de densitate pe orbitalii inițiali, care nu depind de câmp:

$$n_k(t) = \mathbf{C}_k^\dagger(0) \boldsymbol{\rho}(t) \mathbf{C}_k(0). \quad (2.1.26)$$

2.2 Sistemele moleculare 5-benziluracil și 6-benziluracil

2.2.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru sistemele 5- respectiv 6-benziluracil

Ca metode de investigare am folosit metode de tip multi-referință (SA-CASSCF⁶) pentru a descrie cât mai corect nivelele energetice degenerate în apropierea intersecțiilor între suprafețele energiei potențiale ale diferitelor stări excitate (numită și efecte de corelare statică) și care ulterior au fost completate cu metode mai avansate în cadrul cărora avem posibilitatea de a descrie și efectele de corelare dinamică (corelare electron-electron). Aceste metode sunt: MR-CASPT2⁷, respectiv MRCI⁸. Pentru a descrie caracterul de multireferință rezultatele au fost comparate cu diferite metode care se bazează pe dezvoltarea de tip uni-determinant a funcției de undă, respectiv a densității de electroni.

Determinarea structurii moleculare în starea electronică fundamentală a fost făcută prin metode de optimizare geometrică folosind pachetul de programe de chimie cuantică MOLPRO [13] împreună cu setul de bază a lui Dunning de tip „double ξ + funcții de polarizare” (DZP) [25] fără a impune moleculei constrângeri de geometrice date de simetria moleculară. Pe baza studiilor făcute de Matsika și Epifanovsky [26,27], dacă neglijăm stările electronice de tip Rydberg, prima stare excitată a fragmentului uracil provine de la excitarea electronilor de valență de tip π , respectiv a electronilor neparticipanți a atomilor de oxigen n_o . Prin urmare pe fragmentul uracil vom avea un număr de 8 orbitali corespunzător electronilor de valență de tip π , respectiv doi orbitali cu electroni neparticipanți a atomilor de oxigen care dă în total un număr de 10 orbitali care trebuie să includem în spațiul activ în care este descris excitarea moleculară.

Metoda	SA-MCSCF	MR-CASPT2	MRCI	MRCI-D	EOM-CCSD	LT-DF-LCC2	TDDFT (B3LYP)	TDDFT (M06-2X)
CAS(20,13)								
S1	5.19	5.30						
S2	7.81	7.07						
CAS(20,14)								
S1	5.02	5.23	5.38	5.37	5.19	4.89	4.82	5.16
S2	5.30	6.22	6.32	6.32	5.42	5.15	5.23	5.49
CAS(20,15)								
S1	5.02							
S2	5.29							

Tabelul 2.2.1. Valorile energiilor de excitare verticală pentru primele două nivele de excitare ale moleculei 6BU folosind spații active de trei dimensiuni diferite.

Pe fragmentul benzenic avem alți șase orbitali de valență de tip π (trei dublu ocupați și trei virtuali) [28] care trebuie și ei incluși în spațiul activ. Așadar, în final vom avea un spațiu activ cu un număr de 16 orbitali în care sunt distribuiți un număr de 20 de electroni (10 orbitali cu dublă ocupare și 6 orbitali virtuali). Acest spațiu este definit prin combinația de număr (20,16). Însă acest spațiu activ se generează

⁶State Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field

⁷Multi Reference Complete Active Space 2nd order Perturbation Theory

⁸Multi Reference Configuration Interaction

un număr foarte mare de configurații de tip CSF⁹ care întrec limita capacității de calcul pe care o avem la dispoziție. Până la urmă am reușit să efectuăm un calcul de energie având acest spațiu activ de tip (20,16) dar care a rulat aproximativ 25 de zile folosind o capacitate de memorie RAM de 16 GB. Datorită timpului foarte lung de calcul folosirea acetui spațiu activ nu este fezabilă pentru optimizarea geometrică, respectiv găsirea punctelor de intersecții conice (CI¹⁰). S-a demonstrat că pentru uracilul izolat folosirea unui spațiu activ având dimensiunea (12,9) dă rezultate apropiate cu valorile obținute folosind spațiul complet (14,10) [3]. Ca urmare există posibilitatea ca reducând spațiul de la (20,16) la (18,15) să obținem rezultate foarte apropiate de cele obținute cu spațiul complet. În cazul spațiului complet de (20,15) avem un număr de 5,725,720 (25,050,025 de determinanți Slater) de CSF iar în cazul spațiului redus avem un număr de 1,002,001 (4,008,004 de determinanți) astfel efortul de calcul se reduce cu peste 5 ori. Pentru a include și efectele de corelare dinamică în cazul excitărilor verticale (vezi tabelul 2.1.1) am făcut calcule utilizând metode mai avansate din punct de vedere a descrierii teoretice: i) MRCI [29] cu și fără corecții de tip Davidson [30]; ii) MS-CASPT2 [31]; iii) EOM-CCSD [32] și LT-DF-LCC2 [33]; TD-DFT [34]. După cum se poate observa, în cazul metodei SA-MCSCF există a diferență majoră între rezultatele obținute cu un spațiu activ având dimensiunea (20,13), respectiv (20,14), mai ales în cazul nivelului al doilea de excitare (S_2). Dacă comparăm spațiile (20,14), respectiv (20,15) rezultatele ne arată că în acest caz divergențele sunt mult mai mici, practic ele aproape coincid.

Metoda	SA-MCSCF	MR-CASPT2	MRCI	MRCI-D	EOM-CCSD	LT-DF-LCC2	TDDFT (B3LYP)
CAS(20,14)							
S1	4.85	4.93	5.08	5.11	5.13	4.94	4.72
S2	7.92	6.28	7.12	6.90	5.44	5.07	4.91
CAS(20,15)							
S1	5.02						
S2	6.22						

Tabelul 2.2.2. Valorile energiilor de excitare verticală pentru primele două nivele de excitare ale moleculei 6BU folosind spații active de trei dimensiuni diferite.

Drept urmare considerăm că utilizarea unui spațiu activ cu dimensiunea (20,14) este suficient pentru a descrie primele două nivele energetice de excitare a moleculei 6BU. Fixând spațiul ca fiind (20,14) am făcut diferite calcule incluzând și efectele de corelare dinamică. Diferența dintre energiile de excitare obținute cu SA-MCSCF, respectiv MS-CASPT2 și MRCI constă tocmai în lipsa sau includerea efectelor de corelare dinamică între electroni. Astfel în cazul nivelului S_1 avem o diferență relativ mică de 0.20 eV respectiv 0.36 eV între metoda SA-MCSCF, respectiv cele două metode care au incluse și efectele de corelare dinamică, pentru S_2 aceste diferențe sunt mult mai mari ceea ce ne spune că efectele de corelare dinamică sunt mult mai importante la nivelul al doilea de excitare decât pentru primul nivel. Dacă comparăm metodele care sunt dezvoltate pe baza funcției de undă de tip multi-referință (incluzând toți determinanții Slater care descriu excitările uni-electronice), respectiv de tip uni-referință (considerând numai determinantul Slater pentru configurația stării fundamentale uni-electronice) observăm diferențe majore între valorile energetice S_1 și S_2 . Pentru S_2 , în cazul SA-MCSCF avem 5.30 eV, iar MS-CASPT2 avem 6.22 eV, pentru metoda EOM-CCSD avem o valoare de 5.42 eV, care înseamnă că în

⁹Configuration State Function

¹⁰Conical Intersection

cazul EOM-CCSD efectele de corelare dinamică sunt compensate de efectele de corelare statică specific degenerării stărilor energetice excitate. Nu trebuie însă uitat faptul că în cazul calculelor de tip MS-CASPT2 coeficienții orbitalilor dublu ocupați dar neincluși în spațiul activ (așa numiții orbitali închiși sau „closed”) nu au fost lăsați să varieze, ei fiind considerați ficși sau „frozen”. Ca atare efectul orbitalilor închiși asupra orbitalilor din spațiul activ nu este luat în considerare. Comparând valorile corespunzătoare obținute cu aceeași metodă teoretică pentru cele două structuri diferite 5BU, respectiv 6BU constatăm că de exemplu pentru metoda EOM-CCSD nu există o diferență semnificativă între stările excitate a celor două molecule. Diferență majoră o găsim pentru metoda SA-CASSCF. Aici diferențele spații active dau valori foarte diferite pentru cele două structuri moleculare. Pe când pentru 5BU avem nevoie de un spațiu activ (20,16), adică spațiul complet care conține cel puțin 6 orbitali virtuali, pentru a obține o bună descriere energetică, pentru 6BU o descriere relativ bună obținem și cu spațiul (20,15) sau chiar (20,14). La fel se întâmplă și în cazul metodei MRCI, respectiv MRCI-D.

Pentru a studia procesul de relaxare energetică a moleculei 6BU dintr-o stare electronică excitată în cea fundamentală am efectuat numeroase calcule având ca scop determinarea geometriei stării fundamentale, determinarea geometriilor de echilibru pe suprafața energiei potențiale pentru prima și a doua stare electronică excitată, găsirea punctelor de intersecție între suprafețele diferitelor stări excitate sau fundamentală. Pentru început prezentăm structura geometrică a moleculei 6BU în starea electronică fundamentală (vezi Figure 2.2.1). După cum se poate vedea molecula este formată din două fragmente, uracil și benzen care sunt legate între ele de o punte CH_2 în poziția a 6-a a atomului de carbon al fragmentul uracil. După excitarea verticală există două posibile direcții de relaxare. Prima modalitate de relaxare este legata de distorsiunile geometrice ale fragmentului benzenic, iar al doilea poate fi localizată pe uracil. Dat fiind faptul că nivelul superior de excitare a fost ales nivelul al doilea, vom începe descrierea

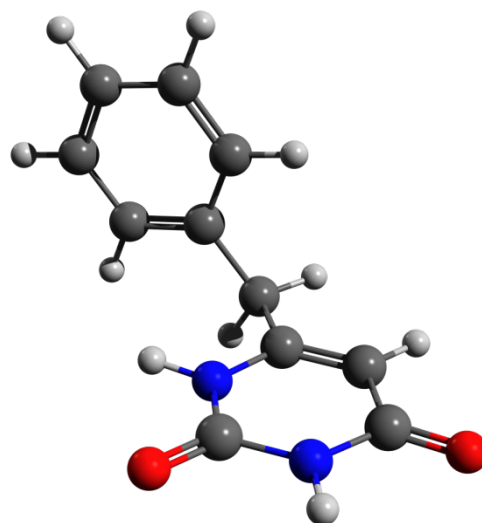


Figura 2.2.1. Structura geometrică de echilibru a moleculei 6BU în starea electronică fundamentală.

procesului de relaxare plecând de la starea S_2 și vom urmări evoluția stărilor excitate până la starea fundamentală. Imediat după excitarea în starea S_2 , relaxarea spontană se face numai pe fragmentului benzenic. Aici pe suprafața energiei potențiale a stării S_2 nu vom găsi minime locale de echilibru geometric, ci numai un punct CI între stările $S_1 - S_2$. Geometria corespunzătoare punctului $CI(S_1S_2)$ este prezentată în figura 2.2.2a. După cum se poate observa inelul benzenic pierde forma inelară, unul dintre atomi de carboni ieșind din planul benzenic. Pe ramura de uracil nu s-a observat nici o schimbare a parametrilor geometrici față de structura în S_0 starea fundamentală. După ce sistemul trece prin punctul $CI(S_1S_2)$ din starea S_2 în starea S_1 , el se relaxează și atinge poziția de echilibru în starea S_1 . Această geometrie nu diferă foarte mult de geometria stării S_0 , doar legăturile C-C a inelului benzenic se vor alungi cu aproximativ 0.04 Å fiecare. Din această poziție sistemul poate trece în starea fundamentală fie prin dezexcitare radiativă (fluorescență) ($\lambda = 274.2$ nm) fie printr-un proces neradiativ prin trecerea peste punctul CI între stările S_1 și S_0 . Geometria punctului $CI(S_0S_1)$ este prezentată în figura 2.2.2b unde

se vede că inelul benzenic suferă o mai puternică distorsionare față de cazul punctului $CI(S_1S_2)$. Această trecere neradiativă de obicei este o tranziție rapidă (sub 100 de femtosecunde) și depinde de bariera de potențial ($= 0.5$ eV) între energia de echilibru în starea S_1 , respectiv energia punctului $CI(S_0S_1)$. Pe ramura uracil a moleculei 6BU, procesul de relaxare nu s-a inițiat spontan, deaceia am alungit artificial legătura $C=O$ cu aproape 0.15 Å. Dacă pornim minimizarea energiei din această geometrie atunci schimbările conformaționale vor putea fi urmărite și pe ramura uracil. Imediat după ce s-a pornit procesul de optimizare (relaxare) a geometriei, sistemul ajunge la o configurație unde suprafețele de energie potențială a stărilor S_1 și S_2 sunt foarte apropiate (dar ele nu se intersectează $\rightarrow$ deci nu formează intersecție de tip CI). În literatura de specialitate acest poziție se numește „*avoided crossing*” (AC). Geometria structurii AC nu diferă foarte mult de geometria S_0 , doar că șirul de legături $O=C-C=C$ suferă o mică modificare de la $1.198 - 1.470 - 1.348$ la $1.231 - 1.448 - 1.355$ Å.

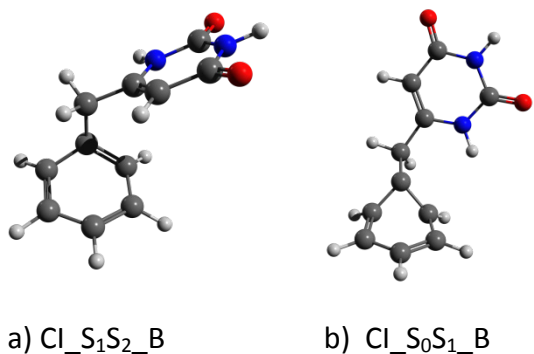


Figura 2.2.2. Geometria punctelor CI între stările S_1 și S_2 , respectiv S_0 și S_1 pe ramura benzenică.

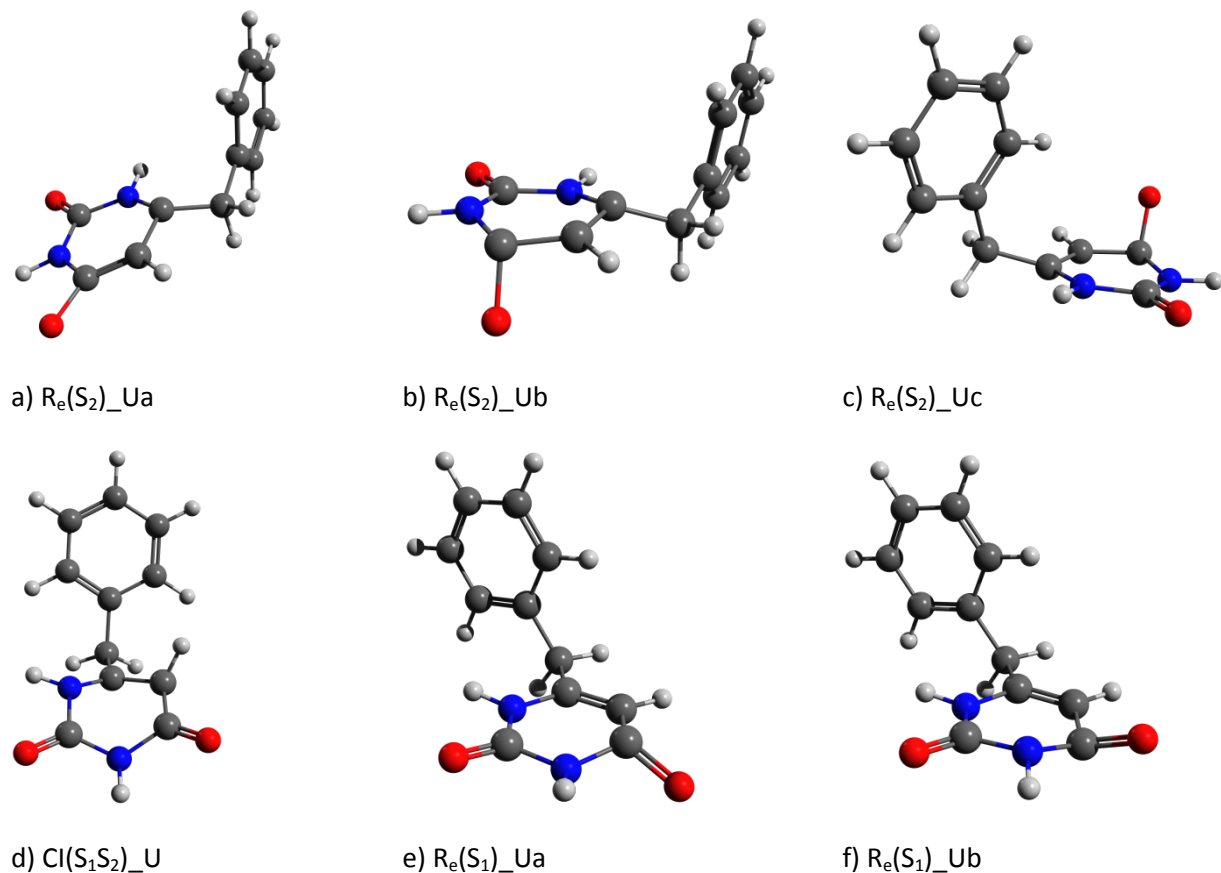


Figure 2.2.3. Diferite geometrii de echilibru și punct CI corespunzător ramurei uracil a moleculei 6BU.

Trecand de această poziție AC sistemul poate ajunge în trei poziții de echilibru (figurile 3a-c), dintre care geometria cea mai favorabilă este prezentată în figura 2.2.3a. Din această geometrie sistemul trece din starea S_2 în starea S_1 prin punctul de intersecție $CI(S_1S_2)$ (figura 2.2.3d), printr-o barieră de potențial aproape inexistentă (≈ 0.01 eV) și ajunge în una dintre geometriile de echilibru a stării S_1 prezentată în figurile 2.2.3e și f. Din această poziție geometrică trecerea în starea fundamentală se face în mare măsură prin proces radiativ, din cauză că nu am găsit nici un punct de intersecție între suprafețele S_1 și S_0 , ci numai poziții AC. Acest rezultat ne arată comportamentul diferit a celor doi isomeri de poziție a moleculei benziluracil: 5-, respectiv 6-benziluracil.

2.2.2 Modelarea interacției laser – moleculă bazată pe metoda teoriei funcționalelor de densitate dependente de timp; Aplicație în cazul sistemelor 5- respectiv 6-benziluracil

Modelul teoriei de propagare dependentă de timp pentru metodele HF și DFT a fost deja prezentat în capitolul 2.1.5. Pentru cazul real al sistemelor moleculare 5-, respectiv 6-benziluracil am folosit funcționala de densitate M11-L [35] ca funcțională de tip schimb-corelare, respectiv setul de baze def2-TZVP [36] ambele implementate în pachetul de programe de chimie cuantică MOLPRO [13]. Structurile geometrice optimizate ale moleculelor prin metoda descrisă mai sus sunt prezentate în figura 2.2.4 (a)-(b). Axele principale de rotație care indică direcția câmpului laser față de poziția moleculelor care sunt și ele prezentate în imagini. Așadar direcția X este marcată cu culoarea verde, Y cu roșu, iar Z cu albastru.

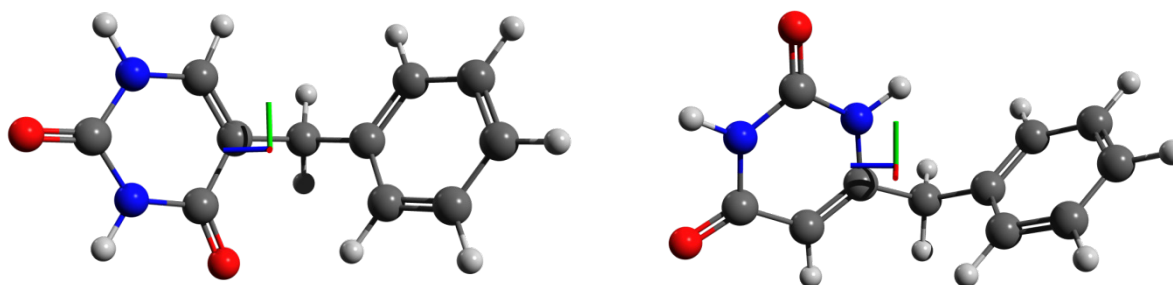


Figura 2.2.4. Structura geometrică a moleculelor de 5-benziluracil (5BU) și 6-benziluracil (6BU).

Timpul de propagare a fost ales ca fiind ≈ 24 femtosecunde (fs) cu un pas de timp de 0.0048 fs. Ne-am limitat la această durată de timp pentru a păstra condiția de moleculă rigidă. Forma pulsului laser a fost aleasa ca fiind o formă de *trap*, care crește până la maximum amplitudinii într-o singură oscilație, se menține constantă într-un număr de 30 de oscilații, iar la sfârșit se reduce la zero tot pe o singură perioadă de oscilație.

Spectrul de absorbție UV a stărilor excitate pentru moleculele 5BU, respectiv 6BU au fost calculate folosind teoria funcționalelor de densitate dependente de timp în regim de răspuns liniar [37,38] implementată în pachetul de programe de chimie cuantică MOLPRO [13]. Energiile de excitare verticală (în eV), tăria oscilatorului stării excitate, respectiv tranzițiile între orbitalii unielectronici pentru sistemele 5BU, respectiv 6BU sunt prezentate în tabelul 2.2.3. Tranziția între stările S_0 și S_1 ale sistemului 5BU implică excitări ale orbitalilor unielectronici de la HOMO-2, HOMO-1 și HOMO la LUMO, respectiv de la HOMO-1 la LUMO+2. Tăria oscilatorului pentru această tranziție este 0.027. A doua tranziție între stările S_0 și S_2 este o tranziție slabă, tăria oscilatorului fiind numai 0.0008 și care include același excitări ale orbitalilor unielectronici ca în cazul precedent. Cea de a treia tranziție între stările S_0 și S_3 iarăși este

o tranziție puternică, tăria oscilatorului fiind asemănătoare cu cea obținută pentru tranziția $S_0 \rightarrow S_1$. În acest caz avem excitări ale orbitalilor unielectronici de la HOMO-1 și HOMO-2 la LUMO. În cazul sistemului molecular 6BU prima și a treia tranziție sunt tranziții foarte slabe, numai tranziția între stările S_0 și S_2 prezintă o valoare semnificativă a tăriei oscilatorului ($f=0.0210$). În acest caz am obținut excitări unielectronice ale orbitalilor ocupați HOMO-1 și HOMO la orbitalii LUMO, LUMO+1 și LUMO+2. Spectrul experimental de absorbție UV a fost determinat de Micciarelli și col. [39]. S-au obținut două regiuni de picuri de absorbție centrate în jurul valorii 210 nm, respectiv 265 nm. S-a demonstrat că spectrul teoretic prezintă un shift sistematic de aproximativ 20

nm față de spectrul experimental, dar forma spectrului teoretic seamănă destul de bine cu cea experimentală pentru a putea atribui univoc liniile spectrale unor tranziții electronice determinate prin calcul teoretic. Spectrul experimental și teoretic pentru 5BU, respectiv cel teoretic pentru 6BU sunt prezentate în Figura 2.2.5. Comparând spectrele teoretice obținute pentru sistemele moleculare 5BU, respectiv 6BU, putem observa diferențe majore în poziția liniilor spectrale ale celor două specii moleculare. De exemplu, prima stare excitată pentru 5BU este rezonantă cu lungimea de undă de 287 nm, iar cea corespunzătoare pentru 6BU se poate găsi în poziția spectrală 270 nm. Și tăria oscilatorului este diferită pentru cele două tranziții. În primul caz al moleculei 5BU avem o tărie a tranziției relativ puternică, iar pentru molecula 6BU excitarea $S_0 \rightarrow S_1$ arată o tărie foarte mică. Prin setarea frecvenței laser la 254 nm probabil vom excita a treia și a doua stare

excitată a moleculei 5BU, respectiv parțial a doua stare excitată pentru 6BU. În figura 2.2.6 prezentăm dinamica de populație a orbitalilor de tip HOMO și LUMO, respectiv depopularea electronică totală a primilor șapte orbitali ocupați și popularea electronică a primilor nouă orbitali virtuali pe o perioadă temporală de 24 fs. Pentru direcția X a câmpului laser schema de excitare electronică arată o dinamică de depopulare ale orbitalilor HOMO și HOMO-1 care este transferat pe orbitalul virtual LUMO. Pe lângă aceste două tranziții mai puternice avem și o depopulare mai slabă al orbitalului HOMO-3 la orbitalul LUMO. Sumand depopularea totală ale orbitalilor ocupați obținem un randament slab de excitare de 0.1e. Comportamentul dinamicii de excitare în direcțiile Y și Z arată același comportament, singura

Stare	Ener. excit	Tăria oscil.	Tranziție unielectronică
5BU			
S_1	4.32 (287 nm)	0.0270	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2
S_2	4.46 (278 nm)	0.0008	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2
S_3	4.88 (254 nm)	0.0225	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO
6BU			
S_1	4.59 (270 nm)	0.0019	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO
S_2	4.71 (263 nm)	0.0210	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1
S_3	4.74 (261 nm)	0.0007	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO
S_3	4.84 (256 nm)	0.0045	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO HOMO $\rightarrow$ LUMO+2

Tabelul 2.2.3. Energiile de excitare verticală (în eV), tăria oscilatorului, respectiv tranzițiile între orbitalii unielectronice pentru sistemele 5BU, respectiv 6BU.

diferență fiind o dinamică de excitare mai puternică în direcția Z față de cea pentru Y. Câmpul laser excită electroni de pe orbitalii HOMO-3, HOMO-1 și HOMO pe orbitalul virtual LUMO, respectiv cu o contribuție mai slabă pe LUMO+1 și LUMO+2. Însușind regulile de excitare pentru cele trei direcții ale câmpului laser, putem spune că în mare acesta corespunde cu tranziția $S_0 \rightarrow S_3$ obținută cu metoda clasică TDDFT. O dinamică de excitare semnificativă se obține pentru câmpul de laser în direcțiile Y și Z, dar cea pentru direcția X arată un randament foarte slab. Folosind același setări ale parametrilor câmpului laser ca și în cazul precedent, am modelat dinamica excitării electronice pentru molecula 6BU. În figura 2.2.6 sunt prezentate dinamica de populație a orbitalilor de

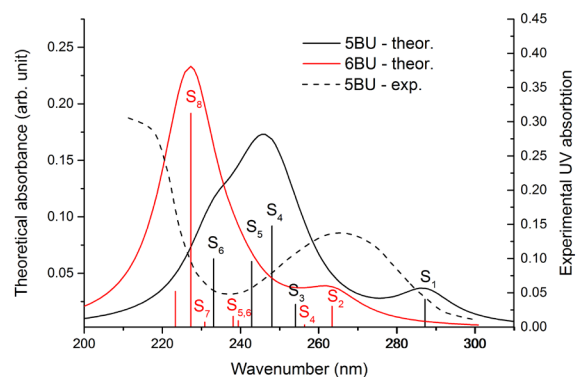


Figura 2.2.5 Spectrul de absorbție experimentală, respectiv teoretice pentru sistemele moleculare 5BU, respectiv 6BU obținută prin metoda TDDFT/def2TZVP.

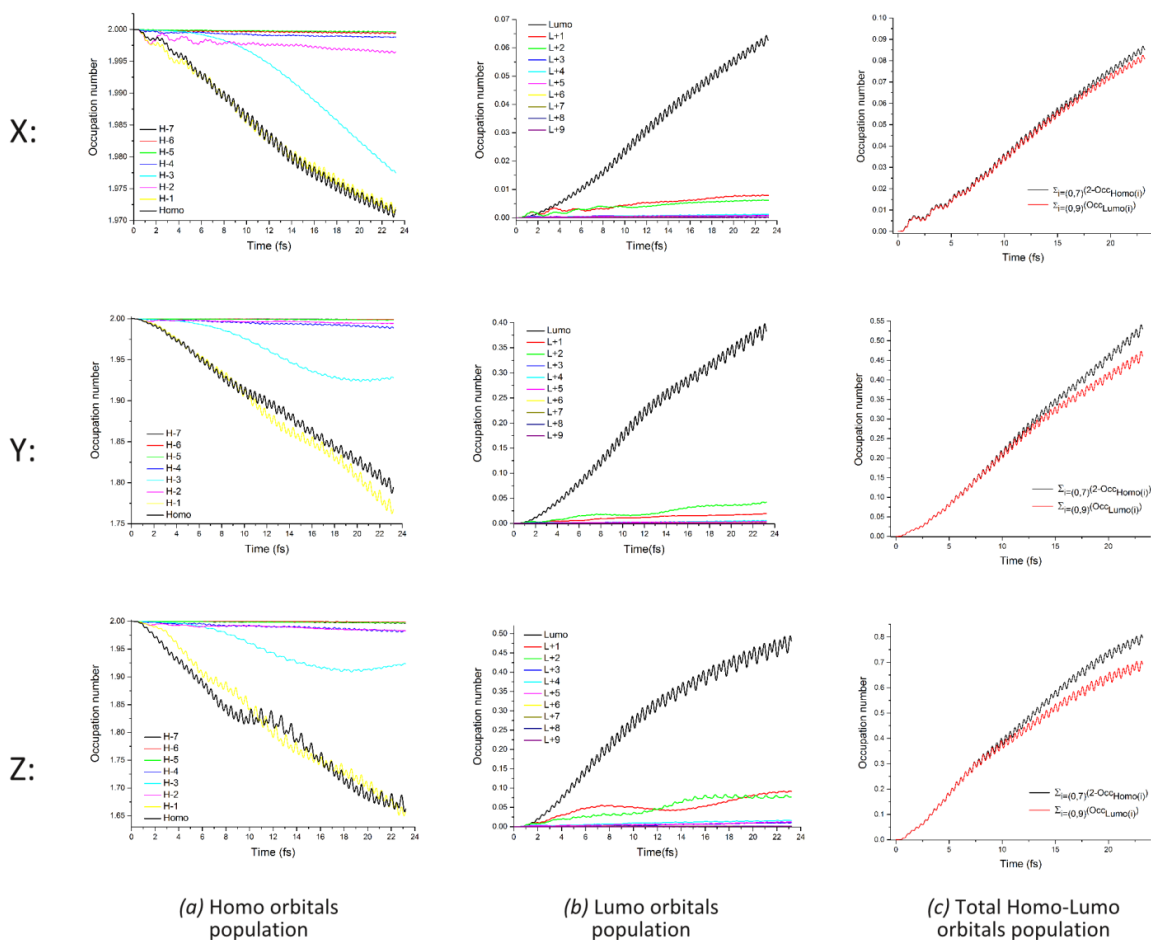


Figura 2.2.6. Populația orbitalilor de tip HOMO, LUMO, respectiv populația totală HOMO-LUMO în direcțiile X, Y și Z pentru sistemul molecular 5BU.

tip HOMO și LUMO, respectiv depopularea electronică totală a primilor șapte orbitali ocupați și popularea electronică a primilor nouă orbitali virtuali pe o perioadă temporală de 24 fs pentru molecula 6BU. Rezultatele arată ca în direcția axei X aproape nu există un randament de excitare, numărul fracțional de electron excitați este 0.027e. Schimbând direcția câmpului laser de-a lungul axei Y obținem un număr fracțional de electron excitați de 0.24e. Cele mai relevante tranziții între orbitalii unielectronici sunt HOMO → LUMO și HOMO → LUMO+2. Cea mai puternică dinamică de excitare a fost obținută în direcția axei Z, având un număr fracțional de electron excitați de 1.1e.

Așadar, cea mai semnificativă tranziție este HOMO → LUMO, dar avem depopulări a orbitalilor HOMO-3, HOMO-2 și HOMO-1, respectiv populări a orbitalilor virtuali LUMO+1 și LUMO+2. Putem concluziona ca tranziția dominantă HOMO → LUMO provine de la excitarea $S_0 \rightarrow S_2$, care la frecvența de 254 nm este încă prezenta, iar cele slabe în care sunt antrenati orbitalii HOMO-3, HOMO-2 și HOMO-1, respectiv LUMO+1 și LUMO+2 provin de la excitarea $S_0 \rightarrow S_2$ (256 nm).

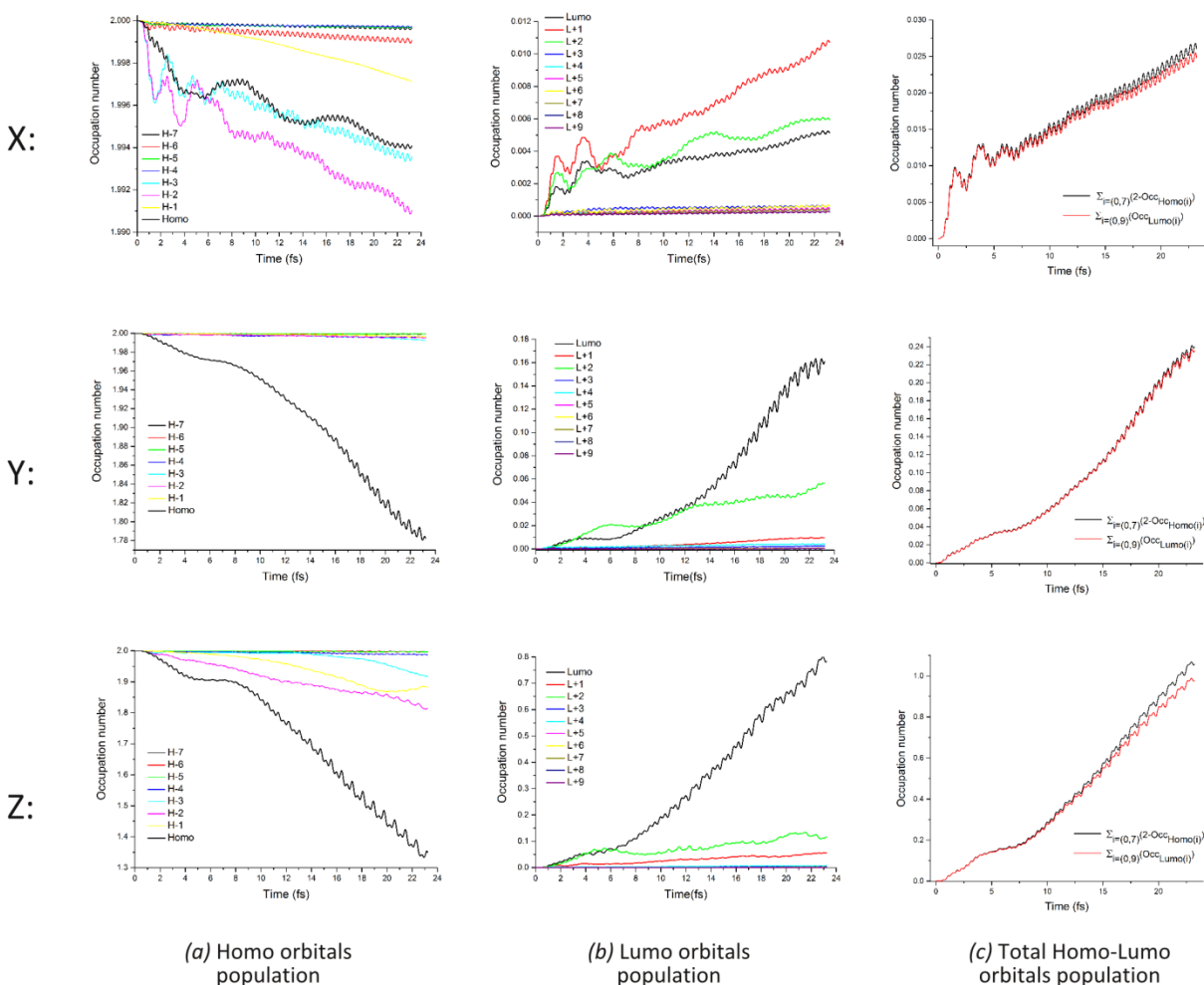


Figura 2.2.5. Populația orbitalilor de tip HOMO, LUMO, respectiv populația totală HOMO-LUMO în direcțiile X, Y și Z pentru sistemul molecular 6BU.

5BU versus 6BU. Așa cum am observat câmpul laser polarizat în diferite direcții ale axelor X, Y și Z poate genera diferite scheme de excitare. Pentru 5BU avem o eficiență a excitării, dacă alegem direcția

câmpului de-a lungul axelor Y sau Z, iar în cazul 6BU numai în direcția axei Z. S-a demonstrat anterior [45] că un câmp laser este absorbit de fragmentul uracil sau mai precis, de legătura $C^4=O$ a acestuia. Dacă comparăm direcția câmpului cu poziția legăturii $C^4=O$ ajungem la concluzia că cea mai eficientă excitare o avem dacă direcția câmpului coincide cu axa legăturii $C^4=O$. Din această cauză am inițiat un nou calcul de propagare în timp real unde am setat direcția câmpului de-a lungul direcțiilor YZ, respectiv $-YZ$. Analizând evoluția numărului fracțional de electroni excitați, am observat că pentru direcția YZ avem 1.3e, iar în direcția $-YZ$ numai 0.2e. Rezultatele corespunzătoare pentru 6BU sunt: 0.25e în direcția YZ, respectiv 1.6e în direcția $-YZ$. Pentru a înțelege mai bine diferențele de comportament ale excitației pentru sistemele 5BU, respectiv 6BU prezentăm un ansamblu de grafice (vezi figura 2.3.6) cu numerele de ocupare fracționale ale orbitalilor HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 și LUMO+2.

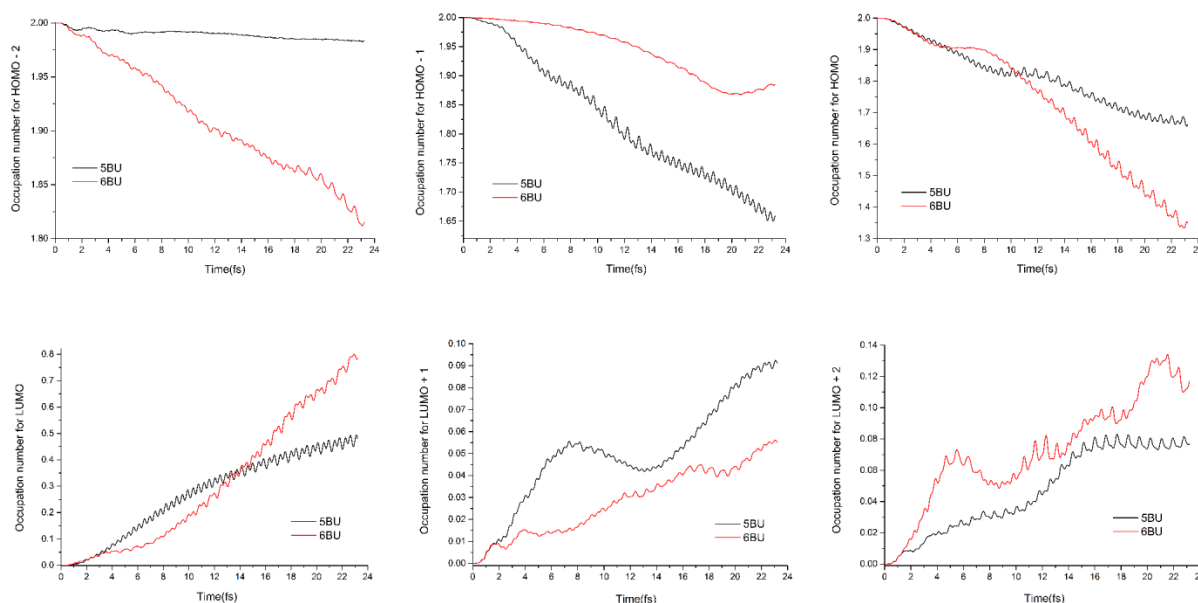


Figura 2.3.6. Dinamica populației de electroni a orbitalilor HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 și LUMO+2 pentru sistemele 5BU și 6BU.

Așa cum se poate observa din figura 2.3.6 procesul dominant este excitarea $HOMO \rightarrow LUMO$, care după 12 – 13 fs devine mai puternică în cazul 6BU față de 5BU.

Influența frecvenței laser. Un alt aspect important al eficienței de excitare este dependența de frecvența excitatoare a laserului. Din acest scop, pe lângă valoarea de 254 nm am ales alte trei valori: 240 nm, 270 nm, respectiv 290 nm fiecare caz aplicat în direcția Z al axelor principale ale moleculelor (vezi figura 2.3.7.). Pentru 5BU pe perioada de 23 fs am obținut randamente semnificative de excitare pentru trei dintre cele patru valori ale frecvenței câmpului laser, valoarea de 290 nm fiind frecvența pentru care eficiența de excitare a fost foarte slabă. Dacă analizăm individual dinamica de excitare pentru fiecare valoare de frecvență în parte observăm că pentru frecvența 240 nm avem depopulări masive a orbitalilor HOMO-2, HOMO-1 și HOMO care sunt transferați pe orbitalul virtual LUMO; pentru valoarea frecvenței 270 nm am observat numai tranziții de tip $HOMO \rightarrow LUMO$. Pentru molecula 6BU am obținut eficiență semnificativă de excitare numai pentru primele două valori de 240 nm și 254 nm ale frecvenței laser. Acest rezultat este într-o bună concordanță cu rezultatele obținute pe baza metodei TD-DFT, unde în spectrul teoretic de absorbție UV după regiunea 260-265 nm tinde spre valoarea zero.

În același timp panta de creștere a curbei de excitare pentru 240 nm este puțin mai abruptă decât pentru 254 nm, ceea ce este iarăși în concordanță cu rezultatele obținute pe baza metodei TD-DFT.

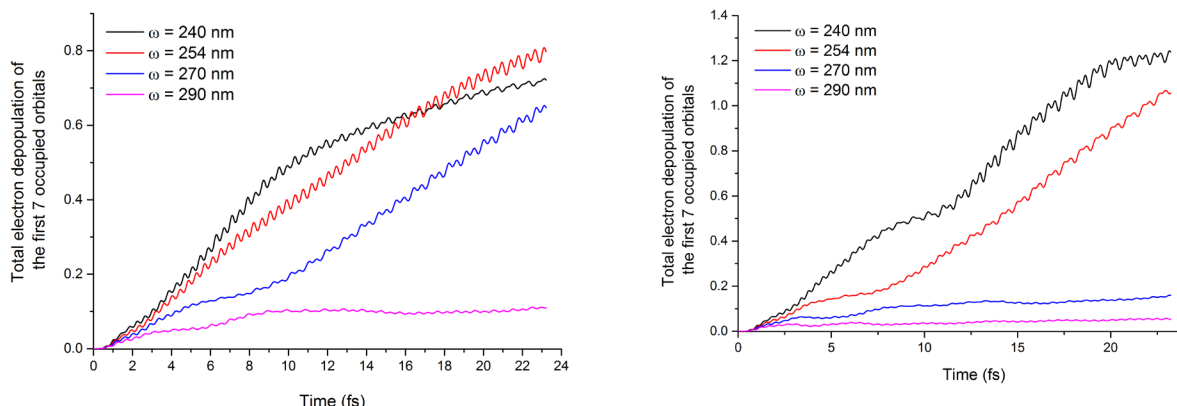


Figura 2.3.7. Influența frecvenței laser asupra eficienței de excitare ale moleculelor 5BU și 6BU.

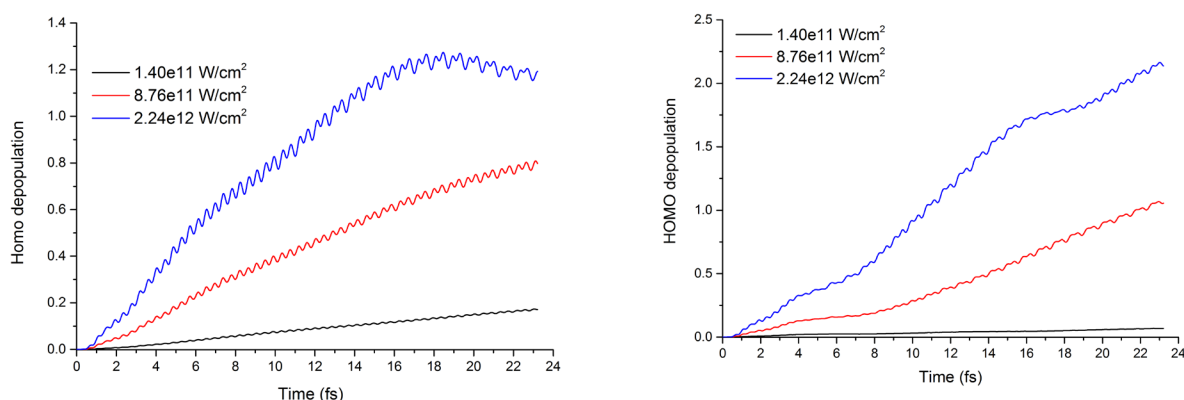


Figura 2.3.8. Influența intensității laser asupra eficienței de excitare ale moleculelor 5BU și 6BU.

Influența intensității laser. Pe lângă frecvența de excitare și intensitatea câmpului laser are un rol important în eficiența de excitare. În acest idee pe lângă valoarea inițială de 0.005 a.u. ($8.76 \cdot 10^{11}$ W/cm²) am considerat alte două valori noi ale intensității: $1.40 \cdot 10^{11}$ W/cm², respectiv $2.24 \cdot 10^{12}$ W/cm². În figurile 2.3.8. prezentăm dinamica de depopulare a orbitalului HOMO în funcție de cele trei intensități aplicate pentru cele două sisteme moleculare 5BU și 6BU în direcția axei Z. După cum se poate observa prima valoare de intensitate a câmpului laser induce excitări foarte slabe pentru ambele sisteme față de intensitatea inițială de $8.76 \cdot 10^{11}$ W/cm². Pentru intensitatea $2.24 \cdot 10^{12}$ W/cm² pe întreaga perioadă de 23 fs dinamica de excitare pentru cele două sisteme moleculare are o tendință crescătoare ca și în cazul valorii intensității precedente, dar pentru 5BU observăm un proces de saturație după un timp de 18 fs. Numărul fracțional de electron excitați devine aproximativ dublu pentru a treia valoare a intensității comparata cu intensitatea inițială. În cazul 5BU cea mai semnificativă depopulare de electron se poate observa în cazul orbitalilor HOMO-1 și HOMO, iar în paralel vedem o populare masivă a orbitalului virtual LUMO. În cazul 6BU cea mai semnificativă tranziție a fost obținută pentru excitarea unielectronică HOMO → LUMO.

2.3 Sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă și octyl methoxycinnamate

2.3.1 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru molecula acetofenonă

Determinarea structurilor moleculare în starea electronică fundamentală sau excitată au fost făcute prin metode de optimizare geometrică folosind pachetul de programe de chimie cuantică MOLPRO [13] împreună cu setul de baze de tip def2-TZVP [36] fără a impune moleculei constrângeri geometrice date de simetria moleculară. Pentru a include și efectele de corelație dinamică electronică în cazul excitărilor verticale am făcut calcule utilizând metode mai avansate din punct de vedere a descrierii teoretice: i) MRCI cu corecții de tip Davidson [30]; ii) MS-CASPT2 [31]; iii) EOM-CCSD [32] și LT-DF-LCC2 [33].

Dacă neglijăm stările electronice de tip Rydberg, stările electronice excitate ale nivelelor inferioare ale moleculei acetofenonă sunt date de excitările electronilor de valență de tip π , respectiv de electroni p neparticipanți în legătură chimică a oxigenului n_o . Structura electronilor de valență conține patru orbitali de tip π (un orbital pentru grupul C=O a fragmentului carbonilic, respectiv trei orbitali localizați pe inelul aromatic a benzenului) și un orbital de tip n_o a atomului de oxigen. Ca atare, spațiul activ de tip CASSCF ar trebui să includă cei cinci orbitali ocupați cu un număr de zece electroni. Pe de altă parte, pentru a descrie corect excitările electronilor π de valență aflați pe ciclul aromatic a benzenului ar trebui să includem și cel puțin trei orbitali virtuali [5]. Așadar spațiul activ va avea cinci orbitali ocupați cu un număr de zece electroni, respectiv trei orbitali virtuali. De acum încolo convenția de notație de tip (m,n) o vom folosi pentru a defini structura spațiului activ cu un număr de m electroni și n orbitali. Pentru spațiul activ (10,8) a acetofenonei se generează un număr de configurații de tip CSF¹¹ și un număr de 3136 determinanți de tip Slater. Geometria stării fundamentale a fost făcută folosind metoda CASSCF cu spațiul activ (10,8), respectiv setul de baze def2-TZVP. Geometria stării fundamentale este prezentată în figura 1. Pentru această geometrie am găsit că structura inelului benzenic este puțin diferită față de structura perfectă a inelului aromatic [40]. Pentru distanțele C–C a ringului am obținut următoarele valori: 1.379 Å – 1.391 Å – 1.384 Å – 1.394 Å – 1.382 Å – 1.397 Å, iar pentru distanța de legătură C=O 1.203 Å. Energiile de excitare verticală până la nivelul al doilea de excitare pentru molecula acetofenonă împreună cu cele două fragmente constiuente acetonă, respectiv benzen sunt prezentate în Tabelul 1. Pe baza diferitelor metode teoretice, prima stare excitată a moleculei acetofenonă se află în jurul valorii 4.50 eV, iar a doua stare excitată se încadrează în intervalul 5.00–5.50 eV. Aceste valori, la rândul lor sunt într-o bună concordanță cu rezultatele experimentale [9]. Mai precis, pentru prima stare excitată (tranziție $n \rightarrow \pi^*$) atât metoda de nivel Hartree-Fock cât și metodele cu efectele de corelație electronică inclusă dau rezultate apropiate cu cele experimentale, până când pentru a doua stare excitată (tranziție $\pi \rightarrow \pi^*$) metodele cu efectele de corelație electronică inclusă dau valori puțin mai mici față de cele experimentale. Pentru a înțelege cât mai bine natura și originea stărilor excitate pentru molecula acetofenonă, în Tabelul 2.3.1 am inclus valorile similare pentru fragmentele constitutive benzen, respectiv acetonă. Prin această comparație observăm că prima stare excitată a acetofenonei este foarte asemănătoare cu prima stare excitată a acetonei, până când a doua stare excitată a acetofenonei prezintă același caracteristici ca și prima stare excitată a moleculei benzen. În același timp

¹¹Configuration State Function

simetria tranzițiilor primelor două stări electronice corespund cu simetria primei stări excitate ale acetonei ($n\pi^*$), respectiv cu simetria primei stări excitate al benzenului ($\pi\pi^*$). Este foarte important de văzut și redistribuirea sarcinilor negative după excitație. Astfel, pentru prima stare excitată am găsit o migrație de sarcini de 0.095e de la fragmentul carbonil la inelul benzenic, iar pentru a doua stare excitată avem o migrație inversă de 0.086e de la inelul benzenic la fragmentul carbonil. Migrația sarcinilor în direcții opuse demonstrează afirmațiile deja formulate despre natura stărilor excitate. Analiza intensității tăriei oscilatorului arată că prima tranziție $S_0 \rightarrow S_1$ este interzisă, S_1 fiind o stare întunecată, excitarea poate fi atinsă numai prin tranziția $S_0 \rightarrow S_2$. În acest fel este foarte interesant de văzut canalul de relaxare a stărilor excitate pentru molecula acetofenonă. Topologia stării de echilibru pentru prima stare excitată este aproape similară cu geometria stării fundamentale, legăturile C–C, respectiv C=O diferă foarte puțin față de valorile similare pentru starea fundamentală. Pentru acest caz distanțele legăturilor C–C este 1.439 Å – 1.429 Å – 1.422 Å – 1.422 Å – 1.430 Å – 1.437 Å, iar cea pentru C=O este de 1.194 Å. Distanța C–C cea mai lungă este obținută pentru legăturile vecine cu puntea C–C care leagă cele două fragmente ale benzenului, respectiv acetona (vezi Figura 2.3.1). Dacă comparăm distanțele C–C vedem că abaterile de la configurația perfectă aromatică este mai pronunțată decât cea obținută pentru starea fundamentală. Energia de referință față de energia stării fundamentale este de 4.54 eV. Am analizat distribuția sarcinilor electronilor pentru această geometrie. Am constatat că migrația de sarcini 0.007e pentru cazul adiabatic este mult mai mică decât cea pentru starea vertical excitată, adică stabilizarea geometriei se întâmplă prin refacerea migrației de la inelul benzenic pe fragmentul carbonil. Forma geometriei pentru a doua stare excitată este asemănătoare atât cu starea fundamentală cât și cu prima stare excitată. Diferențele se observă numai la distanțele legăturilor C–C. Pentru acest caz distanțele

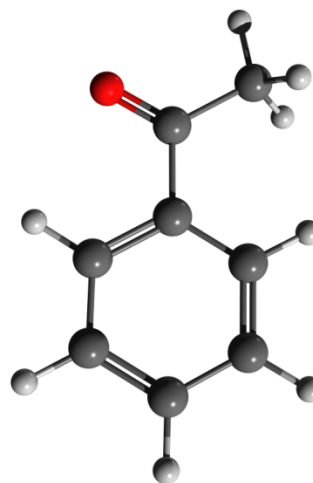


Figura 2.3.1. Structura geometriei optimizate a stării electronice fundamentale a acetofenonei.

	S_1 (eV)	S_2 (eV)
Acetofenonă	($n\pi^*$)	($\pi\pi^*$)
SA-CASSCF(10,8)	4.52 (0.0000)	5.60 (0.0091)
MS-CASPT2(10,8)	4.55 (0.0001)	4.85 (0.0068)
MRCI (D) (10,8)	4.65 (0.0001)	4.83 (0.0069)
EOM-CCSD	4.23 (0.0001)	4.97 (0.0077)
LT-DF-LCC2	3.81 (0.0000)	4.90 (0.0088)
Exp.	4.54	5.39
Benzen		
SA-CASSCF(6,6)	4.90 (0.0001)	8.48 (0.0000)
MS-CASPT2(6,6)	5.10	6.93
EOM-CCSD	5.30	6.86
Acetonă		
SA-CASSCF(6,6)	4.30 (0.0001)	7.89 (0.0139)
MS-CASPT2(6,6)	4.80	8.39
EOM-CCSD	4.51	7.63

Tabelul 2.3.1. Valorile energiilor de excitație verticală pentru primele două nivele de excitație ale moleculelor acetofenonă, benzen, respectiv acetona.

legăturilor C–C sunt 1.457 Å – 1.416 Å – 1.372 Å – 1.404 Å – 1.448 Å – 1.458 Å, iar cele pentru C=O sunt de 1.222 Å. Observăm că structura aromatică se distorsionează și mai mult față de prima stare excitată, în ringul aromatic putem identifica una sau cel mult două legături C–C cu caracteristicile unei legături duble, celelalte având caracteristicile unei legături simple. Energia de referință față de energia stării fundamentale este de 5.29 eV. În ceea ce privește migrația de sarcini după relaxarea geometrică constatăm că migrația inițială de 0.086e de la inelul benzenic la fragmentul carbonil se transformă în migrație inversă de -0.080e care înseamnă o migrație totală de 0.19e de la fragmentul carbonil pe inelul benzenic. Pentru a descrie cât mai bine procesul de relaxare a stărilor excitate avem nevoie și de geometriile punctelor critice de pe suprafața de potențial. Geometriile intersecțiilor conice (CI) între starea fundamentală, respectiv prima stare excitată sunt prezentate în figura 2.3.2.

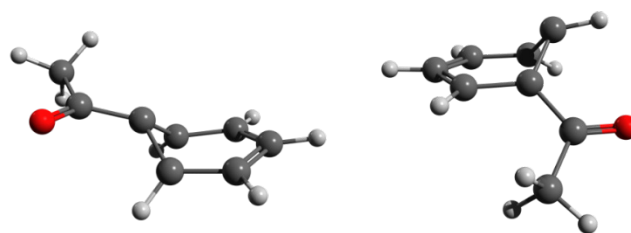


Figura 2.3.2. Geometriile intersecțiilor conice între starea fundamentală, respectiv prima stare excitată

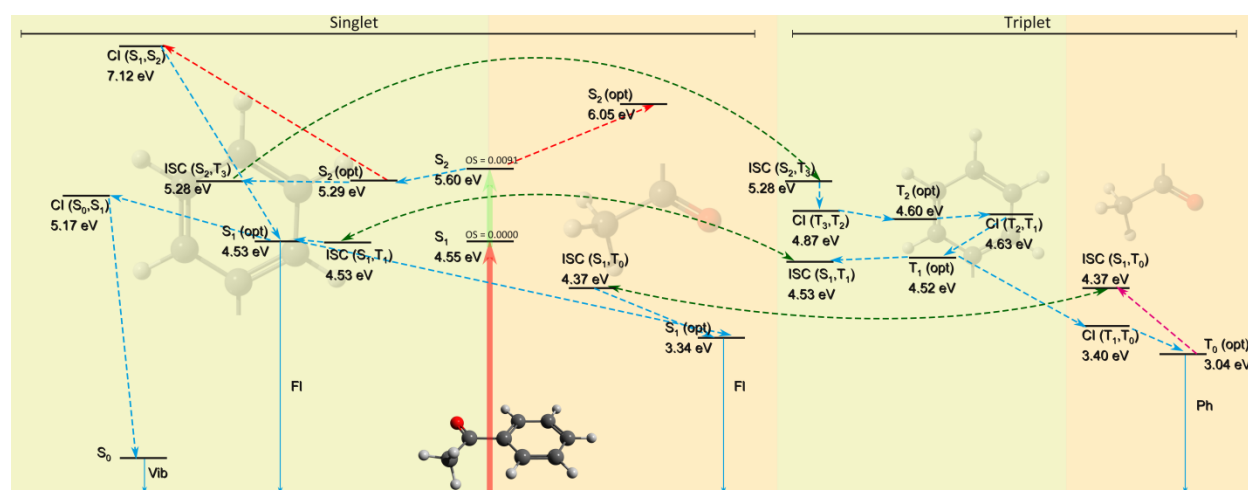


Figura 2.3.3. Schema de relaxare prin diferite canale de relaxare incluzând atât stările singlet cât și cele de triplet, respectiv ramura benzenică și carbonilică pentru molecula acetofenonă.

Procesele neradiative de relaxare a stărilor excitate sunt realizate prin traversarea unor puncte critice cum ar fi intersecțiile conice unde o stare electronică poate să treacă într-o stare inferioară în mod spontan. Energiile de referință față de energia stării fundamentale sunt de 5.17 eV, respectiv 5.26 eV. Schema de relaxare pentru acetofenonă care include atât stările singlet cât și stările triplet sunt prezentate în figura 2.3.3. Din schema prezentată observăm că procesul de relaxare prin distorsionarea grupării carbonilice este puțin probabil, el se întâmplă prin modificările geometrice ale inelului benzenic. Odată ajuns în geometria de echilibru corespunzătoare pentru a doua stare singlet excitată, molecula nu poate să treacă ușor bariera de potențial reprezentată de intersecția conică între stările S_2 și S_1 , bariera fiind una destul de mare, diferența de energie este de 1.83 eV. De aceea o tranziție de forma $S_2 \rightarrow T_3$ este mult mai probabilă, diferența fiind foarte mică de 0.01 eV. Astfel sistemul trece din starea singlet în

starea triplet, iar în continuare tot procesul de relaxare se face pe canalul starilor triplet. Cea mai importantă condiție ca molecula să treacă din starea singlet în starea triplet este existența unui cuplaj spin – orbită (*isc*), care reprezintă efect relativistic. Rezultatele arată un cuplaj relativ slab pentru tranziția $S_2 \rightarrow T_3$, $SO = 0.32 \text{ cm}^{-1}$, dar care poate să se realizeze cu o oarecare probabilitate. Dacă sistemul trece în starea triplet T_3 , observăm o relaxare rapidă prin intersecțiile conice de forma T_3T_2 , respectiv T_2T_1 ajungând în stare de triplet T_1 . Aici găsim două posibilități de relaxare, fie trece înapoi în starea singlet S_1 , fie prin intersecția conică T_1T_0 trece în starea T_0 . Forma geometriei stării T_0 este apropiată de forma geometriei stării fundamentale în starea singlet. Pentru acest caz distanțele legăturilor C–C sunt de $1.415 \text{ Å} - 1.363 \text{ Å} - 1.399 \text{ Å} - 1.389 \text{ Å} - 1.386 \text{ Å} - 1.413 \text{ Å}$, iar cea pentru C=O este de 1.345 Å . Procesul de relaxare $T_0 \rightarrow S_0$ este de obicei unul mai lent și ca atare molecula va fi o perioadă mai lungă (metastabilă) în starea triplet. Însă, cuplajul între stările S_1 și T_1 se poate considera a fi un cuplaj puternic ($SO = 19.18 \text{ cm}^{-1}$), ca atare este foarte probabil ca o parte din numărul total de molecule să treacă înapoi iarăși în starea de singlet S_1 de unde prin relaxare geometrică ajunge în starea de echilibru S_1 , iar prin fluorescență în S_0 .

2.3.2 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru molecula benzofenonă

Folosind același considerente ca și în cazul acetofenonei, spațiul activ pentru acest caz s-a stabilit a fi (16,12), adică un număr de 16 electroni distribuiți pe 8 orbitali ocupați, respectiv 4 orbitali virtuali. Din cauza unor orbitali de tip Rydberg s-au făcut diferite permutări între orbitali astfel încât să avem numai orbitali de valență de tip π sau n_O . Pentru spațiul activ (16,12) a benzofenonei se generează un număr de configurații de tip CSF 70785 și un număr de 245025 determinanți de tip Slater. Geometria stării fundamentale a fost făcută folosind metoda CASSCF cu spațiul activ (16,12), respectiv setul de baze def2-TZVP [36]. Geometria stării fundamentale este prezentată în figura 4. La fel ca și în cazul acetofenonei, pentru această geometrie am găsit că structura inelelor benzenice este puțin diferită față de structura perfectă a inelului aromatic. Pentru distanțele C–C a inelelor am obținut următoarele valori: $1.398 \text{ Å} - 1.383 \text{ Å} - 1.391 \text{ Å} - 1.391 \text{ Å} - 1.390 \text{ Å} - 1.398 \text{ Å}$, respectiv $1.390 \text{ Å} - 1.391 \text{ Å} - 1.374 \text{ Å} - 1.391 \text{ Å} - 1.383 \text{ Å} - 1.398 \text{ Å}$, iar pentru distanța de legătură C=O 1.189 Å . Energiile de excitare verticală până la nivelul al doilea de excitare pentru molecula benzofenonă

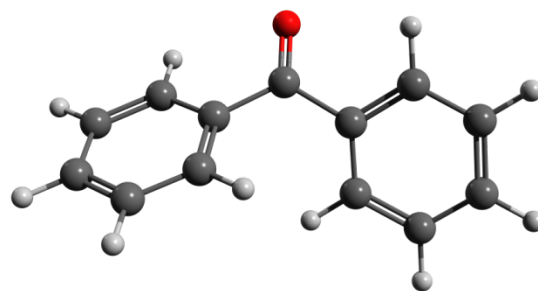


Figura 2.3.4. Structura geometriei optimizate a stării electronice fundamentale a benzofenonei.

	S_1 (eV)	S_2 (eV)
Benzofenonă	($n\pi^*$)	($\pi\pi^*$)
SA-CASSCF(16,12)	4.55 (0.0019)	5.76 (0.0063)
MS-CASPT2(16,12)	4.49 (0.0009)	4.83 (0.0042)
MRCI (D) (16,12)	4.65 (0.0014)	5.04 (0.0050)
EOM-CCSD	4.11 (0.0011)	5.04 (0.0086)
LT-DF-LCC2	3.69 (0.0011)	4.88 (0.0113)

Tabelul 2.3.2. Valorile energiilor de excitare verticală pentru primele două nivele de excitare ale moleculei benzofenonă.

sunt prezentate în Tabelul 2. Pe baza diferitelor metode teoretice, prima stare excitată a moleculei acetofenonă se află în jurul valorii 4.50 eV, iar a doua stare excitată se încadrează în intervalul 5.00–5.70 eV. La fel ca și în cazul precedent al acetofenonei, pentru prima stare excitată vertical avem o tranziție de tipul $n \rightarrow \pi^*$, specifică excitării grupării de carbonil, respectiv pentru a doua stare excitată vertical o tranziție de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ care este specifică excitării inelelor benzenice. În ceea ce privește distribuția sarcinilor în moleculă, constatăm că pentru starea fundamentală avem un surplus de electron de 0.094e pe fragmentul carbonil. Prin excitare avem o redistribuire de sarcini, pentru prima stare excitată sarcinile de pe inelele aromatice, respectiv gruparea de carbonil se echilibrează mai bine între ele, având o mică deficiență de electroni de 0.004e, iar pentru starea a doua excitată vertical avem un surplus de electroni de 0.151e pe gruparea carbonilică. Astfel, pentru prima stare excitată vertical am găsit o migrație de sarcini de 0.086e de la fragmentul carbonil pe inelele benzenice, iar pentru a doua stare excitată vertical avem o migrație inversă de 0.057e de la inelul benzenic la fragmentul carbonil cu mențiunea că migrația se face numai pe unul dintre inele, de unde pleacă 0.073e, iar o mare parte ajunge pe carbonil, dar o mică parte și pe celălalt inel. Migrația sarcinilor în direcții opuse demonstrează afirmațiile deja formulate despre natura stărilor excitate. Analiza intensității tăriei oscilatorului arată că prima tranziție $S_0 \rightarrow S_1$ este foarte slabă, S_1 fiind o stare aproape întunecată, excitarea mai eficientă poate fi atinsă numai prin tranziția $S_0 \rightarrow S_2$ care este cu puțin mai slabă decât în cazul acetofenonei. Topologia stării de echilibru pentru prima stare excitată este aproape similară cu geometria stării fundamentale, legăturile C–C, respectiv C=O diferă foarte puțin față de valorile similare pentru starea fundamentală. Pentru distanțele C–C a inelelor am obținut următoarele valori: 1.446 Å – 1.455 Å – 1.418 Å – 1.380 Å – 1.396 Å – 1.439 Å, respectiv 1.391 Å – 1.390 Å – 1.374 Å – 1.389 Å – 1.384 Å – 1.397 Å, iar pentru distanța de legătură C=O 1.207 Å. Este foarte interesant de menținut faptul că numai unul dintre inele se deformează, celălalt rămâne aproape identic cu structura stării fundamentale.

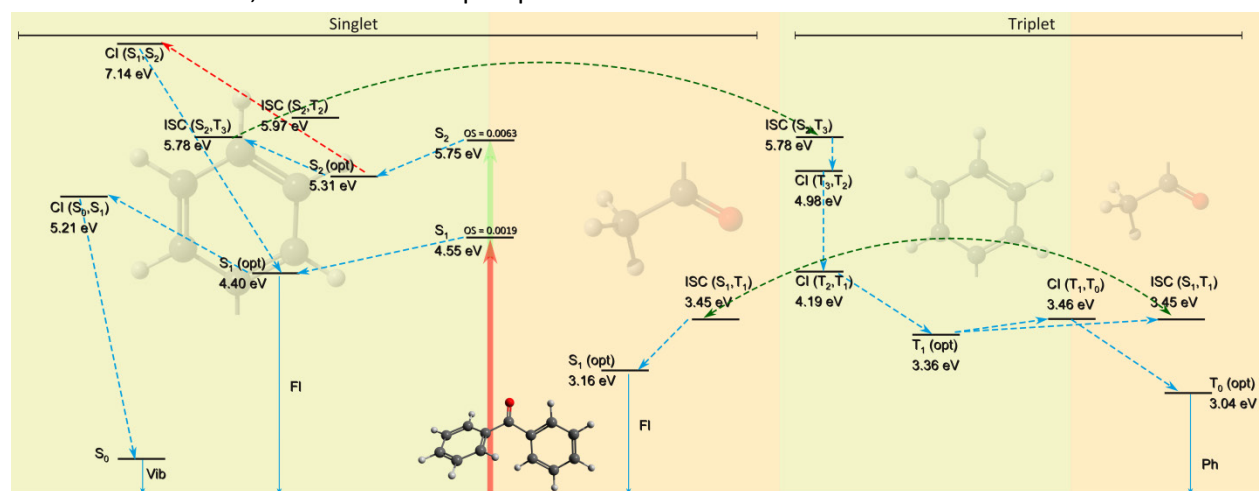


Figura 2.3.4. Schema de relaxare prin diferite canale de relaxare incluzând atât stările singlet cât și cele de triplet, respectiv ramura benzenică și carbonilică pentru molecula benzofenonă.

Geometria stării de echilibru pentru a doua stare excitată are următoarele valori referitor la distanțele C–C a inelelor: 1.457 Å – 1.447 Å – 1.402 Å – 1.371 Å – 1.417 Å – 1.458 Å, respectiv 1.373 Å – 1.394 Å – 1.370 Å – 1.394 Å – 1.380 Å – 1.401 Å, iar pentru distanța de legătură C=O 1.224 Å. La fel ca și în cazul acetofenonei, intersecția conică între stările S_1 și S_2 este departe din punct de vedere energetic față de

poziția de echilibru a stării excitate S_2 . Deaceea este la fel probabil ca și în cazul acetofenonei, ca o parte din molecule să treacă în starea triplet prin punctul de inter-system crossing între stările S_2 și T_3 (vezi figura 2.3.4). Există o altă posibilitate de inter-system crossing între stările S_2 și T_2 , dar acesta nu este așa de favorabil energetic față de $S_2 \rightarrow T_3$. Din starea T_3 sistemul parcurge canalul de relaxare relativ rapid, trecând prin punctele de intersecții conice T_3T_2 și T_2T_1 , ajungând în starea de echilibru T_1 . Este interesant de remarcat faptul că relaxarea $T_3 \rightarrow T_1$ se întâmplă numai prin modificarea geometriei inelului benzenic. Geometria stării de echilibru pentru prima stare excitată de triplet are următoarele valori referitor la distanțele C–C a inelelor: 1.476 Å – 1.465 Å – 1.330 Å – 1.453 Å – 1.412 Å – 1.367 Å, respectiv 1.404 Å – 1.382 Å – 1.396 Å – 1.368 Å – 1.398 Å – 1.366 Å, iar pentru distanța de legătură C=O 1.285 Å. Din geometria T_1 avem două posibilități de relaxare, fie spre T_0 prin intersecția conică T_1T_0 , fie prin trecerea în starea singlet S_1 . Ambele procese de relaxare necesită modificări și la geometria fragmentului carbonilic nu numai cel al inelului benzenic. Geometria stării de echilibru pentru starea fundamentală de triplet are următoarele valori referitor la distanțele C–C a inelelor: 1.410 Å – 1.407 Å – 1.386 Å – 1.386 Å – 1.393 Å – 1.368 Å, respectiv 1.394 Å – 1.411 Å – 1.363 Å – 1.400 Å – 1.367 Å – 1.394 Å, iar pentru distanța de legătură C=O 1.339 Å.

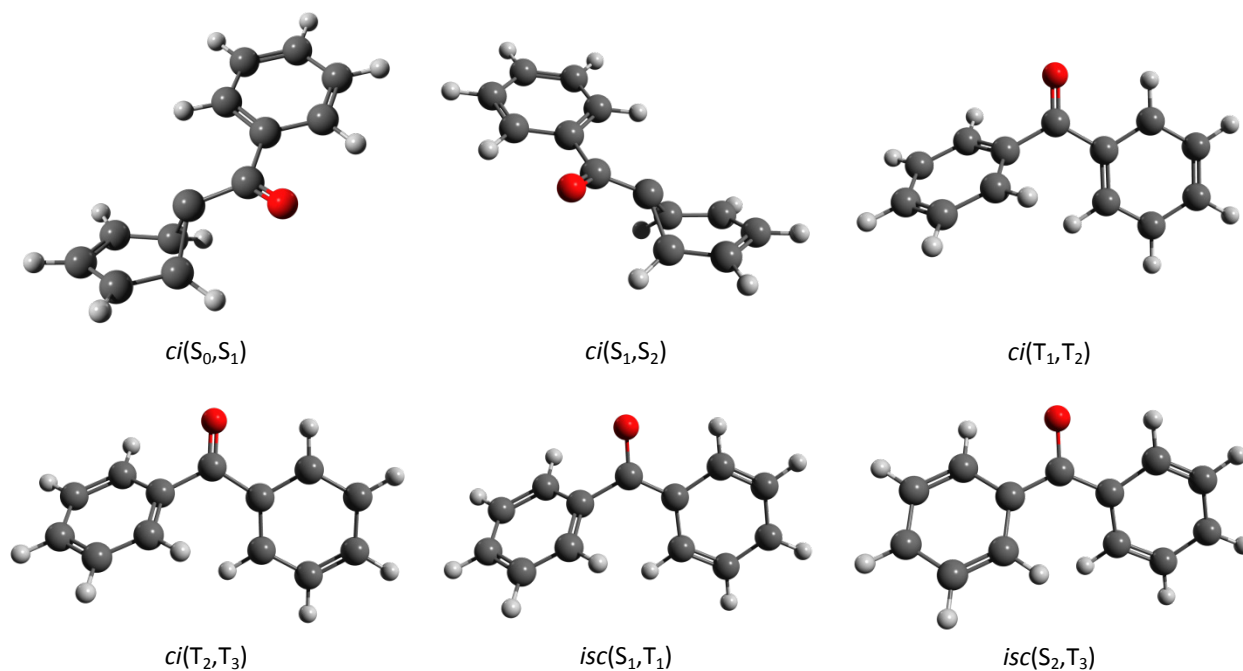


Figure 2.3.5. Geometriile intersecțiilor conice (*ci*), respectiv intersystem crossing (*isc*) pentru molecula benzofenonă.

2.3.3 Caracterizarea stărilor excitate și a mecanismului de relaxare geometrică pentru molecula octyl methoxycinnamate

Structura moleculară este mult prea complicată pentru a putea fi abordată prin metoda multi-referință CASSCF. Deaceea am folosit metoda DFT dependentă de timp (TDDFT) [34]. Geometria moleculei a fost optimizată folosind funcționala de schimb și corelație M06-2X [41], respectiv setul de baze TZVP [42]

implementată în pachetul de programe de chimie cuantică Gaussian09 [43]. Geometria stării fundamentale este prezentată în figura 2.3.6, iar spectrul teoretic UV-VIS generat cu programul Chemissian [44] utilizând o lărgime de linie de 0.3 eV, respectiv profilul de linie de tip Gaussian este prezentată în figura 2.3.7.

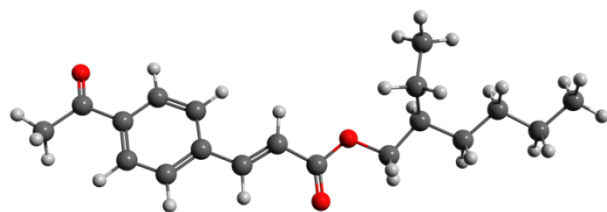


Figura 2.3.6. Structura geometriei de echilibru a octyl methoxycinnamate.

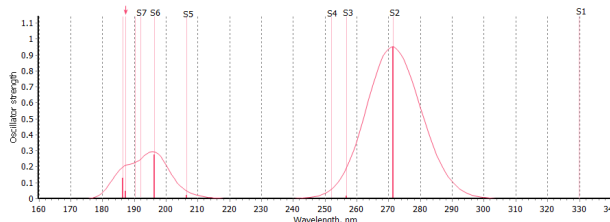


Figura 2.3.7. Spectrul teoretic de absorbție UV-VIS a moleculei octyl methoxycinnamate.

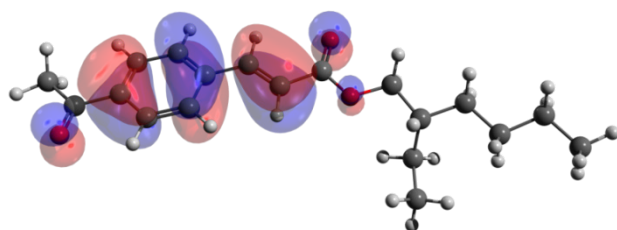


Figura 2.3.8a. Orbitalul HOMO a moleculei octyl methoxycinnamate.

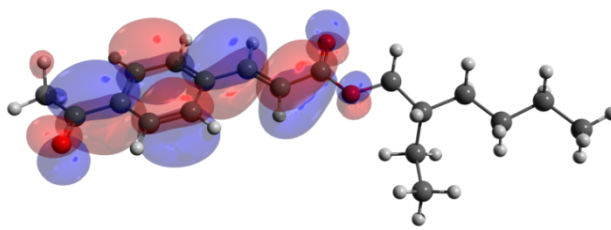


Figura 2.3.8b. Orbitalul LUMO a moleculei octyl methoxycinnamate.

După cum se poate observa spectrul UV-VIS prezintă două domenii spectrale bine diferențiate. Primul domeniu spectral se află centrat în jurul stării de excitare verticală S_2 (271 nm), iar al doilea domeniu în jurul stării S_6 (196 nm). Între cele două domenii se află zonă neactivă între valorile 210 – 250 nm unde molecula nu prezintă proprietăți de absorbție. Pentru proprietățile UV cea mai importantă tranziție este cea dată de tranziția $S_0 \rightarrow S_2$ dintre orbitali HOMO (vezi figura 2.3.8a), respectiv LUMO (vezi figura 2.3.8b) având o foarte mare intensitate a tăriei oscilatorului. Tranziția $S_0 \rightarrow S_1$ este o tranziție interzisă, S_1 fiind o stare întunecată, pe când S_3 , respectiv S_4 au intensități prea slabe pentru a fi considerate eficiente în absorbția radiației UV.

2.4 Sistemul molecular Bis(2-ethylhexyl)-phthalate

La fel ca în cazul structurii moleculare octyl methoxycinnamate structura moleculară a bis(2-ethylhexyl)-phthalate este mult prea complicată pentru a putea fi abordată prin metoda multi-referință CASSCF. De aceea și aici am folosit metoda DFT dependentă de timp (TDDFT) [34]. Geometria moleculei a fost optimizată folosind funcționala de schimb și corelație M06-2X [41], respectiv setul de baze def2-TZVP [36] implementată în pachetul de programe de chimie cuantică Gaussian09 [43]. Datorită părții flexibile

a celor două ramuri 2-ethylhexanol obținem diferite conformații geometrice ale moleculei. În figura 2.4.1. prezentăm două conformații geometrice pentru sistemul molecular bis(2-ethylhexyl)-phthalate.

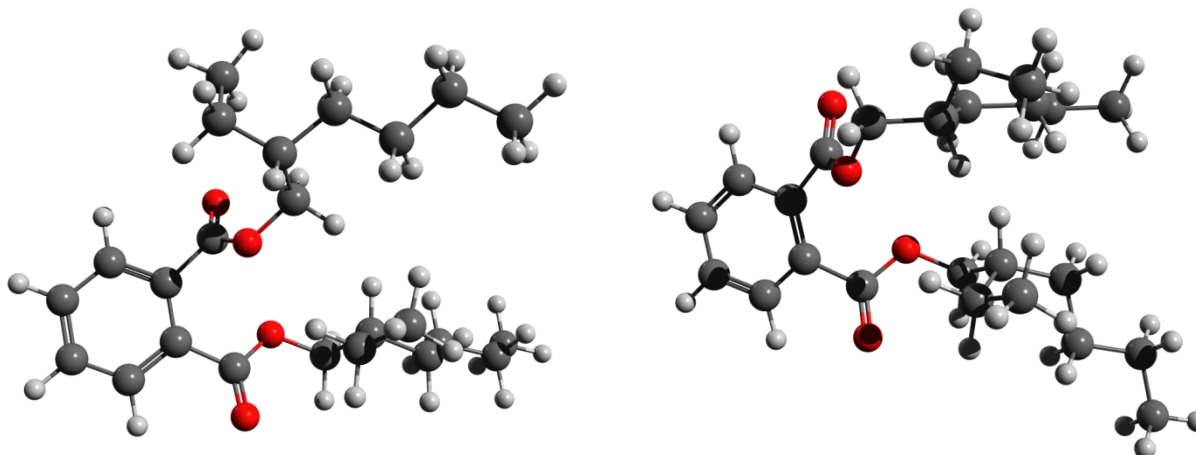


Figura 2.4.1. Geometriile conformaționale ale stării fundamentale pentru molecula bis(2-ethylhexyl)-phthalate.

Geometria stării de echilibru pentru starea fundamentală are următoarele valori referitor la distanțele C–C a inelului benzenic: 1.389 Å – 1.387 Å – 1.387 Å – 1.386 Å – 1.390 Å – 1.395 Å, iar pentru distanțele de legături C=O avem 1.200, respectiv 1.201 Å. Distanța totală a celor șase legături C–C este de 8.334 Å. Se poate observa că inelul benzenic păstrează caracterul aromatic, respectiv legaturile echidistante C–C din inel, respectiv caracterul de dublă legătură C=O. Spectrul de absorbție teoretic UV a fost determinat folosind metoda TDDFT utilizând prima geometrie conformațională a stării fundamentale. În figura 2.4.2. prezentăm spectrul teoretic UV-VIS generat cu programul Chemission [44] utilizând o lărgime de linie de 0.3 eV, respectiv profilul de linie de tip Gaussian.

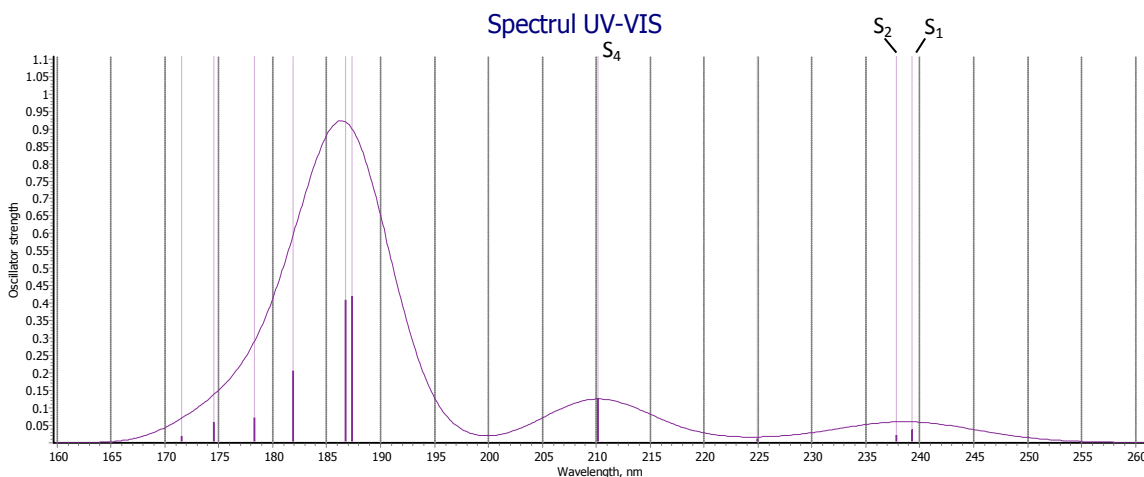


Figura 2.4.2. Spectrul teoretic de absorbție UV-VIS a moleculei bis(2-ethylhexyl)-phthalate.

Așa cum se poate observa din figura 2.4.2 peste valoarea de frecvență de 200 nm avem două domenii active de absorbție UV centrate în jurul valorilor 210 nm, respectiv 240 nm. Prima valoare este specifică stării a patra de excitare verticală ($S_4 = 210.19$ nm), iar a doua este centrată în jurul celor două valori de

excitare verticală S_1 și S_2 ($S_1 = 239.27$ nm, respectiv $S_2 = 237.82$ nm). În primul rând, ambele domenii de absorbție UV-VIS sunt relativ departe de domeniile de frecvență UVB (280 – 320 nm) care au un rol foarte important în degradarea structurală și chimică a materialelor plastice. Întrebarea pe care am formulat-o este, dacă radiația din jurul valorii 240 nm are vreun efect asupra structurii sistemului molecular bis(2-ethylhexyl)-phthalate și produce schimbări structurale așa cum radiația UVB poate să o facă. Pentru acest caz am propus studiul relaxării geometrice ale stărilor excitate S_1 și S_2 . Geometria de echilibru a stării S_1 nu diferă topologic foarte mult de geometria stării fundamentale, singura diferență este pierderea caracterului aromatic a inelului benzenic. Geometria stării de echilibru pentru prima stare excitată S_1 are următoarele valori referitoare la distanțele C–C a inelului benzenic: 1.416 Å – 1.377 Å – 1.394 Å – 1.387 Å – 1.387 Å – 1.420 Å, iar pentru distanțele de legături C=O avem 1.308, respectiv 1.203 Å. Distanța totală a celor șase legături C–C este de 8.381 Å. Distanța C–C între inelul benzenic și gruparea di-ester se modifică de la valoarea 1.497 la 1.413 Å. Spre deosebire de cazul S_1 , pentru geometria S_2 pe lângă aromaticitatea inelului se schimbă și planaritatea atomului de carbon din inel de care se leagă una dintre ramurile dieter-2-ethylhexanol. Geometria stării de echilibru pentru prima stare excitată S_2 are următoarele valori referitoare la distanțele C–C a inelului benzenic: 1.413 Å – 1.398 Å – 1.412 Å – 1.379 Å – 1.426 Å – 1.433 Å, iar pentru distanțele de legături C=O avem 1.214, respectiv 1.213 Å. Distanța totală a celor șase legături C–C este de 8.461 Å.

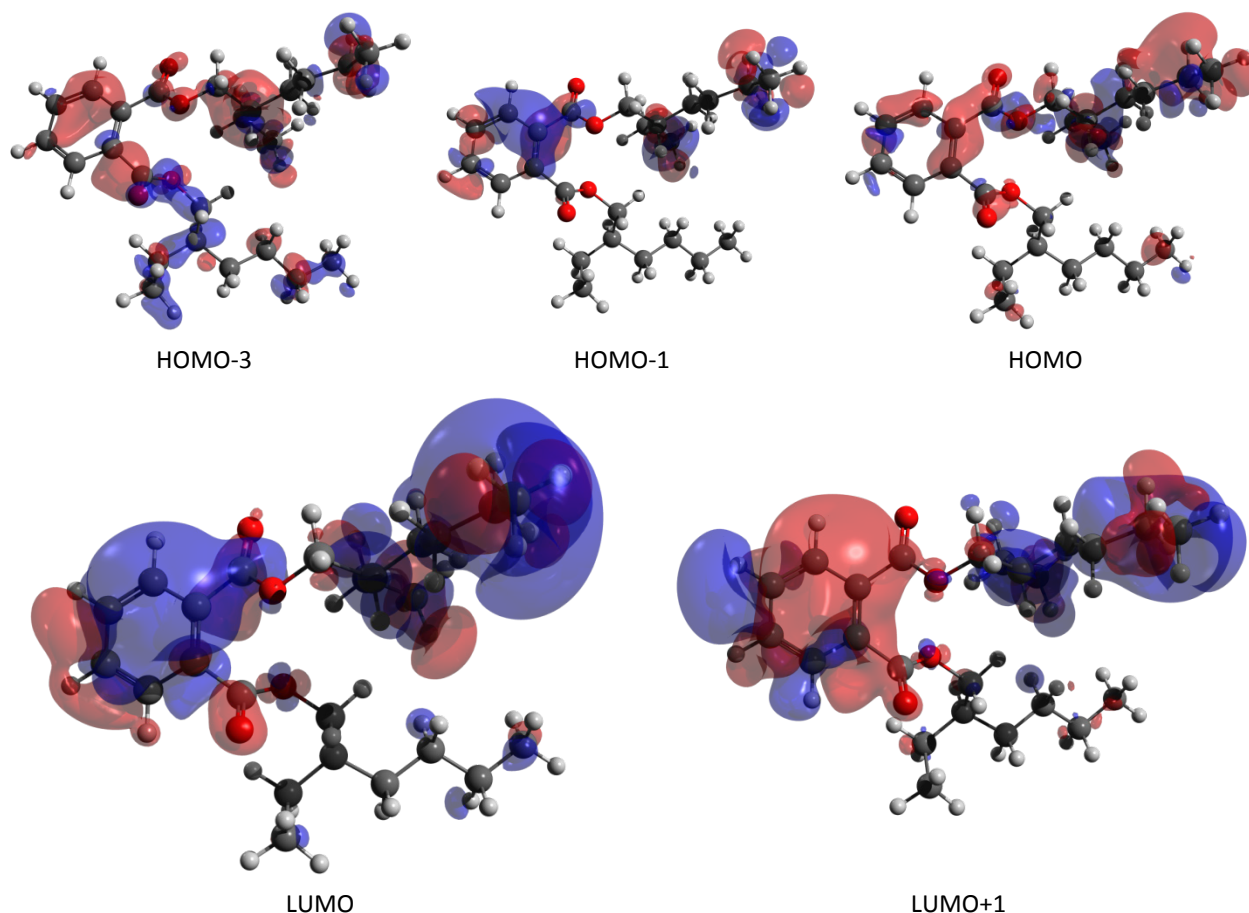


Figura 2.4.3. Orbitali HOMO-3, HOMO-1, HOMO, LUMO și LUMO+1 care au cele mai mari contribuții în cazul excitărilor $S_0 \rightarrow S_1$, respectiv $S_0 \rightarrow S_2$.

Unghiul diedru al atomului de carbon care rupe planaritatea inelului benzenic este de 21.9° . Cele mai puternice tranziții unielectronice care caracterizează excitarea verticală S_1 și S_2 sunt: HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1, HOMO $\rightarrow$ LUMO, respectiv HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. În figura 2.4.3. prezentăm orbitalii unielectronici care joacă un rol important în excitarea moleculară a bis(2-ethylhexyl)-phthalate. După cum se poate observa orbitalii ocupați HOMO-3, HOMO-1 și HOMO sunt localizați nu numai pe inelul benzenic ci și pe lanțul 2-ethylhexanol. Se pune întrebarea, dacă acest lanț 2-ethylhexanol are o contribuție în excitarea moleculei la nivelele electronice S_1 și S_2 . Pentru acest scop am analizat molecula model numita acidul orto-phthalic unde lanțul 2-ethylhexanol a fost înlocuit cu o grupare simplă de CH_3 . După cum se poate observa din figurile 2.4.4., respectiv 2.4.5. nu există diferențe majore între molecula model și bis(2-ethylhexyl)-phthalate. Singura diferență ar fi o mai slabă intensitate a liniilor de absorbție verticală pentru stările S_1 , S_2 , respectiv S_4 față de molecula bis(2-ethylhexyl)-phthalate. Comportamentul de relaxare geometrică a stărilor S_1 și S_2 pentru molecula model prezintă mari similitudini cu cele obținute în cazul precedent. Singura diferență este permutarea structurii geometrice ale stărilor S_1 și S_2 . Această diferență ne indică faptul că între stările S_1 și S_2 se află o intersecție conică prin care starea S_2 ajunge relativ ușor în starea S_1 . Această intersecție conică nu a fost observată în cazul moleculei bis(2-ethylhexyl)-phthalate, iar o explicație ar fi tocmai rolul lanțului 2-ethylhexanol care împiedică această permutare între stări.

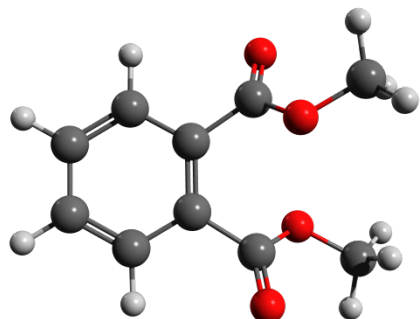


Figura 2.4.4. Structura geometrică de echilibru a acidului orto-phthalic.

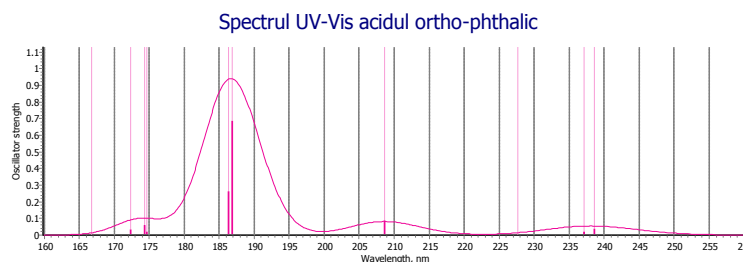


Figura 2.4.5. Spectrul teoretic de absorbție UV-VIS a moleculei acidul orto-phthalic.

Analizând atât forma geometrică cât și relaxarea stărilor excitate putem concluziona că excitarea cu frecvența rezonantă a stărilor S_1 și S_2 nu produce o rupere de legătură în molecula bis(2-ethylhexyl)-phthalate dar induce o modificare conformațională care poate să perturbe structura polimerică PET (polyethylene terephthalat) în care este folosită ca aditiv care mărește plasticitatea sau fluiditatea polimerului PET.

2.5 Concluzii finale

În cazul structurilor moleculare 5-, respectiv 6-benziluracil am studiat stările electronice excitate pentru a înțelege mai bine care sunt diferențele de comportament în cazul absorbției radiației laser cu frecvența în domeniul UV (254 nm). Am găsit că datorită poziției legăturii $\text{C}^4=\text{O}$ din uracil față de inelul benzenic moleculele 5-, respectiv 6-benziluracil au un randament de absorbție, respectiv eficiență de excitare diferită atât în funcție de direcția câmpului electromagnetic cât și frecvența, respectiv intensitatea câmpului excitator. Ca o condiție de formare a unei noi legături între atomul C^5 al uracilului

și inelul benzenic (fotociclizarea benziluracilului) avem nevoie de a excita molecula pe starea S_2 de excitare electronică. Această stare electronică excitată este localizată pe fragmentul uracil, iar relaxarea energetică implică și modificări în inelul benzenic care favorizează inducerea unei reacții prin care se poate obține o nouă legătură între grupările uracil și benzen, respectiv forma fotociclizată a benziluracilului.

Comportamentul de relaxare a moleculelor excitate acetofenonă și benzofenonă ne-a arătat un posibil mod de funcționare a mecanismul de fotoprotecție ale acestor molecule. Radiația absorbită nu este transferată imediat prin intersecția conică a stărilor singlet S_2 și S_1 până la nivelul stării fundamentale, ci o parte din molecula excitată are posibilitatea de a trece în starea a treia de triplet T_3 prin intersecția intersystem crossing între stările singlet și triplet. În starea triplet molecula parcurge în continuare procesul de relaxare până când ajunge în prima stare de triplet T_1 de unde poate să treacă fie înapoi în prima stare excitată singlet S_1 sau fie în starea fundamentală de triplet T_0 de unde se ajunge în starea fundamentală singlet prin procesul de fosforescență. Existența acestor multiple posibilități de relaxare ajută ca molecula să nu ajungă rapid în starea fundamentală cu nivele vibraționale înalte care produc efecte termice distructive și nici nu va rămâne în vreo stare excitată pentru a genera foarte ușor procese de degradare moleculare și producerea unor radicali care pot ataca ușor țesutul uman.

S-a demonstrat în cazul moleculei bis(2-ethylhexyl)-phthalate folosit ca aditiv care mărește plasticitatea, respectiv fluiditatea polimerului PET (polyethylene terephthalat) că radiația UV nu are un efect direct asupra modificării structurii moleculare (rupere de legături covalente, etc) din cauză că spectrul de absorbție se află într-un interval care nu se suprapune cu domeniul de radiație UVA sau UVB. Radiația UV cel mult poate să inducă deformații conformaționale care pot perturba structura de polimer a plasticului. Astfel putem concluziona că cel care are de suferit din cauza radiației UV poate fi însuși matricea de polimer PET, dar acest lucru necesită noi calcule pentru a fi demonstrat cu certitudine.

3. Bibliografie

- [1.] Attila Szabó, Neil S. Ostlund. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola, New York: Dover Publishing.
- [2.] David B. Cook (2005) *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Mineola, New York: Dover Publishing.
- [3.] O. Vahtras, J. Almlöf, M.V. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993).
- [4.] M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9986 (2000).
- [5.] M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **114**, 661 (2001).
- [6.] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 151 (1983).
- [7.] S. Saebo, P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 213 (1993).
- [8.] C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6286 (1996).
- [9.] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 445 (1985).
- [10.] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**(3), 427 (2006).
- [11.] J. Noga, S. Kedžuch, J. Šimunek, S. Ten-No, *J. Chem. Phys.*, **128**, 174103 (2008).
- [12.] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **127**, 221106 (2007).
- [13.] MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel,

- A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, , see <http://www.molpro.net>.
- [14.] K. C. Kulander, *Phys. Rev. A*, **38**, 778 (1988).
- [15.] N. Rohringer, A. Gordon, R. Santra, *Phys. Rev. A*, **74**, 043420 (2006).
- [16.] Z. Chen, T. Morishita, A.-T. Le, M. Wickenhauser, X. M. Tong, C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, **74**, 053405 (2006).
- [17.] T. Morishita, Z. Chen, S. Watanabe, C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, **75**, 023407 (2007).
- [18.] M. Lezius, V. Blanchet, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, A. Stolow, M. Y. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 51 (2001).
- [19.] M. Lezius, V. Blanchet, M. Y. Ivanov, A. Stolow, *J. Comput. Phys.*, **117**, 1575 (2002).
- [20.] A. N. Markevitch, S. M. Smith, D. A. Romanov, H. B. Schlegel, M. Y. Ivanov, R. J. Levis, *Phys. Rev. A*, **69**, 013401 (2004).
- [21.] H. Eshuis, G. G. Balint-Kurti, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **128**, 114113 (2008).
- [22.] J. Frenkel, *Wave Mechanics—Advanced General Theory* (Oxford University, Oxford, 1934).
- [23.] D. A. Micha, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7562 (1999).
- [24.] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis, H. B. Schlegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 233 (2005).
- [25.] T. H. Dunning Jr, P. J. Hay, In *Modern Theoretical Chemistry*; H. F. Schaefer III, Eds., Plenum: New York, 1976; Vol **3**. pp 1–28.
- [26.] S. Matsika, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 7584.
- [27.] E. Epifanovsky, K. Kowalski, P.-D. Fan, M. Valiev, S. Matsika, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 9983.
- [28.] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 673.
- [29.] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Theor. Chim. Acta*, **1992**, *84*, 95.
- [30.] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.*, **1974**, *8*, 61.
- [31.] P. Celani, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 5546.
- [32.] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1977**, *11*, 421.
- [33.] D. Kats, T. Korona, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 104106.
- [34.] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997.
- [35.] R. Peverati, D. G. Truhlar, D. G. J. *Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *3*, 117.
- [36.] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297.
- [37.] A. N. Markevitch, S. M. Smith, D. A. Romanov, H. B. Schlegel, M. Y. Ivanov, and R. J. Levis, *Phys. Rev. A*, **2004**, *69*, 013401.
- [38.] C. A. Ullrich *Time-Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications*, Oxford University Press, Oxford New York, **2012**.
- [39.] M. Micciarelli, M. Valadan, B. Della Ventura, G. Di Fabio, L. De Napoli, S. Bonella, U. Rothlisberger, I. Tavernelli, C. Altucci and R. Velotta, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 4983.
- [40.] S. Xu, C. Wang and Y. Cui, *Chin. J. Chem.*, **2010**, *28*(5), 734.
- [41.] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
- [42.] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.
- [43.] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam,

M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[44.] Chemissian: software to analyze spectra, build density maps and molecular orbitals, Version 3.3, see at <http://www.chemissian.com/>.

[45.] M. Micciarelli, C. Altucci, B. Della Ventura, R. Velotta, V. Toşa, A. B. González Pérez, M. Pérez Rodríguez, Á. R. de Lera, and A. Bende, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 7161.

4. Calendarul realizărilor obiectivelor propuse în planul de realizare a proiectului

În perioada de execuție **Octombrie 2011 – Decembrie 2012** s-a studiat structura și dinamica proceselor de relaxare, respectiv propagarea în timp real al excitării prin radiație coerentă pentru sistemele moleculare 5- și 6-benziluracil. A fost elaborată o lucrare sub forma unui articol de tip „Conference Proceedings” apărută în IEEEExplore Digital Library, iar rezultatele preliminare au fost prezentate la patru conferințe internaționale sub forma de prezentări orale sau poster.

În perioada de execuție **Ianuarie – Decembrie 2013** s-a studiat structura și dinamica proceselor de relaxare pentru sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă și octyl methoxycinnamate, respectiv s-a continuat studiul propagării în timp real a excitării prin radiație coerentă pentru sistemele moleculare 5- și 6-benziluracil. S-a obținut geometria de echilibru a stărilor excitate S_1 , respectiv S_2 în cazul moleculelor acetofenonă și benzofenonă, cât și poziția punctelor de intersecții conice între stările excitate și starea fundamentală. Au fost elaborate două articole cotate ISI apărute în revistele Physical Chemistry Chemical Physics, respectiv American Institute of Physics Conference Series. S-a participat la elaborarea a altor două lucrări importante împreună cu trei grupuri internaționale (India, Israel și Ungaria) apărute în revistele Journal of Chemical Physics, respectiv Journal of Physical Chemistry A. Tematica acestor lucrări studiază natura punctelor de intersecție conică, respectiv dinamica de trecere prin aceste puncte de intersecție și aceste studii s-au demonstrat a fi de mare ajutor în a localiza mai ușor intersecțiile conice la sistemele moleculare propuse pentru studiu în cadrul proiectului. Totodată, rezultatele au fost prezentate la două conferințe internaționale sub forma de prezentare orală și poster.

În perioada de execuție **Ianuarie – Octombrie 2014** s-a studiat structura și dinamica proceselor de relaxare pentru sistemul molecular bis(2-ethylhexyl)-phthalate și acidul ortho-phthalat, respectiv s-a continuat studiul dinamicii proceselor de relaxare pentru sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă pentru stările triplet. S-a elaborat o nouă lucrare unde sunt prezentate rezultatele studiului propagării în timp real al excitării prin radiație coerentă pentru sistemele moleculare 5- și 6-benziluracil care a fost trimis spre publicare în revista Physical Chemistry Chemical Physics și care după prima sesiune de recenzie are șanse reale de a fi acceptat pentru publicare. Totodată o altă lucrare este în curs de elaborare, ea conține rezultatele referitoare la structura și dinamica proceselor de relaxare pentru sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă incluzând și canalele de intersystem crossing între stările de tip singlet, respectiv triplet. În paralel rezultatele au fost prezentate la o conferință internațională sub forma de poster.

Data

04.10.2014

Director proiect,



5. Publicații în cadrul proiectului

- [1.] A. Bende: "*Higher level singlet-triplet excited state relaxation dynamic pathways for acetophenone and benzophenone molecular systems*", Journal of Physical Chemistry A, (**2014**), – în curs de elaborare.
- [2.] A. Bende and V. Toşa: "*Modeling laser induced molecule excitation using real-time time-dependent density functional theory: Application to 5- and 6-benzyluracil*", Physical Chemistry Chemical Physics, (**2014**) – acceptate cu revizie majoră
- [3.] A. Bende: "*Low-lying excited-states and relaxation pathways of acetophenone*", AIP Conf. Proc., **1565**, 24 - 28 (**2013**). [PDF](#)
- [4.] A. Csehi, A. Bende, G. J. Halász, A. Vibók, A. Das, D. Mukhopadhyay, S. Mukherjee, S. Adhikarie, and M. Baer: "*Dressed Adiabatic and Diabatic Potentials for the Renner-Teller/ Jahn-Teller $F + H_2$ System*", Journal of Physical Chemistry A, **117**(36), 8497 - 8505 (**2013**). [PDF](#)
- [5.] M. Micciarelli, C. Altucci, B. Della Ventura, R. Velotta, V. Toşa, A. B. González Pérez, M. Pérez Rodríguez, Á. R. de Lera, and A. Bende: "*Low-lying excited-states of 5-benzyluracil*", Physical Chemistry Chemical Physics, **15**, 7161 - 7173 (**2013**). [PDF](#)
- [6.] A. Csehi, A. Bende, G. J. Halász, A. Vibók, A. Das, D. Mukhopadhyay and M. Baer: "*A tri-atomic Renner-Teller system entangled with Jahn-Teller conical intersections*", Journal of Chemical Physics, **138**(02), Article No: 024113 (**2013**). [PDF](#)
- [7.] A. Bende and V. Toşa: "*The role of the internal rotation on the 5-benzyluracil excited states*", Conference Proceedings of 5th Romanian Tier 2 Federation Grid, Cloud & High Performance Computing in Science, RO-LGC 2012, 25 – 27 October **2012**, page: 15 – 18. ISBN: 978-973-662-701-1. [PDF](#)

6. Participări la conferințe pe tematica proiectului

- [1.] 50th Symposium on Theoretical Chemistry – Quantum Chemistry and Chemical Dynamics – STC 2014, 14 – 19 September **2014**, Vienna, Austria. **Poster presentation:** A. Bende: "*Higher level singlet-triplet excited state relaxation dynamic pathways for acetophenone and benzophenone molecular systems*".
- [2.] 8th International Conference on Processes in Isotopes and Molecules" (PIM 2013); 25 – 27 September **2013** in Cluj Napoca, Romania **Oral presentation:** A. Bende: "*Low-lying excited-states and relaxation pathways of acetophenone*." [PDF](#)
- [3.] 9th European Conference of Computational Chemistry - EUCO-CC9, 01 – 05 September, **2013**, Sopron, Hungary. **Poster presentation:** A. Bende: "*Low-lying excited-states of benzyluracil isomers*." [PDF](#)
- [4.] 5th Romanian Tier 2 Federation Grid, Cloud & High Performance Computing in Science, RO-LGC 2012, 25 – 27 October **2012**, Cluj-Napoca, Romania. **Oral presentation:** A. Bende and V. Toşa: "*Modeling Laser-induced dynamics in benzyluracil*." [PDF](#)
- [5.] 11th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, 2 – 5 September **2012**, Mariapfarr, Austria. **Poster presentation:** A. Bende: "*Low-lying excited-states of 5-benzyluracil*". [PDF](#)
- [6.] Advanced Methods and Applications in Quantum Chemistry (AMAQC2012), 26-30 March **2012**, University of Stuttgart, Germany. **Poster presentation:** A. Bende: "*Modeling Laser-induced dynamics in benzyluracil*". [PDF](#)
- [7.] 4th annual meeting of the COST Action CUSPFEL, 21-23 March **2012**, "Babes-Bolyai" University, Cluj-Napoca, Romania. **Poster presentation:** A. Bende and V. Toşa: "*Modeling Laser-induced dynamics in benzyluracil*". [PDF](#)