

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada octombrie – decembrie 2011

Denumirea Programului din PN II: **Resurse Umane**

Subprogram: **Proiecte de cercetare pentru stimularea constituirii de tinere echipe de cercetare independente**

Codul proiectului: **PN-II-RU-TE-2011-3-0124**

Director de proiect: **Dr. Attila Bende**

Titlul proiectului: **Dinamica stărilor moleculare excitate prin interacție cu pulsuri de radiație coerentă**

Denumirea etapei:

Etapa I, anul 2011: **Studii de literatură științifică despre progrese în performanța unor noi metode teoretice în descrierea stărilor excitate moleculare;**

Perioada acoperită:

05 octombrie 2011 – 15 decembrie 2011

Cuprins

1	Introducere	2
2	Teoria stărilor moleculare excitate	2
2.1	Metoda multi-configurational self-consistent field (MCSCF)	3
3	Dezvoltări recente de metode pentru stări moleculare excitate	4
3.1	Metoda MRCI-F12	4
3.2	Metoda LT-DF-LCC2	6
	Bibliografie	7

1 Introducere

Studiul stărilor excitate moleculare prezintă un domeniu larg de aplicare în fizică, chimie, biologie sau știința materialelor. 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 lungă în comparație cu diferite fenomene (popularea unor orbitali moleculari, relexarea electronică, relexarea vibrațională, etc.) care se întâmplă la nivel molecular. Totodată pe durata achiziției datelor spectrale se obține 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.

2 Teoria stărilor moleculare excitate

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

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

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 este defapt o ecuație de valori și vectori proprii definit 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 construit cu ajutorul unui determinant de tip Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

unde $\varphi_i(r_j)$ reprezintă funcțiile de undă unielectronice.

Forma Hamiltonianului în aproximația Born-Oppenheimer, adică a electronilor într-un

câmp static exterior generat de sarcinile nucleelor este:

$$\hat{H} = \hat{T}_{cin} + \hat{T}_{Nuc-El} + \hat{T}_{El-El} \quad (2.3)$$

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

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

Din cauza alegerii funcției de undă de probă bazată pe dezvoltarea uni-electronică prin determinantul Slater definită în cadrul teoriei HF – vezi ecuația 2.2 – 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. Acesta poate fi corectată dacă în construirea funcției de undă inițială (funcția probă) includem mai multe tipuri de determinant Slater care conțin și diferite excitări uni-electronice – asemănător cu determinantul Slater al stării fundamentale prezentată de Ec. 2.2, dar cu pozițiile i și j permutate. Astfel se obține o funcție de undă de tip MCSCF care seamănă cu funcția de undă trucată din teoria interacției de configurație :

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (2.4)$$

Includerea unui număr mare de excitări uni-electronice înseamnă generarea unui număr mare de determinanți Slater $\binom{2k}{k}^2$, care 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 orbitali de valență avem posibilitatea de a reduce 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 poate estima efectele de corelare statică care provine 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 poate fi calculat împreună prin metoda state-averaged CASSCF

(SA-CASSCF) ca fiind:

$$E_{SA-CASSCF} = \sum_I \omega_I E_I \quad (2.5)$$

unde ω_I reprezintă un factor prin care este definit 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*) – configurație geometrică când două suprafețe de potențial a două stări diferite se intersectează – sau *avoided crossing* – configurație geometrică când cele două suprafețe de potențial a două stări diferite sunt apropiate.

3 Dezvoltări recente de metode pentru stări moleculare excitate

Metodele clasice prezentate în secțiunea 2 sunt metode 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 două factori de mărime. În cursul anilor au fost introduse diferite tehnici de aproximare cum ar fi density-fitting [2–4], localizare de orbitali [5–7] sau teoria de corelare explicită R_{12} [8–11].

3.1 Metoda MRCI-F12

Metoda numită interacția de configurație multireferință cu contracții interne (MRCI) [18, 19] este o metodă foarte eficientă în descrierea suprafețelor de potențiali, stări electronice excitate și multe alte cazuri în care metodele cu un singur determinat de referință de tip Slater cum ar fi coupled-cluster (CC) nu pot fi aplicate din cauza degenerărilor nivelelor energetice. Totodată, în funcție de dimensiunea sistemului de bază MRCI are o convergență foarte slabă, necesitând un set de baze cu dimensiuni foarte mare care din păcate face aproape imposibil utilizarea metodei în cazul unor sisteme moleculare mai mari. Această situație a fost rezolvată de Kutzelnigg [8] care a propus dezvoltarea funcției de undă convențională prin termeni care depind explicit de distanța electron–electron r_{ij} .

Funcția de undă MRCI cu contracții parțiale poate fi definit ca:

$$|\Psi_{MRCI}\rangle = \sum_I t_I |I\rangle + \sum_S \sum_a t_a^S |S^a\rangle + \sum_{p=\pm 1} \sum_{i>j} \sum_{ab} T_{ab}^{ijp} |\Phi_{ijp}^{ab}\rangle \quad (3.1)$$

unde $|I\rangle$ și $|S^a\rangle$ sunt funcții de stări de configurație (CFS) interne, respectiv singular ex-

terne. Spațiul de configurație internă $\{I\}$ conține toate configurațiile care au fost definite prin orbitali dublu-ocupați care pot fi create prin aplicarea excitării duble asupra configurațiilor de referință individuală și unde toate cuplajele de spini sunt luate în considerare. Similar, spațiul $\{S\}$ include toate funcțiile de configurație de electroni de tip $N-1$ generat prin anihilarea a doi orbitali și crearea unui orbital intern dintr-o configurație de referință oarecare.

Funcția de undă de tip MRCI-F12 este definit ca:

$$|\Psi_{MRCI-F12}\rangle = |\Psi_{MRCI}\rangle + t_{F12}\hat{Q}\hat{F}|0\rangle \quad (3.2)$$

unde \hat{F} este definit ca operatorul de excitare geminală de forma:

$$\hat{F} = \mathcal{F}_{\alpha\beta}^{ijp}\hat{E}_{ijp}^{\alpha\beta} + \mathcal{F}_{\alpha k}^{ij}\hat{E}_{ij}^{\alpha k} \quad (3.3)$$

unde $\mathcal{F}_{\alpha\beta}^{ijp}$ este integrala bielectronică peste funcțiile Slater geminale înmulțit cu o amplitudine fixă t_{ijp} ,

$$\mathcal{F}_{\alpha\beta}^{ijp} = \frac{1}{2}t_{ijp}\left(F_{\alpha\beta}^{ij} + pF_{\alpha\beta}^{ji}\right), \quad (3.4)$$

$$F_{\alpha\beta}^{ij} = \langle ij|F_{12}|\alpha\beta\rangle = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2)F_{12}\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2), \quad (3.5)$$

$$t_{ijp} = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \delta_{ij})^{-1}, & p = +1 \\ \frac{1}{4}(1 - \delta_{ij}), & p = -1. \end{cases} \quad (3.6)$$

Factorul de corelare F_{12} este aproximat fitând cu o combinație lineară a șase funcții geminale de tip Gaussian:

$$F_{12} = -\gamma^{-1}\exp(-\gamma r_{12}) \approx \sum_{i=1}^6 c_i \exp(-\alpha_i r_{12}^2) \quad (3.7)$$

Operatorul de proiecție de ortogonalitate forțată \hat{Q} este necesar pentru a păstra termeni geminali ortogonali pe funcția de undă convențională:

$$\hat{Q} = \hat{Q}_{\alpha\beta,ij} - \hat{Q}_{ab,ij} + \hat{Q}_S \equiv \hat{Q}_P + \hat{Q}_S \quad (3.8)$$

unde $\hat{Q}_{\alpha\beta,ij}$ proiectează pe spațiul infinit definit de toate excitările duble internal contractate $|\Phi_{ijp}^{\alpha\beta}\rangle$, iar operatorul $\hat{Q}_{ab,ij}$ elimină spațiul de configurație care deja este prezentă în forma convențională MRCI.

Pe baza acestor considerații convergența în funcție de dimensiunea setului de baze poate fi mult îmbunătățit, iar studiile pe sisteme moleculare concrete au arătat că putem obține rezultate bune chiar și cu un set de bază mai mică aplicând metoda F_{12} de corelare explicită în teoria MRCI.

3.2 Metoda LT-DF-LCC2

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

$$\mathbf{A}R^{\bar{m}} = \omega_{\bar{m}}\mathbf{M}R^{\bar{m}} \quad \text{și} \quad \tilde{L}^{\bar{m}}\mathbf{A} = \omega_{\bar{m}}\tilde{L}^{\bar{m}}\mathbf{M} \quad (3.9)$$

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

$$A_{\mu_i, \nu_j} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\nu_1}] \exp(T_2) | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\nu_2}] | 0 \rangle \\ \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{H}, \tau_{\nu_1}] | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_2 | [F, \tau_{\nu_2}] | 0 \rangle \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

unde τ_{μ_i} este operatorul covariant a excitării de una- sau două-particule, respectiv $\langle \tilde{\mu}_i |$ operatorul contravariant a funcțiilor stării configuraționale. \hat{H} și F reprezintă operatorii Hamiltonian, respectiv Fock. Introducerea aproximației orbitalelor localizați înseamnă folosirea în locul orbitalelor canonice delocalizați acești orbitali localizați în spațiu pe baza faptului că efectele de corelare dinamică au un caracter care depinde de distanța spațială între orbitali.

Aproximația locală. Scalarea foarte abruptă proporțional cu N^5 , unde N reprezintă numărul de funcții de undă, a metodelor de corelare post-Hartree-Fock în funcție de dimensiunea sistemului este considerat a fi neaccesibil 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 orbitalelor canonice Hartree-Fock (HF). Deoarece, orbitali ocupați pot fi permutate și rotite între ele fără să schimbe funcția de undă de tip HF, este foarte posibil să alegi pe acești orbitali în așa fel încât să maximalizăm caracterul local al acestor orbitali.

În teoria MP2 local (LMP2) dezvoltarea generală a funcției de undă de ordinul întâi:

$$|1\rangle = T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (3.11)$$

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

$$|1\rangle = \sum_{i,j \in \mathcal{P}} \sum_{a,b \in [i,j]} T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle. \quad (3.12)$$

Aici \mathcal{P} este o listă de perechi, care conține acele perechi de orbitali moleculari localizați (LMO¹) care sunt aproape între ele (pe baza unor criterii care pot fi variate). Domeniul

¹Local Molecular Orbitals

de excitare a orbitalelor $[i, j]$ sunt seturi de orbitali atomici de proiecție (PAO²) care sunt suficient de aproape de orbitali i sau j a LMO-ului. Numărul de termeni în dezvoltarea definită prin eq.(3.11) crește cu $\mathcal{O}(\mathcal{N}^\Delta)$ până când cel definit cu eq.(3.12) crește numai liniar cu dimensiunea sistemului.

Density fitting. Tratarea de tip *ab initio* a efectelor de corelare între electroni necesită evaluarea integralelor de repulsie între electroni (ERI³):

$$\langle pr | r_{12}^{-1} | qs \rangle = (pq|rs) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_p^*(1) \psi_q(1) \psi_r^*(2) \psi_s(2)}{r_{12}} \quad (3.13)$$

și costul calculării lor (în general transformarea lor de la orbitali atomici la orbitali moleculari) crește foarte rapid. Sunt multe tehnici de aproximare care încerc să reducă aceste costuri computaționale dintre care tehnica de tip “density-fitting” (DF) a dovedit a fi cel mai performant, conceptual simplu 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.(3.13)) sunt produse ale unor densități, care pot fi dezvoltate (aproximativ) cu ajutorul unei baze:

$$|pq\rangle \approx |\tilde{p}\tilde{q}\rangle = D_A^{pq} |A\rangle. \quad (3.14)$$

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

$$(pq|rs) \approx (\tilde{p}\tilde{q}|\tilde{r}\tilde{s}) = D_A^{pq} J_{AB} D_B^{rs}, \quad (3.15)$$

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

$$J_{AB} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{A(1) B(2)}{r_{12}} \quad (3.16)$$

Introducerea acestor aproximații ajută foarte mult în reducerea volumului de calcul și ca atare calcularea stărilor excitate pentru molecule cu dimensiuni medii folosind efecte de corelare între electroni devine accesibil.

Bibliografie

- [1] Attila Szabó, Neil S. Ostlund. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola, New York: Dover Publishing.

²Projected Atomic Orbitals

³Electron Repulsion Integrals

- [2] O. Vahtras, J. Almlöf, M.V. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993).
- [3] M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9986 (2000).
- [4] M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **114**, 661 (2001).
- [5] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 151 (1983).
- [6] S. Saebo, P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 213 (1993).
- [7] C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6286 (1996).
- [8] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 445 (1985).
- [9] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**(3), 427 (2006).
- [10] J. Noga, S. Kedžuch, J. Šimunek, S. Ten-No, *J. Chem. Phys.*, **128**, 174103 (2008).
- [11] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **127**, 221106 (2007).
- [12] T. Shiozaki, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **134**, 034113 (2011).
- [13] T. Shiozaki, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **134**, 184104 (2011).
- [14] K. R. Shamasundar, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054101 (2011).
- [15] D. Kats, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **131**, 124117 (2009);
- [16] K. Freundorfer, D. Kats, T. Korona, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **133**, 244110 (2010);
- [17] T. Korona, *Theor Chem Acc*, **129**, 15 (2011).
- [18] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- [19] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 514 (1988).

Director de proiect:

Dr. Attila Bende


