

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie –decembrie 2012

În cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru 6-benzyluracil (6BU) care constă în: i) descrierea stărilor excitate moleculare în cazul excitării verticale (geometria moleculei fiind în starea fundamentală fără a considera efectele relaxării geometriei); ii) descrierea geometriilor de echilibru pentru diferite stări excitate; iii) descrierea punctelor de intersecție (intersecții conice) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate.

Ca metode de investigare am folosit metode de tip multi-referință (SA-CASSCF¹) 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-CASPT2², respectiv MRCI³. 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 [1] împreună cu setul de bază a lui Dunning de tip „double + funcții de polarizare” (DZP) [2] fără a impune moleculei constrângeri de geometrice date de simetria moleculară. Pe baza studiilor făcute de Matsika și Epifanovsky [3,4], 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. Pe fragmentul benzenic avem alți șase orbitali de valență de tip π (trei dublu ocupați și trei virtuali) [5] care trebuie și ele incluse în spațiul activ. Așadar, în final vom avea un spațiu activ cu un număr de 16 orbitali în care sunt distribuite 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 un număr foarte mare de configurații de tip CSF⁴ care trec 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

¹State Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field

²Multi Reference Complete Active Space 2nd order Perturbation Theory

³Multi Reference Configuration Interaction

⁴Configuration State Function

intersecții conice (CI^5). 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 1) am făcut calcule utilizând metode mai avansate din punct de vedere a descrierii teoretice: i) MRCI [6] cu și fără corecții de tip Davidson [7]; ii) MS-CASPT2 [8]; iii) EOM-CCSD [9] și LT-DF-LCC2 [10]; TD-DFT [11].

Method	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 1. Valorile energiilor de excitare verticală pentru primele două nivele de excitare ale moleculei 6BU folosind spații active trei dimensiuni diferite.

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. Drept urmare considerăm că utilizarea unui spațiu activ cu dimensiunea (20,14) este suficient de 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 compară 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

⁵Conical Intersection

Înseamnă că în 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 lăstate să varieze, ele fiind considerate fixe sau „frozen”. Ca atare efectul orbitalilor închiși asupra orbitalilor din spațiu activ nu este luat în considerare.

Method	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. Valorile energiilor de excitare verticală pentru primele două nivele de excitare ale moleculei 5BU folosind spații active trei dimensiuni diferite.

Comparând valorile corespunzătoare obținute cu același metodă teoretică pentru cele două structuri diferite 5BU, respectiv 6BU constatăm că de exemplu pentru metoda EOM-CCSD nu există diferență semnificativă între stările excitate a celor două molecule. Diferență majoră o găsim pentru metoda SA-CASSCF. Aici diferitele spații active dau valori foarte diferite pentru cele două structuri moleculare. Până 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 vă prezentăm structura geometrică a moleculei 6BU în starea electronică fundamentală (vezi Figura 1). După cum se poate vedea molecula este formată din două fragmente, uracil și benzen care sunt legate între ele de o punte CH₂ în poziția a 6-ea a atomului de carbon al fragmentul uracil. După excitarea verticală există două posibile direcții de relaxare. Prima modalitate de relaxare este legat de distorsiunile geometrice ale fragmentului benzenic, iar al doilea poate fi localizat pe uracil. Dat fiind faptul că nivelul superior de excitare a fost ales nivelul al doilea, vom începe descrierea procesului de relaxare plecând de la

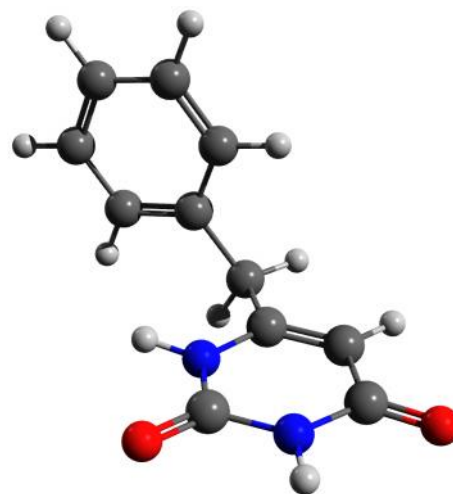


Figura 1. Structura geometrică de echilibru a moleculei 6BU în starea electronică fundamentală.

starea S_2 și vom urmări evoluția stărilor excitate până la starea fundamentală. Imediat după excitație 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 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 punctului CI între stările S_1 și S_0 . Geometria punctului CI(S_0S_1) este prezentată în figura 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).

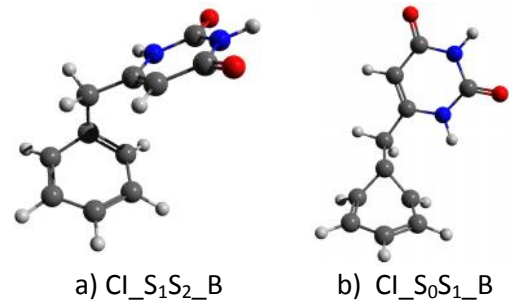


Figura 2. Geometria punctelor CI între stările S_1 și S_2 , respectiv S_0 și S_1 pe ramura benzenică.

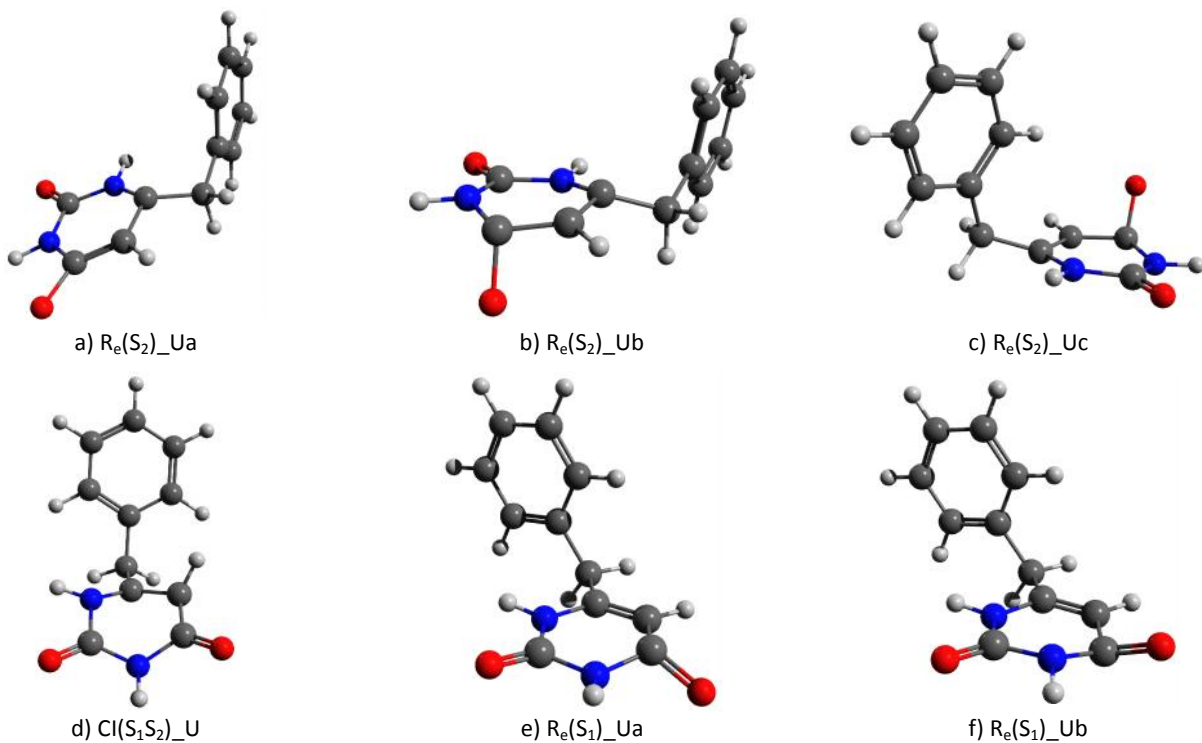


Figure 3. Diferite geometrii de echilibru și punct CI corespunzător ramurei uracil a moleculei 6BU.

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 conformațional 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 puțină modificare de la 1.198 – 1.470 – 1.348 la 1.231 – 1.448 – 1.355 Å. Trecând 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 3a. Din această geometrie sistemul trece din starea S_2 în starea S_1 prin punctul de intersecție CI(S_1S_2) (figura 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 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.

În cadrul fazei corespunzător perioadei 01/01/2012 – 15/12/2012 am studiat nivelele de excitare verticală a moleculei 6BU, respectiv diferitele modalități de relaxare geometrică a stărilor excitate în starea fundamentală. Declarăm că toate problemele corespunzător acestei perioade care au fost propuse pentru studiu în planul de realizare a proiectului au fost atinse. S-a elaborat un studiu în forma unui articol științific care în perioada imediat următoare va fi trimis spre publicare la o revistă cotate în sistemul ISI. Deasemenea rezultatele au fost prezentate în cadrul a trei conferințe internațional sub formă de poster.

Bibliografie:

- [1] MOLPRO, version 2010.1, A package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, *et al.* see <http://www.molpro.net>.
- [2] 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.
- [3] S. Matsika, *J. Phys. Chem. A* 2004, **108**, 7584.
- [4] E. Epifanovsky, K. Kowalski, P.-D. Fan, M. Valiev, S. Matsika, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* 2008, **112**, 9983.
- [5] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 673.
- [6] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Theor. Chim. Acta* 1992, **84**, 95.
- [7] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* 1974, **8**, 61.
- [8] P. Celani, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2000, **112**, 5546.
- [9] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1977, **11**, 421.
- [10] D. Kats, T. Korona, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* 2006, **125**, 104106.
- [11] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 1984, **52**, 997.

Director proiect,

