

Raport stiintific sintetic

privind implementarea proiectului in perioada octombrie 2011 –decembrie 2013

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.

În rezolvarea problemei dinamicii electronului sau a unor stări electronice excitate prin interacție cu un puls laser, o prima etapă este determinarea stării inițiale a sistemului. Aceasta stare rezultă ca urmare a interacției ultrascurte, de durată femtosecundelor, cu câmpul laser. În prima fază sunt descrise formalismele teoretice ce au fost dezvoltate în domeniu pentru calculul acestor stări excitate și diferitele metode folosite pentru obținerea lor. Se dau exemple de calcul care să ilustreze cât de performante sunt metodele folosite în calculul stărilor inițiale excitate pentru ca ulterior să studiem modul și mecanismele prin care sistemul se relaxează spre stări energetice inferioare.

S-a studiat cu această metodă comportamentul stărilor electronice excitate generate prin interacția câmpului laser cu moleculă pentru două cazuri specifice: un caz mai simplu a moleculei de formaldehidă, respectiv un caz mai complex a moleculei 6-benziluracil. S-a demonstrat o selectivitate în funcție de direcția de polarizare, respectiv frecvența de oscilație a câmpului laser.

În continuare în cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă, respectiv octyl-methoxycinnamate 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 singlet sau triplet; iii) descrierea punctelor de intersecție (intersecții conice) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate; iv) prezentarea spectrelor de absorbție UV-VIS.

Starile excitate pentru 6BU.

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-CASPT², 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 ξ + 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 .

¹State Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field

²Multi Reference Complete Active Space 2nd order Perturbation Theory

³Multi Reference Configuration Interaction

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 intersecții conice (CI⁵). 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]. 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.

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.

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 S1 avem o diferență relativ mică de 0.20 eV respectiv 0.36

⁴Configuration State Function

⁵Conical Intersection

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 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 lăsați să varieze, ele fiind considerate fixe sau „frozen”. Ca atare efectul orbitalilor închiși asupra orbitalilor din spațiul 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						

Tablul 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 Figure 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-ea a atomului de carbon al fragmentul uracil. După excitarea verticală există două posibile direcții de relaxare. Prima modalitate de relaxare este legată de distorsiunile geometrice ale

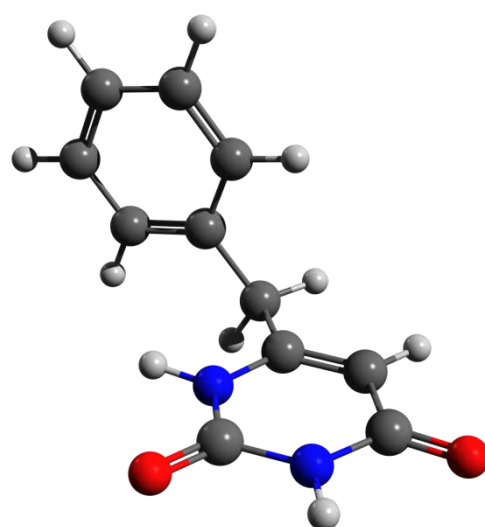


Figura 1. Structura geometrică de echilibru a moleculei 6BU în starea electronică fundamentală.

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 starea S_2 și vom urmări evoluția stărilor excitate până la starea fundamentală. Imediat după excitare 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).

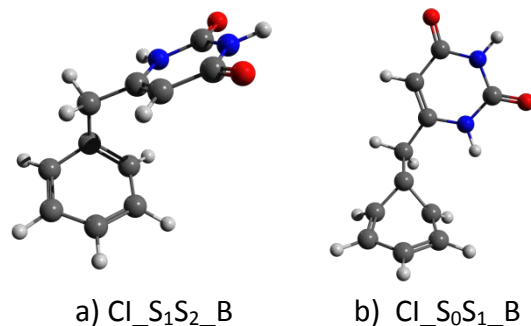


Figura 2. Geometria punctelor CI între stările S_1 și S_2 , respectiv S_0 și S_1 pe ramura benzenică.

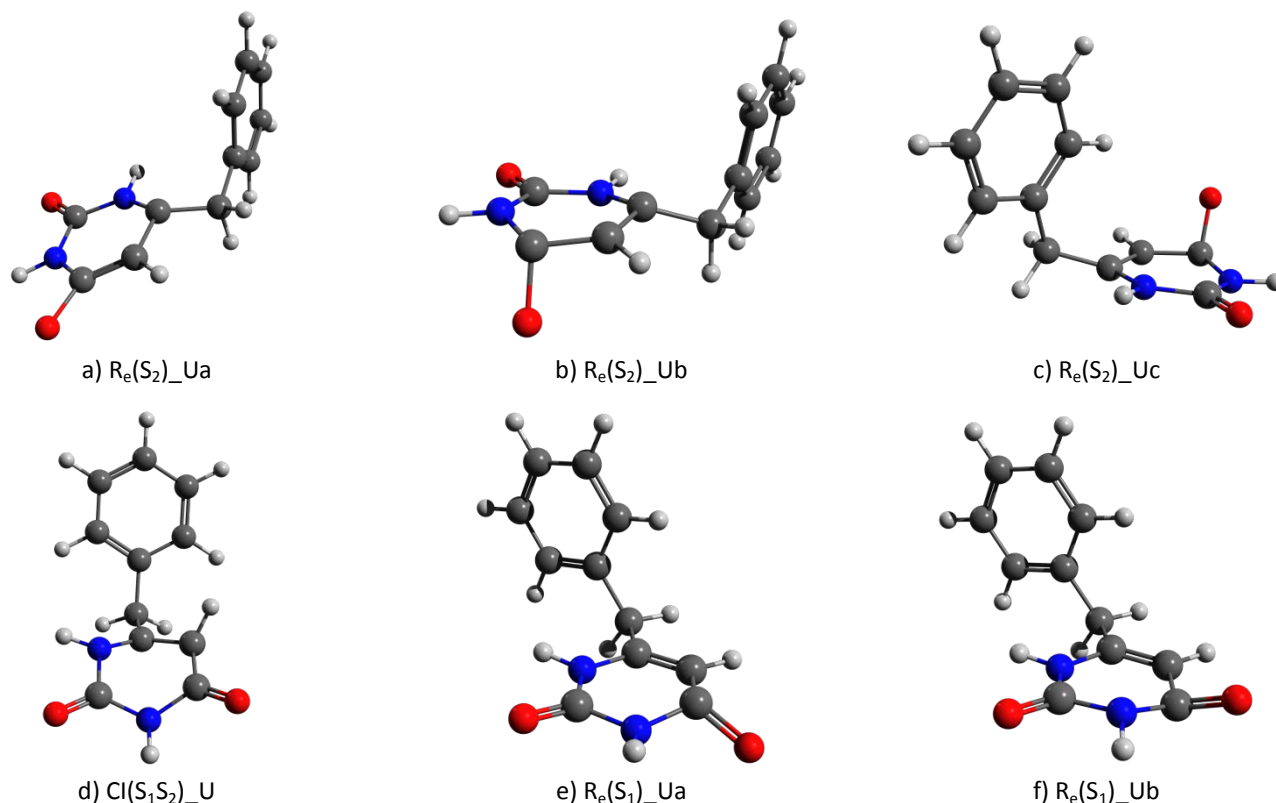


Figure 3. Diferite geometrii de echilibru și punct CI corespunzător ramurei uracil a moleculei 6BU.

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 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 → 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.

Teoria interacțiilor molecula-laser.

Determinarea stărilor cuantice în cazul unui sistem molecular constă este bazată pe teoria mecanicii cuantice a geometriei moleculare (poziția nucleelor) cât și a structurii energetice a norului electronic în jurul acestor nuclee. Structura energetică a nivelelor electronice poate fi determinată atât pentru starea fundamentală (sistemul molecular în stare neperturbată) cât și pentru stările electronice excitate (sistemul molecular în stare perturbată prin interacție cu un câmp extern). Studiul stărilor excitate moleculare are un domeniu larg de aplicare în fizică, chimie, biologie sau știința materialelor. Valorile energiilor stării electronice excitate (excitare verticală) ne arată comportamentul specific al moleculei în interacție cu radiația electromagnetică. 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. Prin calcule teoretice putem urmări în detaliu aceste aspecte ale dinamicii de excitare sau relaxare. Cunoașterea proceselor de relaxare moleculară poate ajuta în a rezolva diferite probleme cum ar fi protecția unor materiale la o iradiere UV îndelungată sau inducerea controlată a unor legături covalente.

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 [12,13]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.1)$$

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. (1.1) 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 construită cu ajutorul unui determinant de tip Slater:

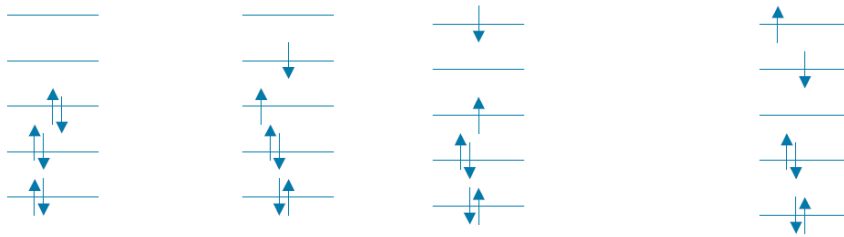
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

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

$$\hat{H} = \hat{T}_{cin} + \hat{T}_{Nuc-El} + \hat{T}_{El-El} \quad (1.3)$$

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.

Multi-configurational self-consistent field (MCSCF). Funcțiile de undă date prin ecuațiile 1.1 și 1.2 sunt definite numai pentru a descrie starea fundamentală a stărilor electronice pe motiv că determinantul Slater prin definiție reprezintă această stare electronică.



Starea
fundamentală

Starea
simplu excitată

Starea
dublă excitată

Figura 1. Schema de definiție a determinantilor 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 de a defini 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 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 determinant Slater care conțin și excitări uni-electronice – asemănătoare cu determinantul Slater al stării fundamentale dată de Ec. 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:

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (1.4)$$

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 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 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:

$$E_{SA-CASSCF} = \sum_I \omega_I E_I \quad (1.5)$$

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 unul sau doi factori de mărime. În cursul anilor au fost introduse diferite tehnici de aproximare cum ar fi density-fitting [14-16], localizare de orbitali [17-19] sau teoria de corelare explicită R_{12} [20-23].

Metoda LT-DF-LCC2⁶. 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:

$$\mathbf{A}\mathbf{R}^{\bar{m}} = \omega_{\bar{m}}\mathbf{M}\mathbf{R}^{\bar{m}} \quad \text{și} \quad \tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{A} = \omega_{\bar{m}}\tilde{\mathbf{L}}^{\bar{m}}\mathbf{M} \quad (1.5)$$

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

$$A_{\mu_i\nu_j} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] \exp(T_2) | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_1 | [\hat{H}, \tau_{\mu_2}] | 0 \rangle \\ \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{H}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle & \langle \tilde{\mu}_2 | [\hat{F}, \tau_{\mu_1}] | 0 \rangle \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

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 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 rotați între ei fără să schimbe funcția de undă de tip HF, este foarte posibil să alegi 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:

$$|1\rangle = T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (1.7)$$

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

$$|1\rangle = \sum_{i,j \in \mathcal{P}} \sum_{a,b \in [i,j]} T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (1.8)$$

Aici \mathcal{P} este o listă de perechi, care conține acele perechi de orbitali moleculari localizați (LMO⁷) 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 (PAO⁸) care sunt suficient de aproape de orbitalii i sau j a LMO-ului. Numărul de termeni în dezvoltarea definită prin eq.(1.7) crește cu $\mathcal{O}(N^4)$ pe când cel definit cu eq.(1.8)

⁶ Laplace Transformed Density Fitting Local CC2

⁷ Local Molecular Orbitals

⁸ Projected Atomic Orbitals

crește numai liniar cu dimensiunea sistemului. Tratarea de tip *ab initio* a efectelor de corelare între electroni necesită evaluarea integralelor de repulsie între electroni (ERI)⁹:

$$\langle pr|r_{12}^{-1}|qs\rangle = \langle pq|rs\rangle \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\varphi_p^*(1)\psi_q(1)\varphi_r^*(2)\psi_s(2)}{r_{12}} \quad (1.9)$$

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.(1.9)) sunt produsele unor densități care pot fi dezvoltate (aproximativ) cu ajutorul unei baze:

$$|pq\rangle \approx |\widetilde{pq}\rangle = D_A^{pq} |A\rangle. \quad (1.10)$$

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 :

$$|(pq|rs)\rangle \approx |(\widetilde{pq}|\widetilde{rs})\rangle = D_A^{pq} J_{AB} D_B^{rs}. \quad (1.11)$$

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

$$J_{AB} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{A(1)B(2)}{r_{12}} \quad (1.12)$$

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.

Pachetul de programe Molpro2012.1 – Molpro2012.1 [1] 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 a geometriei moleculei la nivelul teoriei date. Poate fi rulat în paralel folosind mediile de paralelizare MPI¹⁰ sau GA¹¹ Toolkit.

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 [24-27]. În cazul moleculelor poliatomice acest model nu este valabil deoarece efectele neadiabaticale ale sistemului multielectronic sunt foarte importante în cazul unor procese cum ar fi ionizarea sau disocierea [28-30]. Pentru aceste cazuri mai complexe s-a elaborat metoda reală de propagare dependentă de timp care se aplică metodelor Hartree-Fock (HF) sau DFT [31]. Ecuația Schrödinger dependentă de timp este definită prin expresia:

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \widehat{H}(t) \Psi(t) \quad (1.1)$$

Aplicând principiul Frenkel [32] pentru o variație arbitrară a funcției de undă dependentă de timp $\Psi(t)$:

$$\langle \delta \Psi(t) | (\widehat{H} - i \partial / \partial t) | \Psi(t) \rangle = 0 \quad (1.2)$$

⁹Electron Repulsion Integrals

¹⁰Message Passing Interface

¹¹Global Array

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:

$$(\hat{F}(t) - i \partial / \partial t |\phi_i(t)\rangle) = \sum_j |\phi_j(t)\rangle \epsilon_{ij}(t) \quad (1.3)$$

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

$$\hat{F}|\phi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle \epsilon_{ij} \quad (1.4)$$

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

$$\phi_i(t) = \sum_\mu c_{\mu i}(t) \chi_\mu \quad (1.5)$$

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

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_j c_{\mu i}(t) c_{\nu i}^*(t) \quad (1.6)$$

Într-o bază ortonormată ecuația (1.3) devine

$$(\mathbf{F}(t) - i \partial / \partial t) \mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(t) \boldsymbol{\epsilon}(t) \quad (1.7)$$

unde \mathbf{c} este matricea de coeficienți. Această ecuație (1.7) 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

$$\mathbf{F}(t) \boldsymbol{\rho}(t) - \boldsymbol{\rho}(t) \mathbf{F}(t) = i \dot{\boldsymbol{\rho}}(t) \quad (1.8)$$

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 [33] folosind următorul algoritm [34]:

$$\boldsymbol{\rho}(t_{i+1}) = e^{-2i\Delta t F(t_i)} \boldsymbol{\rho}(t_{i-1}) e^{+2i\Delta t F(t_i)} \quad (1.9)$$

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:

$$e_z(t) = \mathcal{E}(t) \sin(\omega t) \quad (1.10)$$

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

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0(t) + \mathbf{D}_z e_z(t) \quad (1.11)$$

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:

$$\mu_z(t) = \sum_A Z_A R_{Az} - \text{tr} \mathbf{D}_z \boldsymbol{\rho}(t) \quad (1.12)$$

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:

$$n_k(t) = \mathbf{C}_k^\dagger(0)\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{C}_k(0). \quad (1.12)$$

Metoda de calcul. Teoria prezentată mai sus este aplicată pentru moleculele de formaldehidă și 5-benzyluracil. Inițial geometriile moleculelor au fost optimizate folosind metoda DFT (independentă de timp) având M11L [35] ca funcțională de tip schimb-corelare, respectiv setul de baze def2-TZVP [36] folosind pachetul de programe MOLPRO [1]. Structurile geometrice ale moleculelor sunt prezentate în figura 1 (a)-(c). Axele principale de rotație sunt și ele prezentate în imagini care indică direcția câmpului

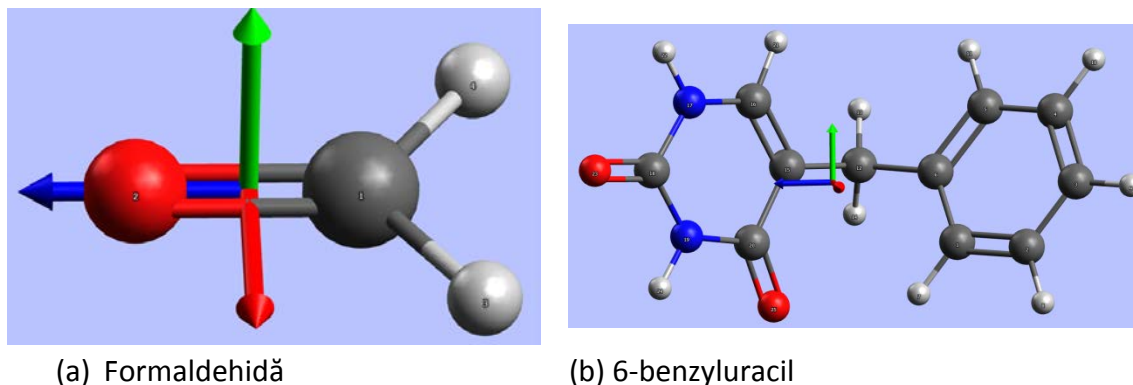


Figura 1. Structura geometrică a moleculelor de formaldehidă și 5-benzyluracil

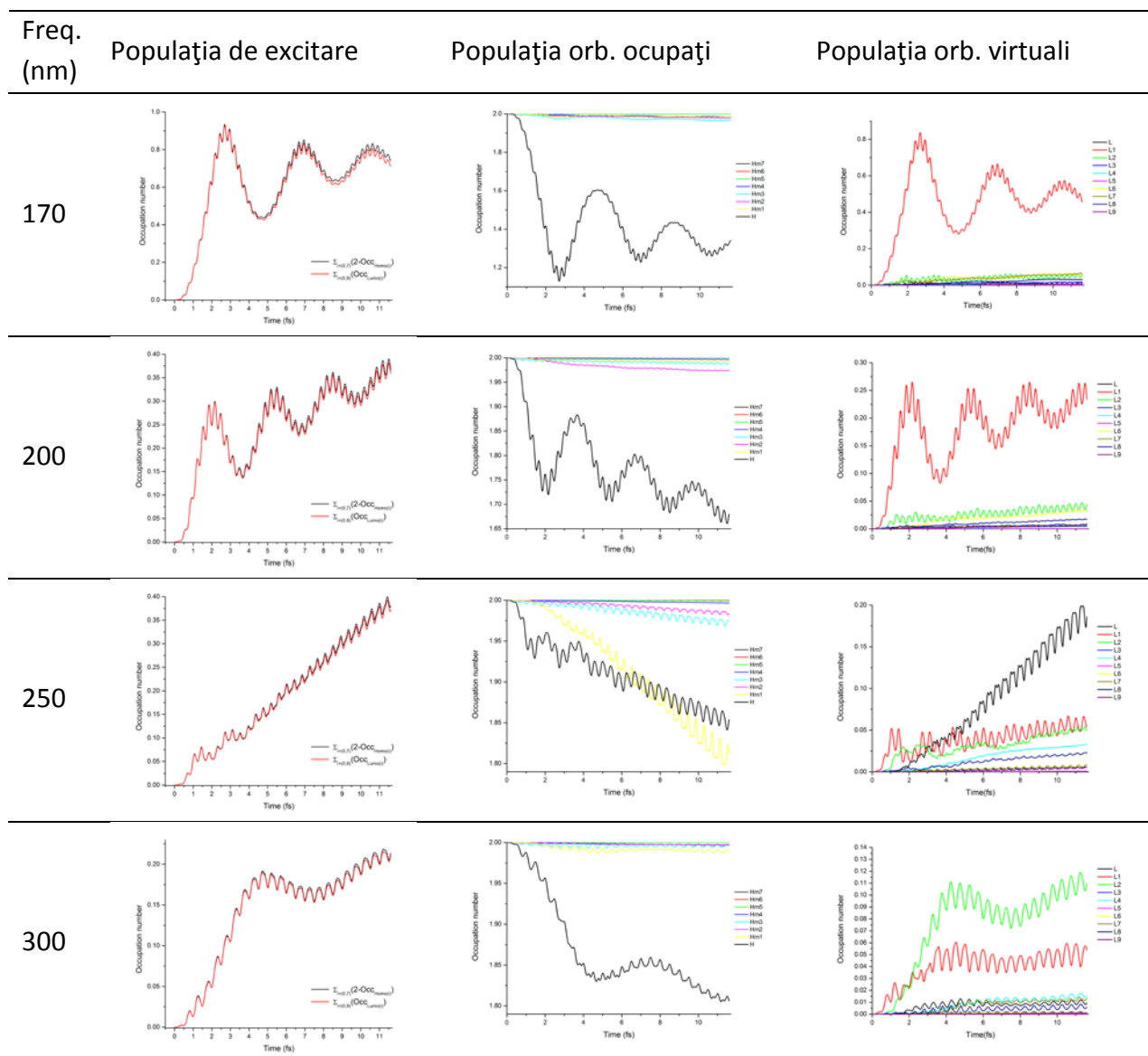


Figura 2. Populația totală, respectiv populația orbitalilor ocupați și virtuali pentru cele 4 valori 170 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm ale câmpului laser în cazul formaldehidei.

laser față de poziția moleculelor. Așadar direcția X este marcată cu culoarea verde, Y cu roșu, iar Z cu albastru. Pentru intensitatea câmpului laser s-a considerat valoarea 0.03 a.u. adică $3.17 \cdot 10^{13}$ W/cm². Timpul de iradiere a fost ales de 11.52 fs (480 a.u.) cu un pas de timp $\Delta t = 0.0048$ fs (0.2 a.u.). Pentru fiecare sistem în parte s-au ales diferite lungimi de undă pentru radiația excitatoare.

Aplicații: (a) Formaldehida. Molecula formaldehidei (Figura 1a) este un sistem molecular relativ simplu care conține o legătură dublă C=O, respectiv două legături simple C-H. Sistemul conține un număr de 16 electroni care sunt distribuiți pe 8 orbitali cu ocupare dublă perfectă pentru fiecare orbital. Excitarea moleculară s-a făcut folosind patru lungimi de unde diferite: 170 nm, 200 nm, 250 nm și 300 nm ale câmpului laser. Prin aceste valori ale câmpului am încercat să acoperim diferite tipuri de tranziții electronice (π - π^* , σ - π^*) din moleculă. Forma câmpului a fost considerată ca fiind una liniar polarizată în cele trei direcții principale de rotație. Rezultatele ne arată că cea mai eficientă excitare pentru lungimile de undă 170 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm ale câmpului laser se obține pentru un câmp liniar polarizat în direcția axei X, urmat de cel polarizat pe axa Z. Pentru axa Y rezultatele arată o eficiență foarte slabă, aproape inexistentă. Direcția câmpului pe axa X coincide cu „direcția” legăturii duble C=O, unde dipolul care se dezvoltă în timpul interacției cu câmpul laser este cel mai mare. În Figura 2 este prezentă evoluția în timp a numărului de ocupare total (depopularea orbitalilor ocupați, respectiv popularea celor virtuali), și separat depopularea diferiților orbitali ocupați, respectiv numărul de populare a orbitalilor virtuali care în timp devin populați din cauza excitării. Toate aceste populații de orbitali sunt considerate pentru cele patru lungimi de undă ale câmpului laser cu direcția de polarizare pe axa X. Așa cum se poate observa din figura 2 pentru frecvențele 170 nm și 200 nm avem tranziții numai între orbitalii HOMO¹² (orbitalul nr. 8) și LUMO¹³ + 1 (orbitalul nr. 10), având valori diferite ale numărului de populație. Așadar pentru frecvența 170 nm avem a populare mai accentuată decât pentru frecvența 200 nm. În cazul frecvenței 250 nm avem o schemă de excitare diferită față de cele două cazuri discutate anterior. Aici dispăre tranziția HOMO \rightarrow LUMO + 1 și apar două tranziții noi: HOMO - 1 \rightarrow LUMO, respectiv o combinație (suma celor două tranziții) HOMO \rightarrow LUMO + 1 și HOMO \rightarrow LUMO + 2. Comparând cele două tipuri de tranziții observăm că prima tranziție, cea HOMO \rightarrow LUMO + 1 este o tranziție mai eficientă, adică cu o rată de depopulare-populare mai bună decât în cazul celei de a doua tranziții. Această tranziție se poate asocia cu excitarea de tip π - π^* a legăturii duble C=O. În cazul excitării cu frecvența de 300 nm se mai observă o excitare slabă a sistemului, dar tranziția HOMO - 1 \rightarrow LUMO dispăre și rămâne numai al doilea tip de tranziție, adică cea de combinație, însă cu a rată de depopulare - populare mult mai mică și cu o eficiență relativă mai mare pentru tranziția HOMO \rightarrow LUMO + 2. În general orbitalii situați sub HOMO - 1 și orbitalii situați peste LUMO + 2 nu au o contribuție semnificativă în schema de excitare pentru nici unul dintre cele patru cazuri de frecvență a câmpului laser.

6-benzyluracil. Molecula 6-benzyluracil (6BU) este un sistem mult mai complex decât formaldehida. Ea conține un număr de 53 de orbitali dublu ocupați având un număr de 106 de electroni. Geometria moleculei s-a obținut folosind aceeași metodă de calcul ca și în cazul precedent. Din punct de vedere a schemei de excitare se pot defini două canale de excitare, unul pentru fragmentul uracil și unul pentru benzen [15], având comportamente diferite unul față de celălalt. Pentru frecvența câmpului laser s-au considerat două valori 254 nm și 290 nm, prima fiind egală cu diferența dintre prima stare excitată și cea fundamentală, iar a doua are o valoare mai mare care corespunde unei diferențe de energie mai mică între stările energetice menționate. Interesul nostru este să vedem dacă pentru valoarea de frecvență 290 nm a câmpului laser avem sau nu o excitare eficientă pentru moleculă. S-a aplicat un câmp cu cele trei direcții diferite de polarizare având însă aceleleași intensitate ca și în cazul formaldehidei. Pentru frecvența de 254

¹²Highest Occupied Molecular Orbital

¹³Lowest Unoccupied Molecular Orbital

nm cea mai eficientă excitare s-a obținut cu un câmp polarizat pe direcția Z a moleculei, cu o pantă de creștere a energiei totale de 0.41, urmată de cea obținută pentru direcția Y cu o pantă de 0.16, iar cea mai slabă eficiență s-a obținut pentru direcția X cu o pantă de creștere de numai 0.05. Pentru cazul frecvenței de 290 nm panta de creștere a energiei totale în direcția Z este 0.19, în direcția Y 0.05, iar în direcția X numai de 0.02. În continuare vom compara variația populațiilor orbitalilor pentru câmpul cu direcția de polarizare pe axa Z în cazul celor două frecvențe de excitare 254 nm, respectiv 290 nm. Spectrele cu variația în timp a acestor populații sunt prezentate în figura 3.

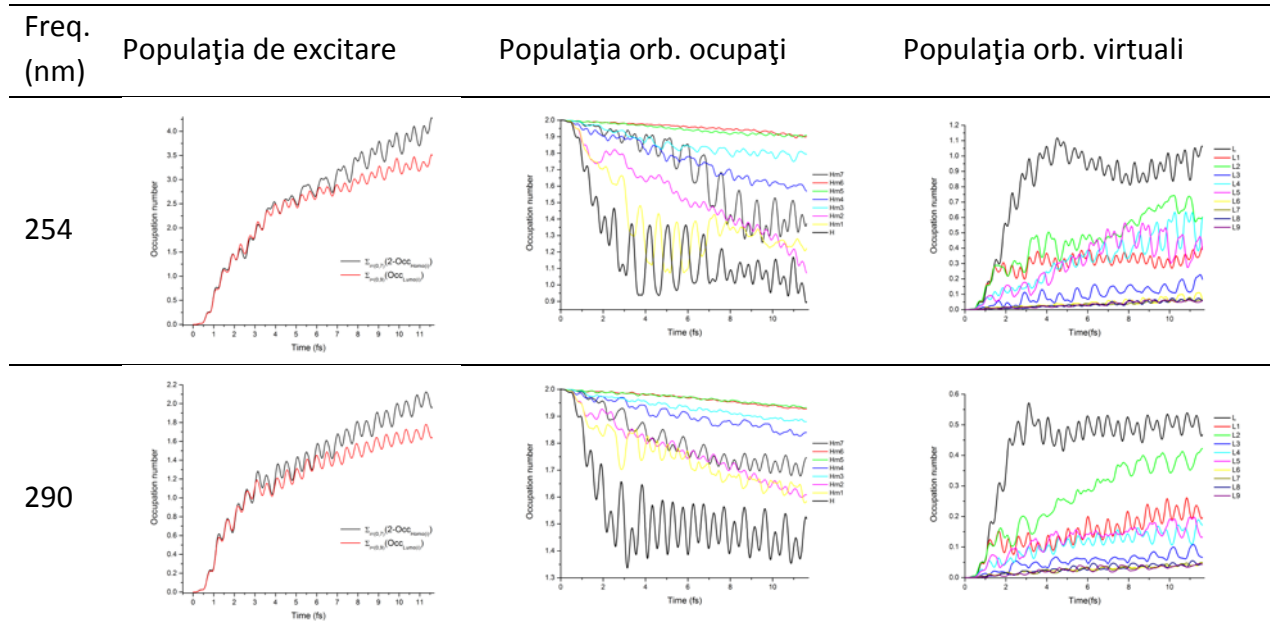


Figura 3. Populația totală, respectiv populația orbitalilor ocupați și virtuali pentru frecvența câmpului laser de 254 nm și 290 nm pentru molecula 6BU.

Din spectrul populației totale de excitare la frecvența 254 nm obținem a creștere destul de puternică. După un timp de 11 fs aproape 4 electroni ajung în starea excitată. La o excitare cu frecvența de 290 nm această populație de excitare ajunge la doi electroni, ceea ce reprezintă încă a eficiență de excitare bună. Din analiza eficienței de excitare în raport cu direcția de polarizare a câmpului deducem că efectul major în excitarea electronilor constă în migrarea electronilor în stare excitată de la uracil la benzen. În schema individuală de exciatare a diferiților orbitali ocupați sau virtuali vedem un comportament destul de complex. În general se poate afirma că se începe cu excitarea și popularea orbitalilor HOMO, respectiv LUMO, iar pe parcurs acești orbitali arată o saturație. Treptat și ceilalți orbitali ocupați aflați sub orbitalul HOMO prezintă diferite nivele de depopulare, iar concomitent orbitalii virtuali situați deasupra orbitalului LUMO se populează.

Concluzii. Folosind metoda reală dependentă de timp pentru modelul Hartree-Fock sau DFT am caracterizat excitarea unui sistem molecular poliatomic folosind un câmp laser având intensitate, frecvență, direcție de polarizare și timp de irradieră bine definite. La excitarea moleculelor s-a observat un comportament selectiv în funcție de direcția de polarizare a câmpului, ceea ce indică importanța orientării moleculelor pentru o excitare cât mai eficientă. Considerând diferite frecvențe de excitare față de frecvența rezonantă a stării excitate a moleculei, se mai observă o eficiență rezonabilă a excitării la frecvențe care diferă cu 40-50 nm de această frecvență rezonantă. Totodată în cazul acestor frecvențe se observă un comportament diferit în procesul de depopulare a orbitalilor ocupați, respectiv în popularea orbitalilor virtuali care este caracteristic acestor frecvențe de excitare. De exemplu, se poate observa că pentru anumite frecvențe tranziția dominantă este de tip $\pi-\pi^*$, iar pentru altele este tranziția de tip $n-\pi^*$ sau chiar $\sigma-\sigma^*$.

Starile excitate pentru acetofenona, benzofenona si octyl methoxycinnamate.

În cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru sistemele moleculare acetofenonă, benzofenonă, respectiv octyl-methoxycinnamate 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 singlet sau triplet; iii) descrierea punctelor de intersecție (intersecții conice) între suprafețele potențiale ale diferitelor stări excitate; iv) prezentarea spectrelor de absorbție UV-VIS.

Ca metode de investigare am folosit metode de tip multi-referință (SA-CASSCF¹⁴) pentru a descrie cât mai corect nivelele energetice degenerate în apropierea intersecțiilor conice 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-CASPT2¹⁵, respectiv MRCI¹⁶. 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 EOM-CCSD¹⁷, respectiv LT-DF-LCC2¹⁸.

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 [1] 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 [7]; ii) MS-CASPT2 [8]; iii) EOM-CCSD [9] și LT-DF-LCC2 [10].

Acetofenone. 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 , respective 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 aflate pe ciclul aromatic a benzenului ar trebui să includem și el 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) 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 CSF¹⁹ 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 diferit față de structura perfectă a inelului aromatic [37]. 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

¹⁴State Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field

¹⁵Multi Reference Complete Active Space 2nd order Perturbation Theory

¹⁶Multi Reference Configuration Interaction

¹⁷Equation of Motion Coupled Cluster

¹⁸Laplace Transformed Density Fitting Local Coupled Cluster

¹⁹Configuration State Function

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 1 am inclus valorile similare pentru fragmentele constituente benzen, respectiv acetonă. Prin această comparație observăm că prima stare excitată a acetofenonei este foarte asemănător 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 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 a 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. Analiză intensității tăriei oscilatorului arată că prima tranziție $S_0 \rightarrow S_1$ este interzisă, S_1 fiind o stare întunecată, excitația 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 similar 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 $1.439 \text{ \AA} - 1.429 \text{ \AA} - 1.422 \text{ \AA} - 1.422 \text{ \AA} - 1.430 \text{ \AA} - 1.437 \text{ \AA}$, iar cea pentru C=O este de 1.194 \AA . Distanța C–C cea mai lungă este obținută pentru legăturile vecine cu puntea C–C care leagă cele două fragmente ale benzenului, respectiv acetonă (vezi Figura 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

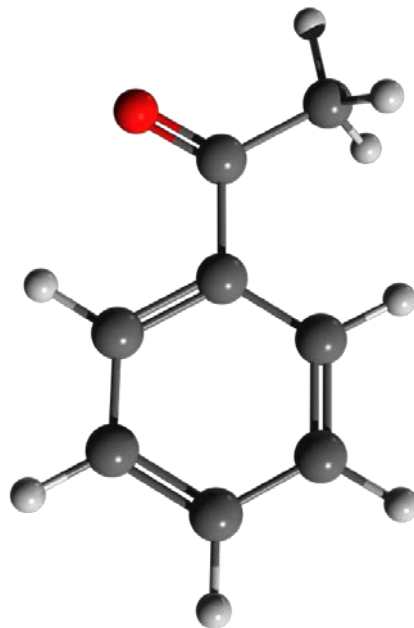


Figura 1. Structura geometriei optimizate a stării electronice fundamentale a acetofenonei.

	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 1. Valorile energiilor de excitație verticală pentru primele două nivele de excitație ale moleculelor acetofenonă, benzen, respectiv acetonă.

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 stare 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 asemănător atât cu starea fundamentală cât și cu prima stare excitată. Diferențele se observă numai la distanțele legăturilor C–C. Pentru acest caz distanțele legăturilor C–C este $1.457 \text{ \AA} - 1.416 \text{ \AA} - 1.372 \text{ \AA} - 1.404 \text{ \AA} - 1.448 \text{ \AA} - 1.458 \text{ \AA}$, iar cea pentru C=O este de 1.222 \AA . Observăm că

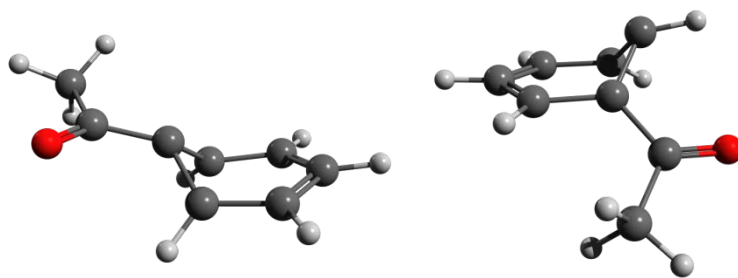


Figura 2. Geometriile intersecțiilor conice între starea fundamentală, respectiv prima stare excitată

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 . 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 a 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 între starea fundamentală, respectiv prima stare excitată sunt prezentate pe figura 2. 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 este de 5.17 eV , respectiv 5.26 eV . Schema de relaxare pentru acetofenonă care include atât stările singlet cât și stările triplet sunt prezentate pe figura 3.

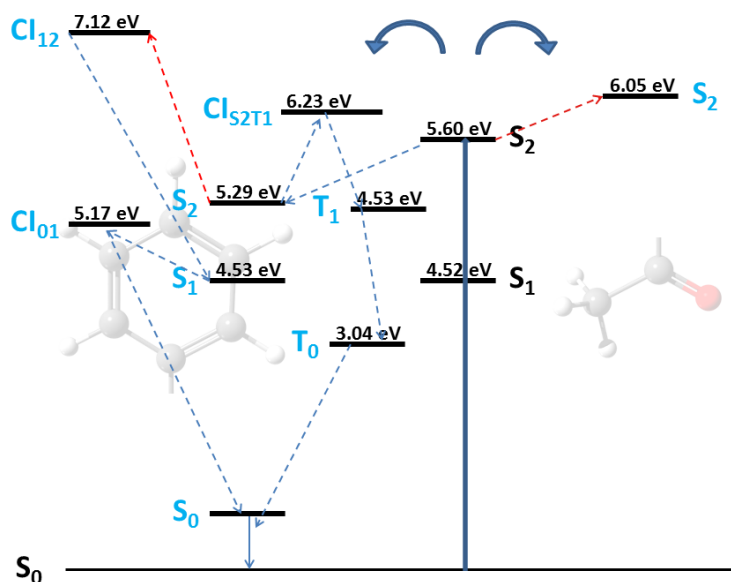


Figura 3. Schema de relaxare prin diferite canale de relaxare incluzând atât stările singlet cât și cele de triplet.

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 corespunzător a doua stare singlet excitată molecula nu poate să treacă bariera de potențial reprezentată de intersecția conică între stările S_2 și S_1 , fiind unul destul de mare, diferența de energie este de 1.83 eV . Deaceia o tranziție de forma $S_2 \rightarrow T_1$ este mult mai probabilă, diferența fiind aproape 1.0 eV . Astfel sistemul trece din starea singlet în starea triplet, iar în continuare tot procesul de relaxare se face pe canalul tripleților. Forma geometriei stării T_0 este apropiată de forma geometriei stării fundamentale în starea singlet. Pentru acest caz distanțele legăturilor C–C este $1.415 \text{ \AA} - 1.363 \text{ \AA} - 1.399 \text{ \AA} - 1.389 \text{ \AA} - 1.386 \text{ \AA} - 1.413 \text{ \AA}$, iar cea pentru C=O este de 1.345 \AA . 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.

Benzofenonă. Folosind aceleași considerente ca și în cazul acetofenonei, spațiul activ pentru acest caz s-a stabilit a fi (16,12), adică un număr de 16 electroni distribuite pe 8 orbitali ocupați, respectiv 4 orbitali virtuali. Din cauza unor orbitali de tip Rydberg s-a 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. Geometria stării fundamentale este prezentată în figura 4. La fel ca și în cazul acetofenonei, pentru această geometrie am găsit că structura inelelor benzenice sunt puțin diferit față de structura perfectă a inelului aromatic. Pentru distanțele C–C a inelelor am obținut următoarele valori: 1.398 Å – 1.383 Å – 1.391 Å – 1.391 Å – 1.390 Å – 1.398 Å, respectiv 1.390 Å – 1.391 Å – 1.374 Å – 1.391 Å – 1.383 Å – 1.398 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 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 vertical excitată avem o tranziție de tipul $n \rightarrow \pi^*$, specific excitării grupării de carbonil, respectiv pentru a doua stare vertical excitată o tranziție de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ care este specific 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 vertical excitată avem un surplus de electroni de 0.151e pe gruparea carbonilică. Astfel, pentru prima stare vertical excitată am găsit o migrație de sarcini de 0.086e de la fragmentul carbonil pe inelele benzenice, iar pentru a doua stare vertical excitată avem a migrație inversă de 0.057e de la inelul benzenic la fragmentul carbonil cu menținerea 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. Analiză 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 similar 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 una dintre inele se deformează, celălalt rămâne aproape identic cu structura

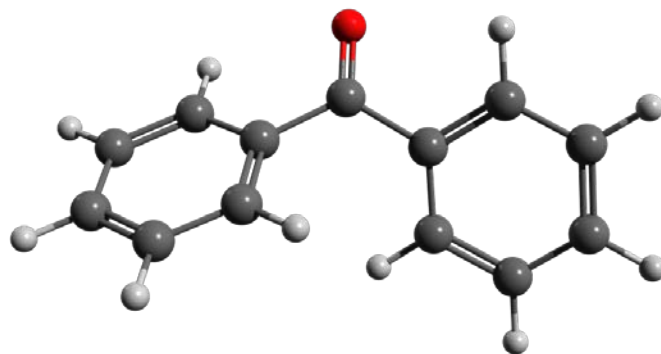


Figura 4. Structura geometriei optimizate a stării electronice fundamentale a benzofenonei.

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

stării fundamentale. 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.

Octyl methoxycinnamate. Structura moleculară este mult prea complicată pentru a putea fi abordat prin metoda multi-referință CASSCF. Deaceia am folosit metoda DFT dependentă de timp (TDDFT²⁰) [11]. Geometria moleculei a fost optimizată folosind funcționala de schimb și corelație M06-2X [38], respectiv setul de baze TZVP [39] implementată în pachetul de programe de chimie cuantică Gaussian09 [40]. Geometria stării fundamentale este prezentată în figura 5, iar spectrul teoretic UV-VIS generat cu programul Chemission [41] utilizând o lărgime de linie de 0.3 eV, respectiv profilul de linie de tip Gaussian este prezentată în figura 6.

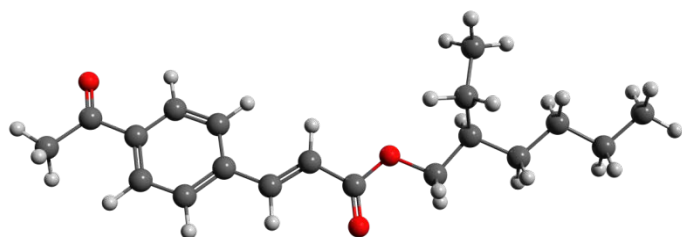


Figura 5. Structura geometriei de echilibru a octyl methoxycinnamate.

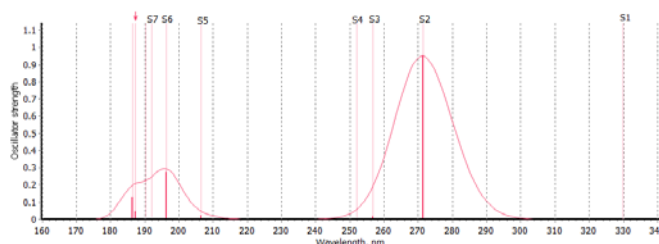


Figura 6. Spectrul teoretic UV-VIS a moleculei octyl methoxycinnamate.

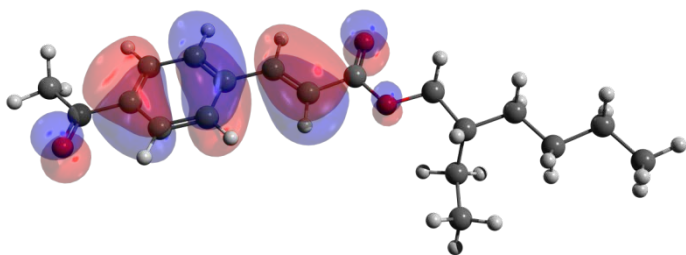


Figura 7a. Orbitalul HOMO a moleculei octyl methoxycinnamate.

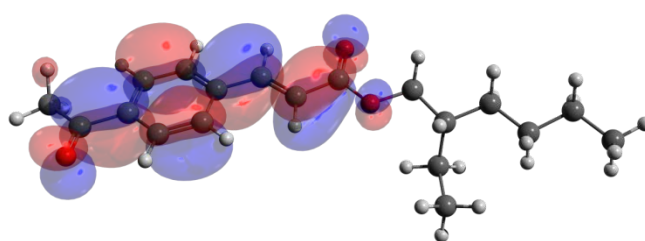


Figura 7b. Orbitalul LUMO a moleculei octyl methoxycinnamate.

După cum se poate observa spectrul UV-VIS prezintă două domenii spectrale bine diferențiate. Primul domeniu spectral se află centrată 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 7a), respectiv LUMO (vezi figura 7b) având o foarte mare intensitate a tăriei oscilatorului. Tranziția $S_0 \rightarrow S_1$ este o tranziție interzisă, S_1 fiind o stare întunecată, până când S_3 , respectiv S_4 au intensități prea slabe pentru a fi considerat eficiente în absorbția radiației UV.

În cadrul fazei corespunzător perioadei 01/01/2013 – 30/11/2013 am studiat nivelele de excitare verticală a moleculelor acetofenonă, benzofenonă respectiv octyl methoxycinnamate. Au fost determinate diferitele modalități de relaxare geometrică a stărilor excitate în starea fundamentală pentru sistemele acetofenonă, respectiv benzofenonă. Pentru octyl methoxycinnamate a fost determinat spectrul teoretic de absorbție UV. 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 două conferințe internaționale sub formă de prezentare orală, respectiv poster.

²⁰Time Dependent Density Functional Theory

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. Mitushenkov, 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.
- [12] Attila Szabó, Neil S. Ostlund. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mineola, New York: Dover Publishing.
- [13] David B. Cook (2005) *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Mineola, New York: Dover Publishing.
- [14] O. Vahtras, J. Almlöf, M.V. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, 213, 514 (1993).
- [15] M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, 113, 9986 (2000).
- [16] M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 114, 661 (2001).
- [17] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, 100, 151 (1983).
- [18] S. Saebo, P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 44, 213 (1993).
- [19] C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 104, 6286 (1996).
- [20] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, 68, 445 (1985).
- [21] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No, E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25(3), 427 (2006).
- [22] J. Noga, S. Kedžuch, J. Šimunek, S. Ten-No, *J. Chem. Phys.*, 128, 174103 (2008).
- [23] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 127, 221106 (2007).
- [24] K. C. Kulander, *Phys. Rev. A* 38, 778 (1988).
- [25] N. Rohringer, A. Gordon, R. Santra, *Phys. Rev. A* 74, 043420 (2006).
- [26] Z. Chen, T. Morishita, A.-T. Le, M. Wickenhauser, X. M. Tong, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* 74, 053405 (2006).
- [27] T. Morishita, Z. Chen, S. Watanabe, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* 75, 023407 (2007).
- [28] M. Lezius, V. Blanchet, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, A. Stolow, M. Y. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* 86, 51 (2001).
- [29] M. Lezius, V. Blanchet, M. Y. Ivanov, A. Stolow, *J. Comput. Phys.* 117, 1575 (2002).
- [30] A. N. Markevitch, S. M. Smith, D. A. Romanov, H. B. Schlegel, M. Y. Ivanov, R. J. Levis, *Phys. Rev. A* 69, 013401 (2004).
- [31] H. Eshuis, G. G. Balint-Kurti, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* 128, 114113 (2008).
- [32] J. Frenkel, *Wave Mechanics—Advanced General Theory* (Oxford University, Oxford, 1934).
- [33] D. A. Micha, *J. Phys. Chem. A* 103, 7562 (1999).
- [34] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis, H. B. Schlegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 233 (2005).
- [35] R. Peverati, D. G. Truhlar, *D. G. J. Phys. Chem. Lett.* 3, 117 (2011).
- [36] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297 (2005).
- [37] S. Xu, C. Wang and Y. Cui, *Chin. J. Chem.* **28**(5), 734 (2010).
- [38] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **120** 215 (2008).
- [39] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100** 5829 (1994).
- [40] 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.
- [41] Chemissian: software to analyze spectra, build density maps and molecular orbitals, Version 3.3, see at <http://www.chemissian.com/>.