

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
TEORINĖS FIZIKOS KATEDRA

Stepas Toliautas

FOTOCHROMINIŲ REIŠKINIŲ MODELIAVIMAS  
KVANTINĖS CHEMIJOS METODAIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Studijų programa –  
TEORINĖ FIZIKA IR ASTRONOMIJA

Studentas

Darbo vadovas

Konsultantas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Stepas Toliautas

doc. Juozas Šulskus

prof. Leonas Valkūnas

doc. Mikas Vengris

prof. Leonas Valkūnas

Vilnius 2009

## Turinys

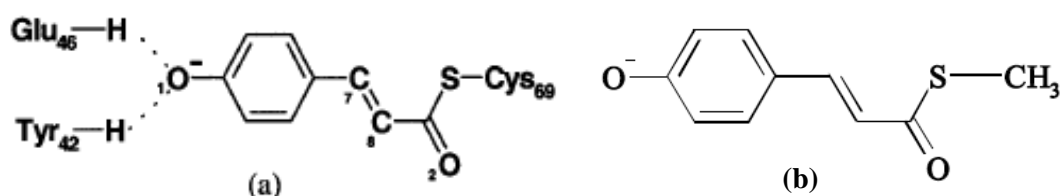
<b>Įvadas</b>	<b>3</b>
<b>1. Konfigūracijų superpozicijos metodai</b>	<b>6</b>
Elektronų koreliacija	6
Elektronų sužaditimai	6
Konfigūracijų superpozicija	7
SAC metodas	8
<b>2. Nestacionaraus tankio funkcionalo metodai</b>	<b>9</b>
Nestacionarios Kohno ir Shamo lygtys	9
Tankio funkcionalas ir tiesinis atsakas	10
Sužadintos sistemos būsenos	10
<b>3. Energijos paviršių tyrimas</b>	<b>12</b>
Sužadintų būsenų energijos paviršių ypatumai	12
Energijos paviršių tyrimo schema	12
<b>4. Kumaro rūgšties molekulė</b>	<b>14</b>
Pagrindinės būsenos energija	15
Sužadintos energijos būsenos	15
<b>5. Indolo-benzoksazino junginys</b>	<b>19</b>
Sužadintųjų energijos	19
Tirpiklio poveikis	21
Sužadintos būsenos dinamika	24
Sistemos dalių krūviai	26
<b>Išvados</b>	<b>28</b>
Literatūra	29

## Įvadas

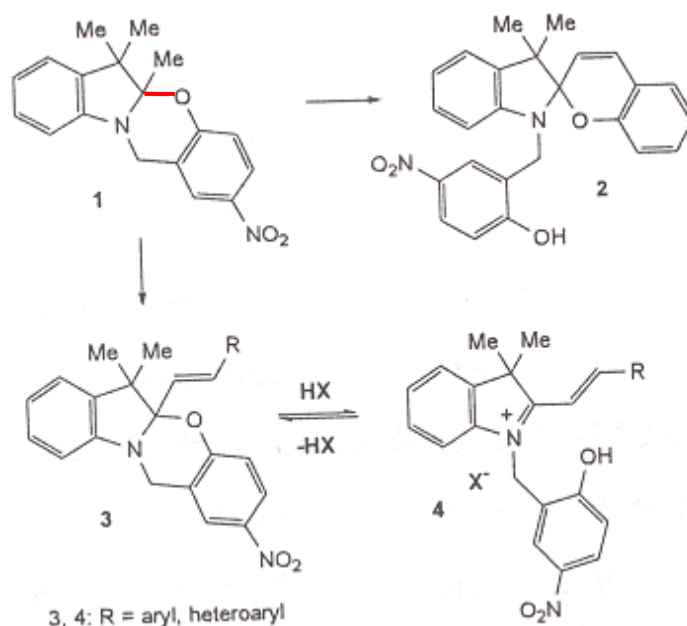
Kai kurie šviesai jautrūs molekuliniai dariniai sugėrę fotoną keičia spalvą arba išblunka, t.y. pasikeičia jų sugerties spektro pobūdis. Toks reiškinys vadinamas *fotochromizmu*. Sugerties spektro kitimas gali būti aiškinamas nagrinėjant molekulinės sistemos potencinės energijos funkcijos kitimą; šis kitimas savo ruožtu lemia sistemos struktūros pokyčius. Toliau pateikti du junginių, kurių fotochromizmas siejamas su grįžtamais molekulinės struktūros pokyčiais, pavyzdžiai.

Geltonajame fotoaktyviajame baltyme (photoactive yellow protein, PYP) fotono sugertis sukelia reakcijų seka, kurios metu baltymas, paprastai susuktas į spiralę, kiek atsisuka [1]. Manoma, kad baltymo deformaciją lemia procesas, vykstantis šviesai jautrioje baltymo dalyje – *p-kumaro rūgštis* (pCA) molekulėje (1 pav.) [2]. Pradinė šio proceso dalis yra molekulės posūkis apie dvigubą anglies jungtį (1 pav. a) pažymėtą skaitmenimis 7 ir 8) [3]. Mažiausias savarankiškas (be baltymo) pCA molekulės modelis yra tiometilo *p-kumaro* (TMpC) rūgštis. Šios molekulės žadinimo-zondavimo spektre [4] atsiranda laikina sugerties juosta, kurios centras yra apie 440 nm. Gali būti, kad ši juosta atitinka deformuotos molekulės sužadimą.

Kitas pavyzdys yra chemiškai aktyvūs *benzoksazino* dariniai (2 pav.) Pastebėta, kad cheminių bei šviesos sugerties reakcijų metu šių darinių spektruose atsiranda jų atskirų molekulinų grupių pėdsakai; atrodo, tarsi molekulė trumpam laikui suskyla į dvi mažesnes dalis (2 pav. 2, 4) [5]. Pavyzdžiui, indolo-benzoksazino junginio (2 pav. 1) spektriniai tyrimai [6] rodo, kad sugėrusi fotoną molekulė nutraukia C-O jungtį (pažymėtą raudonai) ir po kurio laiko (~12 ps) atsiskiria į dvi priešingo krūvio grupes (minėta C-O jungtis pailgėja nuo 1,47 iki 3,07 Å). Norint, kad grupės išliktų jonizuotos (ir reiškinys būtų grįžtamas), junginys būna tirpiklyje, neturinčiame laisvų protonų (pavyzdžiui, acetonitrile).



1 pav. a) pCA molekulė PYP baltyme, b) TMpCA molekulė



**2 pav.** Benzoksazino dariniai: 1, 3 – vientisi, 2, 4 – su atskilusia grupe [5]

Abiem atvejais dalis fotono energijos virsta molekulės deformacijos (mechanine) energija, o praėjus kelioms nanosekundėms po sužadavimo sistema grįžta į pradinę būseną. Toks reiškinys turi plačias taikymo galimybes nanotechnologijoje (pvz., konstruojant molekulinis jungiklius); nuodugniai ištyrus panašius reiškinis bei nustatius fizikines jų priežastis, tampa įmanoma juos panaudoti ir efektyviai valdyti.

Fotochrominiai reiškiniai ypatingi tuo, kad molekulinės struktūros kitimą jų metu lemia tiek pagrindinės, tiek sužadintų sistemos būsenų energijos paviršių pobūdis. Todėl nagrinėjant tokius reiškinis reikalingi tikslūs sužadintų būsenų energijos skaičiavimo metodai bei praktiškai pritaikoma energijos paviršių tyrimo schema, analogiška pagrindinės būsenos geometrijos optimizavimui. Šiuolaikiniai sužadintų būsenų energijos skaičiavimo metodai, pagrįsti konfigūracijų superpozicijos ir nestacionaraus tankio funkcionalo teorijomis, aptariami šio darbo pradžioje. Po to panaudojant šiuos metodus (įdiegtus kvantinės mechanikos skaičiavimų paketuose) nagrinėjami procesai TMpC rūgštis ir indolo-benzoksazino junginio molekulėse po fotono sugerties.

Darbo tikslai:

- gauti ir aptarti TMpC rūgštis molekulės sužadintų būsenų elektrono energijos spektrą, sukant molekulę apie dvigubą anglies jungtį;
- gauti indolo-benzoksazino junginio bei jo dalių sužadintų būsenų elektronus spektrus pagrindinėje (optimizuotoje) molekulių padėtyje;

- įvertinti tirpiklio įtaką indolo-benzoksazino junginio struktūrai ir jo sugerties spektrui;
- ištirti pagrindinio indolo-benzoksazino junginio sužadavimo savybes ir aptarti sistemos dinamiką po sužadavimo.

Darbo metu nagrinėtos tik singuletinės (nulinio sukinio) energijos būsenos. Molekulės modeliuotos kvantinės mechanikos skaičiavimų paketais *Gaussian03* [7] ir *Gamess-US* [8]. Visi skaičiavimai atlikti naudojant Fizikos fakulteto Teorinės fizikos katedros kompiuterius.

# 1. Konfigūracijų superpozicijos metodai

## Elektronų koreliacija

Tradicinis molekulinų sistemų modeliavimo metodas – Hartrio ir Foko metodas – paremtas suderintinio lauko artiniu, t.y. sistemos dalelių sąveika iš dalies pakeista suvidurkintu dalelių „lauko“ poveikiu; atskiros dalelės padėtis nepriklauso nuo visų kitų dalelių koordinatų. Tokios prielaidos pasekmė – Hartrio ir Foko metodu apskaičiuota pilnoji sistemos energija visada didesnė už tikrąją:

$$E_0 = E_{HF} + E_C ; \quad (1)$$

čia  $E_C$  – dalelių (elektronų) *koreliacijos energija* (visada neigiama). Nors koreliacijos energija sudaro tik nedidelę dalį (<1%) visos sistemos energijos, nagrinėjant cheminius reiškinius atskirų elektronų sąveika neretai tampa vienu iš veiksnių, lemiančių sistemos evoliuciją. Mažų sistemų koreliacijos energijos vertę daugiausia lemia sąveika tarp toje pačioje molekulinėje orbitalėje esančių elektronų. Didesnėse molekulėse tampa reikšminga ir sąveika tarp skirtingose orbitalėse esančių elektronų, kurie gali turėti tiek skirtingą, tiek vienodą sukinį.

## Elektronų sužadainimai

Hartrio ir Foko metodas vaizduoja sistemos banginę funkciją kaip *Sleiterio determinantą*, sudarytą iš atskirų dalelių banginių funkcijų (molekulinų orbitalių):

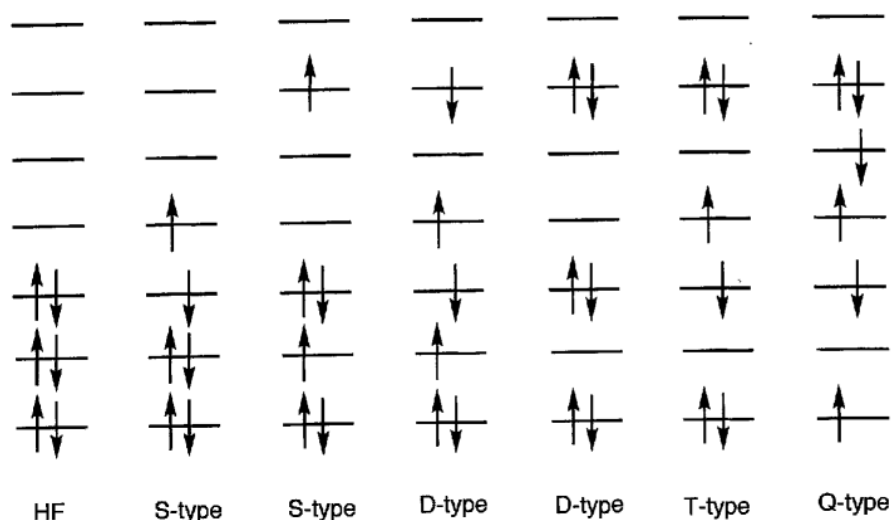
$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_n^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_n^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_n^N \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Čia  $N$  – sistemos dalelių (elektronų) skaičius. Hartrio ir Foko metodo banginė funkcija dažnai naudojama kaip tikslesnių metodų atskaitos taškas:

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_i a_i \Phi_i ; \quad (3)$$

čia koeficientas  $a_0$  artimas vienetui. Įvairūs elektronų koreliaciją įskaitantys metodai skiriasi papildomų eilutės narių išraiška ir koeficientų  $a_i$  vertėmis. Žinomiausi yra Miolerio ir Pleseto trikdžių teorijos bei konfigūracijų superpozicijos metodai.

Papildomi banginės funkcijos nariai dažnai vaizduojami kaip *sužadinti Sleiterio determinantai*. Juose viena ar kelios užimtų būsenų banginės funkcijos pakeičiamos laisvų (virtualių) būsenų funkcijomis. Toks pakeitimas analogiškas elektrono perkėlimui iš užimtos orbitalės į laisvą (3 pav.), todėl šiuos determinantus patogiu naudoti sužadintų elektrono energijos būsenų aprašymui. Pagal pakeistų funkcijų skaičių determinantai skirstomi į S tipo (Single, vienkartinio sužadinimo), D tipo (Double, dvigubo sužadinimo), T tipo ir taip toliau.



**3 pav.** Sleiterio determinantų tipai [9]

Sužadintus determinantus naudojančių metodų bendrą tikslumą lemia du faktoriai. Baigtinis bazinių funkcijų rinkinys riboja molekulinę orbitalių aprašymo tikslumą, o baigtinis determinantų skaičius riboja elektronų sąveikos reiškinį indėlį.

### Konfigūracijų superpozicija

*Konfigūracijų superpozicija* (configuration interaction, CI) – paprasčiausias elektronų koreliaciją įskaitantis metodas. Šiuo atveju banginės funkcijos eilutė išdėstoma šitaip:

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i . \quad (4)$$

Sistemos būsenos gaunamos sprendžiant tikrinių verčių lygtį:

$$\sum_i \langle \Phi_j | H | \Phi_i \rangle a_i = E a_j . \quad (5)$$

Operatoriaus išraiškoje esantys Sleiterio determinantai sudaromi iš Hartrio ir Foko orbitalių; skaičiavimų metu jie nekeičiami. Išsprendus tikrinių verčių lygtį

(diagonalizavus matricą), žemiausia tikrinė vertė atitinka pagrindinės būsenos energiją, o jos tikrinis vektorius  $\mathbf{a}$  – koeficientų prie Sleiterio determinantų vertės. Kitos tikrinės vertės atitinka sužadintas sistemos būsenas.

Egzistuoja įvairūs CI metodo variantai, skiriami pagal tai, kurioje vietoje nutraukiama banginės funkcijos eilutė (4). CIS (CI Singles) įskaito tik vienkartinius sužadinimus. Šis metodas naudojamas patikslinti sužadintų būsenų spektrą; pagrindinės būsenos energijos jis nepataiso [9]. Didžiausią įtaką pagrindinei būsenai turi dvigubų sužadinimų narys, todėl dažniausiai praktikoje naudojamas metodo variantas yra CISD (CI Singles-Doubles). Kiti variantai įskaito trigubus ir keturgubus sužadinimus; aukštesnės eilės nariai dažniausiai nenaudojami, nes jų įskaitymas smarkiai didina skaičiavimų apimtį, o gautas indėlis būna nežymus.

### SAC metodas

Kiek sudėtingesniu banginės funkcijos skleidiniu paremtas SAC (symmetry adapted cluster) metodas [10]. Pagrindinė būsena šiuo metodu aprašoma taip:

$$\begin{aligned}\Psi_g &= e^{\sum_i a_i S_i} \Phi_{HF} = (1 + \sum_i a_i S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_i a_j S_i S_j + \dots) \Phi_{HF} = \\ &= \Phi_{HF} + \sum_i a_i \Phi_S + \sum_i a_i \Phi_D + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_i a_j \Phi_{DD} + \dots;\end{aligned}\tag{6}$$

čia  $S_i$  – vienkartinių ir dvigubų sužadinimų operatoriai:

$$S_i = S_i^a + D_{ij}^{ab},\tag{7}$$

(indeksai  $i, j$  žymi užimtas, o  $a, b$  – laisvas (virtualias) elektronines būsenas), o  $S_i S_j$  – šių operatorių sandaugos.

Sužadintos sistemos būsenos apibrėžiamos šitaip:

$$\begin{aligned}\Psi_e &= \sum_k d_k R_k \Psi_g = \\ &= (\sum_k d_k R_k + \sum_{i,k} a_i d_k S_i R_k + \dots) \Phi_{HF} - \sum_k d_k M_{gk} \Psi_g;\end{aligned}\tag{8}$$

$$M_{gk} = \langle \Psi_g | R_k | \Psi_g \rangle;$$

čia  $R_k$  – sužadinimų iš pagrindinės būsenos operatoriai. Skaičiuojant singuletines (nulinio sukinio) sužadintas būsenas,  $R_k$  ir  $S_i$  yra analogiški.

Naudojant SAC metodą, dalis žemesnės eilės sužadinimų praleidžiama (kaip tai padaryta skleidžiant (6)), o jų vietoje įskaitomi kai kurie aukštesnės eilės sužadinimai. Taip siekiama, kad CI eilutė konverguotų greičiau.



## 2. Nestacionaraus tankio funkcionalo metodai

### Nestacionarios Kohno ir Shamo lygtys

*Nestacionaraus tankio funkcionalo teorija* (time-dependent density functional theory, TD-DFT) yra tankio funkcionalo teorijos praplėtimas kintančioms laike sistemoms. Jos pagrindas yra Rungės ir Grosso teorema [11], analogiška pradinės teorijos Kohno ir Shamo teorems; ji teigia, kad sistemą veikiantis potencinis laukas ir jos banginė funkcija gali būti vienareikšmiškai nustatyti iš elektronų pasiskirstymo. Todėl sistemos veikimas

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | (i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t)) | \Psi(t) \rangle \quad (9)$$

yra elektronų tankio funkcionalas:

$$A = A[\rho(\vec{r}, t)]. \quad (10)$$

Sistemos parametrus pagrindinėje būsenoje galima gauti minimizuojant (10) funkcionalą:

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0. \quad (11)$$

Išskleidus elektronų tankį bazinių funkcijų eilute

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \psi_i^{KS*}(\vec{r}, t) \psi_i^{KS}(\vec{r}, t) \quad (12)$$

ir apibrėžus potencinio lauko funkciją

$$V_{ef}(\vec{r}, t) = V_{is}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}, t)}, \quad (13)$$

gaunamos nestacionarios Kohno ir Shamo lygtys (dar vadinamos Rungės ir Grosso lygtimis):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{KS}(\vec{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, t) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}, t). \quad (14)$$

Bendroju atveju sistemos būsenos kitimas laike gaunamas skaitmeniškai (pvz., baigtinių skirtumų metodu) sprendžiant (14) lygtis. Kaip ir įprasto tankio funkcionalo atveju, metodo tikslumas smarkiai priklauso nuo koreliacinio nario (šiuo atveju  $A_{xc}$ ) artinio parinkimo.

## Tankio funkcionalas ir tiesinis atsakas

Jei išorinio lauko poveikis sistemai nedidelis, bendrąsias nestacionarias lygtis galima supaprastinti ir nagrinėti tik tiesinį sistemos atsaką. Bendruoju atveju sistemos išoriniame lauke tankis

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \rho^{(1)}[\delta V_{is}] + \rho^{(2)}[\delta V_{is}^2] + \dots; \quad (15)$$

nagrinėjant tik tiesinį narį ir naudojant dažninį atvaizdavimą,

$$\begin{aligned} \delta\rho(\vec{r}, \omega) &= \int \chi(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) \delta V_{is}(\vec{r}_2, \omega) d\vec{r}_2 = \\ &= \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) \delta V_{ef}[\rho](\vec{r}_2, \omega) d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Čia  $\chi_{KS}$  – Kohno ir Shamo sistemos tiesinio atsako funkcija, išreikšta per sistemos parametrus stacionarioje būsenoje:

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\psi_j^{KS}(\vec{r}) \psi_j^{KS*}(\vec{r}_2) \psi_k^{KS}(\vec{r}_2) \psi_k^{KS*}(\vec{r})}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta}. \quad (17)$$

Ištačius potencialinio lauko funkcijos (13) pokytį į (16) išraišką, gaunama Dysono lygtis:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}_4, \omega) &= \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_4, \omega) + \\ &+ \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega) \left( \frac{1}{r_{23}} + f_{xc}(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \omega) \right) \chi(\vec{r}_3, \vec{r}_4, \omega) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3; \end{aligned} \quad (18)$$

čia  $f_{xc} = \frac{\delta^2 A_{xc}}{\delta\rho(\vec{r}, t) \delta\rho(\vec{r}_2, t_2)}$  – koreliacijos branduolys.

Iteraciniu būdu sprendžiant šią lygtį, gaunama tikroji sistemos (tiesinio) atsako funkcija.

## Sužadintos sistemos būsenos

Tiek iš nestacionarių Kohno ir Shamo lygčių (14), tiek iš Dysono lygties (18) sprendinių galima nustatyti sužadintų sistemos būsenų energijos vertes. Tačiau abu metodai reikalauja sudėtingų algoritmų ir didelių skaičiavimo resursų, o sprendiniai pateikia daug papildomos, ne visais atvejais aktualios informacijos. Paprasčiausias būdas gauti apytikslius sužadinimo energijų įverčius yra apskaičiuoti skirtumus tarp tikrinių verčių, gautų iš stacionarių Kohno ir Shamo lygčių. Tačiau šie įverčiai yra gana netikslūs.

Dažniausiai naudojamas sužadintų būsenų energijos skaičiavimo metodas remiasi tiesinio atsako funkcijų savybėmis. Žinoma, kad tiesinio atsako funkcija turi

polius, kurie atitinka sistemos sužadinių dažnius  $\Omega_m = E_m - E_0$ . Iš (16) išraiškos pirmosios pusės matyti, kad tuos pačius polius privalo turėti ir dalelių tankio funkcija. Analogiškai Kohno ir Shamo sistemos atsako funkcijos (17) poliai atitinka skirtumus tarp stacionarios sistemos tikrinių verčių. Bendruoju atveju atsako funkcijų poliai nesutampa. Tam, kad galiotų (16) lygybės, privalo būti tenkinamos lygtys

$$\int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_3, \omega) \left( \frac{1}{r_{23}} + f_{xc}(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \omega) \right) \xi(\vec{r}_2, \omega) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \lambda(\omega) \xi(\vec{r}, \omega), \quad (19)$$

$$\lambda(\Omega_m) = 1.$$

Šios lygtys nesunkiai perrašomos kaip tikrinių verčių lygtis sužadinių dažniams.

Jei sužadinių energijos vertės nėra labai artimos, galima naudoti vienpolį artinį, t.y. skleisti atsako funkcijas Kohno ir Shamo tikrinių verčių skirtumo aplinkoje.

Tokiu būdu gaunama gana efektyvi pradinio skirtumo pataisa:

$$\Omega = \omega_{jk} + 2R \int d\vec{r} d\vec{r}_2 \psi_j^{KS*}(\vec{r}) \psi_k^{KS*}(\vec{r}_2) \left( \frac{1}{r_{12}} + f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}_2, \omega_{jk}) \right) \psi_j^{KS}(\vec{r}_2) \psi_k^{KS}(\vec{r}). \quad (20)$$

### 3. Energijos paviršių tyrimas

#### Sužadintų būsenų energijos paviršių ypatumai

Šiandien molekulinų sistemų pagrindinės būsenos potencinės energijos paviršiaus tyrimas yra įprastas uždavinys, paremtas ištobulintais geometrinio optimizavimo metodais. Sužadintų būsenų energijos paviršiai taip pat gali būti nagrinėjami skaičiuojant energijos būsenų vertes įvairiose molekulės padėtyse. Tačiau šie paviršiai pasižymi papildomomis, nebūdingomis pagrindinei būsenai savybėmis, dėl kurių turimi metodai negali būti tiesiogiai pritaikyti jų tyrimui [12]:

- Molekulės pagrindinėje būsenoje neretai turi apibrėžtą jungčių (cheminių ryšių) struktūrą, kuri kinta tik tam tikru būdu, pavyzdžiui, sukant dalį molekulės apie viengubą jungtį. Sužadintoje būsenoje cheminio ryšio sąvoka tampa netiksli; dėl krūvio persiskirstymo sistemoje tarpatominių jungčių pobūdis gali keistis.
- Krūvio persiskirstymas sistemoje gali lemti ir kelių sričių su atvirais elektronų sluoksniais (radikalų) susidarymą. Tokioms sistemoms aprašyti būtini daugiakonfigūraciniai metodai.
- Sužadintų būsenų energijos minimumai bendruoju atveju nesutampa su pagrindinės būsenos ar kitų sužadintų būsenų minimumais. Todėl molekulės struktūra ir jos dinamika priklauso nuo konkretaus sužadavimo.
- Sužadintų būsenų energijos paviršiuje, be minimumų ir balno taškų, egzistuoja ir naujo tipo ypatingi taškai, t.y. energijos būsenų susikirtimo taškai. Šiuose taškuose sužadinta sistema gali tolygiai pereiti į žemesnės energijos būseną.

#### Energijos paviršių tyrimo schema

Bendra energijos paviršių (įskaitant sužadintas būsenas) tyrimo schema pavaizduota kitame puslapyje. Svarbiausi jos elementai yra energijos verčių skaičiavimas ir reakcijos kelio nustatymas. Egzistuoja keli reakcijos kelio nustatymo būdai:

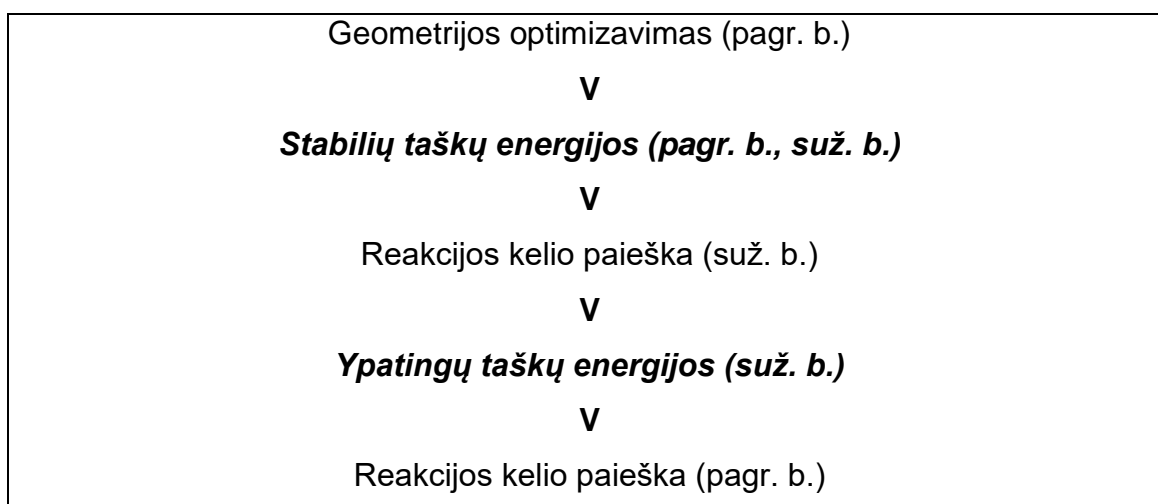
1. *Geometrijos optimizavimas*. Nors jis skirtas stabilų taškų nustatymui, optimizavimo eiga gali būti laikoma apytikriu reakcijos keliu tarp pradinio ir galutinio taškų.

2. *Vidinė reakcijos koordinatė* (intrinsic reaction coordinate, IRC). Ji apibrėžiama kaip mažiausios energijos kelias potencinės energijos paviršiuje; sistemos kinetinė energija kiekviename taške lygi nuliui.

3. *Dinaminė reakcijos koordinatė* (DRC) – mažiausios energijos kelias energijos paviršiuje, kai sistemos potencinės ir kinetinės energijos suma nekinta.

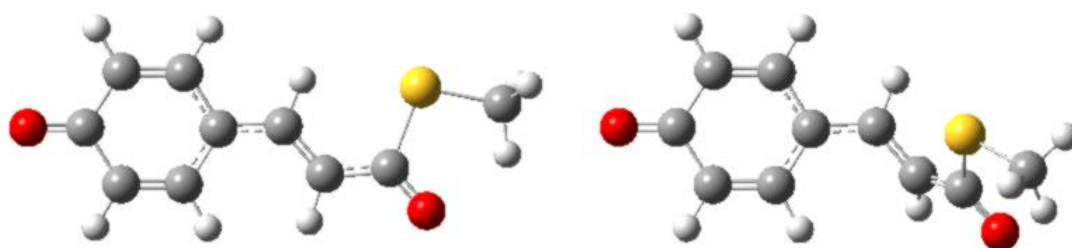
Energijos vertės dažniausiai skaičiuojamos dvejopu tikslumu. Geometrijos optimizavimui ir reakcijos kelio paieškai naudojamas mažesnio tikslumo metodas; vėliau didesniu tikslumu nustatomos stabilų bei taškų, esančių ant rasto reakcijos kelio, energijos vertės.

### **Energijos paviršių tyrimo schema**

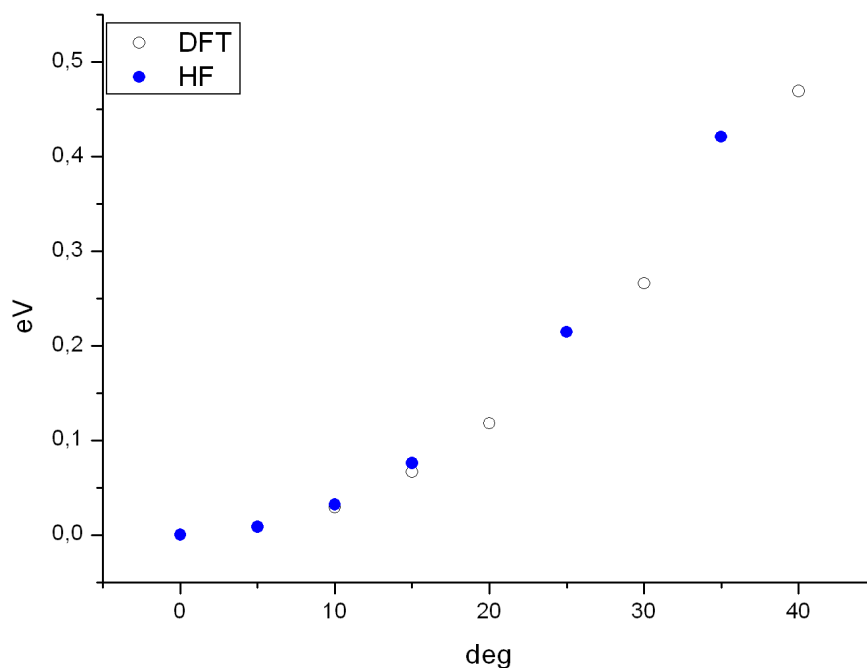


## 4. Kumaro rūgšties molekulė

Pradinė tiometilo p-kumaro (TMpC) rūgšties molekulės struktūra pavaizduota 4 pav. kairėje. Molekulės geometriniai parametrai optimizuoti *Gaussian03* paketu, DFT B3LYP metodu, 6-311++G(d,p) funkcijų bazėje. Šioje bazėje atlikti ir kiti skaičiavimai. Pradinė molekulės konfigūracija pasižymi Cs simetrija – molekulė simetriška pagrindinės plokštumos, kurioje yra benzeno žiedas, atžvilgiu. Tyrimo metu molekulė užsukama apie dvigubą anglies jungtį [3]. Viena iš tarpinių padėčių pavaizduota 4 pav. dešinėje.



4 pav. TMpC rūgšties molekulė: kairėje – pradinė padėtis, dešinėje – 60° posūkis apie dvigubą anglies jungtį



5 pav. TMpC rūgšties molekulės pagrindinės būsenos energijos prieklausa nuo sukimo kampo, apskaičiuota HF ir DFT metodais

## Pagrindinės būsenos energija

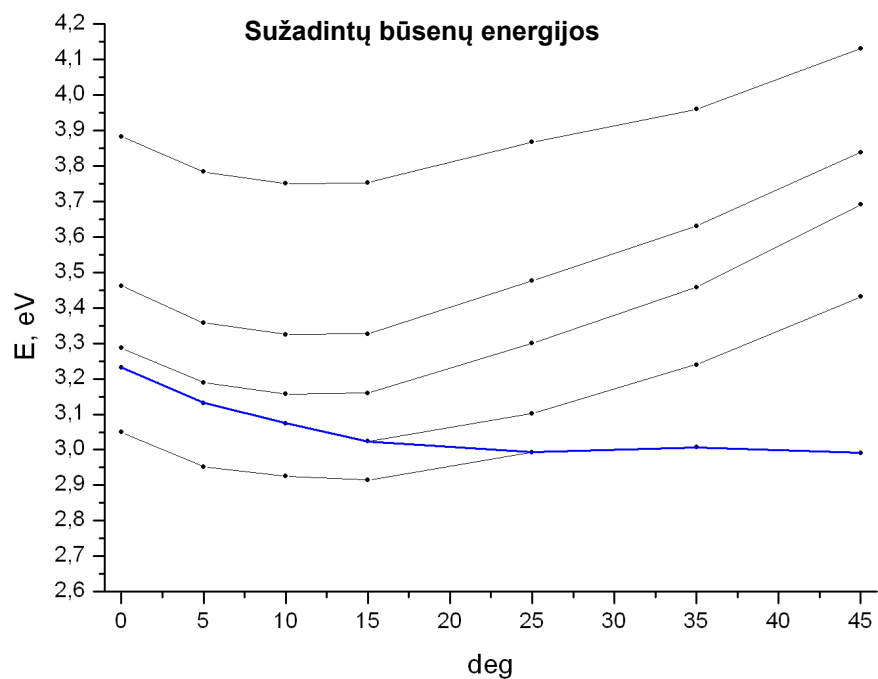
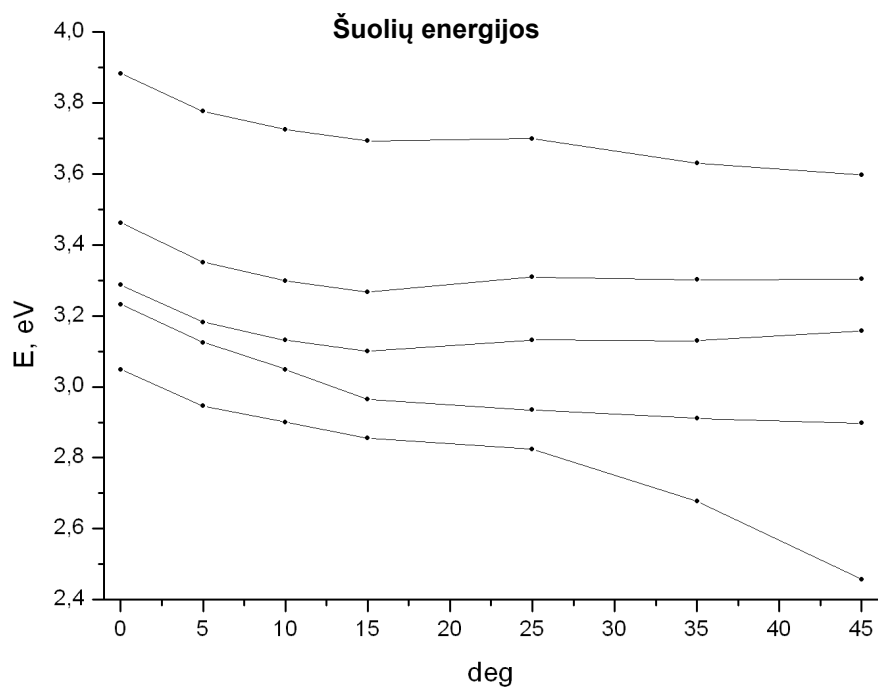
5 pav. pavaizduotas molekulės pagrindinės būsenos energijos kitimas jai deformuojantis. Pradinė molekulės konfigūracija atitinka mažiausią energiją; didėjant sukimo kampui, energija nuosekliai didėja. Todėl galima daryti prielaidą, kad deformuota nesužadinta molekulė grįš į pradinę padėtį, jei nebus veikiami kitų jėgų.

Hartrio ir Foko bei tankio funkcionalo metodais gaunama TMpC molekulės energijos kreivės forma yra beveik identiška, nors šiais metodais gaunama energijos vertė pradinėje konfigūracijoje skiriasi 4,03 a.v. (1 a.v. = 27,21 eV). Paprastesnis Hartrio ir Foko metodas iš esmės teisingai nusako šios sistemos pagrindinės būsenos energijos paviršiaus pobūdį; esant reikalui, energijos paviršių galima tirti paprastesniu metodu, o tikslias energijos vertes nustatyti tik svarbiausiuose taškuose. Tai ypač aktualu sudėtingoms sistemoms, reikalaujančioms didelių skaičiavimo resursų.

## Sužadintos energijos būsenos

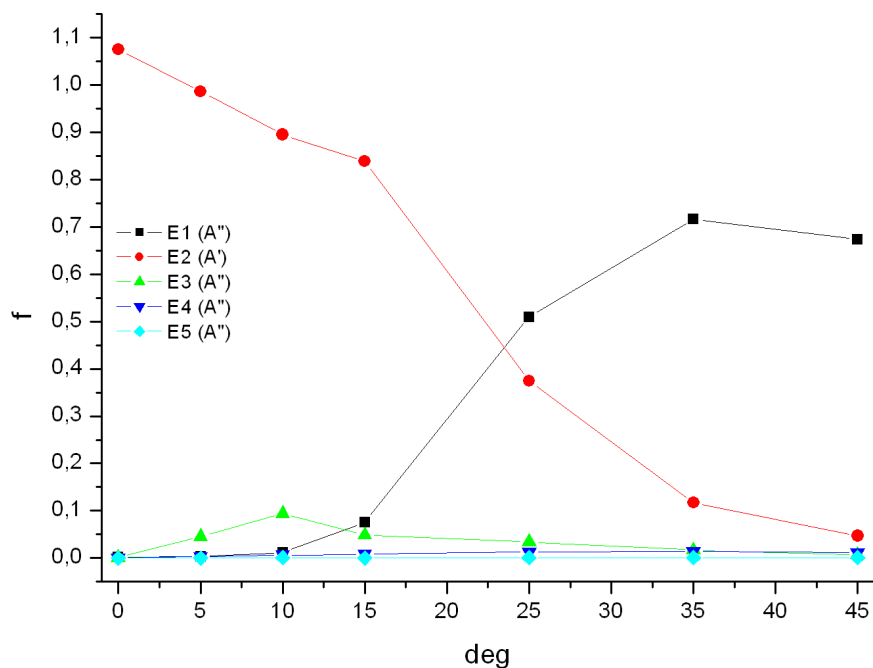
Sužadintų sistemos elektrono energijos būsenų spektras, gautas iš SAC-CI metodo skaičiavimų, pateiktas 6 pav. Sužadintų būsenų osciliatorių stiprumai pateikti 7 pav. Pradinėje molekulės padėtyje šuolio į būseną su didžiausiu osciliatorių stiprumu energija lygi 3,23 eV arba 383 nm; ši vertė praktiškai sutampa su eksperimento metu gautu sugerties spektro maksimumu ( $\lambda = 385$  nm [4]).

Matyti, kad kai sukimo kampas didesnis už  $15^\circ$ , absoliučios sužadintų būsenų energijos nebemažėja arba ima didėti (6 pav. apačioje). Tačiau duotose sukimo kampo ribose keičiasi stipriausia sužadinta būseną (7 pav.) 6 pav. papildomai atidėtas stipriausio sužadavimo energijos kitimas (apačioje, mėlyna kreivė). Sukant molekulę iki  $25^\circ$ , ši energija iš tiesų mažėja; toliau didinant sukimo kampą, ji praktiškai nebekinta. Peršasi išvada, kad sukant molekulę dvi žemiausios sužadintos būsenos susikerta ir apsikeičia vietomis. Šį teiginį patvirtina CI skleidinio narių, aprašančių minėtų būsenų bangines funkcijas, išsidėstymas (1 lentelė). Aktyvus sužadavimas tiek prieš susikirtimą, tiek po jo aprašomas tuo pačiu skleidinio nariu (atitinkančiu elektrono perkėlimą iš 51 į 59 orbitale).



**6 pav.** TMpC rūgšties molekulės sužadintų būsenų spektras, gautas įvairioms sukimo kampo vertėms (SAC-CI metodas): viršuje – sužadinimo energijos, apačioje – sužadintų būsenų energijos pagr. padėties atžvilgiu





7 pav. TMpC rūgšties molekulės sužadintų būsenų osciliatorių stiprumai (SAC-CI metodas)

1 lentelė. TMpC rūgšties molekulės sužadintų būsenų CI skleidinio dominuojantys nariai esant įvairioms sukimo kampo vertėms

Kampas	S1		S2	
0°	51-53 51-54 51-52	0,77239 0,41907 0,32985	51-59	0,94288
5°	51-53 51-54 51-52	0,76892 0,42384 0,33056	51-59	0,90325
15°	51-53 51-54 51-52	0,74684 0,35199 0,35007	51-59 51-54	0,82495 0,32579
25°	51-60 51-53 51-59 51-52	0,52687 0,51715 0,42257 0,30847	51-53 51-54 51-60 51-59	0,51835 0,48479 0,41650 0,32372
35°	51-59	0,78251	51-53 51-54 51-52	0,66746 0,47308 0,30515
45°	51-59 51-58	0,73166 0,44328	51-53 51-54 51-52	0,71424 0,38755 0,37853

Remiantis pateiktais rezultatais, galima teigti, kad sugėrusi fotoną TMpC rūgšties molekulė deformuojasi sužadintos būsenos energijos minimumo kryptimi. Įmanoma, kad energijai nustojus mažėti ( $>25^\circ$ ) susidaro pusiau stabili sužadinta būsena. Sužadinimo energija ties  $25^\circ$  lygi 2,85 eV arba 435 nm; tai daugmaž atitinka eksperimentų metu stebimos laikinos sugerties juostos padėtį.

Toliau nagrinėti šios molekulės sužadintos būsenos dinamiką galima keliais būdais, bet jie yra sudėtingesni ir reikalauja žymiai daugiau skaičiavimo resursų.

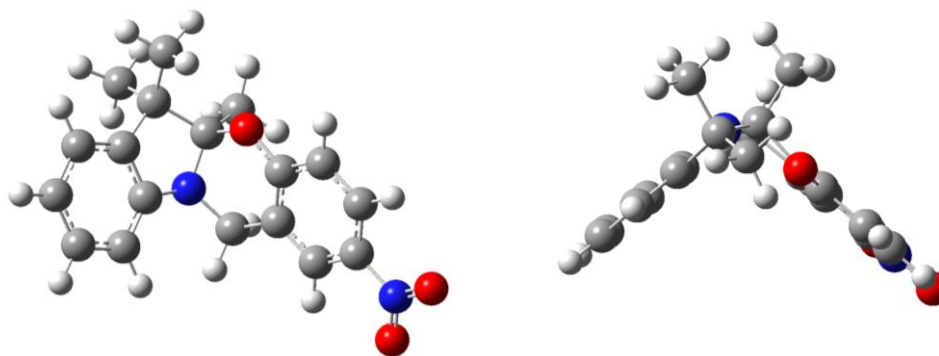
1. Toliau didinant sukimo kampą, molekulė pereina į kitą eksperimentų metu stebimą konfigūraciją. Čia atomai suartėja, ir sukimas apie vieną jungtį tampa nepakankamas molekulės struktūros kitimui aprašyti.

2. Tikrąjį sužadintos būsenos energijos minimumą galima rasti optimizuojant sužadintos sistemos būsenos geometriją. Tačiau turimi skaičiavimo resursai leidžia šį metodą taikyti tik CIS artiniu. Ankstesnių skaičiavimų metu nustatyta, kad šiai sistemai CIS artinys nepakankamas.

Be to, natūraliomis sąlygomis molekulė turi neigiamą krūvį (1 pav. b). Norint įskaityti šį krūvį, teko papildyti funkcijų bazę. Dėl to visi skaičiavimai tampa sudėtingesni.

## 5. Indolo-benzoksazino junginys

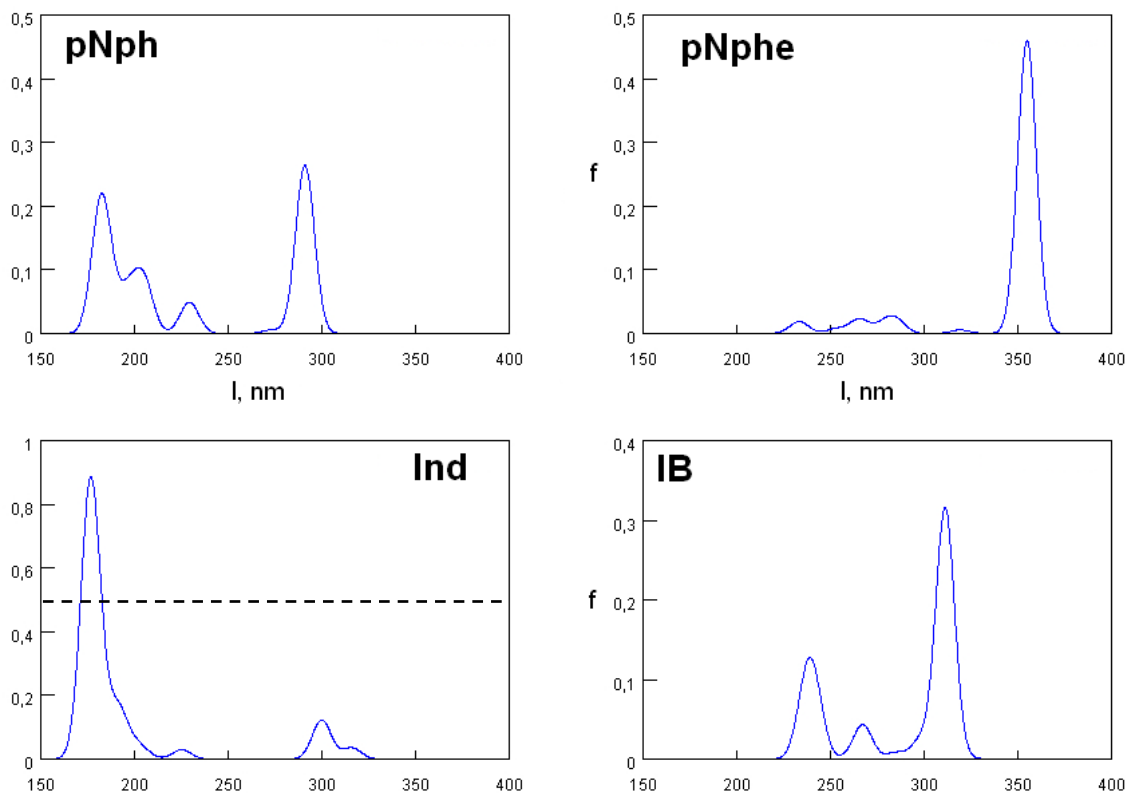
Darbo metu nagrinėta 5a,6-dihidro-12h-indolo[2,1-b][1,3]benzoksazino molekulė (2 pav. 1). Jos struktūra pavaizduota 8 pav. Pradiniai molekulės geometriniai parametrai optimizuoti *Gamess-US* paketu, DFT B3LYP metodu, 6-311++G(2d,p) funkcijų bazėje. Iš 8 pav. dešinėsios dalies matyti, kad molekulę (neskaitant metilo grupių) sudaro dvi skirtingose plokštumose išsidėsčiusios dalys. Dvisienis kampas tarp plokštumų artimas 90°; gali būti, kad dėl tokios konfigūracijos atskirų molekulės dalių elektronų sistemos yra sąlygiškai nepriklausomos.



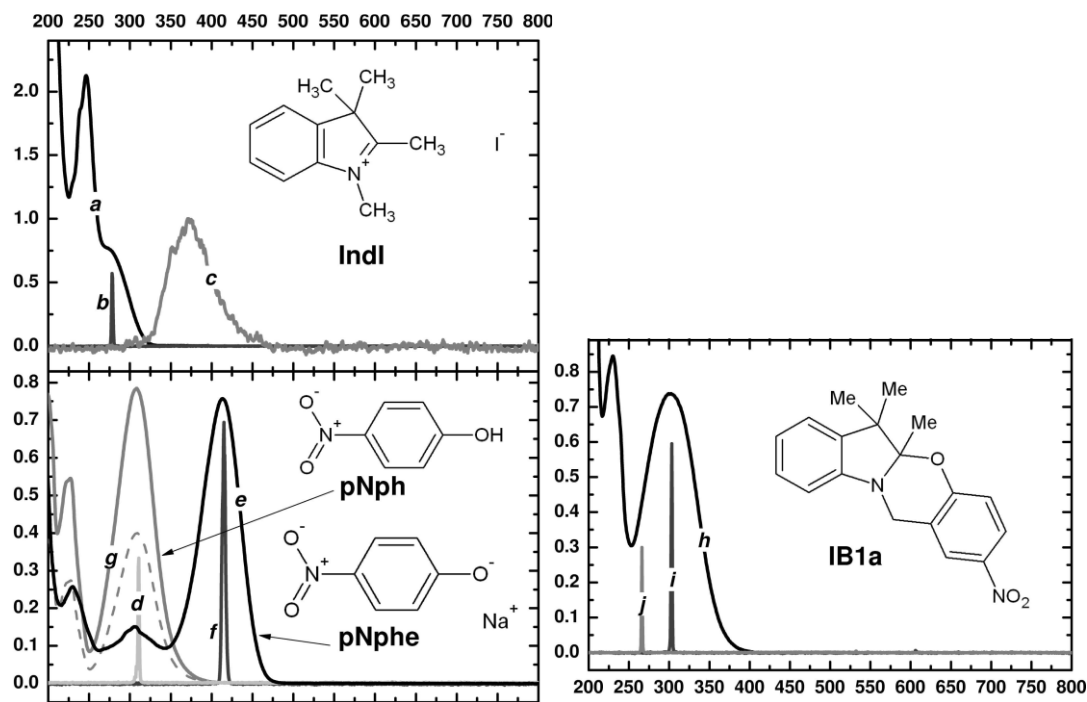
8 pav. Indolo-benzoksazino junginio molekulė: kairėje – vaizdas į dvisienį kampą, dešinėje – vaizdas iš viršaus

### Sužadinių energijos

9 pav. pateikti indolo-benzoksazino junginio bei atskirų jo dalių – indolo grupės (Ind) ir nitrofenolio grupės (pNph(e)) – teoriniai sugerties spektrai, gauti iš TD-DFT metodo skaičiavimų. Skaičiavimų metu nustatomos sužadintų būsenų energijos vertės; tolydus spektras kiekviename taške formuojamas vidurkinant vertes, patenkančias į 10 nm pločio sritį apie tą tašką. Neutrali ir jonizuota pNph grupė nagrinėjamos atskirai, siekiant patikrinti teiginį, kad būtent šios grupės atsiskyrimas reakcijos metu lemia pokyčius indolo-benzoksazino junginio spektre. Junginių geometriniai parametrai optimizuoti ir TD-DFT skaičiavimai atlikti *Gaussian03* paketu, 6-311++G(2d,p) funkcijų bazėje. 10 pav. pavaizduota junginių molekulinė struktūra ir pateikti eksperimentų metu gauti sugerties spektrai [6]. Pagrindinių sužadinių bangos ilgiai 2 lentelėje palyginti su eksperimentų rezultatais.



9 pav. Indolo-benzoksazino junginio bei jo dalių teoriniai sugerties spektrai (TD-DFT metodas)



10 pav. Indolo-benzoksazino junginio bei jo dalių molekulinė struktūra ir sugerties spektrai (a, e, g ir h kreivės) [6]. Abscisių ašyje atidėtas bangos ilgis (nm), ordinačių ašyje – optinis tankis

**2 lentelė.** Indolo-benzoksazino junginio bei jo dalių pagrindinių sužadinių bangos ilgiai

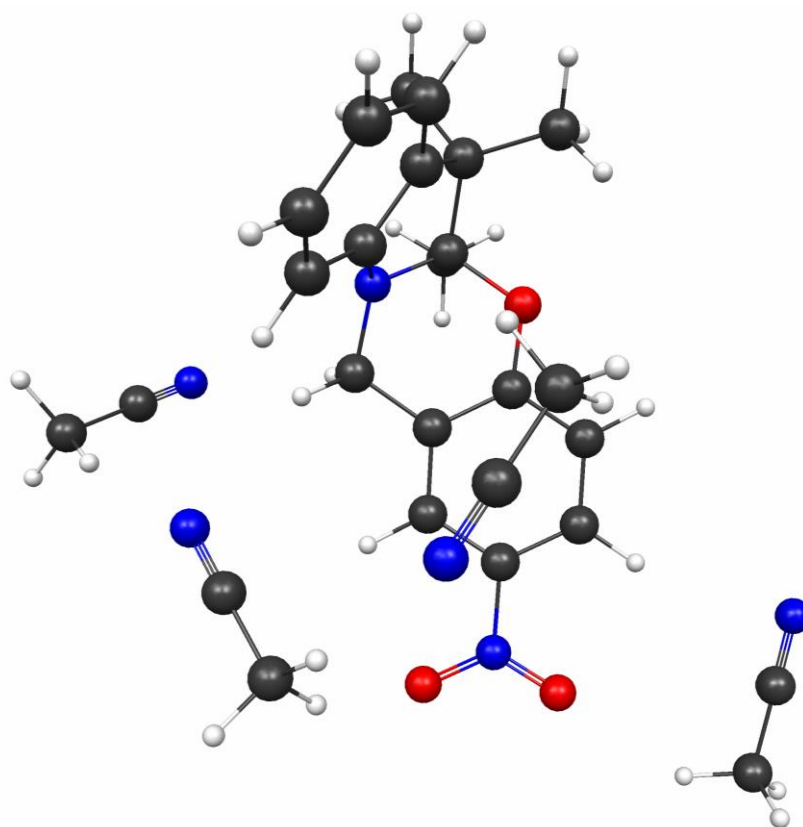
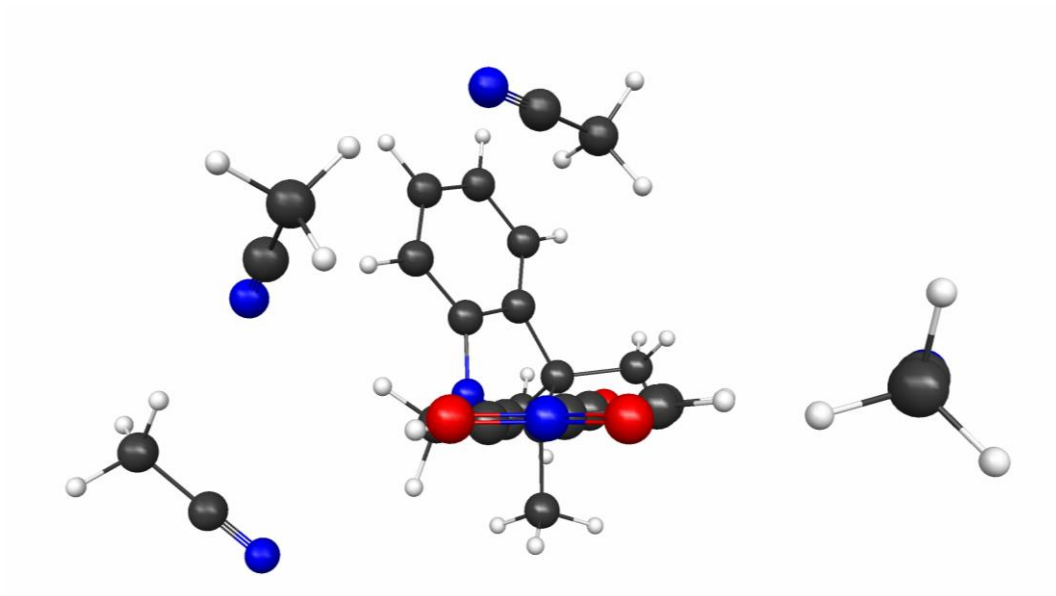
<b>Junginys</b>	<b>Eksperimentas</b>	<b>TD-DFT</b>
<b>IndI(+)</b>	278 nm 247 nm*	300 nm --
<b>pNph</b>	309 nm 225 nm	291 nm 182 nm
<b>pNphe(-)</b>	415 nm	355 nm
<b>IB1a</b>	302 nm 230 nm	311 nm ~240 nm

Pagrindinių sužadinių skaičius ir padėtis spektre, gautame iš teorinių skaičiavimų, neblogai atitinka eksperimento rezultatus. Tačiau reikia pastebėti, kad gauti nukrypimai nėra vienodo pobūdžio. Pavyzdžiui, smailės indolo grupės (Ind) ir viso junginio (IB) teoriniuose spektruose yra pasislinkusios į mažesnių energijų pusę, o nitrofenolio (pNph(e)) spektre sužadinių energija yra didesnė.

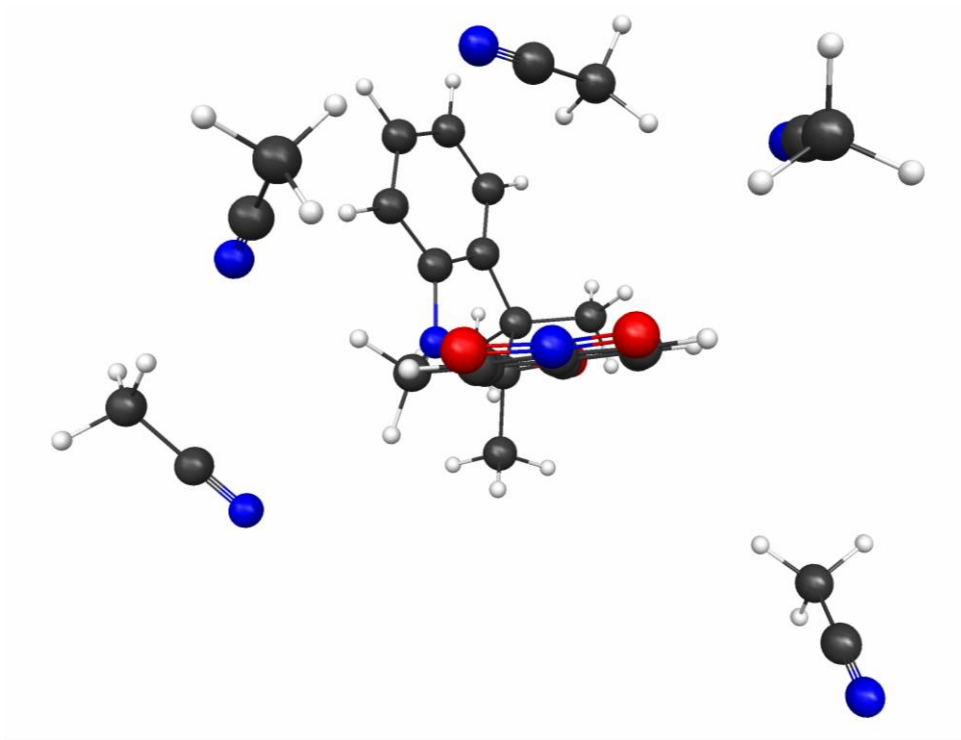
Tokius skirtumus iš dalies gali lemti eksperimento aplinka. Matavimų metu visos molekulės buvo ištirpintos acetonitrile (CH<sub>3</sub>-CN). Be to, jonizuotų Ind ir pNphe junginių aplinkoje dar buvo atitinkamai jodo ir natrio jonų. 2 lentelėje žvaigždute pažymėtas sužadėjimas [6] šaltinyje priskiriamas jodo anijono sugerties spektrui; atitiktams teoriniame Ind spektre jis neturi.

### **Tirpiklio poveikis**

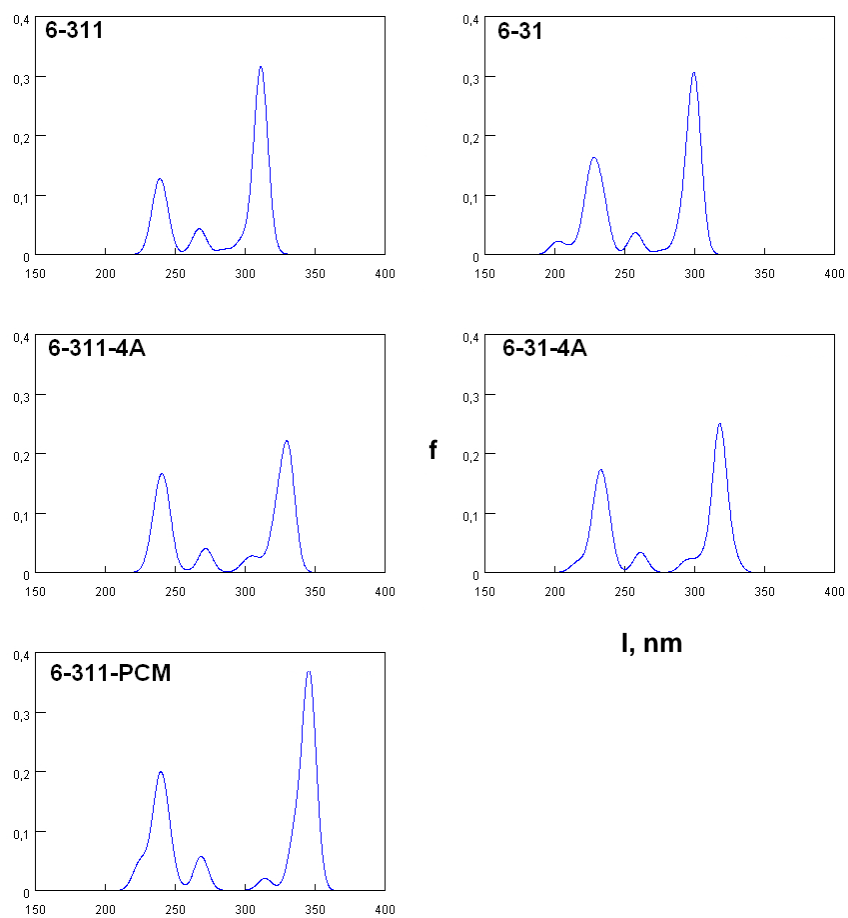
Siekiant įskaityti tirpiklio poveikį, buvo sukurtas indolo-benzoksazino junginio acetonitrilo aplinkoje modelis. Į sistemą viena po kitos buvo įtraukiamos acetonitrilo molekulės ir optimizuojami geometriniai sistemos parametrai. Tokiu būdu nustatyta, kad indolo-benzoksazino junginys sudaro vandenilinių jungčių tinklą su 4 acetonitrilo molekulėmis (11 pav.) Paties junginio struktūra beveik nepakinta. Kitos tirpiklio molekulės prie šio darinio jungiasi labai silpnai. 12 pav. pavaizduota sistema su 5 acetonitrilo molekulėmis. Matyti, kad penktoji molekulė (apačioje dešinėje) smarkiau pakeičia tik artimiausios tirpiklio molekulės padėtį. Be to, optimizavimo metu ši molekulė tolsta nuo likusio darinio.



**11 pav.** Indolo-benzoksazino junginys acetonitrilo aplinkoje: viršuje – vaizdas į  $\text{NO}_2$  grupę, apačioje – vaizdas iš viršaus



**12 pav.** Indolo-benzoksazino junginys ir 5 acetonitrilo molekulės



**13 pav.** Indolo-benzoksazino junginio teoriniai sugerties spektrai, gauti naudojant įvairius artinius (TD-DFT metodus)

**3 lentelė.** Indolo-benzoksazino junginio pagrindinių sužadinių bangos ilgiai (nm), gauti naudojant įvairius teorinius artinius

<b>6-311</b>	<b>6-311-4A</b>	<b>6-311(PCM)</b>	<b>6-31</b>	<b>6-31-4A</b>
311	330	346	300	318
~240	~240	238	~230	~233

3 lentelėje palyginti indolo-benzoksazino junginio pagrindinių sužadinių bangos ilgiai įvairiomis sąlygomis:

a) 6-311++G(2d,p) funkcijų bazėje – vakuume, naudojant PCM (kontinuumo poliarizacijos) modelį ir 4 acetonitrilo molekulių aplinkoje;

b) 6-31G(d,p) funkcijų bazėje – vakuume ir 4 acetonitrilo molekulių aplinkoje.

Atitinkami sugerties spektrai pateikti 13 pav.

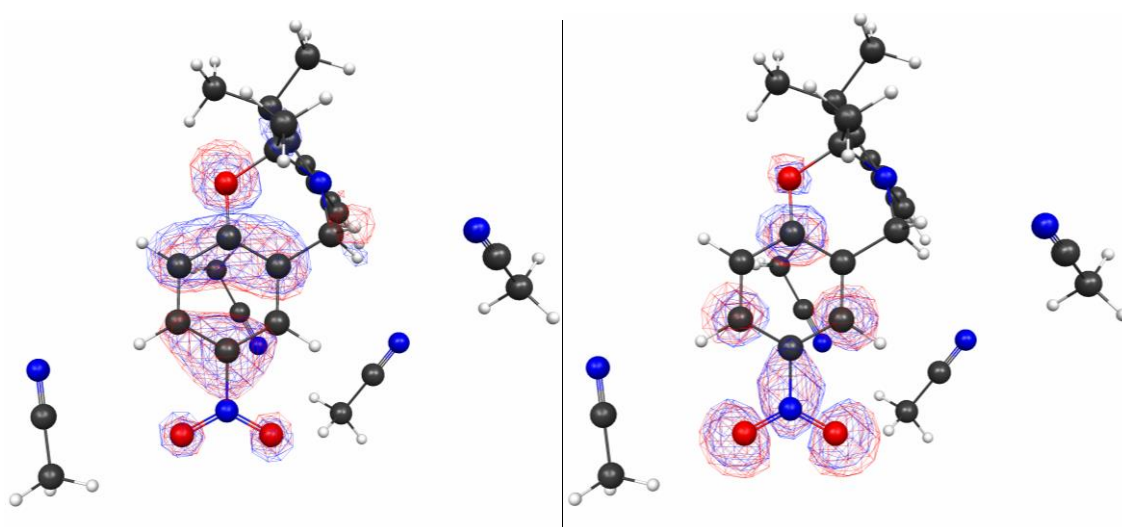
Visais atvejais gaunami beveik vienodi sugerties spektrai, šiek tiek skiriasi tik sužadinių padėtis vienas kito atžvilgiu bei jų osciliatorių stiprumai. Neįprasta, kad artimiausi eksperimentui rezultatai gaunami pasirinkus mažesnę bazę ir neįskaitant tirpiklio. Gali būti, kad šiuo atveju viena kitą panaikina kelių tipų paklaidos, atsirandančios dėl baigtinio bazinių funkcijų skaičiaus, tankio funkcionalo metodų koreliacinio nario parinkimo ir tirpiklio įtakos.

### **Sužadintos būsenos dinamika**

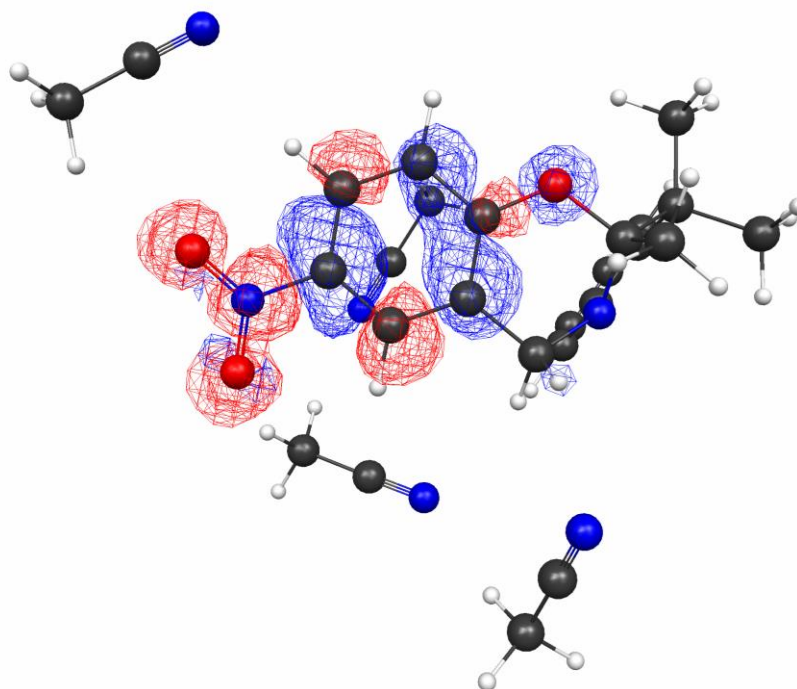
Sužadavimo dinamikai nagrinėti pasirinkta mažiausios energijos sužadinta būsena su osciliatorių stiprumu  $f > 0,1$ . Tai nėra pati žemiausia sužadinta būsena; spektre, gautame iš CI metodo skaičiavimų, yra vienas mažesnės energijos neaktyvus ( $f \ll 0,1$ ) sužadimas. Sugerties spektruose šuolį į sužadintą būseną atitinka dešinioji smailė; į šią būseną sistema buvo žadinama ir eksperimento metu (10 pav. i pažymėtas impulsas).

Dominuojantis CI skleidinio narys atitinka vieno elektrono perkėlimą iš HOMO-1 į LUMO molekulinę orbitalę. Šios orbitalės pavaizduotos 14 pav. 15 pav. parodytas krūvio tankio pokytis sužadavimo metu (raudonai pažymėtos sritys, kuriose tankis padidėjo, mėlynose srityse tankis sumažėjo). Akivaizdu, kad į sužadimą iš esmės reaguoja tik pNph grupės elektronų sistema; joje stebimas krūvio persiskirstymas.



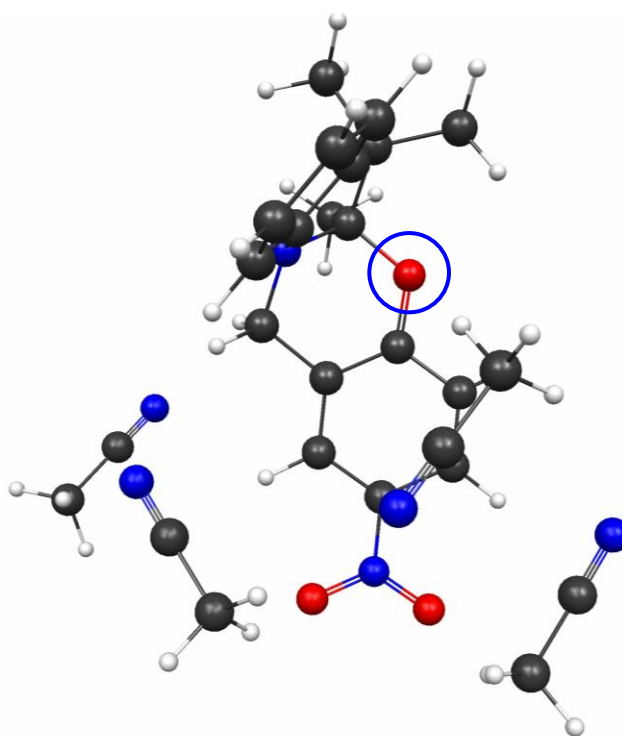


**14 pav.** Indolo-benzoksazino junginio acetonitrilo aplinkoje molekulinės orbitalės: HOMO-1 (kairėje) ir LUMO



**15 pav.** Krūvio tankio pokytis indolo-benzoksazino junginio sužadavimo  $S_0$ - $S_2$  metu

Sistemos dinamika po sužadavimo buvo nagrinėta dviem metodais. Geometriniai sistemos parametrai sužadintoje būsenoje optimizuoti *Gamess-US* paketu, CIS artiniu, 6-31G(d) funkcijų bazėje. Sistemos kitimas laike (pirmosios 50 fs) taip pat modeliuotas dinaminės reakcijos koordinatės (DRC) metodu (*Gamess-US*).



**16 pav.** Optimizuota indolo-benzoksazino junginio (acetonitrilo aplinkoje) geometrija sužadintoje būsenoje

Sistemos sužadintos būsenos geometrija energijos minimumo taške pavaizduota 16 pav. Palyginus ją su pagrindinės būsenos geometrija (11 pav. apačioje) matyti, kad indolo-benzoksazino junginio struktūra pakito nedaug, o tirpiklio molekulės pasislinko arčiau pNph grupės – greičiausiai dėl krūvio persiskirstymo šioje dalyje. Taip pat reikia pastebėti, kad nors ryšys tarp pNph grupės benzeno žiedo ir deguonies atomo (16 pav. apvesto mėlynai) sustiprėjo, kita šio atomo jungtis optimizavimo metu nebuvo nutraukta. Analogiški rezultatai gaunami ir modeliuojant sistemą DRC metodu – C-O jungties tarp pNph ir Ind grupių ilgis beveik nekinta. Todėl eksperimentų metu stebimo jungties pailgėjimo nuo 1,47 iki 3,07 Å negalima paaiškinti nagrinėjant tik reakcijos kelią iki sužadintos būsenos energijos minimumo. Gali būti, kad potencinės energijos paviršiuje egzistuoja barjeras, kurį įveikti padeda papildoma (pavyzdžiui, sistemos virpesių) energija.

### Sistemos dalių krūviai

**4 lentelė.** Indolo-benzoksazino junginio atskirų dalių suminiai krūviai įvairiomis sąlygomis

Grupė	S0	S0-4A	S2-4A	Atskirtas
Ind	0,097	0,012	0,525	0,700
pNph	-0,097	-0,032	-0,509	-0,700
CH <sub>3</sub> -CN	--	0,020	-0,016	--

4 lentelėje pateikti atskirų sistemos dalių suminiai krūviai. Pagrindinėje būsenoje (pirmas stulpelis) indolo-benzoksazino junginio pusės yra beveik neutralios. Dar mažesni krūviai gaunami įskaitant tirpiklį (antras stulpelis). Tačiau sužadintos būsenos minimumo padėtyje (trečias stulpelis) krūvis atskirose sistemos dalyse jau pasiskirstęs nevienodai: pNph grupė tampa labiau neigiama. Galiausiai ketvirtame stulpelyje pateikti sistemos su nutraukta C-O jungtimi ( $l = 2,72 \text{ \AA}$ ) dalių krūviai; atskiros pusės yra beveik tapusios jonais. Palyginus trečią ir ketvirtą stulpelius matyti, kad atskiros grupės visiškai jonizuojamos tik smarkiai deformavus molekulę, tačiau krūvio persiskirstymas tarp dalių prasideda dar prieš nutrūkstant jas jungiančiam ryšiui.

## Išvados

1. TMpC rūgšties molekulė, sugėrusi fotoną, deformuojasi sužadintos būsenos energijos minimumo kryptimi. Deformacijos metu dvi žemiausios sužadintos būsenos apsikeičia vietomis.
2. Indolo-benzoksazino junginys acetonitrile sudaro vandenilinių jungčių tinklą su 4 tirpiklio molekulėmis; tai mažiausias molekulių skaičius, reikalingas norint tiesiogiai įskaityti tirpiklio poveikį šiai sistemai.
3. Indolo-benzoksazino junginio sužadinimas paveikia tik vieną junginio dalį; šioje dalyje įvyksta lokalus krūvio persiskirstymas.
4. Nagrinėjant reakcijos kelią iki sužadintos būsenos energijos minimumo, galima paaiškinti pradinį krūvio persiskirstymą tarp indolo-benzoksazino junginio dalių, bet ne eksperimentų metu stebimą junginio suskilimą.

## Literatūra

1. T. E. Meyer, E. Yakali, M. Cusanovich, and G. Tollin, *Properties of a water-soluble, yellow protein isolated from a halophilic phototrophic bacterium that has photochemical activity analogous to sensory rhodopsin*, *Biochemistry* **26**, 418 (1987).
2. W. D. Hoff, P. Dux, K. Hard, *et al.*, *Thiol Ester-Linked p-Coumaric Acid as a New Photoactive Prosthetic Group in a Protein with Rhodopsin-Like Photochemistry*, *Biochemistry* **33**, 13959 (1994).
3. U. K. Genick, G. E. O. Borgstahl, K. Ng, Z. Ren, *et al.*, *Structure of a Protein Photocycle Intermediate by Millisecond Time-Resolved Crystallography*, *Science* **275**, 1471 (1997).
4. D. S. Larsen, M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, *et al.*, *Initial photo-induced dynamics of the photoactive yellow protein chromophore in solution*, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 563 (2003).
5. V. Amankavičienė, W. Holzer, S. J. Asadauskas, and A. Šačkus, *Synthesis of 5a-styryl-5a,6-dihydro-12h-indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines*, Theses from International Conference on Organic Synthesis, 58 (2006).
6. M. Barkauskas, V. Martynaitis, M. Vengris, *et al.*, *Ultrafast Dynamics of Photochromic Compound Based on Oxazine Ring Opening*, *Lit. J. Phys.* **48**, 231 (2008).
7. *Gaussian 03, Revision C.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
8. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *et al.*, *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
9. F. Jensen, iš *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley and Sons, Chichester), 100, 104, 119 psl. (1999).
10. H. Nakatsuji, *SAC/SAC-CI Program Combined with Gaussian*, <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (2005).
11. E. Runge, E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
12. M. Olivucci, M. A. Robb, F. Bernardi, *Calculations of Excited-State Conformational Properties*, iš *Conformational Analysis of Molecules in Excited States* (Wiley-Vch, New York), 297-366 psl. (2000).

Stepas Toliautas

*Fotochrominių reiškinių modeliavimas kvantinės chemijos metodais*

## **Santrauka**

Šiame darbe aptariami šiuolaikiniai kvantinės mechanikos sistemų sužadintų būsenų tyrimo bei šių būsenų energijos skaičiavimo metodai, pagrįsti konfigūracijų superpozicijos ir nestacionaraus tankio funkcionalo teorijomis. Naudojant minėtus metodus tiriama optinio sužadinimo reiškiniai dviejose organinėse molekulėse, pasižyminčiose fotochrominėmis savybėmis – p-kumaro rūgšties molekulėje ir indolobenzoksazino junginyje. Nagrinėjamas ryšys tarp molekulės sužadintos būsenos energijos paviršiaus ir molekulės struktūros kitimo po sužadinimo.

Stepas Toliautas

*Quantum chemical modelling of photochromic effects*

## **Summary**

This work starts with a presentation of several up-to-date computational methods used for investigation of excited states of quantum-mechanical systems and energy calculation of such states. These methods are based on configuration interaction and time-dependent density functional theories. Later, optical excitation processes in two photochromic molecules – p-coumaric acid and indolium-benzoxazine compound – are studied by means of above-mentioned methods. Results of calculations are used to analyse relation between excited state potential energy surface and structural changes in the molecules following the excitation.