

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

Pós Eszter Sarolta

Kémia BSc. II. évfolyam

Az adenin molekula elektrongerjesztéseinek kísérleti és elméleti vizsgálata

Témavezetők:

Prof. Dr. Szalay Péter

egyetemi tanár, ELTE TTK Elméleti Kémiai Laboratórium

és

Dr. Tarczay György

egyetemi docens, ELTE TTK Molekulaspektroszkópai Laboratórium



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2012 ——

Tartalom

Tartalom	2
1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés	5
3. Elméleti módszerek.....	6
3.1. Born-Oppenheimer közelítés.....	6
3.2. A Configuration Interaction (CI) módszer	6
3.3. A Coupled Cluster (CC) módszer.....	7
3.4. Equation of Motion Coupled Cluster (EOM-CC) módszer.....	9
3.5. A számított elektrongerjesztett állapotok csoportosítása.....	11
3.6. Alkalmazott bázisok	11
3.7. A gerjesztési spektrum szimulációja	11
4. A mátrixizolációs spektroszkópia	14
5. Kísérleti eredmények	16
5.1. Beeresztési hőmérséklet meghatározása.....	16
5.2. Az UV-spektrum felvétele	17
6. Elméleti számítások eredményei.....	20
6.1. Geometria optimálás.....	20
6.2. Frekvenciaszámítás	21
6.3. Elektrongerjesztések számítása.....	22
6.4. τ - és λ -csatolások számítása	25
6.5. Az UV-spektrum szimulációja	27
6.5.1. Az $1(\pi\pi^*)-2(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)$ csoport.....	29
6.5.2. A $2(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(n\pi^*)$ csoport	31
6.5.3. A $2(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ -csoport.....	31
6.5.4. A $3(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ -csoport.....	32
6.5.5. A spektrum „elcsúszása”	34
6.5.6. Az $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ csoport – a teljes spektrum szimulációja. 35	
7. A kísérleti és az elméleti eredmények összehasonlítása	37
Összefoglalás.....	41
Köszönetnyilvánítás.....	42
Hivatkozások	43

1. Bevezetés

Ahhoz, hogy a körülöttünk működő, lélegző természet struktúráit és mechanizmusainak célját megértsük, mélyre kell ásunk a biológia, a kémia és a fizika tudományok által szőtt hálóban egészen az élőlényeket felépítő vegyületeket, és az élőlények más tulajdonságait meghatározó nukleinsavak (DNS és RNS) szerkezeti felépítéséig.¹ Miért tudnak úszni a bálnák, miért éli túl a Galápagosi óriásteknős az emberek többségét és mitől lesz a hóvirág évről évre a tavasz hírnöke? Az ehhez hasonló kérdésekre a választ a közös és egyedi tulajdonságokat is kódolni képes génállományban kell keresni.

A géneket a DNS-molekula hordozza, melynek α -hélix szerkezete két lánc egymás köré csavarodásából vezethető le.¹ A láncokat felépítő nukleotid-egységek a cukormolekulán és a foszfát-részleteken kívül purin, illetve pirimidin-vázis nitrogéntartalmú bázisokat tartalmaznak. A DNS-ben a purin-vázis bázisok közül adenin és guanin, a pirimidin-vázú bázisok közül timin és citozin található meg.

A sejtek működését, fennmaradását tekintve ezeknek a nitrogéntartalmú molekuláknak többszörös szerep jutott. Egyrészt biztosítják a kód sokszínűségét, minden nukleotid helyére ugyanis négy molekula épülhet be a bal és jobb oldali szomszéd minőségétől függetlenül, ezzel rendkívül nagy változatosságot teremtve. Másrészt a kettős hélix-szerkezet szilárdsága is biztosítva van azáltal, hogy a nukleotid-egységeket a nitrogéntartalmú bázisok között fellépő másodrendű kötések közé tartozó hidrogénkötések rögzítik egymáshoz. Egy purin-típusú bázissal szembe pirimidin-vázú bázis épül be, így alakul ki háromszoros, illetve kétszeres H-híd a guanin és a citozin, illetve az adenin és a timin között.

Az élőlényeket, így a sejteikben található információhordozó molekulát is számos környezeti hatás éri. Ide sorolható a Napból érkező, a légkör által ki nem szűrt ultraibolya-sugárzás is. A kísérletek azt mutatták, hogy a fenti biológiai hatások hullámhosszfüggése közel azonos a DNS abszorpció spektrumával, amiből következik, hogy a nukleinsav szerkezetében jöhetnek létre olyan foto-sérült centrumok, melyek a mutációkhoz vezetnek. A hibák befolyásolhatják a DNS későbbi replikációját, illetve a DNS-ről kódoló messenger-RNS már a pontmutáció hatására is funkcióját veszítheti. Ez vezet a transzkripció során a fehérjék strukturális, illetve az enzimek működésbeli hibáihoz, melyek rendellenességeket okoznak, így például rákhoz, daganatos betegségekhez vezethetnek.

A sugárzás elnyelése, és az ennek hatására létrejövő sérülés kialakulása között azonban elektromos átrendeződések történnek a nukleinsav molekulában. Az elnyelt energia elektronikus gerjesztésekre fordítódik, majd eloszlik a DNS-láncon belül, miközben a kettőshélix szerkezet részben meg bomolhat, kisebb része kisugárzódik, amint a rendszer a különböző gerjesztett állapotokból egy energiaminimumba jut. Ezeknek a folyamatoknak a leírása elsődleges, ha meg akarjuk érteni a DNS-mutációk kialakulását.

Érdeemes átgondolni, hogy a DNS molekula kettős α -hélix szerkezete mennyiben viselkedik máshogy az UV fény hatására, mint a nukleotidegységek. A DNS abszorpciós spektrumát vizsgálva az tapasztalható, hogy alakra szinte teljesen megegyezik az egyes nukleotidok által elnyelt spektrummal, intenzitása azonban kb. 30%-al kisebb.² Kezdetben tehát érdemes lehet a mononukleotidokat vizsgálni, hiszen a köztük lévő gyenge kölcsönhatások nem változtatnak jelentősen az abszorpció jelenségén. A nukleotid-egységeket felépítő foszfátegység és cukoregység nem nyel el 200 nm feletti tartományban, míg a nitrogéntartalmú bázisok az ultraibolya sugárzás tartományában abszorbeálnak,³ ami azt mutatja, hogy első közelítésben végül is elegendő a nitrogéntartalmú bázisok molekulagerjesztéseit feltérképezni.

A DNS-molekula egészének magas elméleti szintű vizsgálata jelenleg nem oldható meg elméleti kémiai eszközökkel, ezért meggondolandó, hogy a megoldást több kisebb feladatra érdemes osztani, melyben a fenti meggondolás segít.

Megjegyzendő azonban, hogy az elektronikusan gerjesztett állapotok esetében a bázisok közti kölcsönhatás erősebb lehet, mint alapállapotban,² ez pedig szintén jelentősen befolyásolhatja a gerjesztett állapotok tulajdonságait, ezáltal a DNS-lánc szerkezetét is. A bázisok vizsgálata mellett tehát szükség lehet dimerek, stb. vizsgálatára is.

Munkám során az adenin molekula ultraibolya-abszorpcióját tanulmányoztam. A vizsgálatokat két jól elkülönülő részre bonthatjuk (ezért mind az elméleti bevezetőt, mind a kapott eredmények ismertetését két részre tagoltam): a kísérleti spektrum mátrixizolációs módszerrel való felvételére, illetve a spektrum elméleti úton történő közelítő meghatározására. Céлом ugyan a DNS-molekula csak egy kis részletének, az egyik nitrogéntartalmú bázisnak a vizsgálata volt, de ezalatt végig arra törekedtem, hogy ezt a lehető legmagasabb szintű kvantumkémiai módszerekkel tegyem meg.

2. Irodalmi áttekintés

Napjainkban a nukleinsavak (DNS és RNS) elektronszerkezetére vonatkozó tulajdonságok meghatározása biokémiai kutatások alapját képezheti.⁴⁻⁷ A nitrogéntartalmú bázisok spektroszkópiájával kapcsolatos vizsgálatok már a DNS kettős hélix szerkezetének felfedezése¹ óta nagy érdeklődésnek örvendenek. A korábbi eredményekről részletes áttekintést nyújt Shukla és Leszczynski munkája.⁸

A gerjesztési spektrum szimulációjára az irodalomban többnyire alacsonyabb elméleti szintű számítások ismertek (TDDFT,⁹ DFT/MRCI,¹⁰ illetve CASPT2¹¹), de elérhetők magasabb elméleti szintű számítások eredményei is (CC2-LR¹²). Az elektrongerjesztési energiákat és az oszcillátorerősségeket az eddigi legmagasabb szinten témavezetőm és munkatársai (EOM-CCSD és EOM-CCSD(T) módszerrel aug-cc-pVTZ bázison) határozták meg.¹³ A TDK-munkám során EOM-CCSD módszerrel aug-cc-pVDZ bázis használatával határoztam meg ezeket az értékeket, majd ugyanezen a szinten, az adeninre elsőként spektrumszimulációt végeztem. Az adenin molekula tautomereinek energiaviszonyára is végeztek korábban már elméleti számításokat,¹⁴ amelyekből kiderül, hogy a nagy gátmagasságok és tapasztalt energiakülönbségek miatt a legkisebb energiával rendelkező tautomer (adenin-N9H) dominánsnak tekinthető, ezért számításaim során csak ezzel foglalkoztam.

Az irodalomban találhatóak korábbi spektroszkópiai úton nyert eredmények az adenin mátrixizolációs IR- és UV-spektrumairól.¹⁵ Az általuk felvett spektrumokat alacsonyabb elméleti szintű vizsgálatokkal magyarázták. Vizsgálták már az adenin fotoindukciós reakciója során keletkező gyökök tautomerizációs arányát is UV- és IR-spektroszkópiás követést alkalmazva,¹⁶ foglalkoztak továbbá az adenin molekulák halmazában jelen lévő izotopomerek IR-spektroszkópiai és elméleti úton meghatározott arányával is.¹⁷ Az adenin molekula különböző centrumokon szubsztituált (pl. metilezett) származékainak konformerarányaira is végeztek már vizsgálatokat.¹⁸⁻²⁰

A citozin UV-spektrumának korábbi elméleti vizsgálata²¹ alapozta meg kutatócsoportunkban az adenin analóg vizsgálatát. Ennek során kiderült, hogy a citozin molekula elektrongerjesztett állapotai között nem lép fel csatolás. A citozin UV-spektrumát ezután egy kísérleti csoporttal együttműködésben mátrixizolációs technikával is felvették,²² a kapott eredmények nagyon jó egyezést mutattak a korábbi elméleti eredményekkel.

3. Elméleti módszerek

3.1. Born-Oppenheimer közelítés

A kvantumkémiaiban a molekulák Schrödinger-egyenletét általában valamilyen közelítés keretében szokták vizsgálni, ugyanis a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása csak néhány speciális rendszer esetén lehetséges.

Az első ésszerű közelítés az elektronok és a magok mozgásának szétválasztása. Ez azon alapul, hogy az atommagok a kb. 2000-szeres tömegük miatt az elektronoknál sokkal lassabban mozognak, ezért feltételezhetjük, hogy az elektronok mindig pillanatszerűen követik a magokat (adiabatikus közelítés). A közelítés keretében értelmezhetjük a potenciális energiafelületet, mint a molekulák különböző kötéshosszakhoz tartozó energiája, mely a kémiai gondolkodás egyik alapvető fogalma. Az úgynevezett Born-Oppenheimer (BO) közelítésben²³⁻²⁴ tehát a magok és az elektronok problémája külön tárgyalható.

3.2. A Configuration Interaction (CI) módszer

Az elektronprobléma tárgyalásához is szükséges közelítések bevezetése. A legegyszerűbb, a kémiai gondolkodással is összeegyeztethető módszer a Hartree-Fock módszer, amikor a hullámfüggvényt molekulapályákból építjük fel (ún. Slater determináns). Sokszor előfordul olyan eset, amikor a Hartree-Fock hullámfüggvény²⁵ nem írja le a rendszert megfelelően. Egy lehetséges megoldás, hogy a rendszert leíró hullámfüggvényt sorba fejtjük az alapállapotot, egyszeres, kétszeres, és a további gerjesztéseket leíró Slater-determinánsok által alkotott bázison. Ekkor a következő egyenletekhez jutunk:

$$\Psi_{full-CI} = c_{HF} \cdot \Phi_{HF} + \sum_{i,a} c_i^a \cdot \Phi_i^a + \sum_{i,j,a,b} c_{i,j}^{a,b} \cdot \Phi_{i,j}^{a,b} + \dots \quad (1.)$$

$$\Psi_{full-CI} = c_{HF} \cdot \Phi_{HF} + \hat{c}_1 \cdot \Phi_{HF} + \hat{c}_2 \cdot \Phi_{HF} + \dots \quad (2.)$$

ahol $\hat{c}_i$ olyan operátor, mely a Hartree-Fock hullámfüggvényből az i -szeres gerjesztéseket állítja elő. Ez az ún. a Configuration Interaction (CI) módszer. Ha a hullámfüggvény végtelen sorfejtését úgy közelíthetjük, hogy csak az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vesszük figyelembe, akkor az ún. CISD módszert (Configuration Interaction Singlet Dublett) kapjuk. További gerjesztések figyelembe vételével CISDT, CISDTQ, stb. módszerekhez juthatunk.

Az így kapott leírásmód nagy hibája, hogy nem lesz méretkonzisztens, azaz nem teljesül, hogy a teljes rendszert leíró hullámfüggvényt az egymással nem kölcsönható alrendszereket leíró hullámfüggvények szorzataként írhatjuk fel, ebből következőleg az energia nem additív az alrendszerek felett:

$$\Psi_{tot} \neq \Psi_A \cdot \Psi_B \quad (3.)$$

$$E_{tot} \neq E_A + E_B \quad (4.)$$

ahol Ψ_{tot} a teljes rendszert, Ψ_A és Ψ_B az alrendszereket jellemző hullámfüggvény, E_{tot} a teljes rendszer, E_A és E_B pedig az alrendszerek energiája.

3.3. A Coupled Cluster (CC) módszer

A CI módszer méretkonzisztencia problémájának kiküszöbölésére vezette be Coester és Kümmel²⁶ az úgynevezett Coupled Cluster²⁷⁻²⁸ közelítést, aminek alapját az exponenciális alakú hullámfüggvény képezi. A Hartree-Fock módszerből származó Slater-determinánst megszorozzuk a $\hat{T}$ operátort exponenciálisban tartalmazó szorzófaktorral, aminek alakja az exponenciális tag sorfejtése után:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \cdot \Phi_{HF} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2 + \dots \right) \cdot \Phi_{HF} \quad (5.)$$

ahol $\hat{T}_i$ operátor segítségével írjuk le a részecske i -szeres gerjesztéseit azáltal, hogy a Hartree-Fock hullámfüggvényből előállítja az i -szeres gerjesztésre jellemző determináns hullámfüggvényeket. A $\hat{T}_2$ operátor esetén:

$$\hat{T}_2 \Phi_{HF} = \sum_{i>j} \sum_{a>b}^{occ. \text{ vir.}} t_{i,j}^{a,b} \cdot \Phi_{i,j}^{a,b}. \quad (6.)$$

Ezáltal az összes kétszeres i és j betöltött pályákról a és b virtuális pályákra történő gerjesztést leírtuk. A Schrödinger-egyenlet megoldása tehát itt a t -paraméterek és az energia meghatározását jelenti. Ez utóbbi variációs módszerrel történhetne az alábbi képlet segítségével:

$$E = \frac{\langle e^{\hat{T}} \Phi_{HF} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_{HF} \rangle}{\langle e^{\hat{T}} \Phi_{HF} | e^{\hat{T}} \Phi_{HF} \rangle}. \quad (7.)$$

Az exponenciális operátor miatt azonban a sorfejtés végtelen sok tagból áll, ezért ez a módszer a gyakorlatban nem alkalmazható.

A Schrödinger-egyenlet megfelelő projekcióit elvégezve azonban véges számú egyenlethez jutunk. A Schrödinger-egyenletet rendre a Φ_{HF} - fel, az egyszeresen (Φ_i^a) és a kétszeresen $(\Phi_{i,j}^{a,b})$ gerjesztett determinánsokkal projicionálva a rendszer energiáját, illetve a hullámfüggvény paramétereit megadó egyenleteket kapjuk (8-10. egyenlet).

$$\langle \Phi_{HF} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_{HF} \rangle = E \quad (8.)$$

$$\langle \Phi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (9.)$$

$$\langle \Phi_{i,j}^{a,b} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (10.)$$

Így a $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ közelítést alkalmazva annyi egyenlethez jutunk, ahány egyszeres és kétszeres gerjesztés van, így megkapjuk a Coupled Cluster SD (egyszeres, kétszeres) közelítés²⁹ összes egyenletét. Ezeket megoldva meghatározhatók a keresett paraméterek.

A méretkonzisztencia teljesül, hiszen igazak a következő egyenletek:

$$\Psi_A = e^{\hat{T}^A} \cdot \Phi_{HF}^A \quad (11.)$$

$$\Psi_B = e^{\hat{T}^B} \cdot \Phi_{HF}^B \quad (12.)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{TOT} &= \Psi_A \cdot \Psi_B = e^{\hat{T}^A} \cdot \Phi_{HF}^A \cdot e^{\hat{T}^B} \cdot \Phi_{HF}^B = \\ &= e^{\hat{T}^A + \hat{T}^B} \cdot \Phi_{HF}^A \cdot \Phi_{HF}^B = e^{\hat{T}} \cdot \Phi_{HF}^{TOT} \end{aligned} \quad (13.)$$

Számítási igényeit tekintve a CC módszer nem sokkal drágább, mint a megfelelő sorfejtési tagokat tartalmazó CI, méretkonzisztens tulajdonsága miatt azonban sokkal pontosabb.

Mint általában, ennek a módszernek is megvannak a maga korlátai, így könnyen belátható, hogy nem alkalmas a gerjesztett elektronállapotok leírására, hiszen az alapállapotra jellemző Hartree-Fock függvényből indul ki. Ennek kiküszöbölésére vezették be az Equation of Motion Coupled Cluster (EOM-CC) módszert.

3.4. Equation of Motion Coupled Cluster (EOM-CC) módszer³⁰

A gerjesztett állapotok közelítésére a gerjesztett állapot hullámfüggvényét paraméterezzük fel a következő módon:

$$|\Psi_\alpha\rangle = \mathfrak{R}^\alpha |\Psi_g\rangle, \quad (14.)$$

ahol az α és g indexek rendre az adott elektrongerjesztést, illetve az alapállapotot jelölik, $\mathfrak{R}$ pedig lineáris operátor, mely a gerjesztéseket írja le.

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \dots \quad (15.)$$

Az alapállapot hullámfüggvényét a Coupled Cluster módszer keretében közelíthetjük a következő egyenlet szerint:

$$|\Psi_g\rangle = e^{\hat{T}} \cdot \Phi_{HF}. \quad (16.)$$

Ezután felírhatjuk a rendszer Schrödinger-egyenletét a gerjesztett állapotokra:

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \quad (17.)$$

$$\hat{H} \mathfrak{R}^\alpha |\Psi_g\rangle = E_\alpha \mathfrak{R}^\alpha |\Psi_g\rangle. \quad (18.)$$

Most beírhatjuk $|\Psi_g\rangle$ helyére a CC módszerrel kapott közelítő képletet:

$$\hat{H} \mathfrak{R}^\alpha e^{\hat{T}} |\Phi_{HF}\rangle = E_\alpha \mathfrak{R}^\alpha e^{\hat{T}} |\Phi_{HF}\rangle. \quad (19.)$$

Az $\mathfrak{R}$ és $e^{\hat{T}}$ operátorok ugyanazokat a gerjesztéseket tartalmazzák, tehát felcserélhetők. Ezt kihasználva jutunk a következő egyenlethez:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \mathfrak{R}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle = E_\alpha e^{\hat{T}} \mathfrak{R}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle \quad / \cdot e^{-\hat{T}} \quad (20.)$$

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \mathfrak{R}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle = E_\alpha \mathfrak{R}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle \quad (21.)$$

Vezessünk be egy új operátort a hasonlósági transzformációra!

$$\bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \quad (22.)$$

Ezzel átírható a fenti egyenlet:

$$\bar{H} \hat{\mathcal{R}}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle = E_\alpha \hat{\mathcal{R}}^\alpha |\Phi_{HF}\rangle. \quad (23.)$$

A kapott egyenlet megegyezik a CI-módszer egyenletével, ahol mindössze a Hamilton operátort cseréltük ki $\bar{H}$ - ra. Így a probléma egy mátrix sajátértékegyenletének megoldását jelenti.

Könnyen belátható, hogy $\bar{H}$ nem hermitikus, tehát a mátrix sajátérték probléma során egy sajátértékhez két, egy bal- és egy jobboldali sajátvektor fog tartozni, melyeket a következő jelöléssel adhatunk meg.

$$|\Psi_\alpha\rangle = e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_\alpha |\Phi_{HF}\rangle \text{ és } \langle\Psi_\alpha'| = \langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_\alpha e^{-\hat{T}} \quad (24.)$$

Az EOM-CC közelítés keretében kapott jobb- és baloldali sajátvektorok tehát nem azonosak. Ez azonban nem jelent problémát akkor, ha csak a gerjesztési energiát szeretnénk meghatározni, hiszen ehhez elég csupán az egyik oldali sajátvektor felhasználása.

Ha az energián kívül más tulajdonságokat is meg akarunk határozni, akkor mindkét oldali sajátvektorra szükség van. Így számítjuk ki az állapotra jellemző elektronsűrűségeket (ρ_α), illetve az állapot dipólusmomentumát is:

$$\mu_\alpha = \langle\Psi_\alpha'| \hat{\mu} |\Psi_\alpha\rangle = \langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_\alpha e^{-\hat{T}} \hat{\mu} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_\alpha |\Phi_{HF}\rangle \quad (25.)$$

A gerjesztett állapotok leírásához hozzátartozik az átmeneti dipólusmomentum, illetve az ebből számítható oszcillátorerősség megadása is. Ez az alapállapotra vonatkozó hullámfüggvény és a gerjesztett állapotra vonatkozó hullámfüggvény skaláris szorzatának négyzeteként értelmezhető. Az EOM-CC közelítő módszer keretében azonban az átmeneti dipólusmomentum kétféleképpen is definiálható:

$$\langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_\alpha e^{-\hat{T}} \hat{\mu} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_0 |\Phi_{HF}\rangle \neq \langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_0 e^{-\hat{T}} \hat{\mu} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_\alpha |\Phi_{HF}\rangle. \quad (26.)$$

Az önkényesség feloldható, ha az oszcillátorerősséget a kétféle mennyiség szorzatával definiáljuk:

$$\begin{aligned} D &\sim \langle\Psi_\alpha'| \hat{\mu} |\Psi_0\rangle \langle\Psi_0| \hat{\mu} |\Psi_\alpha'\rangle = \\ &= \langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_\alpha e^{-\hat{T}} \hat{\mu} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_0 |\Phi_{HF}\rangle \langle\Phi_{HF}| \hat{\mathcal{L}}_0 e^{-\hat{T}} \hat{\mu} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_\alpha |\Phi_{HF}\rangle. \end{aligned} \quad (27.)$$

3.5. A számított elektrongerjesztett állapotok csoportosítása

A sajátértékprobléma megoldásakor kapott bal- és jobboldali sajátvektorok tartalmazzák azt az információt, hogy a gerjesztés során az elektron melyik betöltött pályáról melyik virtuális pályára kerül. Ez azonban gyakran nem írható le a hullámfüggvényt felépítő két Hartree-Fock pályával, ezért a gerjesztett és az alapállapot elektronsűrűségeinek különbségét használjuk az átmenetek jellemzésére. Vizualizálás céljából kiszámítjuk az ehhez tartozó természetes pályákat (*natural orbitals*), melyekhez betöltési számok is rendelkezésre állnak. Ez negatív, ha az elektron az adott pályáról távozott és pozitív, ha az elektron az adott pályára vándorolt az átmenet során.

A tapasztalataim szerint a legtöbb esetben kiválasztható egy-egy domináns pálya mindkét előjeltípushoz, ezeket a MOLDEN programmal³¹ ábrázolva könnyen megállapítható az átmenetek típusa.

3.6. Alkalmazott bázisok

A Schrödinger-egyenlet megoldásakor bázisként molekulapályákból felépülő Slater-determinánsokat használunk; a molekulapályák az LCAO-MO elméletnek megfelelően atompályák lineáris kombinációjaként állnak elő. A számítások során a Dunning és munkatársai által kifejlesztett cc-pVDZ³² és aug-cc-pVDZ³³ báziskészletet használtam. Ezek, mint általában az elektronszerkezet-számítások során használt bázisok, atomcentrált Gauss-függvényeket tartalmaznak.

A cc-pVDZ bázis vegyérték polarizációs (d) függvényeket is tartalmaz és kétszeres leírást ad a vegyértékelektronokról. A leírás fokát (nZ , ahol $n=P, D, Q, 5$) növelve az energia szisztematikusan tart a teljes báziskészlettel (Complete Basis Set, CBS) leírt energiához. Az *augmented* (aug-) jelző a bázis nevében arra utal, hogy a bázisban diffúz (lassan lecsengő) függvények is találhatóak, amelyek az atommagoktól távoli elektronok viselkedését írják le.

3.7. A gerjesztési spektrum szimulációja

A gerjesztési spektrum szimulálásához azt is vizsgálnunk kell, hogy az elektrongerjesztések során hogyan mozognak a magok. Erre az egyik legegyszerűbb közelítés a Lineáris Vibronikus Csatolás módszer (*LVC - Linear Vibronic Coupling*),³⁴ melyben az elektrongerjesztés és a rezgés csatolódik. A módszer elnevezése is innen ered: elektronikus és rezgési állapotok kölcsönhatásából vibronikus csatolást kapunk.

A Hamilton operátor magfüggő részét az elektronállapotok bázisán írhatjuk fel a következő alakban:

$$\mathbf{H}_{\text{nuc}} = \mathbf{T}_{\text{nuc}} + \mathbf{W} \quad (28.)$$

A vastagon szedett mennyiségek mátrixok, melynek elemei a következő operátorok:

$$W_{nn}(\underline{Q}) = V_0(\underline{Q}) + E_n + \sum_i \tau_i^n Q_i + \dots \quad (29.)$$

$$W_{nn'}(\underline{Q}) = \sum_i \lambda_i^{nn'} Q_i \quad (30.)$$

ahol $\underline{Q}$ az alapállapotra jellemző normálkoordináták vektora, Q_i ennek egy eleme, $V_0(\underline{Q})$ az alapállapot harmonikus közelítésben vett potenciálfelülete, E_n az n -edik állapot gerjesztési energiája, $\lambda_i^{nn'}$ az n és n' állapotok közötti, míg τ_i^n az n -edik állapotra vonatkozó csatolási állandó, mely a vertikális gerjesztési energiák normálkoordináták szerinti gradienseként fejezhető ki az alábbi egyenletek szerint:

$$\tau_i^n = \frac{\partial \langle \Psi_n | \mathbf{H}_{\text{el}} | \Psi_n \rangle}{\partial Q_i} = \frac{\partial E_n}{\partial Q_i} \quad (31.)$$

$$\lambda_i^{nn'} = \frac{\partial \langle \Psi_n | \mathbf{H}_{\text{el}} | \Psi_{n'} \rangle}{\partial Q_i} \quad (32.)$$

Két elektronállapot esetén tehát a Hamilton operátor mátrixa a következő alakban írható fel:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V_0(\underline{Q}) + E_1 + \sum_i \tau_i^1 Q_i & \sum_i \lambda_i^{12} Q_i \\ \sum_i \lambda_i^{12} Q_i & V_0(\underline{Q}) + E_2 + \sum_i \tau_i^2 Q_i \end{pmatrix} \quad (33.)$$

Abban az esetben, ha a λ -csatolásokat figyelmen kívül hagyjuk, a mátrix diagonális lesz, az elektronállapotok nem csatolódnak, így szigorúan véve a Born-Oppenheimer közelítés keretei között maradunk. Az off-diagonális elemekkel írjuk le a vibronikus csatolást, melynek figyelembe vétele a spektrum pontos szimulációjához szükséges lehet. Ez különösen fontossá válik azokban az esetekben, amikor a gerjesztési energiák különbsége kicsi, és a potenciális energiafelületek egymáshoz közel kerülnek, vagy egymást keresztezik.

A kölcsönhatás a tetszőleges α és β állapotok között kiválasztási szabályhoz kötött; két állapot egy normálmóduson keresztül akkor csatol, ha az állapotokra (Γ_α és Γ_β) és a normálmódusra jellemző irreducibilis reprezentációk (Γ_Q) direktszorzata tartalmazza a totálszimmetrikus reprezentációt (Γ_A), azaz

$$\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_Q \otimes \Gamma_\beta \supset \Gamma_A \quad (34.)$$

Ez azt jelenti, hogy a τ -értékek esetén a totálszimmetrikus módusok mentén kapunk nemzérus értéket, míg ha két olyan elektrongerjesztett állapot csatolására vagyunk kíváncsiak, amik különböző szimmetriához tartoznak, akkor csak a nem totálszimmetrikus normálkoordináták mentén kapunk nem nulla elemet.

A spektrumszimuláció következő lépéseként megoldjuk a fenti Hamilton-mátrix (ld. 33. egyenlet) sajátértékegyenletét. A kapott sajátvektorok a normálkoordináták függvényeit tartalmazzák, hiszen a Hamilton-mátrix elemei a magkoordinátákra ható operátorok voltak. Ezeket a függvényeket sorbafejtjük a harmonikus oszcillátorokból felépített szorzatfüggvényeken, azaz az egyes normálkoordinátákhoz tartozó alap- és gerjesztett harmonikus oszcillátor függvények szorzatain (alapállapot: $(0,0,0,\dots)$, egyszerűen gerjesztett állapotok: $(1,0,0,\dots)$, $(0,1,0,\dots)$, stb.).

A számítás során megválaszthatjuk, hogy hány normálmódust, illetve hányszorosan gerjesztett harmonikus oszcillátor függvényeket veszünk figyelembe a bázisban. Belátható, hogy a számítási igény N db elektronállapotra k db normálkoordináta és m -szeresen gerjesztett függvények figyelembe vételével $N \cdot m^k$ ütemben növekszik. Ez tulajdonképpen a mátrix dimenziója, de a diagonalizálás során kihasználjuk, hogy a mátrixelemek jelentős része zérus, így az elvégzendő műveletek száma is a képlet szerint skálázódik.

Így jutunk azokhoz az energiaértékekhez, melyeknél a spektrumon jelet fogunk kapni. Meg kell határozni továbbá a jelek intenzitását, melyeket a sajátvektorok és az elektrongerjesztett állapotok átmeneti dipólusmomentumainak felhasználásával kapunk meg.

Ezek után a kísérlettel való jobb összehasonlíthatóságért a kapott vonalas spektrumra Lorentz-, vagy Gauss-görbékét fektetünk, melyek félértékszélességét úgy választjuk meg, hogy a kapott spektrum a kísérlettel közvetlenül összehasonlítható legyen.

4. A mátrixizolációs spektroszkópia

A spektroszkópiai mérések során gyakran előfordul, hogy hátrányt jelentenek a spektrumban megjelenő kiszélesedett és eltolódott csúcsok, melyek a minta molekulái között kondenzált fázisban fellépő kölcsönhatásoknak, másodlagos kötések kialakulásának köszönhetőek. Ideális lenne az anyagot tehát nem kondenzált, hanem gázfázisban vizsgálni, amikor a részecskék kellő távolságban helyezkednek el egymástól, ez azonban technikailag nagyon nehezen és az esetek kis százalékában megvalósítható feladat. Másik módszert kell tehát keresni a molekulák között kialakuló kölcsönhatások minimalizálására. Az egyik ilyen lehetőség a mátrixizolációs technika használata.

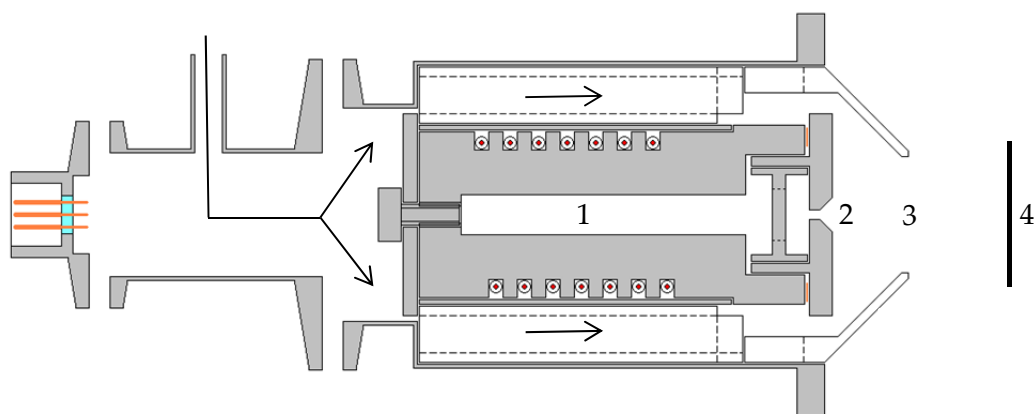
Ezzel a módszerrel egy inert „közeg” (mátrix) alkalmazásával különítjük el egymástól térben a vizsgálandó anyag részecskéit. Először nagyon hidegre hűtött szerves keverékekbe fagyasztották a vizsgálandó reaktív gyököket, majd George Pimentel³⁵ úttörő kísérletei alapján kezdtek el nemesgázokat használni közegként. Ezek nagyon jó optikai fényáteresztő-képességük révén elsősorban nem az emissziós, hanem az abszorpciós spektroszkópiai mérés technikában jelentettek újítást. A nemesgáz-mátrixok másik nagy előnye, hogy az intermolekuláris kölcsönhatás is jóval kisebb, mint a szerves oldószerű mátrixok esetében. A fagyott-gáz mátrix technika nem csak reakciók követésére használható nagyon jól, hanem az inert gáz használatával instabil molekulák spektroszkópiája is vizsgálhatóvá válik általa.

A mátrixizolációs spektrum sávjai általában véges félérték-szélességgel rendelkeznek, ami a technika előnyeinek köszönhetően a kondenzált fázisban felvett spektrumok sávjainak félérték-szélességénél jelentősen kisebb. A felbontás növelésének azonban itt a mátrixszal való kölcsönhatás szab határt. Ezt jól mutatják azok a kísérletek, melyekben szerves molekulák egy, kettő, illetve négy Ar atommal alkotott komplexeinek spektrumát vették fel;³⁶ négy nemesgázatom esetén már jól megfigyelhető a kölcsönhatásoknak köszönhető kiszélesedés.

A stabil molekulák vizsgálata esetén további előnyt jelent, hogy elkülöníthetővé válnak a különböző anyagmennyiségben jelen lévő konformerek. Amennyiben a konformációs aktiválási energia-gátak magassága nagyobb, mint $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, akkor a mért spektrumban jó közelítéssel a beeresztés hőmérsékletén az anyag gőzében jelen lévő konformerarányok lesznek megfigyelhetők, tehát a kapott spektrum a konformerekre jellemző egyedi spektrumok lineáris kombinációjaként adódik.

A mátrixizolációs mérés előkészítése során vizsgált anyag mintájának gőzét hígítjuk kb. 1:1000 molarányban egy inert gázzal, ami többnyire nemesgáz (leggyakrabban argon). Ezt követően a keveréket nagyvákuumban egy 4-12 K hőmérsékletre hűtött ablakra választjuk le (a leválasztás hőmérséklete nemesgázonként változó lehet). Az ablak anyagának megválasztása függ a mérés hullámhossztartományától, így az IR-méréseknél használt CsI-ablakokkal szemben az UV-VIS spektroszkópia során CaF_2 , illetve kvarcablakot szokás használni. Az ablakon ekkor az anyag molekulái az inert gázzal együtt kristályosodnak és mátrixot hoznak létre. Az anyag molekulái között az alkalmazott nagy hígítás miatt gyakorlatilag nem lép fel számottevő kölcsönhatás, így a spektrumban megjelenő sávok élesebbek lesznek és sokkal jobban jellemzik a szabad molekulákat, mint kondenzált fázisban.

A vizsgált anyag gőzeinek a mátrixba juttatásakor egy fűthető mintabeeresztőt használunk, mely lehetővé teszi, hogy a molekulák korlátozott mennyiségben egyenletes tempóban épüljenek be a mátrixba. Az eszköz felépítése látható a 1. ábrán. A mintabeeresztő fűtött fém tömbjének furatában (1) foglal helyet a mintát tartalmazó üvegcső, melynek gőze megtölti a cellát és a kupakon található kis furaton (2) át lassú áramban távozik. A minta gőze a hűtött ablak elérése előtt inert gázzal keveredik (3), melynek áramlási sebességét tűszelep és nyomásmérő segítségével szabályozzuk. Az inert gázt az ábrán nyíllal jelölt útvonalon vezetjük a hűtött ablakhoz (4).



1. ábra A fűthető mintabeeresztő felépítése. Az ábrán az inert gáz útját nyíllal jelöltem. Az ábrán látható számok magyarázata a fenti leírásban található.

5. Kísérleti eredmények

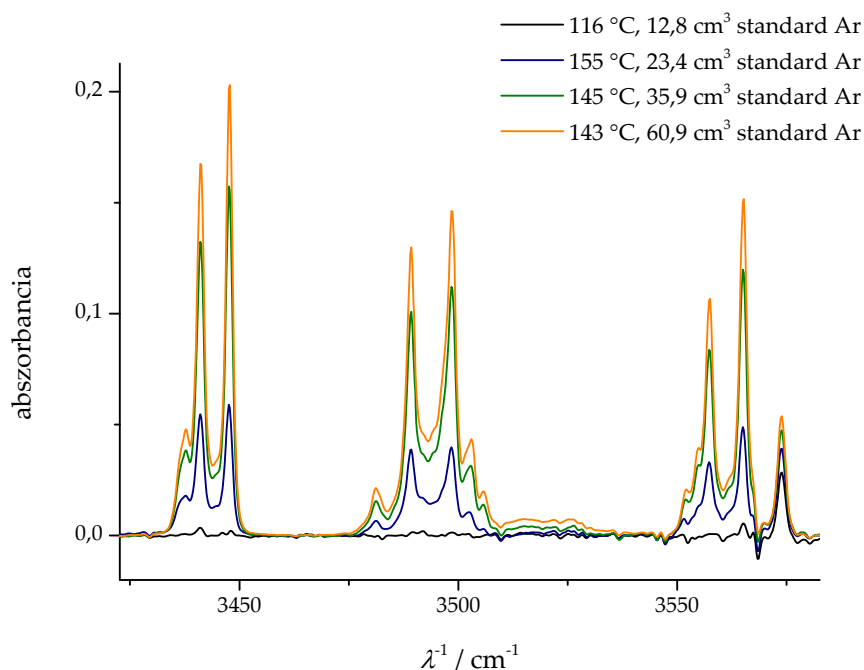
A mátrixizolációs technika alkalmazásának lehetősége különösen előnyös volt az adenin molekula vizsgálatakor. A végzett számítások során ugyanis elhanyagoltuk az adenin saját halmazában jelen lévő molekulákat, azaz nem számoltunk a molekulák között fellépő kölcsönhatásokkal, így a dimerek kialakulásának lehetőségével sem. Ezt a leírásmódot tehát csak egy olyan kísérlet magyarázatára tudjuk helyesen használni, amelynek során a halmazon belül fellépő kölcsönhatásoktól eltekinthetünk.

5.1. Beeresztési hőmérséklet meghatározása

Az adenin UV-spektrumának felvétele előtt meg kellett határozni az anyag gőzének optimális beeresztési hőmérsékletét. Ez az érték minden esetben függ a minta anyagi minőségétől, illetve a mérőrendszertől is, ezért az UV-mérés előtt mindig ajánlatos tájékozódó IR-mérést végezni. A minta jó ütemű beeresztése ugyanis garantálhatja, hogy a mátrix megfelelő koncentrációban tartalmazza a mintát.

Az IR-spektroszkópiás mérések során Ar-mátrixszal dolgoztunk, és CsI-ablakot használtunk. A mintabeeresztést alacsony hőmérsékletről indítottuk, majd fokozatosan emeltük a hőmérsékletet. A mintabeeresztő a mérőfej külső vákuumköpenyéhez van illesztve, amely a köpeny egy részével együtt forgatható az CsI-ablak körül. Pozíciótól függően állítható, hogy mikor áramolnak a minta molekulái a hidegablak felé. Ezáltal könnyen elérhető, hogy az anyag gőzének molekulái csak meghatározott ideig érkezenek a hidegablak felületén kiépülő mátrix felületére. Abban az esetben, ha nem ügyelünk az ideális mintabeeresztési körülményekre, a vizsgált anyag molekulái vékony filmet (szilárd fázist) képezhetnek a hidegablak felületén, ami elronthatja a mérést.

A minta abszorpcióját IR-spektroszkópiával mértük, és azt a hőmérsékletét választottuk ki az UV-mérés beeresztéséhez, ahol ideális sebességű intenzitásemelkedést tapasztaltunk az előző hőmérsékleten felvett spektrumhoz képest. (Ideálisnak a se nem túl gyors, se nem túl lassú gázáramot tekintjük, hiszen ekkor a mátrix nem túlságosan tömény, tehát dimerképződéssel nem kell számolni, de elég anyagot tartalmaz a spektrum eredményes felvételéhez.) A felvett IR-spektrumok közül néhány látható a 2. ábrán. Ezekből megállapítható, hogy a minta beeresztéséhez a legideálisabb hőmérséklet 140-145 °C.



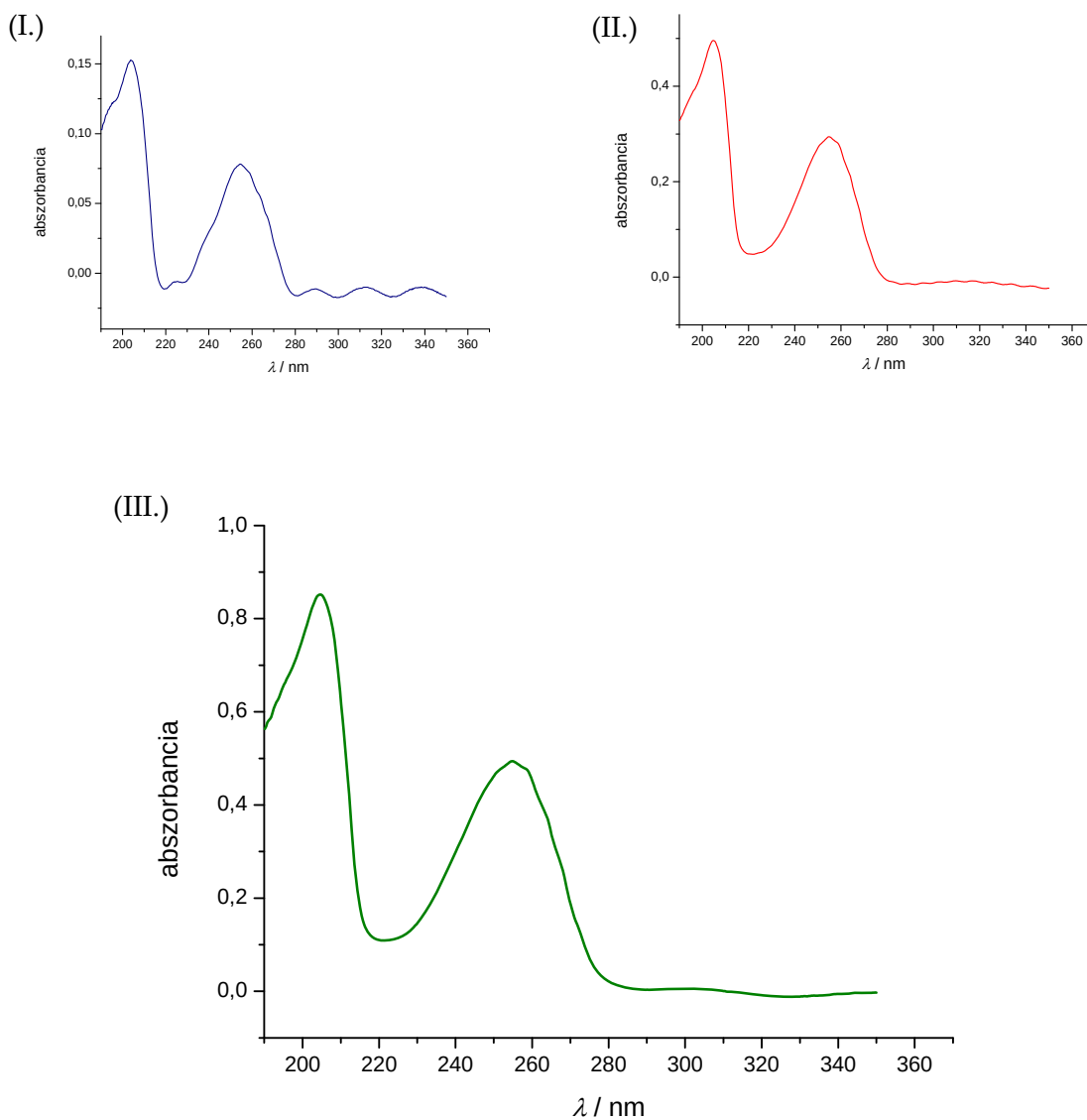
2. ábra Az adenin molekula mintabeeresztési hőmérsékletének meghatározása IR spektrumok felvételével. A spektrumokon az abszorpció intenzitása a hullámszám függvényében került ábrázolásra

5.2. Az UV-spektrum felvétele

Az UV-spektrum felvételéhez az előzőleg az IR-mérés során meghatározott hőmérsékletnél 10 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten eresztettük be az anyagot. Ez a döntés azzal magyarázható, hogy az UV-spektrumban intenzív jeleket vártunk, valamint azzal, hogy a mátrixizolációnál csak abból származhat gond, ha a minta túl nagy koncentrációban van jelen. Az UV-mérés során kvarc hidegablakot használtunk. A mintabeeresztés közben nyomásmérővel folyamatosan követtük a beeresztett Ar-gáz mennyiségét. Az első spektrumfelvételt 1,4 cm³ Ar-minta elegy bevezetése után végeztük, majd fokozatosan adagolva a mintakeveréket, még két spektrumot rögzítettünk. A mérések részleteit az 1. táblázatban foglaltam össze. A felvett spektrumokat (lásd 3. ábra) összehasonlítva megfigyelhető, hogy a mátrix vastagodásával csökken a mátrix két határfelületéről visszaverődő fény által okozott interferencia nagysága.

1. táblázat Az UV-mérésekhez tartozó beeresztési hőmérséklet, illetve a beeresztett Ar-gáz nyomása

mérés száma	beeresztési hőmérséklet / °C	a beeresztett Ar-gáz standard térfogata / cm ³
(I.)	130 °C	1,4 cm ³
(II.)	132 °C	6,4 cm ³
(III.)	132 °C	14,1 cm ³



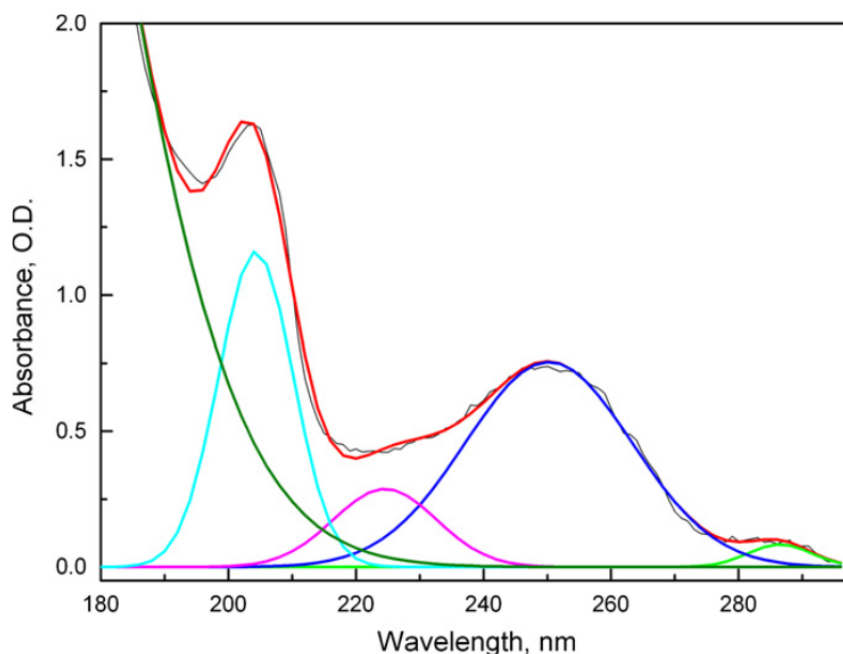
3. ábra Az adenin mátrixizolációs UV-spektrumai felvételük időrendi sorrendjében (I. – III.).

A kapott spektrumokon két csúcs különíthető el. 205 nm-es hullámhossznál egy kisebb sávszélességű, nagyobb intenzitású, míg 255 nm-nél egy jobban kiszélesedő sávot látunk.

Az (I.-III.) spektrumokat egymással összehasonlítva szembetűnő a sávok intenzitásának növekedése, ami a vizsgált anyag beeresztett mennyiségének növelésével magyarázható. A spektrumok között egy másik fontos eltérés a tapasztalt interferencia. Ez az alapvonal hullámzásában nyilvánul meg, az (I.) spektrumon még igen látványos és a mátrix vastagodásával párhuzamosan jelentősen csökken. A (III.) spektrumon, vagyis a legvastagabb mátrixról felvett spektrumon felfedezhető továbbá egy igen kiszélesedő sáv 302 nm-es hullámhossznál, melyről nem dönthető el teljes bizonyossággal, hogy a kiépült mátrixról visszaverődő fény által okozott interferencia vagy az anyag abszorpció sávja-e.

Az adenin molekula kísérleti spektrumát már korábban is vizsgálták.¹⁵ A spektrum és a dekonvolúciójaként kapott öt Gauss-görbe a 4. ábrán látható. Ezt a spektrumot az általam felvett spektrummal összehasonlítva két szembetűnő eltérés tapasztalható: a korábban felvett spektrumon a két intenzív sáv között 225 nm-nél található egy kisebb intenzitású sáv, illetve 287 nm hullámhosszártéknél megjelenik egy másik, igen alacsony intenzitású sáv is. Az általunk felvett spektrumon ezen sávok közül egyik sem látszik.

Az általunk végzett elméleti számítások egyik célja a két kísérleti spektrum eltéréseinek magyarázata. Az elméleti eredmények összehasonlítására, illetve a jelek asszignációjára a 6. és 7. fejezetben térek ki.



4. ábra Az adenin molekula K. Polewski és munkatársai¹⁵ által mátrixizolációs technikával felvett UV-spektruma.

6. Elméleti számítások eredményei

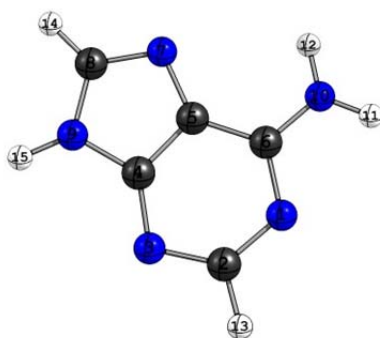
A munkám során az elméleti kémiai számításokat a CFOUR kvantumkémiai programcsomag³⁷ segítségével végeztem.

6.1. Geometria optimalizálás

Az LVC módszerben használt paramétereket az alapállapot egyensúlyi szerkezeténél kell meghatározni. Az adenin esetében ezt a szerkezetet MP2 elméleti szinten,³⁸ az összes elektron figyelembe vételével (AE) GDIIIS optimalító módszerrel,³⁹ aug-cc-pVDZ bázis használatával határoztam meg. A kapott geometriát az 2. táblázatban és az 5. ábrán tüntettem fel. A geometria optimalizálását a C_s pontcsoport közelítéssel végeztük, azaz feltettük, hogy a molekula síkalkatú.

2. táblázat Az adenin egyensúlyi szerkezetének koordinátái AE-MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten, atomi egységekben. A számozáshoz ld. az 5. ábrát.

	x	y	z
N (1)	3,72599	0,86044	0,00000
C (2)	2,54304	3,13861	0,00000
N (3)	0,05191	3,64040	0,00000
C (4)	-1,30657	1,48674	0,00000
C (5)	-0,36530	-1,00071	0,00000
C (6)	2,29892	-1,24746	0,00000
N (7)	-2,29234	-2,77294	0,00000
C (8)	-4,38370	-1,36253	0,00000
N (9)	-3,90332	1,19532	0,00000
N (10)	3,45265	-3,54248	0,00000
H (11)	5,35939	-3,62430	0,00000
H (12)	2,40638	-5,13844	0,00000
H (13)	3,79651	4,77779	0,00000
H (14)	-6,29968	-2,10503	0,00000
H (15)	-5,19146	2,61284	0,00000



5. ábra Az adenin optimált geometriája AE-MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten.

6.2. Frekvenciaszámítás

Az alapállapot geometria-optimalizálása után rezgési frekvenciaszámítást végeztem, hogy megkapjam az alapállapot normálrezgéseit leíró normálkoordinátákat és a hozzájuk tartozó frekvenciákat, amelyek az LVC modell alapvető paraméterei. A kapott eredményeket a 3. táblázatban összegeztem. Megfigyelhető, hogy a 15 atomos adenin molekula 45 darab szabadsági foka közül 6-hoz zérus frekvencia tartozik, ezek írják le a molekula transzlációs és rotációs mozgásai, míg a másik 39 (3N-6 db) a rezgéseket írja le.

3. táblázat Az adenin normálkoordinátáihoz tartozó normálrezgések frekvenciái, illetve a normálmódusok szimmetriája C_s pontcsoportban, AE-MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számolva.

Q	frekvencia ν / cm^{-1}	Γ	Q	frekvencia ν / cm^{-1}	Γ	Q	frekvencia ν / cm^{-1}	Γ	Q	frekvencia ν / cm^{-1}	Γ	Q	frekvencia ν / cm^{-1}	Γ
1	211,88i	A''	10	268,57	A'	19	665,65	A''	28	1139,85	A'	37	1508,46	A'
2	0,00		11	293,71	A''	20	718,64	A'	29	1233,60	A'	38	1608,39	A'
3	0,00		12	508,26	A'	21	776,18	A''	30	1249,56	A'	39	1641,22	A'
4	0,00		13	522,73	A'	22	834,07	A''	31	1341,57	A'	40	1687,44	A'
5	0,00		14	524,21	A''	23	887,68	A'	32	1361,71	A'	41	3229,86	A'
6	0,00		15	539,38	A''	24	927,57	A'	33	1407,99	A'	42	3292,52	A'
7	0,00		16	578,67	A''	25	950,51	A''	34	1435,27	A'	43	3615,13	A'
8	163,72	A''	17	609,17	A'	26	1002,83	A'	35	1457,37	A'	44	3651,73	A'
9	213,52	A''	18	659,50	A''	27	1092,04	A'	36	1480,87	A'	45	3769,87	A'

Az optimált geometriában egy imaginárius frekvenciát kapunk, ami az NH_2 -csoport síkból való kimozgásának felel meg. Ez azt mutatja, hogy az alkalmazott számítási szinten a molekula egyensúlyi geometriája nem sík. A C_s pontcsoport közelítés csak kis mértékben befolyásolja a spektrumot, ezért a későbbiekben az így kapott egyensúlyi szerkezetet használjuk.

6.3. Elektrongerjesztések számítása

Az egyensúlyi geometriánál meghatároztuk az alapállapot energiáját és a gerjesztett állapotok vertikális gerjesztési energiáit CCSD, illetve EOM-CCSD szinten, két különböző bázis szett használatával. Először az adenin szimmetriájának (C_s) figyelembe vételével mindkét irreducibilis reprezentációra (A' és A'') külön számítottunk gerjesztési energiákat és hozzájuk tartozó oszcillátorerősségeket. Ekkor aug-cc-pVDZ bázist használtunk. A kapott eredményeket a 4. és az 5. táblázat mutatja.

4. táblázat Az adenin molekula A' szimmetriájú elektrongerjesztéseihez tartozó energiák (eV) és oszcillátorerősségek, illetve a gerjesztések típusai aug-cc-pVDZ bázison számítva.

gerjesztési energia E / eV	Oszcillátorerősség f_{12}	átmenet típusa
5,24	0,009	$\pi \rightarrow \pi^*$
5,38	0,295	$\pi \rightarrow \pi^*$
6,52	0,421	$\pi \rightarrow \pi^*$

5. táblázat Az adenin molekula A'' szimmetriájú elektrongerjesztéseihez tartozó energiák (eV) és oszcillátorerősségek, illetve a gerjesztések típusai aug-cc-pVDZ bázison számítva.

gerjesztési energia E / eV	Oszcillátorerősség f_{12}	átmenet típusa
5,51	0,009	$\pi \rightarrow R$
5,44	0,001	$n \rightarrow \pi^*$
5,84	0,001	$\pi \rightarrow R$
6,03	0,003	$n \rightarrow \pi^*$
6,33	0,001	$\pi \rightarrow R$
6,44	0,002	$n \rightarrow \pi^*$

Az elektrongerjesztési energiákat kiszámíthatjuk az előzőtől eltérő módon nem aug-cc-pVDZ, hanem cc-pVDZ bázist használva, ami nem tartalmaz diffúz függvényeket, így ekkor nem juthatunk Rydberg-típusú gerjesztett állapotokhoz. A számításokhoz ebben az esetben is EOM-CCSD-módszert alkalmaztam, valamint nem vettem figyelembe a molekula szimmetriáját.

Ezzel a bázissal csak az egyik oldali sajátvektor kiszámítását végeztük el, ami nem elegendő például ahhoz, hogy az elektrongerjesztés oszcillátorerősségét meghatározzuk. A kapott eredményeket az 6. táblázatban foglaltam össze.

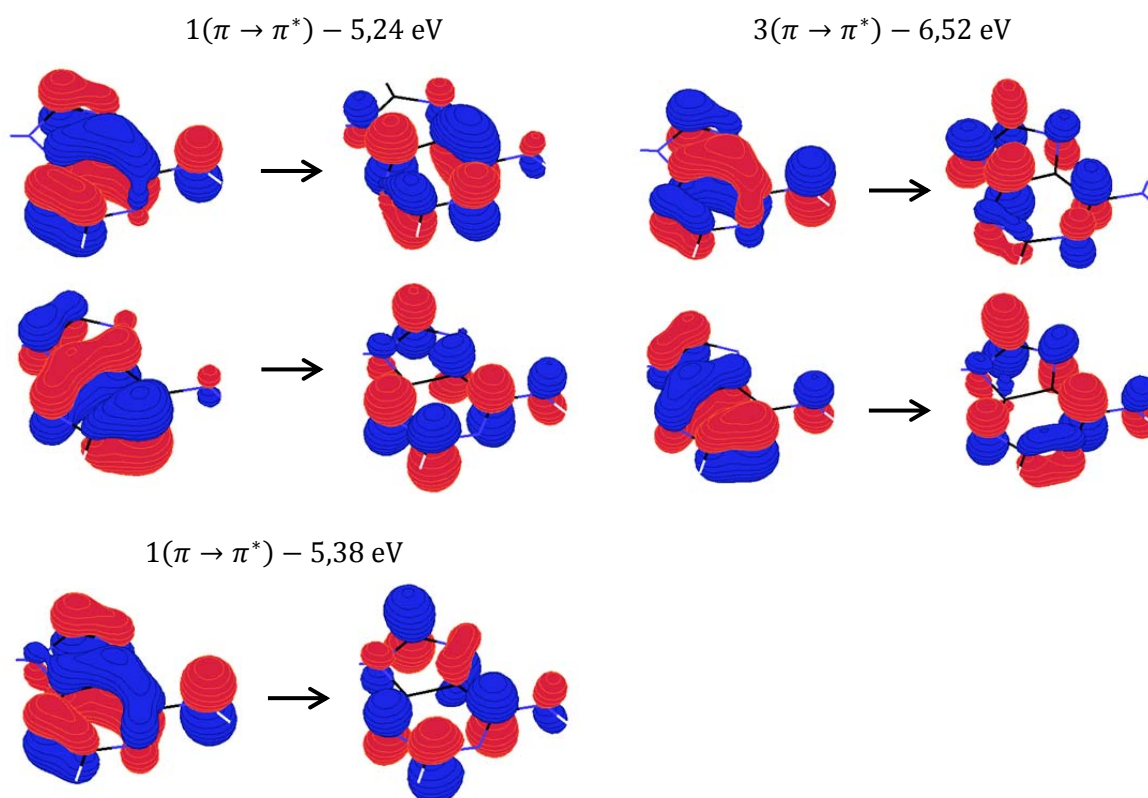
6. táblázat Az adenin molekula elektrongerjesztési energiái, illetve a gerjesztések típusai cc-pVDZ bázison számítva.

gerjesztési energia E / eV	átmenet típusa
5,36	$\pi \rightarrow \pi^*$
5,52	$n \rightarrow \pi^*$
5,66	$\pi \rightarrow \pi^*$
6,16	$n \rightarrow \pi^*$
6,59	$n \rightarrow \pi^*$
6,92	$\pi \rightarrow \pi^*$
7,12	$\pi \rightarrow \pi^*$

A különböző bázisokon számított elektrongerjesztéseket összehasonlítva a cc-pVDZ bázisú számításokból valóban hiányoznak az ún. Rydberg-állapotok, melyek az aug-cc-pVDZ bázisban az ott megtalálható lassan lecsengő függvények miatt jelentkeznek. Az elektrongerjesztési energiaértékek az aug-cc-pVDZ-bázis használatakor mintegy 0,1-0,3 eV-tal kisebbek, mint a cc-pVDZ-bázis esetén.

A kapott elektrongerjesztett állapotok azonosítása a rájuk jellemző átmenetek alapján a 3.5. fejezetben leírt módon történt. Az átmenetek típusa (4 – 6. táblázat) a sűrűségkülönbségek vizsgálata során kapható. Az aug-cc-pVDZ bázisban kapott elektronátmeneteket jellemző természetes pályákat a MOLDEN program használatával vizualizáltam (6. és a 7. ábra).

Az A' irreducibilis reprezentációba tartozó elektrongerjesztések esetében az átmenet tulajdonképpen két különböző π -pályáról történik π^* -pályákra. Az adenin π -jellegű pályáin jól látható, hogy az aromás gyűrű és az NH_2 -csoport nehéz atomjaihoz tartoznak, tehát a teljes rendszerre kiterjednek. Összehasonlítva azokat a π -jellegű pályákat, ahonnan az elektron távozik és azokat, ahova az elektron érkezik, a csomópontok számában jelentős eltérés tapasztalható. Ez alapján megkülönböztethetjük a kötő (π) és a lazító (π^*) jellegű pályákat.

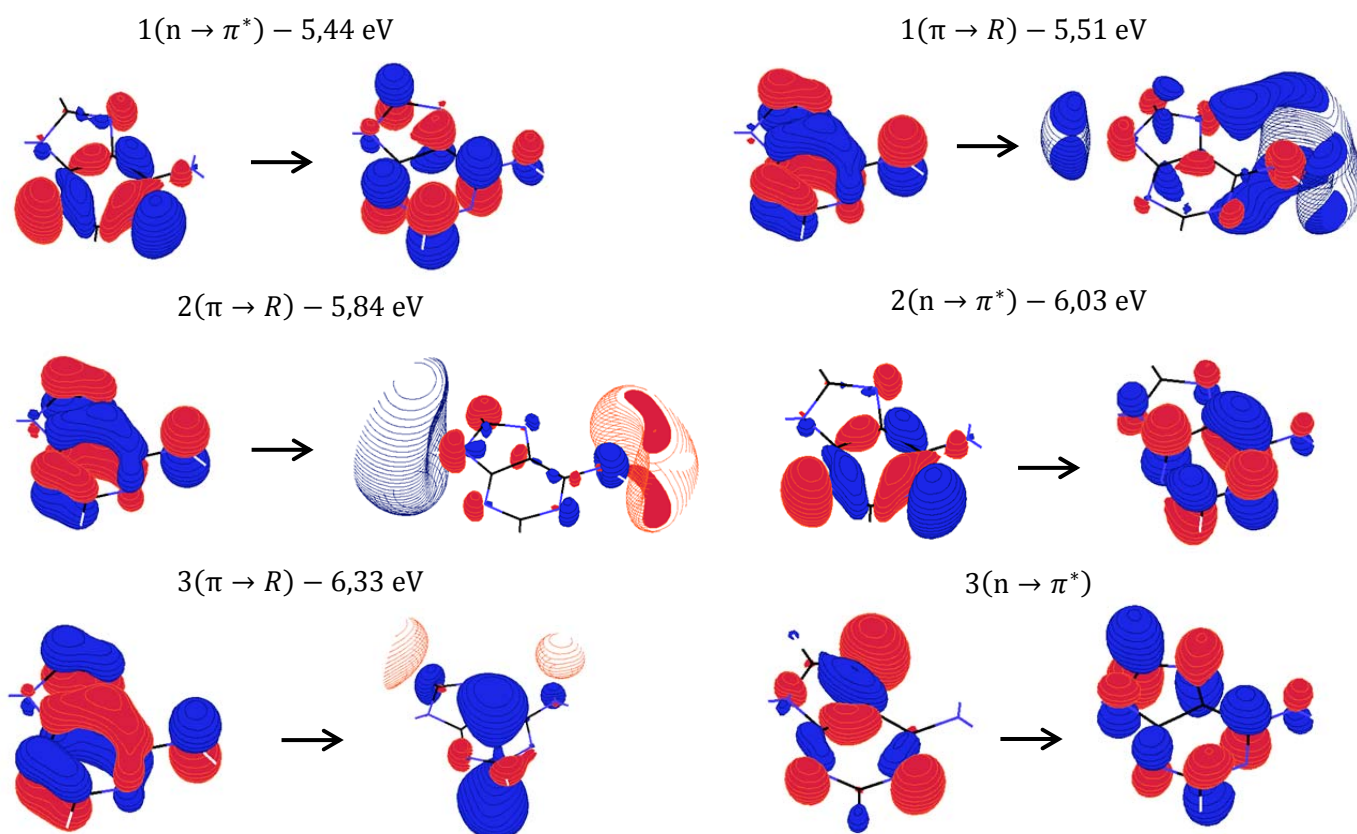


6. ábra Az elektronsűrűség változása az A' irreducibilis reprezentációhoz számított első három elektrongerjesztés során. Az ábrán a sűrűségváltozás legnagyobb negatív (bal) és legnagyobb pozitív (jobb) betöltési számokkal rendelkező természetes pályái vannak feltüntetve. Baloldalt látható tehát, hogy honnan, jobb oldalt, hogy hova történt az elektronátmenet. Az 5,24 eV és a 6,52 eV gerjesztési energiájú állapotokat két átmenet írja le kielégítően.

Az A'' irreducibilis reprezentációba tartozó elektrongerjesztések esetében összesen két eltérő típusú átmenetet különböztethetünk meg: a nemkötő jellegű pályáról π -pályára ($n \rightarrow \pi^*$), illetve a π -pályáról Rydberg-pályára ($\pi \rightarrow R$) történő átmeneteket.

Az $n \rightarrow \pi^*$ átmenetek esetében az n nemkötő pályákban az aromás gyűrűk nitrogénjein található magányos elektronpárokat tartalmazó pályák kombinálódnak különböző előjelű és nagyságú együtthatókkal. Az 5,44 eV és a 6,03 eV gerjesztési energiájú állapothoz azonos nemkötő pálya tartozik, ahol az 1-es, 3-as és 7-es nitrogének magányos elektronpárjai $+/-/(-)$ előjellel, ezzel szemben a 6,44 eV gerjesztési energiával leírható gerjesztés esetében ugyanezek a pályák $(-)/(-)/-$ előjellel kombinálódnak. (Az előjelek esetében a zárójel a kombinációs együttható kicsi abszolút értékére utal.)

A $\pi \rightarrow R$ átmenetek esetében a 4. ábrán jól látszik, hogy az egyes Rydberg-pályák az atommagoktól távol helyezkednek el és különbözőek.



7. ábra Az elektronsűrűség változása az A'' irreducibilis reprezentációhoz számított első három elektrongerjesztés során. Az ábrán a sűrűségváltozás legnagyobb negatív (bal) és legnagyobb pozitív (jobb) betöltési számokkal rendelkező természetes pályái vannak feltüntetve. Baloldalt látható, hogy honnan, jobb oldalt, hogy hova történt az elektronátmenet.

6.4. τ - és λ -csatolások számítása

A fenti adatok meghatározása után a spektrum további finomításra szorul; figyelembe kell vennünk az elektrongerjesztett állapotok között a vibronikus (rezgési és elektronikus) módusokon keresztül történő csatolásokat. Ehhez a Lineáris Vibronikus Csatolás (*LVC*) módszert használtuk.

Az A'' szimmetriájú elektrongerjesztett állapotok között találtunk (πR)-el jelölt Rydberg típusú átmeneteket, melyek a számolások során csak az aug-cc-pVDZ bázisban is megtalálható diffúz függvények használatával írhatóak le. A spektrum szimulációjánál ugyanakkor ezekkel az állapotokkal nem foglalkozunk, mert az ilyen átmenetekhez egyrészt kicsi oszcillátorerősség-érték tartozik (5. táblázat), másrészt az ezeket leíró hullámfüggvény eltérő alakja miatt a csatolás jelenségére sem számítunk.

Az LVC-számítás elvégzéséhez szükség volt a 3.7. fejezetben bevezetett τ -értékek meghatározására. Ehhez a vertikális energiákra gradienst számítottunk a normálkoordináták mentén (31. egyenlet). A számítást aug-cc-pVDZ bázison végeztük Coupled Cluster módszerrel. A kapott eredményeket, kiemelve a gradienseket leginkább meghatározó normálmódusokat tartalmazza a 7. táblázat.

7. táblázat Az adenin molekula elektongerjesztett állapotaihoz tartozó τ -csatolások (eV), állapotonként a legnagyobb τ -értékek vastagon szedve. Az első oszlopban a normálmódusok sorszáma látható, míg a második oszlop a normálmódusok frekvenciáját adja meg.

	ν / cm^{-1}	5,24 eV 1($\pi\pi^*$)	5,38 eV 2($\pi\pi^*$)	6,52 eV 3($\pi\pi^*$)	5,44 eV 1($n\pi^*$)	6,03 eV 2($n\pi^*$)	6,44 eV 3($n\pi^*$)
10	268,6	0,01383	0,00069	0,01424	0,00575	0,01692	0,03324
12	508,3	-0,03383	-0,01227	-0,02079	0,01581	-0,02265	0,01663
13	522,7	-0,00742	-0,03851	-0,01369	-0,01454	-0,03766	0,03307
17	609,2	0,03392	0,03723	0,00592	0,00407	0,00315	0,07877
20	718,6	-0,05238	-0,01992	-0,02929	-0,10481	-0,09312	-0,04344
23	887,7	0,02684	0,00266	0,00137	-0,21072	-0,21610	-0,06936
24	927,6	0,05754	0,00619	0,04104	-0,07058	0,01792	-0,14282
26	1002,8	0,06452	0,01464	0,03168	0,00498	0,08153	-0,01415
27	1092,0	0,01535	0,03097	0,06939	0,02369	-0,02737	0,06061
28	1139,9	0,02895	0,00113	-0,00331	-0,04650	-0,00121	-0,02211
29	1233,6	0,06442	0,03925	0,02111	0,04497	0,05536	-0,08440
30	1249,6	0,03561	0,07163	0,03617	0,11870	0,04914	0,02392
31	1341,6	0,01492	-0,01599	-0,07558	0,09174	0,03890	0,00090
32	1361,7	0,00584	-0,08329	-0,02541	0,00840	0,09478	0,00337
33	1408,0	0,05736	0,11238	0,02409	0,05124	-0,01040	0,11361
34	1435,3	0,08290	0,10105	-0,02021	-0,03807	0,00857	0,06141
35	1457,4	-0,09296	-0,06508	-0,05855	-0,11124	-0,08048	-0,08186
36	1480,9	0,00600	0,10426	-0,00548	0,07170	-0,04296	0,07720
37	1508,5	-0,04275	0,00118	-0,04762	0,09349	-0,07865	0,03193
38	1608,4	-0,06510	0,02506	-0,00390	0,05384	-0,10848	-0,02211
39	1641,2	0,01487	0,09536	-0,06485	0,06848	-0,04636	-0,04551
40	1687,4	-0,05591	0,07816	0,00321	0,10947	-0,10179	-0,03257
41	3229,9	0,01345	0,01221	0,00256	0,05348	0,04099	-0,01549
42	3292,5	0,00100	0,01475	0,00797	0,01420	-0,00516	0,03647
43	3615,1	0,00223	0,02703	0,02594	-0,02177	-0,01736	-0,01590
44	3651,7	-0,01765	-0,01426	-0,01879	-0,01298	-0,02408	-0,01531
45	3769,9	-0,00083	-0,00208	0,00022	-0,00212	-0,00439	0,00342

Ezen kívül a különböző elektrongerjesztett állapotok közötti csatolások, az úgynevezett λ -csatolások értékeire is szükség van, amiket cc-pVDZ bázison számítottunk. A kiszámított értékeket tartalmazza a 8. táblázat.

8. táblázat Az adenin molekula elektongerjesztett állapotaihoz tartozó λ -csatolások (eV), állapotonként a legnagyobb λ -értékek vastagon szedve. Az első oszlopban a normálmódusok sorszáma látható, míg a második oszlop a normálmódusok frekvenciáját adja meg.

	ν / cm ⁻¹	1($\pi\pi^*$) 1($n\pi^*$)	2($\pi\pi^*$) 1($n\pi^*$)	2($\pi\pi^*$) 2($n\pi^*$)	3($\pi\pi^*$) 2($n\pi^*$)	3($\pi\pi^*$) 3($n\pi^*$)
1	211,9	0,00233	0,02732	0,01362	0,02793	-0,00078
8	163,7	-0,00952	-0,00984	-0,01806	-0,04619	0,00169
9	213,5	0,01028	-0,01529	-0,00246	0,01469	-0,05427
11	293,7	-0,01540	-0,01824	-0,00772	-0,02257	-0,03429
14	524,2	0,00444	0,01466	0,00513	0,00589	-0,00436
15	539,4	0,02362	-0,00091	-0,00464	0,00993	-0,01258
16	578,7	0,04512	0,04634	0,00534	0,05214	0,05032
18	659,5	-0,03020	0,00943	0,00709	-0,03916	-0,04359
19	665,7	0,00485	0,06367	0,01176	0,03411	0,02469
21	776,2	0,04049	0,01486	-0,00148	0,05389	0,04155
22	834,1	0,01589	0,00725	0,00142	0,02676	-0,01844
25	950,5	0,02294	0,00955	0,02100	0,03549	-0,01933

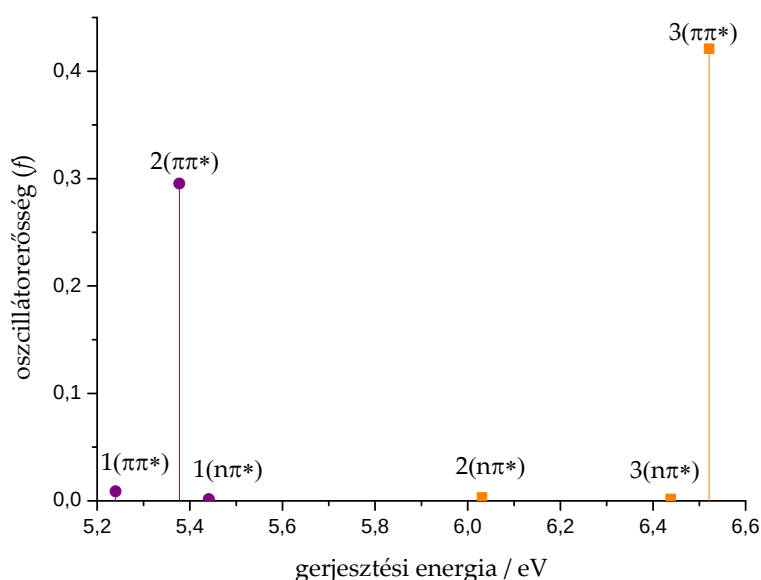
Mind az azonos állapotok között fellépő τ -értékek, mind a különböző állapotok között fellépő λ -csatolási értékek esetén észrevehetjük, hogy a vibronikus spektrum szimulációjához nem szükséges az összes normálmódus figyelembe vétele. A gradiensek (τ) és a csatolások (λ) esetében is elmondható, hogy vannak normálrezgések, amelyek jobban és vannak, amelyek kevésbé vesznek részt az adott vibronikus átmenet kialakulásában.

A spektrum szimulációja során minden állapot esetében a legnagyobb λ - és τ -értékekkel rendelkező normálrezgéseket vesszük figyelembe (7. és 8. táblázat, félkövéren szedve). Ezek számát önkényesen választjuk meg az adott elektrongerjesztett állapothoz tartozó oszcillátorerősség értékeknek megfelelően, a spektrumban egy adott állapot intenzitása ugyanis ezzel arányos.

6.5. Az UV-spektrum szimulációja

Az UV-spektrum szimulációjához szükséges a figyelembe vett elektrongerjesztett állapotok vertikális gerjesztési energiája, oszcillátorerősség-értéke. A spektrumszimuláció akkor lenne teljes, ha az összes állapot és az összes (39 db) normálkoordináta felhasználásával minél magasabban gerjesztett harmonikus oszcillátor függvényeket használva kiszámítanánk a τ -

és λ -értékeket és ezek ismeretében határoznánk meg az elméleti spektrumot. Erre azonban az így keletkező nagyméretű mátrix és az ebből származó nagy számítási igény miatt nincs lehetőségünk. Hasznos lenne ezért, ha bizonyos állapotokról, illetve csatolásokról kiderülne, hogy a spektrum kialakításában nem játszanak szerepet, ezért a számítás során elhanyagolhatók.



8. ábra Az adenin vertikális elektronikus gerjesztési energiáihoz tartozó oszcillátorerősségek. Az egyes gerjesztéseknél fel van tüntetve az átmenet típusa, a gerjesztési energiák eV-ban vannak megadva.

Az adenin UV-spektrumát első közelítésben több kisebb hullámhossz-tartományú részre bontottuk a számítási idő lecsökkentése érdekében. Erre az adott lehetőséget, hogy a számított vertikális gerjesztési energiák és oszcillátorerősségek alapján a spektrum két kisebb csoportra bomlik, ahogyan ez a 8. ábrán látható.

A spektrum szimulációját a CFOUR kvantumkémiai programba beépített *xsim*, illetve *xsimplot* program segítségével végeztem. Az *xsimplot* program az adott szimulációban maximális intenzitású csúcs intenzitását automatikusan 1-nek tekinti, ezzel mintegy „normálja” a spektrumot.

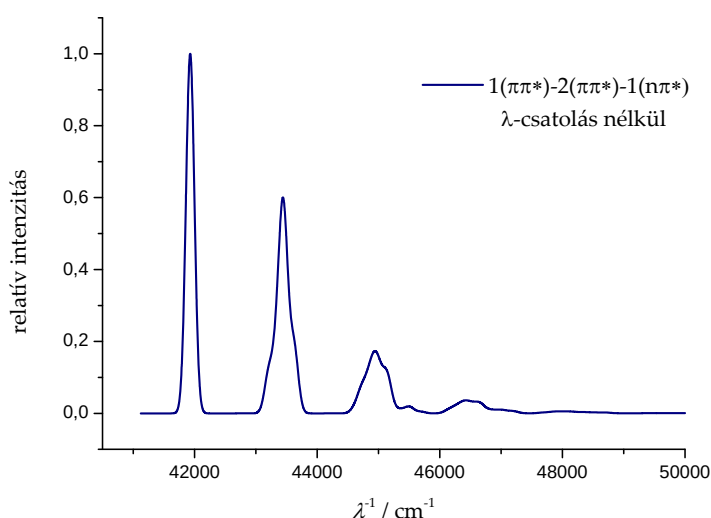
Az egyes λ -csatolások hatása akkor is érzékelhető, ha a spektrum kisebb részleteit vizsgáljuk. Arra számíthatunk továbbá, hogy lesznek olyan állapotok, – elsősorban a kis oszcillátorerősséggel rendelkezők – amelyek a spektrum végső képének kialakításában nem

játszanak majd szerepet. Ezeknek a kiszűrése és a spektrum kisebb részletenként való vizsgálata jelentősen csökkentheti a számítások bonyolultságát, ezáltal időigényét.

Az elméleti úton meghatározott spektrumoknak nincs vonalszélességük, de 0.015 eV félértékszélességű Lorentz-függvényt fektetve a kapott vonalas spektrumra, annak alakja jobban áttekinthetővé válik.

6.5.1. Az $1(\pi\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ csoport

Elsőként szimuláljuk a spektrumot a fellépő csatolások nélkül, ekkor a Hamilton-mátrix diagonális. Ehhez mindhárom elektronikus gerjesztés esetén a legnagyobb τ -értékeket kell a Hamilton-mátrix diagonális elemeinél figyelembe venni. Az így kapott spektrum látható a 9. ábrán.

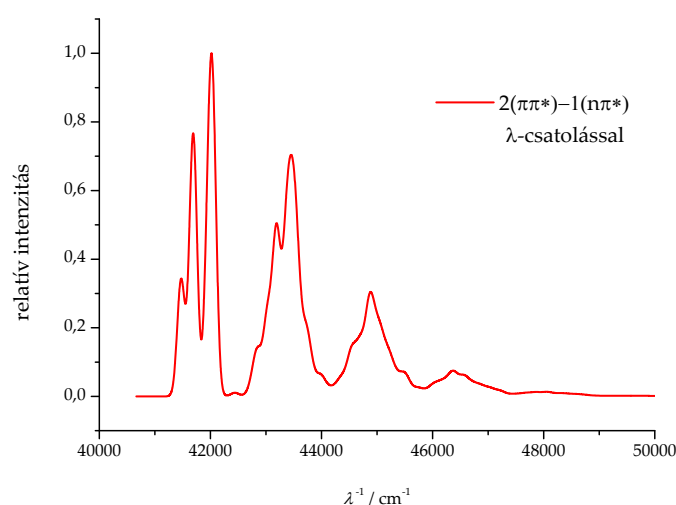


9. ábra Az $1(\pi\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ állapotokhoz tartozó τ -értékeket felhasználó, de az állapotok között a λ -csatolást figyelmen kívül hagyó szimulált spektrum.

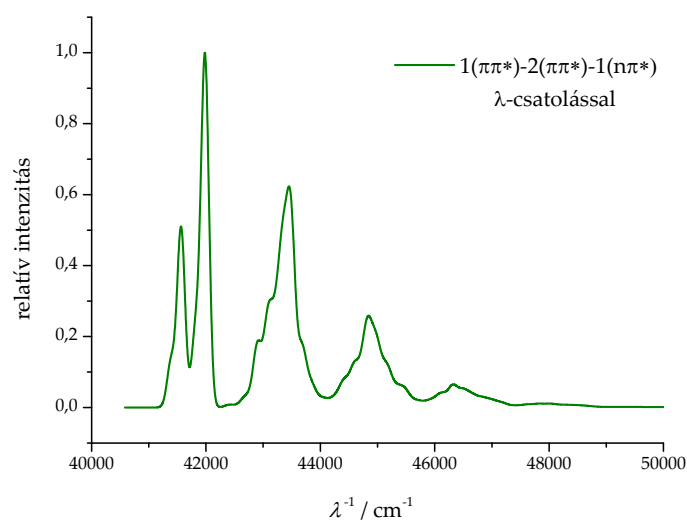
Érdekességgként megemlíthető, hogy kizárólag a $2(\pi\pi^*)$ gerjesztett állapotot vizsgálva a spektrum nem mutat eltérést a $1(\pi\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ gerjesztett állapotok vizsgálatakor kapott spektrumhoz képest. Észrevehetjük, hogy az így kapott spektrum a $2(\pi\pi^*)$ elektronikus gerjesztés rezgési finomszerkezetét mutatja. A csúcsok közel ekvidisztáns módon helyezkednek el, távolságuk 1500 cm^{-1} . Ez a finomszerkezet nagy valószínűséggel a $2(\pi\pi^*)$ állapot gradiensét jól leíró normálkoordináták között található 33., 34. és 36.

normálkoordináták mentén jelentkező rezgések kombinációjaként adódik. Ezek a normálkoordináták mindegyike a gyűrű atomjainak olyan rezgéseit írja le, melyek során az NH_2 -csoport mozdulatlan marad.

A λ -csatolás figyelembe vétele jelentősen megváltoztatja a spektrum szerkezetét. A csúcsok kiszélesednek, dublett alakok jelennek meg. A kapott spektrumok a 10. és a 11. ábrán láthatóak. Az 10. ábrán látható spektrum csak a $2(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)$ gerjesztések és a köztük fellépő csatolás alapján készült, míg a második esetben (11. ábra) a szimulációhoz felhasznált gerjesztett állapotok közé felvettük az $1(\pi\pi^*)$ gerjesztést is.



10. ábra A $2(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)$ gerjesztési állapotokból a τ -értékekkel és a λ -csatolás figyelembe vételével számított spektrum a hullámszám függvényében.



11. ábra Az $1(\pi\pi^*)-2(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)$ gerjesztési állapotokból a τ -értékekkel és a λ -csatolás figyelembe vételével számított spektrum a hullámszám függvényében

A spektrum szimulációja során számításokat végeztünk több, illetve kevesebb normálkoordináta figyelembe vételével. A tapasztalatok alapján az általam figyelembe vett normálkoordinátákra (lásd 7-8. táblázat, félkövéren szedve) feltétlenül szükség van a spektrum szimulációjához, de több normálkoordináta hozzávétele az eddigiekhez már nem változtatja a spektrum alakját.

Észrevehetjük, hogy az $1(\pi\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ -állapotok közti csatolások is fontosak annak ellenére, hogy a λ -csatolás figyelmen kívül hagyásával az $1(\pi\pi^*)$ - és $1(n\pi^*)$ -állapotok nem jelentek meg a spektrumban. Ebből következik, hogy az $1(n\pi^*)$ - $1(\pi\pi^*)$ -állapotok közötti csatolás a $2(\pi\pi^*)$ -állapoton keresztüli közvetett csatolás.

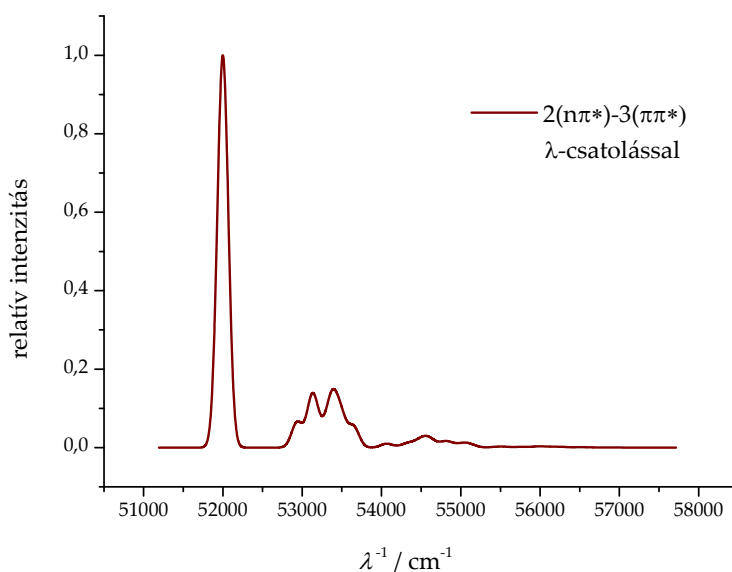
Összességében elmondhatjuk tehát, hogy a három állapot közötti λ -csatolások figyelembe vétele fontos lesz a teljes spektrum szimulációjakor.

6.5.2. A $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ - $2(n\pi^*)$ csoport

A $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ - $2(n\pi^*)$ részspektrumot vizsgálva a λ -csatolásokat figyelmen kívül hagyva a spektrum nem tér el a fenti $1(\pi\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ gerjesztési állapotokat figyelembe vevő λ -csatolás nélküli spektrumtól. A gerjesztett állapotok közötti csatolással is számolva a kapott spektrum megegyezik $2(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ gerjesztési állapotokból a λ -csatolás figyelembe vételével számított spektrummal. A $2(\pi\pi^*)$ - $2(n\pi^*)$ gerjesztett állapotok közötti csatolás tehát nem befolyásolja a spektrum szerkezetét.

6.5.3. A $2(n\pi^*)$ - $3(\pi\pi^*)$ -csoport

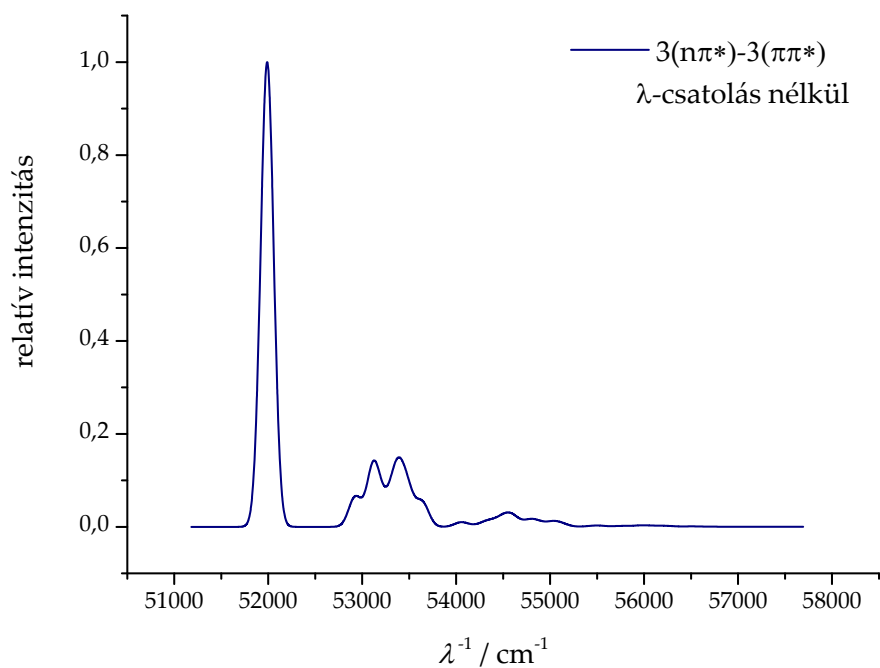
A $2(n\pi^*)$ - $3(\pi\pi^*)$ gerjesztett állapotok vizsgálatakor azt tapasztaljuk, hogy a λ -csatolást figyelembe vételével számított spektrum nem különbözik a λ -csatolást nem tekintő számított spektrumtól. Azt is elmondhatjuk, hogy nem kizárólag a csatolás nem látszik ezen a spektrumon, de a $2(n\pi^*)$ átmenethez sem rendelhető jel, hiszen ezek a spektrumok megegyeznek a kizárólag a $3(\pi\pi^*)$ átmenet szimulációjakor kapott spektrummal (12. ábra).



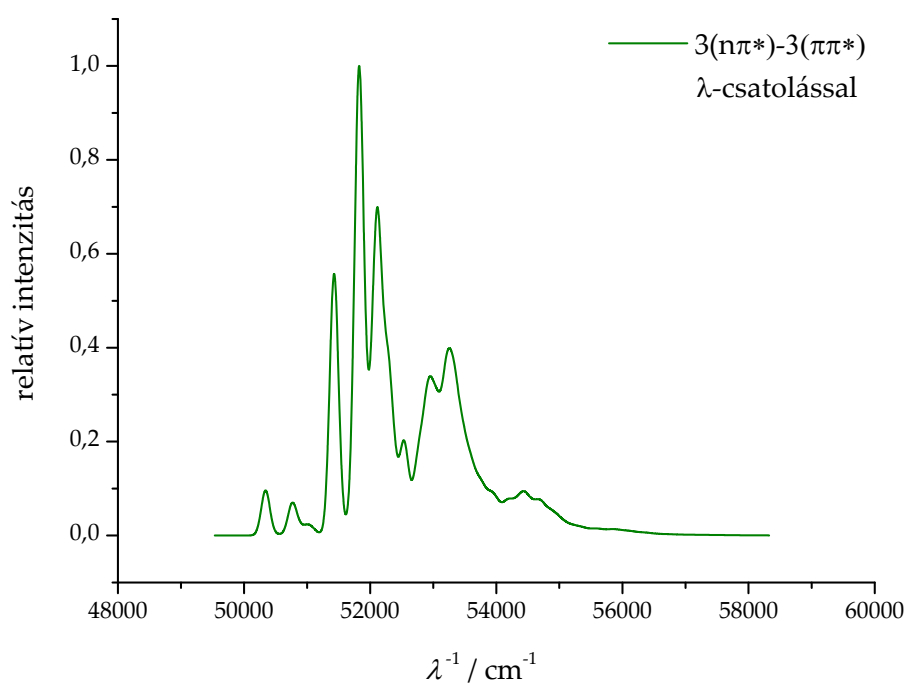
12. ábra A $2(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ átmenetek λ -értékek figyelembe vételével készült spektrum szimulációja. A kapott spektrum megegyezik a $3(\pi\pi^*)$ átmenet spektrumával.

6.5.4. A $3(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ -csoport

A λ -csatolás figyelembe vétele nélkül kapott spektrum megegyezik a kizárólag a $3(\pi\pi^*)$ állapotról készült szimulált spektrummal (13. ábra). Érdekes azonban, hogy ebben az esetben a $3(\pi\pi^*)$ állapotra jellemző rezgési finomszerkezet (a $2(\pi\pi^*)$ átmenet esetében tapasztalt ekvidisztáns progresszió) kevésbé figyelhető meg a spektrumon. Ennek oka, hogy a fenti esettől eltérően több eltérő típusú rezgés is hozzájárul a spektrum finomszerkezetének kialakulásához. A $3(\pi\pi^*)$ és $3(n\pi^*)$ állapotok között fellépő csatolás azonban jelentősen változtat a kapott spektrum alakján (14. ábra).



13. ábra A $3(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ állapotok λ -csatolás nélkül kapott spektrum szimulációja. A kapott spektrum megegyezik a $3(\pi\pi^*)$ átmenet spektrumával.

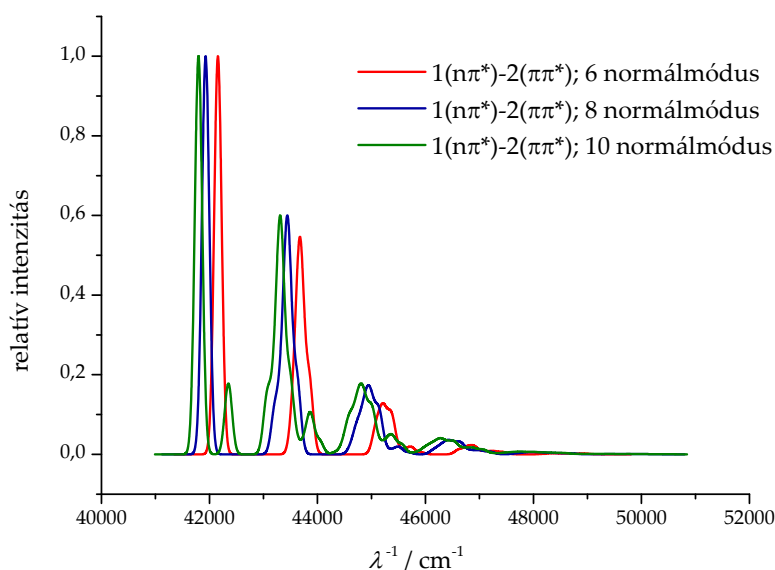


14. ábra A $3(n\pi^*)-3(\pi\pi^*)$ állapotok λ -csatolás figyelembe vételével kapott spektrum szimulációja.

6.5.5. A spektrum „elcsúszása”

A különböző részspektrumok szimulációja közben még egy szembetűnő jelenségre érdemes felhívni a figyelmet. Az egyes elektrongerjesztett állapotok esetén fontos tudni, hogy hány normálkoordináta mentén történő rezgés figyelembe vétele szükséges az elektronátmenet leírásához. Ennek meghatározására érdemes az állapotokra jellemző spektrumot kevés, majd egyre több normálmódus figyelembe vételével kiszámítani.

Egy, a számítások során felmerülő érdekes tapasztalat, hogy a különböző állapotok esetében kapott spektrumokon a legnagyobb intenzitású csúcsok nem az állapotok közötti vertikális elektrongerjesztési energiánál vannak. Észrevehetjük, hogy a tapasztalt energiakülönbség egy ideig annál nagyobb, minél több normálkoordinátát veszünk figyelembe a leírásban. A kapott spektrumokon azonban az is látszik, hogy ez a hatás csökken, a spektrumok konvergálnak. A számítások méretének, ezáltal idejének lecsökkentése érdekében ennek a konvergenciának a gyorsaságát kell meghatározni.



15. ábra A normálkoordináták számának hatása a szimulált spektrumra az $1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)$ állapotok esetében. Az állapotok között fellépő λ -csatolástól eltekintettünk.

Az állapotok leírásában eggyel több normálkoordináta alkalmazása a szimuláció során a teljes spektrumra több, különböző hatással lehet. A triviális lehetőségen kívül (a spektrum alakjának megváltozása) előfordulhat az az eset is, hogy a spektrum „eltolódik”. Ennek magyarázata, hogy az adott normálkoordináta mentén a vibronikus csatolás nem okoz

progressziót, csak egy additív konstansként módosítja az energiaszinteket. Ez jelentkezik a csúcsok elcsúszásaként. A 15. ábrán látható spektrum számításakor nem vettük figyelembe az állapotok között fellépő λ -csatolást, ezért tisztán a fenti jelenséget figyelhetjük meg. Egy állapot leírása akkor tekinthető kielégítőnek, ha további normálmódusok hozzávétele során a spektrum alakja és helye nem változik lényegesen.

6.5.6. Az $1(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$ - $3(\pi\pi^*)$ - $3(n\pi^*)$ csoport – a teljes spektrum szimulációja

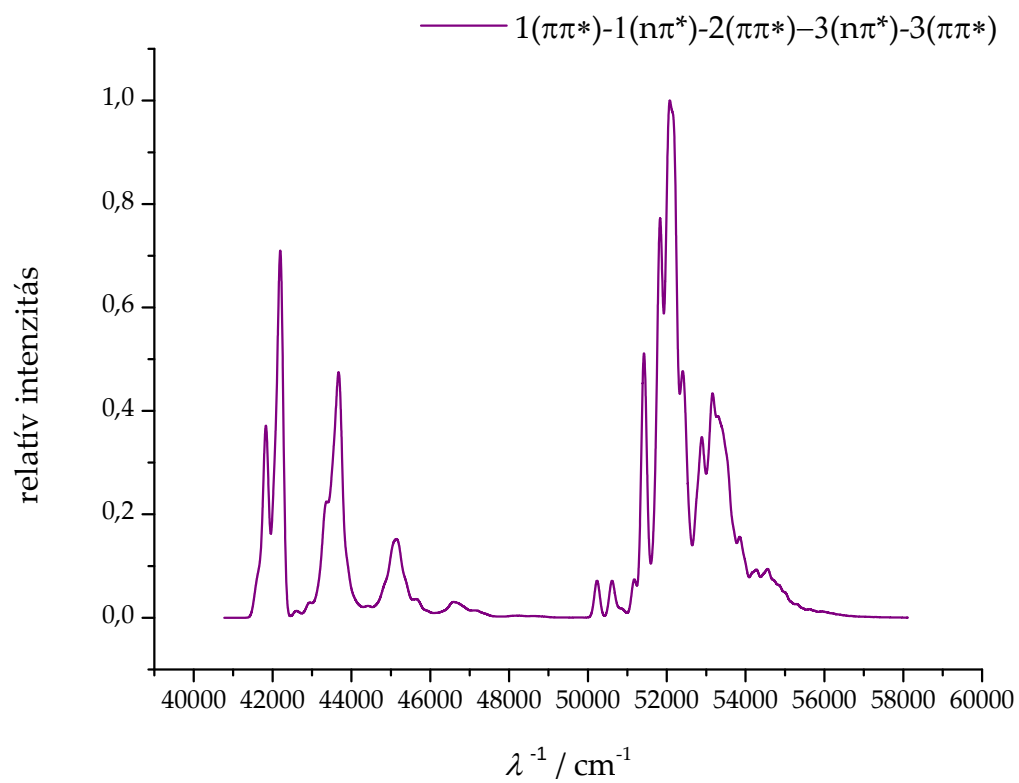
Az eddigi részletspektrumokból következik, hogy a $2(n\pi^*)$ elektrongerjesztett állapot nem jelenik meg a spektrumban. Erre a magyarázat két irányból található meg; az ehhez az állapothoz tartozó oszcillátorerősség értéke igen kicsi (a Rydberg-átmenetekéhez hasonló), valamint ez az állapot a nagy oszcillátorerősség értékekkel rendelkező elektrongerjesztett állapotoktól energiában messze van. Ez az energiakülönbség nem teszi lehetővé a λ -csatolás jelentős megnyilvánulását.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a teljes spektrum szimulációjához az $1(\pi\pi^*)$, a $2(\pi\pi^*)$, a $3(\pi\pi^*)$, az $1(n\pi^*)$ és a $3(n\pi^*)$ elektrongerjesztett állapotokat és az $1(\pi\pi^*)$ - $1(n\pi^*)$, az $1(n\pi^*)$ - $2(\pi\pi^*)$, illetve a $3(n\pi^*)$ - $3(\pi\pi^*)$ állapotok közötti λ -csatolásokat érdemes figyelembe venni.

Az így kapott spektrum látható a 16. ábrán, amely valóban a részspektrumok összegeként adódik. Az előzetes feltételezés tehát, miszerint a részrendszerek külön vizsgálhatók, és az így kapott spektrumokból a végső spektrum egyszerű összegzéssel nyerhető, utólag helyesnek bizonyult. Ez annak köszönhető, hogy nincs olyan elektrongerjesztett állapot, mely csatolna egy-egy, különböző részrendszerbe tartozó elektrongerjesztett állapottal.

9. táblázat A részspektrumok szimulációjához felhasznált állapotok, illetve a köztük fellépő csatolások jelentősége a teljes spektrum szimulációjakor. Vastagítva a teljes spektrum szimulációjakor figyelembe vett állapotok és csatolások láthatóak.

	$1(\pi\pi^*)$	$2(\pi\pi^*)$	$3(\pi\pi^*)$
$1(n\pi^*)$	jelentős	jelentős	nem jelentős
$2(n\pi^*)$	nem jelentős	nem jelentős	nem jelentős
$3(n\pi^*)$	nem jelentős	nem jelentős	jelentős



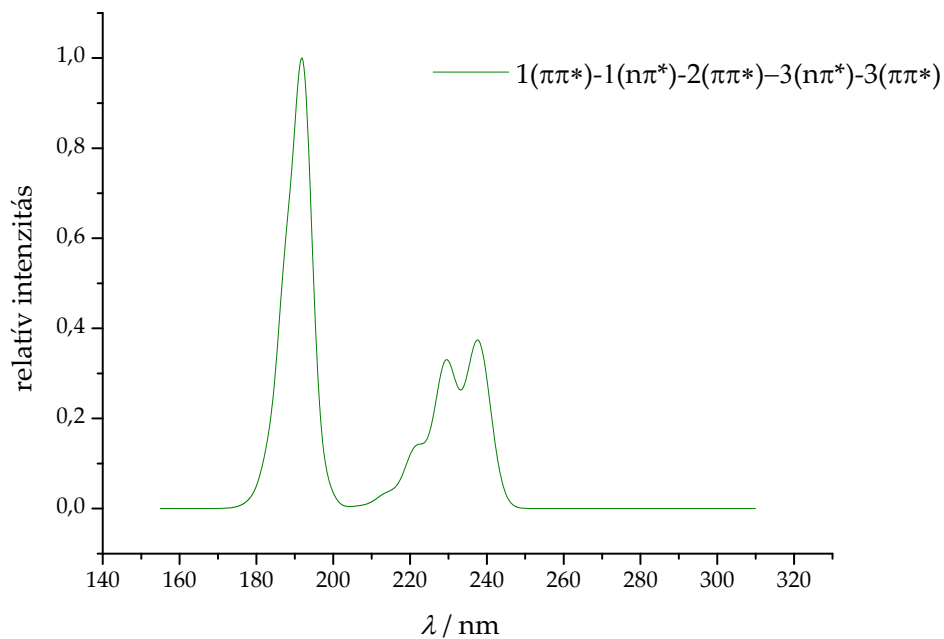
16. ábra $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ állapotok szimulációjával kapott spektrum.

7. A kísérleti és az elméleti eredmények összehasonlítása

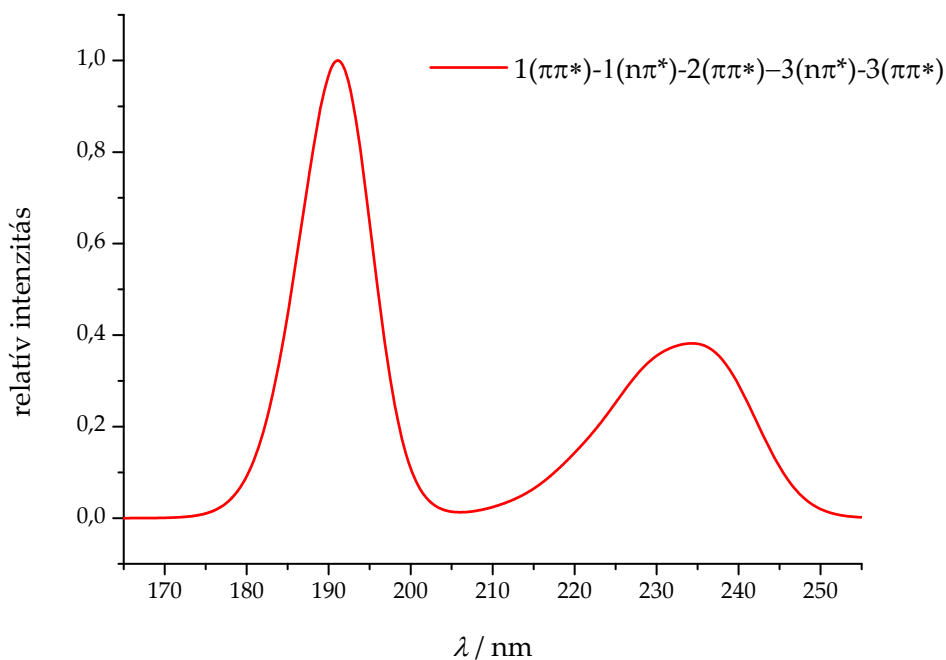
Az adenin molekula UV-spektroszkópiájának vizsgálatát két egymást kiegészítő módszerrel végeztem. A mátrixizolációs mérés során felvett UV-spektrum és az elméleti kémiai szimuláció között az az alapvető különbség, hogy az előbbi során a természet működési mechanizmusainak egy kis részét akarjuk minél pontosabban megmérni és tapasztalatokat gyűjteni róla, míg az utóbbi esetben inkább egy, a mikroszkopikus világ működését leíró modell segítségével szeretnénk a természet működését leírni. Az ilyen típusú összehasonlítások lényege, hogy az elméleti számítások segítségével a már megmért kísérleti eredmények reprodukálhatóak – ezáltal igazolva az elmélettel alkotott modell jóságát – és olyan számítások végezhetőek el, melyekre eddig mérés még nem történt és a közeljövőben technikai korlátok miatt nem is történhet. Ezáltal becslés adható a mérésre valamilyen oknál fogva alkalmatlan rendszerek tulajdonságaira is. A spektroszkópiai számítások során előfordulhat, hogy az elméleti spektrum jobb felbontással kapható meg, mint a kísérleti, ezért ilyenkor az elméleti magyarázat részletesebb, és általa az adott jelenség sokkal mélyebben megérthető.

Az adenin mátrixizolációs UV-spektrumának felvétele az ilyen típusú spektroszkópiai mérésekre általánosan jellemző módon széles sávokat eredményezett. Az elméletből kapott vonalas spektrumra fektetett véges félértékszélességű (0,15 eV, illetve 0,25 eV) Gauss-görbék alkalmazásával érhetjük el, hogy az a mért spektrummal jobban összehasonlítható legyen. Az így kapott spektrumok a 17. és 18. ábrán láthatóak.

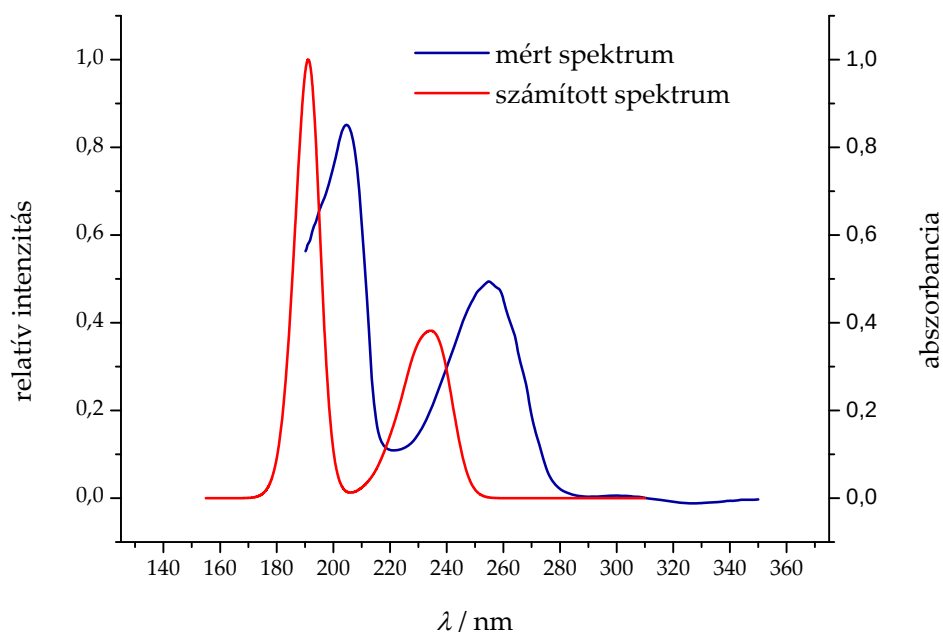
A spektrumok összehasonlításakor (19. ábra) látszik, hogy a számítással kapott spektrum sok szempontból jól közelíti a kísérletileg mért spektrumot. A spektrumok alakja nagyon hasonló; a sávok intenzitásaránya, valamint maximumértékeinek távolsága a két esetben közel megegyező.



17. ábra Az adenin $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ állapotok által meghatározott spektruma. A vonalas spektrumra 0,15 eV félértékszélességű Gauss-görbét fektettünk.



18. ábra Az adenin $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ állapotok által meghatározott spektruma. A vonalas spektrumra 0,25 eV félértékszélességű Gauss-görbét fektettünk.



19. ábra Az adenin molekula $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ állapotok felhasználásával szimulált, illetve a mátrixizolációs mérés során kapott UV-spektruma.

A sávokhoz tartozó hullámhosszértékeket összehasonlítva azonban 15-20 nm eltérés tapasztalható a két spektrum között, ami eV-ban kifejezve 0,4-0,5 eV különbséget jelent. Ennek egyik magyarázata a (T) korrekció hiánya a CCSD-közelítés használatakor, másik oka feltehetően a figyelembe vett normálkoordináták kis száma. Az *xsim* programmal végzett spektrumszimuláció számítási igénye a figyelembe vett állapotok számával egyenesen arányosan növekszik. A felhasznált normálmódusok számától a számítás során elvégzendő feladatok száma ezzel szemben hatványkitevőben függ. Ez azt jelenti, hogy a számítási idő a figyelembe vett normálkoordináták számának emelésével nagyon gyorsan növekszik.

A jövőben érdemes lesz a számításokat EOM-CCSD(T) módszerrel elvégezni. A nagyobb bázis használata kis mértékben tovább csökkentheti a számolások hibáját. Az előzetes becslések szerint az így kapott spektrumon a kísérleti spektrumtól való eltérés 0,2-0,3 eV-ra csökkenhet. Több normálkoordináták figyelembe vételével van esély arra, hogy a fenti eltérés további 0,1-0,2 eV-tal csökkenjen.

Az adenin molekulára végzett korábbi mátrixizolációs UV-mérések (4. ábra)¹⁵ során 285 nm hullámhosszértéknél tapasztalták egy alacsony intenzitású sáv megjelenését. Az általunk

végzett mérés során ez a sáv nem jelentkezik egyértelműen. Megjelenését a cikk szerzői egy $(n\pi^*)$ -átmenettel magyarázták, azonban a számításainkból egyértelműen kiderül, hogy ilyen alacsony energiaértéknél ez az átmenet a spektrumban nem jelenik meg.

A korábban felvett spektrum esetében továbbá a két nagy intenzitású sáv között 223 nm hullámhossz-értéknél egy váll megjelenését tapasztalták. A 17. ábrán látható, hogy az elvégzett elméleti spektrumszimuláció nem ad magyarázatot ennek a sávnak a létezésére, ugyanis a két intenzív sáv között újabb sáv megjelenésére az elméleti megfontolások alapján nem számíthatunk.

Elmondhatjuk tehát, hogy az elméleti számításaink sokkal jobban alátámasztják az általunk felvett kísérleti spektrumot, mint az irodalomban megtalálható spektrumot, melyben a két kis intenzitású sáv megjelenését szennyeződés, illetve a mátrix falairól visszaverődő fénysugarak által keltett interferenciajelenség magyarázhatja.

Az elméleti és a kísérleti spektrum összehasonlításakor arról sem érdemes megfeledkezni, hogy az elméleti módszerrel sokkal részletesebb leíráshoz jutunk. Ezt a konkrét összevetéskor nem tudjuk kihasználni, de jó tudni, hogy a nagy félértékszélességű görbe alatt milyen átmenetek, illetve csatolások jelennek meg.

Összefoglalás

Az adenin molekula UV-spektroszkópiájának vizsgálatát két egymást kiegészítő módszerrel végeztem. Az elmélet segít a jelenség megértésében, a mérés pedig megmutatja, hogy megfelelő elméleti szintet használtunk-e a számításokhoz. A spektrumok összehasonlításából megbízható módon elvégezhetjük a jelek asszignációját is.

Először mátrixizolációs módszerrel felvettem az adenin UV-spektrumát. A spektrum megértéséhez elméleti módszerekkel analizáltam, szimuláltam a kísérleti spektrumot. Az elméleti munka első lépéseként magas szintű kvantumkémiai módszerek segítségével meghatároztam a spektrum szimulációhoz szükséges paramétereket, melyekből a spektrum előzetes részspektrumokra bontásával kisebb számítási igényű feladatokból elkészítettem az elméleti színeképet. A kisebb számítási igényű számolások során fény derült arra, hogy nem szükséges minden állapot, és minden lehetséges csatolás figyelembe vétele. A teljes spektrum szimulációjához végül az $1(\pi\pi^*)-1(n\pi^*)-2(\pi\pi^*)-3(\pi\pi^*)-3(n\pi^*)$ állapotokat és a köztük fellépő, jelentős λ -értékkel jellemezhető vibronikus csatolásokat használtam.

A mért és az elméleti úton kapott spektrumok összehasonlításából jól látszik, hogy az elméleti leírás sokkal részletesebb tárgyalásmódra ad lehetőséget, az $n\pi^*$ -átmenetekhez tartozó csúcsok a kísérleti spektrumban nem jelennek meg, de az elméleti szimuláció során látott módon a fektetett burkolók alakját jelentősen befolyásolják. Ugyanakkor a két spektrum egymástól való eltérése azt mutatja, hogy a számításokat nem elég az itt használt szinten végezni.

A jövőben ezért terveink között szerepel a már elvégzett számítások kiegészítése magasabb elméleti szinten számolt paraméterekkel, illetve a spektrumszimuláció során felhasznált normálmódusok számának növelése is. Ezeknek a változásoknak az alkalmazásával az elméleti úton kapott spektrum várhatóan nagyobb egyezést fog mutatni a mérésekkel, azonban az állapotok, illetve a köztük fellépő csatolás hozzájárulását a spektrum alakjának kialakításához nem fogják jelentős mértékben változtatni. Az általam végzett elméleti munka lényeges eredménye tehát az állapotokra és a csatolásokra jellemző paraméterek meghatározása.

Az, hogy képesek vagyunk a kísérletek szimulációjára elméleti úton, illetve az elmélet segítségével magyarázatot nyújthatunk a kísérleti tapasztalatokra, a gerjesztéseket az elektronok és a pályák szintjén leírhatjuk, mindenképp bizakodásra ad okot az óriásmolekulában lejátszódó elektrongerjesztési és elektronvezetési folyamatok megértésének szempontjából.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, hogy munkám során végig mellettem álltak és tanácsaikkal segítettek; Prof. Dr. Szalay Péternek, hogy a számítási módszerek elméletével és használatával megismerttetett, valamint Dr. Tarczay Györgynek, hogy a mátrixizolációs spektroszkópia elvégzésére lehetőséget biztosított és használatának elsajátításában segített.

Szeretném megköszönni Bazsó Gábor doktorandusz hallgatónak a mátrixizolációs mérések elvégzése, Tajti Attilának a dolgozat lektorálása során nyújtott segítséget és Sarka Jánosnak a dolgozat megírása közben adott hasznos tanácsait.

Végül szeretném megköszönni családomnak a dolgozat megírása során felém tanúsított szeretetükért és türelmükért.

Hivatkozások

- ¹ J. D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature* **171**, 964-967 (1953).
- ² J. Eisinger, R. G. Shulman, *Science*, **161**, 1311–1319 (1968).
- ³ J. N. Murrell, *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen: London, 1963.
- ⁴ C. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. Hare, B. Kohler, *Chem. Rev.*, **104**, 1977–2019 (2004).
- ⁵ C. T. Middleton, K. de La Harpe, C. Su, Y. K. Law, C. E. Crespo-Hernandez, B. Kohler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **60**, 217–239 (2009).
- ⁶ M. Barbatti, A. J. A. Aquino, J. J. Szymczak, D. Nachtigallova, P. Hobza, H. Lischka, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**, 21453–21458 (2010).
- ⁷ M. Shukla, J. Leszczynski, *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids*; Springer: Berlin, 2008.
- ⁸ M. K. Shukla, J. J. Leszczynski, *Biomol. Struct. Dynam.* **25**, 93-118 (2007).
- ⁹ M. Shukla, J. J. Leszczynski, *Comput. Chem.* **25**, 768–778 (2004).
- ¹⁰ M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **129**, 104103 (2008).
- ¹¹ M. Schreiber, M. R. J. Silva, S. P. A. Sauer, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **128**, 134110 (2008).
- ¹² T. Fleig, S. Knecht, C. Haettig, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5482–5491 (2007).
- ¹³ P. G. Szalay, T. Watson, A. Perera, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 6702-6710 (2012).
- ¹⁴ C. Guerra, F. Bickelhaupt, S. Saha, F. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4012–4020 (2006).
- ¹⁵ K. Polewski, D. Zinger, J. Trunk, J. C. Sutherland, *Rad. Phys. Chem.* **80**, 1092–1098. (2011).
- ¹⁶ S. Iizumi, S. Ninomiya, M. Sekine, M. Nakata, *J. Mol. Struct.* **1025**, 43–47 (2012).
- ¹⁷ M. J. Nowak, L. Lapinski, J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.* **100**, 3527-3534 (1996).
- ¹⁸ L. Houben, K. Schoone, J. Smets, L. Adamowicz, G. Maes, *J. Mol. Struct.* **410**, 397-401 (1997).
- ¹⁹ G. C. P. van Zundert, S. Jaqx, G. Berden, J. M. Bakker, K. Kleinermaans, J. Oomens, A. M. Rijs, *ChemPhysChem.* **12**, 1921-1927 (2011).
- ²⁰ K. Schoone, L. Houben, J. Smets, L. Adamowicz, G. Maes, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **52**, 383-396 (1996).
- ²¹ A. Tajti, G. Fogarasi, P. G. Szalay, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 1603–1606 (2009).
- ²² G. Bazsó, G. Tarczay, G. Fogarasi, P. G. Szalay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6799–6807 (2011).
- ²³ M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- ²⁴ M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Oxford University Press: New York, 1954.
- ²⁵ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ²⁶ F. Coester, H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- ²⁷ J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).

-
- ²⁸ R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697 (1989).
- ²⁹ G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- ³⁰ J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- ³¹ G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123-134 (2000).
- ³² T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ³³ D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- ³⁴ H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59-246 (1984).
- ³⁵ E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
- ³⁶ M. Schmies, A. Patzer, M. Fujii, O. Dopfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13926-13941 (2011).
- ³⁷ CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkiewicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages *MOLECULE* (J. Almlöf and P. R. Taylor), *PROPS* (P. R. Taylor), *ABACUS* (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen.
- ³⁸ C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ³⁹ P. Császár and P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **114**, 31-34. (1984).