

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marko V. Kojić

Teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih
mehanizama fotopobuđenog avobenzona pomoću
ab initio metoda

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marko V. Kojić

Theoretical study of structure and relaxation
mechanisms of photoexcited avobenzene using
ab initio methods

Doctoral dissertation

Belgrade, 2020.

Mentor:

dr Mihajlo Etinski, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Mihajlo Etinski, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Milena Petković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Goran Poparić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fizički fakultet

Datum odbrane doktorske teze: _____

Zahvalnica

Na prvom mestu zahvaljujem se svom mentoru dr Mihajlu Etinskom na pomoći, strpljenju, znanju i iskustvu koje je podelio sa mnom kao i konstantnom podstreku tokom trajanja doktorskih studija.

Dr Mileni Petković, zahvaljujem se na korisnim savetima i sugestijama tokom istraživačkog rada i pisanja disertacije.

Kolegama i prijateljima hvala što su uvek bili tu kao podrška i motivacija.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na neizmernoj podršci tokom celokupnog školovanja.
Hvala!

Naslov doktorske disertacije:

Teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih mehanizama fotopobuđenog avobenzona pomoću *ab initio* metoda

Rezime

Avobenzon (4-terc-butil-4'-metoksidibenzoilmetan) je jedan od najpoznatijih najšire korišćenih filtera za zaštitu od UVA zračenja. Avobenzon spada u grupu β -dikarbonilnih jedinjenja i čija fotohemija uključuje keto-enol tautomerizaciju, cis-trans izomerizaciju, rotaciju oko jednostruke veze kao i raskidanje karbonilnih grupa. Kako bi istražili fotohemiju avobenzona izučavani su tautomeri avobenzona: helatni i ne-helatni enol, rotamer Z, rotamer E kao i keto oblik u osnovnom i pobuđenim stanjima u gasnoj fazi i acetonitrilu pomoću DFT i metode spregnutih klastera. Istraživanje je pokazalo da torzija oko dvostruke C2-C3 veze fotopobuđenog enolnog oblika vodi do unutrašnje konverzije u osnovno elektronsko stanje i formiranje rotamera E. Takođe, otvaranje helatnog prstena i raskidanje vodonične veze rotacijom hidroksilne grupe uzrokuje stvaranje ne-helatnog enolnog oblika. Izučavani su i mogući mehanizmi za formiranje rotamera Z. Studija je pokazala da je zavisnost fotostabilnosti avobenzona od rastvarača u direktnoj vezi sa relativnim rasporedom najnižeg tripletnog $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ stanja. Opis apsorpcionih osobina samo na osnovu vertikalnog ekscitacionog spektra računatog u minimumu površi potencijalne energije osnovnog elektronskog stanja, dovodi do zaključka da ne dolazi do inicijalnog pobuđivanja $n\pi^*$ stanja. S obzirom da pod uticajem termalnih i kvantnih efekata dolazi do značajnih promena u strukturi molekula avobenzona, za potpunije opisivanje sistema neophodno je uračunati ne samo jednu konfiguraciju već ansambl konfiguracija molekula. Tako je u ovom radu izvršena simulacija spektara primenom DFT/MRCI metode zajedno sa ansamblom konfiguracija dobijenih pomoću metoda molekulske dinamike. Takođe, izračunati su i Frank-Kondonovi faktori za prelazak na $\pi\pi^*$ stanje. Istraživanje je pokazalo da termalne i kvantne fluktuacije simetrično šire apsorpcioni spektar u okviru poluklasične aproksimacije zbog čega je neophodno uračunati i vibronske efekte kako bi eksperimentalni spektar u potpunosti mogao biti reprodukovano. Proces apsorpcije uglavnom uključuje pobuđivanje $\pi\pi^*$ stanja, mada ima je i $n\pi^*$ stanje takođe pobuđeno u manjoj meri. Prelaz između ova dva pobuđena stanja se javlja prilikom intramolekulskog transfera protona. Takođe postulirana su dva termalna tautomerizaciona mehanizma i prodiskutovane su njihove intermedijerne strukture.

Ključne reči: UV filteri, β -diketoni, pobuđena elektronska stanja, teorija funkcionala elektronske gustine, metoda spregnutih klastera

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija - kvantna hemija

UDK broj

Title of doctoral dissertation:

Theoretical study of structure and relaxation mechanisms of photoexcited avobenzone using *ab initio* methods

Abstract

Avobenzone (4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane, AB) is one of the most popular and widely used organic filter for skin photoprotection in the UVA band. AB belongs to the class of a β -dicarbonyl compounds which undergoes keto-enol tautomerization, rotation around single bond, bond breaking of carbonyl groups and cis-trans isomerization. All of these structural changes of AB lead to formation of different forms of AB which we labeled as: rotamer E, rotamer Z, chelated enol, non-chelated enol and keto tautomer. In order to study the photochemistry of AB we examined AB tautomers in the ground and excited states in the gas phase and acetonitrile using the coupled cluster and DFT computational methods. Based on the results of this study, it can be concluded that the internal conversion to the ground state of photoexcited chelated enol and creation of rotamer E is a consequence of the rotation around C2-C3 double bond of the chelated enol form. In addition, non-chelated enol tautomer is formed as a result of torsion of the hydroxyl group and breaking of the hydrogen bond of the chelated ring. The possible mechanisms of rotamer Z creation are discussed. Examination of the keto tautomer triplet states revealed that the lowest triplet $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ states exchange their relative order depending on the solvent. Results acquired from the calculation of the vertical excitation spectrum at the minimum of the ground state potential energy surface indicate that $n\pi^*$ state does not exhibit initial photoexcitation. Because thermal and quantum fluctuations cause major structural changes of AB molecule and in order to create overall picture of photoexcitation, it is necessary to consider an ensemble of configurations instead of one molecular configuration. In order to do so, we sampled different configurations using DFT-based classical and path integral molecular dynamics, which are later used to calculate UVA response at DFT/MRCI level of theory. Also, Franck-Condon factors are calculated for the $\pi\pi^*$ state. Results obtained using the semi-classical method show that there is symmetrical broadening of the excited states absorption due to the thermal and nuclear fluctuation, which lead to the conclusion that vibronic effects need to be included in order to achieve better matching of simulated and experimental spectrum. During the intramolecular proton transfer, crossing between the $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ state occurs, which results in minor contribution of the $n\pi^*$ state in absorption, although the $\pi\pi^*$ state contributes considerably more. Also, two thermal tautomerization mechanisms are postulated and their transient structures are discussed.

Key words: UV filters, β -diketones, excited electronic states, density functional theory, coupled cluster method.

Scientific field: Physical Chemistry

Field of Academic Expertise: Physical Chemistry – Quantum Chemistry

UDC number

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Predmet i cilj disertacije	5
1.2	Objavljeni naučni radovi	5
2	Računarske metode	7
2.1	Molekulska Šredingerova jednačina	7
2.1.1	Born-Openhajmerova aproksimacija	8
2.2	Hartri-Fokova metoda	9
2.3	Teorija funkcionala elektronske gustine	11
2.3.1	Kon-Šamove jednačine	12
2.3.2	Pobuđena elektronska stanja	15
2.4	Metoda spregnutih klastera	15
3	Rezultati i diskusija	18
3.1	Pobuđena elektronska stanja i mehanizmi elektronske relaksacije avobenzona	18
3.1.1	Detalji proračuna	20
3.1.2	Molekulske strukture u osnovnom elektronskom stanju	20
3.1.3	Vertikalni elektronski prelazi	23
3.1.4	Molekulske strukture u pobuđenim elektronskim stanjima i adijabatske elektronske energije	26
3.1.5	Mehanizam nastajanja prelaznih tautomera	30
3.2	Termalna tautomerizacija avobenzona	35
3.2.1	Detalji proračuna	35
3.2.2	Optimizovane molekulske geometrije u osnovnom elektronskom stanju	35
3.2.3	Energije pobuđenih elektronskih stanja	39
3.2.4	Optimizovane molekulske geometrije u pobuđenim elektronskim stanjima	41
3.3	Uticaj intramolekulskog prenosa protona na vertikalne elektronske prelaze avobenzona	45
3.3.1	Detalji proračuna	47
3.3.2	Simulacija apsorpcionog spektra - statički pristup	48
3.3.3	Simulacija apsorpcionog spektra - dinamički pristup	51
3.3.4	Uticaj termalnih i kvantnih efekata na apsorpcioni spektar	54
3.3.5	Frank-Kondonovi faktori i apsorpcioni spektar	54
4	Zaključak	58
	Literatura	60
	Biografija autora	68

Prilozi	69
Prilog 1 - Izjava o autorstvu	69
Prilog 2 - Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada . . .	70
Prilog 3 - Izjava o korišćenju	71

1 | Uvod

Ultraljubičasto (UV) zračenje obuhvata deo elektromagnetnog spektra u rasponu od 100 do 400 nm. Ultraljubičasto zračenje koje emituje Sunce može se podeliti u tri grupe: UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) i UVC (100-280 nm). Na površini Zemlje može se smatrati relevantnim samo zračenje u opsegu od 290 do 400 nm, s obzirom da ozonski omotač i drugi gasovi u atmosferi jako apsorbuju zračenja ispod 290 nm. Dakle, ozonski omotač je potpuno transparentan za UVA zračenje dok jednim delom apsorbuje UVB zračenje.

Trošenje ozonskog omotača usled zagađenja hlorofluorouglenicima povećava izloženost UVB zračenju, što izaziva opasnost po žive organizme na Zemlji. Zračenje može biti: otrovno (ubija žive ćelije), mutageno (menja genotip ćelija) i kancerogeno (onemogućuje ćelijske metaboličke procese). Biološki efekti apsorpcije UV svetlosti mogu se ispitati merenjem spektra dejstva koji sadrži biološki odgovor na specifičnu talasnu dužinu apsorbovanog zračenja. U eksperimentalnim istraživanjima [1] izmeren je spektar dejstva na mišju kožu u UVB i UVA oblasti. Primećeno je da se u UVB oblasti spektar dejstva za mutagenezu i karcinogezu preklapa sa apsorpcijom DNK molekula, dok u UVA oblasti, gde je apsorpcija DNK mala, još uvek postoji mogućnost za ubijanje ćelija. Pretpostavlja se da iako foton nije direktno apsorbovan od strane DNK molekula, foton može biti apsorbovan pomoću intermedijarnog molekula nakon čega se njegova energija može preneti na DNK molekul. Usled navedenih negativnih dejstava koje UV zračenje može imati, godinama unazad postojala je povećana potreba za sintezom i proizvodnjom odgovarajućih jedinjenja (UV filtera) za zaštitu od UV zračenja. Tako, do sada postoji ukupno 55 odobrenih UV filtera koji se mogu koristiti kao aktivni sastojci kozmetičkih sredstava. Prema mehanizmu delovanja i strukturi UV filteri se mogu podeliti na dve grupe: organski UV apsorberi i organski/neorganski čestični filteri [2, 3].

Čestični filteri

Dok većina organskih filtera mora biti rastvorljiva bilo u vodenoj ili uljanoj fazi da bi efikasno apsorbovali UV zračenje, čestični filteri se ne rastvaraju niti u jednoj od navedenih faza, već egzistiraju u obliku čestičnih suspenzija. Glavna razlika u odnosu na UV apsorpcione filtere, pored razlike u molekulskoj strukturi, jeste i mehanizam delovanja. Tačnije, čestični filteri pored apsorpcije UV zračenja mogu da reflektuju i skreću UVA i UVB zračenje u zavisnosti od njihove veličine. Čestični filteri se ponašaju kao poluprovodnici sa relativno velikom energijom procepa između valentne i provodne zone (između 380 i 420 nm). Talasna dužina apsorpcije kod čestičnih filtera zavisi od veličine neorganske čestice. Što je manja veličina čestice to je veća energetska razlika između valentne i provodne zone. Postoje dva tipa čestičnih filtera: organski i neorganski.

Organski čestični filteri

Najpoznatiji komercijalno dostupni čestični organski filter je metilen bis-benzotriazol tetrametilbutilfenol (MBBT). Čist MBBT je čvrst prah sa česticama prečnika reda veličine mi-

krona. Mehanizam zaštite MBBT-a od UV zračenja je u najvećoj meri apsorpcija zračenja ali postoji i doprinos refleksije.

Neorganski čestični filteri

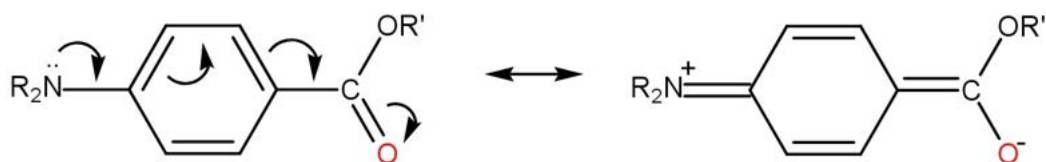
U klasu neorganskih čestičnih filtera spadaju titanijum dioksid TiO_2 i cink oksid ZnO . Optičke osobine TiO_2 i ZnO su takve da prilikom interakcije sa svetlošću dolazi ili do apsorpcije i rasejanja svetlosti. U zavisnosti od veličene čestica dolazi ili do Rejljevog rasejanja, ili do Mieovog rasejanja kada je veličina čestice reda veličine upadne svetlosti. Na osnovu teorijskih i eksperimentalnih istraživanja interakcije svetlosti sa jedinjenjima koja sadrže TiO_2 i ZnO , pokazano je da svetlost talasne dužine u opsegu od 290 do 370 nm u najvećoj meri biva apsorbovana od strane TiO_2 i ZnO , dok svetlost talasne dužine u opsegu od 360 do 760 nm biva rasejana. Ovakvi rezultati se mogu objasniti i činjenicom da zračenje talasne dužine u opsegu od 290 do 370 nm ima dovoljno energije da pobudi elektron iz valentne u provodnu zonu i na taj način bude apsorbovano od strane neorganskih čestica. Takođe, s obzirom da je energetska razlika provodne i valentne zone ZnO veća nego u slučaju TiO_2 , ZnO apsorbuje znatno širi opseg UV zračenja u odnosu na TiO_2 . [2-6]

Organski UV filteri

U klasu organskih UV filtera spadaju organska jedinjenja koja intenzivno apsorbuju UV zračenje. U zavisnosti od toga koji deo UV spektra zračenja apsorbuju mogu se podeliti na UVA, UVB ili UVAB filtere. U daljem tekstu biće navedeno nekoliko najznačajnijih grupa jedinjenja koja se komercijalno koriste kao organski UV filteri.

1. Para-amino benzoati (PABA)

PABA molekul je jedan od prvih koji je korišćen kao UV filter, sa talasnom dužinom apsorpcije oko 290 nm. Kao što je prikazano na slici 1.1, ovaj molekul sadrži elektron donorsku grupu (NR_2) koja je *para* orjentisana u odnosu na elektron akceptorsku grupu (COOR), što omogućava efikasnu elektronsku delokalizaciju. Energija potrebna za pomenutu elektronsku delokalizaciju je u oblasti UV zračenja, oko 290 nm.

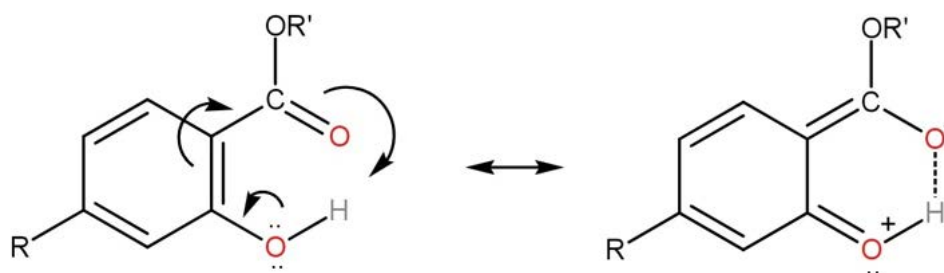


Slika 1.1. Delokalizacija elektrona u PABA molekulu

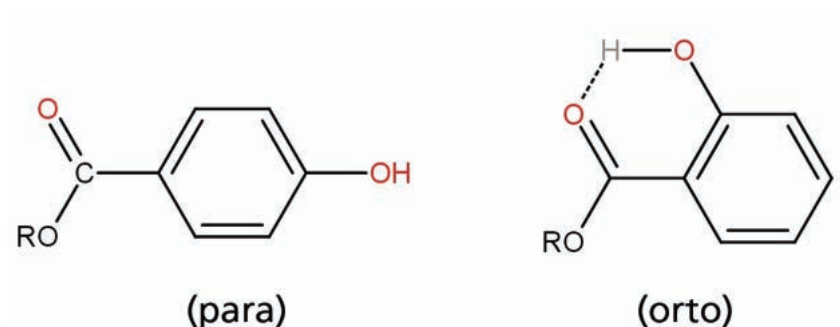
Elektronska delokalizacija PABA molekula predstavlja osnovni mehanizam apsorpcije kod drugih UV filtera kao što su, etilheksil dimetil PABA, etil heksil triazon i etil heksil butamido triazon. [2, 3, 7]

2. Salicilati

Salicilati, soli salicilne kiseline, su *orto*-disupstituisana grupa jedinjenja kod kojih je molekulska struktura takva da omogućava formiranje intramolekulske vodonične veze slika 1.2. Poređenjem molekulskih struktura *para*-disupstituisanog molekula, npr. *para*-hidroksi benzoata, sa maksimumom apsorpcije na 260 nm, kod kojeg nije moguće formiranje intramolekulske vodonične veze, sa *orto*-disupstituisanom strukturom zaključuje se da formiranje intramolekulske vodonične veze smanjuje energiju apsorpcije, koja u slučaju *orto* salicilata iznosi oko 300 nm, slika 1.3.



Slika 1.2. Delokalizacija elektrona u molekulu salicilata

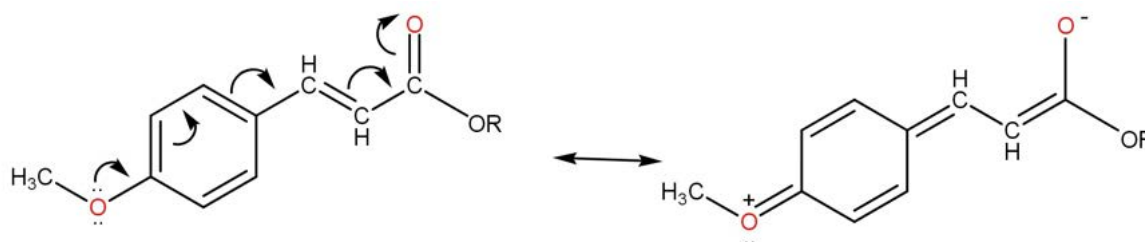


Slika 1.3. *para* i *orto*-disupstituisani molekuli

Pomeranje apsorpcionog maksimuma pomenutim mehanizmom je iskorišćeno za formiranje drugih UV filtera kao što su: benzofenoni, dietilamino hidroksi benzoil heksil benzoat, dro-metrizol trisiloksan, metilen-bis-benzotriazolil tetra metil butil fenol, bis-etilheksilofenol metoksifenil triazin itd. [2, 3, 7–9]

3. Cinamati

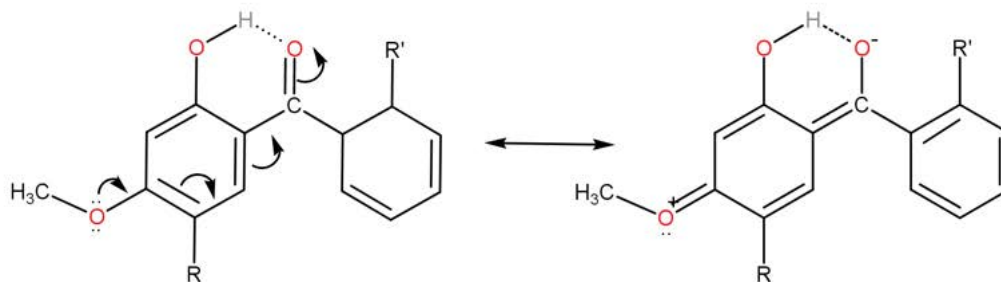
Canamati su grupa jedinjenja sa veoma sličnim molekulskim strukturama kod kojih je aromatični prsten sa jedne strane supstituisana elektron donorskom grupom (OCH_3), a sa druge strane elektron akceptorskom estarskom grupom konjugovanom dvostrukom vezom, slika 1.4. Ovakva struktura omogućava elektronsku delokalizaciju duže celog molekula, što za posledicu ima apsorpciju zračenja talasne dužine od oko 310 nm. Sa druge strane, ova grupa jedinjenja je podložna i fotoizomerizaciji između *cis* (*Z*) i *trans* (*E*) izomera. Rotamer E je stabilniji i egzistira u visku sa maksimumom apsorpcije na 310 nm i molarnim apsorpcionim koeficijentom od $19500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pod uticajem zračenja dolazi do izomerizacije i formiranja rotamera Z, koji apsorbuje zračenje talasne dužine 312 nm i koji ima znatno manji apsorpcioni koeficijent ($10000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), što je posledica smanjenja efikasnosti cinamata kao UV filtera [7, 10].



Slika 1.4. Delokalizacija elektrona u molekulu cinamata

4. Benzofenoni

Benzofenoni su jedni od najpoznatijih i najčešće korišćenih UV filtera. Elektronska delokalizacija je omogućena prisustvom elektron donorske grupe bilo u *orto* ili *para* položaju ili u oba slučaja što za posledicu ima dva apsorpciona maksimuma, na 286 i 324 nm, slika 1.5. Najpoznatiji predstavnik ove grupe UV filtera je benzofenon 3 (komercijalno ime oksibenzon) [7, 11].



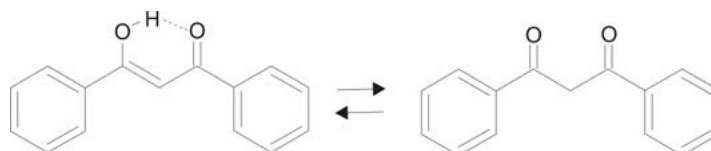
KingDraw

Slika 1.5. Elektronska delokalizacija molekula benzofenona

Ono što je zajedničko svim organskim UV filterima, jeste da nakon apsorpcije zračenja može doći do formiranja neželjenih produkata fotohemijske reakcije koji mogu negativno uticati na ćelije organizma, i pri čemu se gube primarne hemijske i fizičke osobine UV filtera. Stoga je od velike važnosti pružiti detaljnija objašnjenja o molekulskim strukturama, optičkim i reakcionim osobinama UV filtera. U tom cilju, u narednim poglavljima biće predstavljeni rezultati istraživanja molekula avobenzona, UV filtera iz grupe dibenzoil metana, jednog od najčešće korišćenih UV komercijalni filtera.

5. Dibenzoilmetani

Ova klasa jedinjenja ima veliki molarni apsorpcioni koeficijent u UVA oblasti. Ona podležu keto-enolnoj tautomerizaciji (slika 1.6). Samo je enolni oblik od značaja u kozmetičkim filterima jer keto tautomer apsorbuje u UVC oblasti. Najpoznatiji filter iz ove klase jedinjenja je 4-terc-butil-4'-metoksidibenzoilmetan (komercijalno ime avobenzon). Njegov enolni tautomer ima složenu fotofiziku i fotohemiju koja pored stvaranja keto tautomera uključuje i stvaranje prelaznih tautomera nastalih rotacijom oko C-C veze.



Slika 1.6. Keto-enolna tautomerizacija molekula dibenzoilmetana

1.1 Predmet i cilj disertacije

Usled negativnih dejstava sunčevog ultra-ljubičastog (UV) zračenja na ljudsku kožu, pogotovo zračenja u UVA (315-400 nm) i UVB (280-315 nm) oblasti, postoji povećana potreba za upotrebom i proizvodnjom različitih kozmetičkih sredstava u cilju sprečavanja negativnih efekata UV zračenja. Da bi se sprečila toksična, mutagena i kancerogena dejstva UV zračenja, sva ova sredstva moraju sadržati odgovarajuće, pre svega bezbedne i efikasne, foto-filtre [12, 13]. Jedan od najčešće korišćenih filtera u UVA oblasti je 4-terc-butil-4'-metoksidibenzoilmetan (avobenzon) [2]. To jedinjenje je derivat dibenzoilmetana (DBM) koji spada u grupu 1,3-diketona i podložan je keto-enolnoj tautomerizaciji. Avobenzon u osnovnom elektronskom stanju je najstabilniji u helatnom enolnom obliku, zahvaljujući intramolekularnoj vodoničnoj vezi koju gradi. Taj izomer apsorbuje zračenje u UVA oblasti (oko 355 nm). Za razliku od enolnog oblika, keto oblik avobenzona apsorbuje u UVC oblasti (oko 265 nm) i kao takav nije koristan kao zaštitni filter u UVA oblasti. Uprkos praktičnom značaju koji avobenzon ima kao UVA filter, nedostaje potpuno razumevanje njegove fotodinamike i fotofizike, tj. na koji način avobenzon apsorbuje UV zračenje i kojim relaksacionim putevima gubi apsorbovanu energiju i vraća u početni oblik [14-34].

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je bio teorijsko ispitivanje svojstava različitih izomera avobenzona radi određivanja mehanizama njihove foto-termalne transformacije primenom *ab initio* metoda kvantne hemije. U tu svrhu, proučavani su helatni i ne-helatni enolni oblici, keto oblik i rotameri dobijeni rotacijom oko jednostruke ili dvostuke C-C veze helatnog enolnog oblika u osnovnom i pobuđenim singletnim i tripletnim elektronskim stanjima. Zbog značajnog pojednostavljenja proračuna, u radu je zanemarena terc-butil grupa. Ta grupa utiče veoma malo na vrednosti energija pobuđenih elektronskih stanja. Isto tako, u jednom slučaju je zanemarena i metoksi grupa pa su istraživane osobine DBM jedinjenja. Cilj rada je bio da se utvrdi koja elektronska stanja su povezana sa apsorpcijom UVA zračenja u helatnom enolnom obliku. Posebna pažnja je bila posvećena uticaju prenosa protona sa jednog na drugi tautomer helatnog enolnog oblika na svojstva pobuđenih elektronskih stanja. Takođe je ispitivan uzrok pomeranja apsorpcionog maksimuma van UVA oblasti u drugim izomerima avobenzona. Jedan od ciljeva rada je bio da se nađu reakcione koordinate i energijske barijere vezane za formiranje prelaznih tautomera u toku foto-termalne transformacije helatnog enolnog tautomera. Ispitivana je uloga tamnih $n\pi^*$ stanja, koja se ne mogu direktno opaziti u spektroskopskim eksperimentima, na elektronsku relaksaciju fotopobuđenog avobenzona. Uticaj rastvarača je modelovan modelima zasnovanim na polarizabilnom kontinuumu.

1.2 Objavljeni naučni radovi

Na osnovu rezultata dobijenih tokom izrade ove doktorske disertacije objavljena su tri naučna rada i dva saopštenja na konferencijama:

1. Kojić, M., Petković, M., Etinski, M. A new insight into photochemistry of avobenzene in gas phase and acetonitrile from *ab initio* calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 22168–22178, doi: 10.1039/c6cp03533g
2. Kojić, M., Petković, M., Etinski, M. Unrevealing mechanism of thermal tautomerization of avobenzene by means of quantum chemical calculations, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2016, 81, 1393–1406, doi: 10.2298/JSC160531085K

-
3. Kojić, M., Lyskov, I., Milovanović, B., Marian, C. M., Etinski, M., The UVA response of enolic dibenzoylmethane: beyond the static approach, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, 18, 1324–1332, doi:10.1039/C9PP00005D
 4. Kojić, M., Electronic and structural analysis of avobenzene by means of quantum chemical calculations, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry 2016, Contributed papers and abstracts of poster contributions, Ed. S. Anić and Ž. Čupić, Publisher: Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, September 26-30, Proceedings Vol. I, p. 107–110.
 5. Kojić, M., Structure of 4-metoxydibenzoilmethane in ground and excited electronic states, Third Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, October 24, 2015, Book of Abstracts, p. 90.

Ostali radovi

1. Milovanović, B., Kojić, M., Petković, M., Etinski, M., New Insight into Uracil Stacking in Water from ab Initio Molecular Dynamics, *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, 14, 2621–2632, doi: 10.1021/acs.jctc.8b00139

2 | Računarske metode

2.1 Molekulska Šredingerova jednačina

Ukoliko posmatramo sistem od N jezgara i M elektrona sa vektorima položaja \vec{R} i \vec{r} , respektivno, između kojih deluju elektrostatičke sile, sve informacije o ovakvom sistemu možemo dobiti rešavanje nerelativitičke Šredingerove jednačine:

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

Rešavanjem jednačine 2.1 dobija se talasna (svojstvena) funkcija $\Psi(r, R)$ kao i ukupna (svojstvena) energija E . Kako bi opisali procese u samom molekulu neophodno je definisati molekularni Hamiltonijan. Ukupni molekularni Hamiltonijan sadrži tri prostorna i jedan spinski stepen slobode po čestici (elektron i/ili jezgro). Najveću prepreku prilikom opisivanja kretanja elektrona i jezgara predstavlja sprezanje njihovih stepeni slobode prilikom međusobne interakcije. Zbog toga je Šredingerova jednačina za ukupni Hamiltonijan numerički nerešiva i nemoguće je naći analitičko rešenje i za najjednostavniji molekul H_2 [13,14]. U odsustvu dejstva spoljašnjeg polja ukupni molekularni Hamiltonijan je dat kao:

$$\hat{H} = \hat{T}_{cm} + \hat{T} + \hat{T}' + \hat{V} + \hat{H}_{es} + \hat{H}_{hfs} \quad (2.2)$$

Prvi član u jednačini 2.2, \hat{T}_{cm} , predstavlja operator kinetičke energije centra mase molekula. Sledeća dva člana opisuju kretanje elektrona i jezgra u odnosu na centar mase, operator \hat{T} predstavlja sumu operatora kinetičke energije elektrona (\hat{T}_e) i jezgra (\hat{T}_n), dok član \hat{T}' sadrži sprezanje momenata elektrona i jezgara usled razdvajanja unutrašnjeg kretanja i kretanja centra mase molekula. Operator \hat{V} predstavlja operator potencijalne energije koji opisuje elektrostatičke Kulonove interakcije između jezgara, elektrona i elektrona i jezgara $\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$. Operator $\hat{H}_{es} = \hat{H}_{so} + \hat{H}_{sr} + \hat{H}_{ss}$ uključuje spinske stepeni slobode. On opisuje interakciju spinskog magnetnog momenta elektrona sa magnetnim momentima koji nastaju kao posledica orbitnog kretanja elektrona (najvažniji doprinos tom članu je zbog interakcije elektrona sa sopstvenim orbitnim momentom - taj doprinos se naziva spin-orbitna interakcija \hat{H}_{so}), sa magnetnim momentima koji nastaju kao posledica orbitnog kretanja jezgara \hat{H}_{sr} i spinskim magnetnim momentima ostalih elektrona \hat{H}_{ss} . Poslednji član molekularnog Hamiltonijana, \hat{H}_{hfs} predstavlja hiperfinu interakciju magnetnih i elektronskih momenata jezgara sa drugim magnetnim i električnim momentima u molekulu. Kako poslednji član daje mali doprinos energiji u odnosu na ostale članove u daljem opisu se može zanemariti. Kretanje centra mase nije od interesa prilikom opisivanja unutrašnjih kretanja u molekulu i kao takav se može isključiti iz ukupnog operatora. Takođe, ukupan doprinos operatora \hat{T}' je zanemarljiv, pa se tako ukupni Hamiltonijan molekula svodi na:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_{es} \quad (2.3)$$

2.1.1 Born-Openhajmerova aproksimacija

Kao što je već rečeno, Šredingerovu jednačinu, čak i za najjednostavnije sisteme molekule, nije moguće rešiti analitički. Za njeno rešavanje nepohodno je uvesti određene aproksimacije. Pre svega, za opisivanje molekulskih sistema uvodi se Born-Openhajmerova aproksimacija [14]. Ona se zasniva na činjenici da se mase elektrona i jezgara znatno razlikuju. Ukoliko jezgra nemaju veliku kinetičku energiju, moguće je razdvojiti kretanja jezgara i elektrona, pri čemu se elektroni trenutno prilagođavaju svakom novom položaju jezgra. Na taj način, Šredingerovu jednačinu 2.3 uz zanemarivanje spinskih članova je moguće napisati na sledeći način:

$$(\hat{T}_n(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{nn}(R) + \hat{V}_{ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r))\Psi(R, r) = E\Psi(R, r). \quad (2.4)$$

Kao što se vidi iz jednačine 2.4, ukupna talasna funkcija zavisi od koordinata jezgara i elektrona. U okviru Born-Openhajmerove aproksimacije, ukupna talasna funkcija se razdvaja na elektronsku $\psi_i(r; R)$ i jezgarnu talasnu funkciju $\chi_i(R)$:

$$\Psi(R, r) = \sum_i \chi_i(R)\psi_i(r; R). \quad (2.5)$$

Elektronska talasna funkcija eksplicitno zavisi od koordinata elektrona dok samo parametar-ski zavisi od koordinata jezgara. Talasna funkcija $\psi_i(r; R)$ predstavlja rešenje elektronske Šredingerove jednačine:

$$(\hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r))\psi_i(R, r) = E_i\psi_i(R; r), \quad (2.6)$$

gde E_i predstavlja energiju elektrona za određenu konfiguraciju jezgara. Izračunavanjem E_i za svaku konfiguraciju jezgara dobija se potencijalna energetska površ. Talasna funkcija $\chi_i(R)$ predstavlja rešenje jezgarne Šredingerove jednačine:

$$(\hat{T}_n(R) + V_n(R) - E)\chi_i(R) = \sum_j \Lambda_{ij}\chi_j(R), \quad (2.7)$$

gde E predstavlja ukupnu energiju jezgara, a član Λ_{ij} je definisan kao:

$$\Lambda_{ij} = - \int \psi_i(r; R)^* T_n(R) \psi_j(r; R), \quad (2.8)$$

i predstavlja neadijabatsko sprežanje u okviru adijabatske elektronske reprezentacije i sadrži izvode elektronskih talasnih funkcija po koordinatama jezgara:

$$\Lambda_{ij} = - \sum_p \frac{1}{M_p} f_{ij}^{(p)} \frac{\partial}{\partial R_p} - \sum_p \frac{1}{2M_p} h_{ij}^{(p)}(R) \quad (2.9)$$

$$f_{ij}^p = \int \psi_i^*(r; R) \frac{\partial}{\partial R_p} \psi_j(r; R) dr \quad (2.10)$$

$$h_{nm}^p = \int \psi_i^*(r; R) \frac{\partial^2}{\partial R_p^2} \psi_j(r; R) dr. \quad (2.11)$$

U slučaju kada su neadijabatska sprežanja mala, neadijabatski operator Λ_{ij} se može zanemariti, pa tako jednačina 2.7 dobija sledeći oblik:

$$(\hat{T}_n(R) + E_n(R) - E)\chi_i(R) = 0, i = 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

Neadijabatski operator Λ_{ij} , u okviru adijabatske aproksimacije se može zanemariti samo u slučajevima kada su elektronska stanja dovoljno energetski razdvojena pri svim geometrijama molekula. U slučaju da dva ili više elektronskih stanja nisu dovoljno energetski razdvojena pri jednoj ili više mogućih geometrija molekula tada neadijabatsko sprezanje postaje značajno i ne može se zanemariti pri čemu dolazi do narušavanja Born-Openhajmerove aproksimacije. To je od velikog značaja u fotohemiji jer se pobuđena elektronska stanja molekula mogu seći u konusnim presecima. U blizini konusnih preseka, neadijabatsko sprezanje je veliko i ono omogućuje da atomska jezgra pređu sa jedne na drugu elektronsku potencijalnu površ. Takav prelaz se naziva unutrašnja konverzija i njime molekul prelazi na niže elektronsko stanje. Često se dešava da je barijera za pristup konusnom preseku veoma mala ili nepostojeća i zato se fotohemijski procesi dešavaju jako brzo za razliku od hemijskih reakcija u osnovnom elektronskom stanju u kojima su barijere za raskidanje hemijskih veza velike. Drugi uzročnik narušavanja Born-Openhajmerove aproksimacije je spin-orbitni operator. Usled spezanja spinskog i orbitnog ugaonog momenta, elektronska stanja mogu menjati vrednost spinskog broja. Takvi elektronski prelazi se nazivaju intersistemski prelazi. Iako su vrednosti matičnih elemenata spin-orbitnog operatora za organske molekule relativno male, intersistemski prelazi se po brzini mogu porediti sa unutrašnjom konverzijom.

2.2 Hartri-Fokova metoda

Hartri-Fokova (HF, Hartree-Fock) metoda predstavlja polaznu tačku prilikom izračunavanja energije i talasnih funkcija atoma i molekula. HF metoda je u osnovi varijaciona metoda, tako da se najpre konstruiše polazna talasna funkcija koja zavisi od određenih parametara, a zatim se vrednosti parametara optimizuju kako bi energija sistema izračunata pomoću polazne talasne funkcije imala minimalnu vrednost. U okviru HF metode talasna funkcija sistema od N elektrona se prikazuje u vidu Slejterove determinante:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

Oznaka x_i obuhvata spinske i prostorne koordinate elektrona i , dok ψ predstavlja talasnu funkciju elektrona. Glavna ideja HF metode jeste da se interakcija dva elektrona ne tretira eksplicitno, već se kretanje jednog elektrona posmatra u usrednjenom polju koje obrazuju svi ostali elektroni. Na taj način energiju sistema možemo predstaviti kao:

$$E = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}(1) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}(1,2) | \psi_i \psi_j \rangle - \sum_{i,j} \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}(1,2) | \psi_j \psi_i \rangle, \quad (2.14)$$

gde $\hat{h}(1)$ predstavlja jednoelektronski operator koji uključuje kinetičku energiju elektrona i interakciju elektrona i jezgara:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{1A}}. \quad (2.15)$$

U jednačini 2.14, $\hat{g}(1,2)$ predstavlja dvo-elektronski operator koji predstavlja interakciju između dva elektrona:

$$\hat{g}(1,2) = \frac{1}{|r_1 - r_2|}. \quad (2.16)$$

Na ovom mestu je potrebno definisati Kulonov operator \hat{J}_i i operator izmene \hat{K}_i :

$$\hat{J}_i(x_1)\psi_j(x_1) = \left[\int \hat{g}(1, 2)\psi_i^*(x_2)\psi_j^*(x_2)d^3x_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (2.17)$$

$$\hat{K}_i(x_1)\psi_j(x_1) = \left[\int \hat{g}(1, 2)\psi_i^*(x_2)\psi_j^*(x_2)d^3x_2 \right] \psi_j(x_1). \quad (2.18)$$

Kulonov operator opisuje kulonovsku interakciju "oblaka" naelektrisanja koji predstavljaju elektroni 1 i 2. Operator izmene nema klasičnu analogiju kao Kulonov operator i posledica je simetrizacije talasne funkcije. Ukupni Kulonov operator i operator izmene su dati kao:

$$\hat{J} = \sum_i \hat{J}_i \quad (2.19)$$

$$\hat{K} = \sum_i \hat{K}_i, \quad (2.20)$$

gde se sumiranje vrši po svim zauzetim spin-orbitalama. Prema definiciji operatora \hat{J}_i i \hat{K}_i sledi da je ukupna elektronska energija:

$$E = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h} + \frac{1}{2}(\hat{J} - \hat{K}) | \psi_i \rangle. \quad (2.21)$$

Na osnovu varijacionog principa, prema kome se najbolje jednoelektronske talasne funkcije dobijaju iz uslova da je $\delta E = 0$, dobijamo Hartri-Fokovu jednačinu:

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (2.22)$$

gde veličina \hat{F} predstavlja Fokov operator, i oblika je $\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} + \hat{K}$. Fokov operator je efektivni jednoelektronski operator koji opisuje kinetičku energiju elektrona i privlačenje sa svim jezgrima (\hat{h}), kao i energiju odbijanja sa svim ostalim elektronima (preko \hat{J} i \hat{K} operatora). Ukupna Hartri-Fokova energija, izražena preko Fokovog operatora ima sledeći oblik:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle). \quad (2.23)$$

Ono što predstavlja glavnu odliku HF metode jeste da se interakcija dva elektrona ne tretira eksplicitno, već se kretanje jednog elektrona posmatra u usrednjenom polju koje obrazuju ostali elektroni. Time se višeelektronski problem svodi na više spregnutih jednoelektronskih problema, jednačina (2.22).

HF jednačine se rešavaju iterativno na sledeći način: Fokov operator se konstruiše na osnovu početnih atomskih orbitala nakon čega se rešava svojstveni problem. Izračunate svojstvene funkcije se upoređuju sa početnim talasnim funkcijama i ukoliko je razlika između početne i izračunate talasne funkcije veća od neke unapred zadate vrednosti, konstruiše se novi Fokov operator od novoizračunatih talasnih funkcija, nakon čega se ponovo rešava njegov svojstveni problem i dobijene svojstvene funkcije se upoređuju sa prethodnim. Ovakav iterativni postupak se ponavlja sve dok razlika vrednosti svojstvenih funkcija iz dva uzastopna izračunavanja ne bude dovoljno mala, ovaj postupak je poznat pod nazivom metoda samo-usaglašenog polja (*Self Consistent Field*).

S obzirom da je u osnovi HF metode, varijaciona metoda, da bi se došlo do Fokovih jednačina, izračunata vrednost energije osnovnog elektronskog stanja je jednaka egzaktnoj vrednosti ili je veća od nje. Izračunata HF energija je jednaka egzaktnoj vrednosti samo u slučaju kada je izračunata svojstvena funkcija osnovnog stanja identična egzaktnoj talasnoj funkciji, što se ne dešava u realnim slučajevima. Iako se HF metodom obično može izračunati više od 99% ukupne elektronske energije, u većini slučajeva postoji potreba za preciznim izračunavanjem preostalih 1%.

Razlika između Hartri-Fokove energije (u okviru potpunog baznog skupa) i ukupne elektronske energije, jeste energija korelacije. Energija korelacije predstavlja energiju interakcija elektrona u molekulu, koja se deli na statičku i dinamičku korelacionu energiju. Dinamička energija korelacije je posledica činjenice da Fokov operator ne predstavlja kompletan elektronski Hamiltonijan. Razlika između kompletnog elektronskog Hamiltonijana i Fokovog operatora jeste potencijal fluktuacija, koji produkuje virtuelne ekscitacije iz popunjenih u nepopunjene orbitale. Sa druge strane, nedostatak statične energije korelacije je posledica nemogućnosti da se preko jedne Slejterove determinante predstavi elektronska talasna funkcija. Statička korelacija igra veoma bitnu ulogu u oblastima nuklearnog konfiguracionog prostora u kojima dolazi do raskidanja veza, kao i u slučaju opisivanja pobuđenih stanja. Problem korelacije je moguće rešiti pomoću jedno- ili više-referentnih metoda. U okviru jedno-referentnih metoda koristi se jedna Slejterova determinanta za dalji perturbacioni ili varijacioni račun, pri čemu se na ovaj način primarno rešava dinamički korelacioni problem. Kod više-referentnih metoda koristi se linearna kombinacija više Slejterovih determinanti, i na taj način je moguće prevazići i dinamički i korelacioni problem.

2.3 Teorija funkcionala elektronske gustine

Još jedna od kompjutacionih metoda korišćena u ovoj doktorskoj tezi je Teorija funkcionala gustine (DFT). Osnovna razlika DFT metode u odnosu na klasične ab initio metode (HF, CI, CC itd.) je u tome da se talasna funkcija sistema zamenjuje elektronskom gustinom. Dakle, sve veličine od interesa se izračunavaju pomoću elektronske gustine koja je funkcija tri prostorne koordinate (osim u slučaju sistema sa otvorenim ljuskama gde je neophodno definisati elektronsku gustinu elektrona odgovarajućeg spina). DFT metoda se zasniva na teoremama koje su razvili Hohenberg i Kon.

Prva teorema: *Postoji uzajamna jednoznačna korespodencija između elektronske gustine osnovnog stanja $\rho_0(\vec{r})$ više-elektronskog sistema i eksternog potencijala $V(\vec{r})$. Iz toga proizilazi da je srednja vrednost opservable \hat{O} u osnovnom elektronskom stanju funkcional egzaktne elektronske gustine tog stanja:*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]. \quad (2.24)$$

Druga teorema: *Ako je \hat{O} hamiltonijan sistema \hat{H} , funkcional ukupne energije osnovnog stanja $H[\rho] \equiv E_v[\rho]$ je oblika:*

$$E_v[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.25)$$

Operator gustine $\hat{\rho}(\vec{r})$ za sistem od N čestica je definisan kao:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}). \quad (2.26)$$

Njegova očekivana vrednost za talasnu funkciju više-čestičnog sistema iznosi:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.27)$$

$$= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.28)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (2.29)$$

Na taj način jednačinu (2.25) možemo napisati kao:

$$E_V[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

gde je F_{HK} Hoenberg-Konov potencijal koji je univerzalan za sve više-elektronske sisteme. E_V je minimalna za elektronsku gustinu osnovnog stanja koja je prilagođena V_{ext} . Eksplicitan izraz za $F_{HK}[\rho]$ nije poznat. Međutim, $F_{HK}[\rho]$ ne pruža nikakve informacije o jezgrima i njihovim koordinatama, tako da je univerzalan za bilo koji višeelektronski sistem. To znači da u principu $F_{HK}[\rho]$ egzistira i može se iskoristiti za opisivanje svakog elektronskog sistema. Druga teorema omogućava primenu varijacionog principa u cilju pronalazjenja elektronske gustine osnovnog stanja. Od beskonačnog broja mogućih elektronskih gustina, ona koja minimizira $E_v[\rho]$ je elektronska gustina osnovnog stanja koja korespondira spoljašnjem potencijalu V_{ext} . Naravno, ovo je moguće samo ako je poznat izraz za $F_{HK}[\rho]$, što i predstavlja jedan od problema DFT metode.

2.3.1 Kon-Šamove jednačine

Hoenberg-Konova teorema nam govori da je moguće, u principu, izračunati sve molekulske parametre osnovnog stanja iz ρ_0 , bez potrebe za molekulskom talasnom funkcijom, ukoliko znamo elektronsku gustinu osnovnog stanja $\rho_0(\vec{r})$. Međutim, Hoenberg-Konove teoreme ne govore o tome kako izračunati E_0 iz ρ_0 (jer je F_{HK} nepoznat), niti govore o tome kako pronaći ρ_0 bez traženja talasne funkcije. Primenu ovih teorema omogućuje formalizam koji su razvili Kon i Šam, koji omogućava da se pronađe ρ_0 i E_0 iz ρ_0 . Njihova metoda, u principu, vodi do egzaktnih rezultata, ali pošto Kon-Šamove (KS) jednačine sadrže nepoznat funkcional koji se mora aproksimirati, KS formulacija DFT-a vodi do približnih rezultata.

Prvi korak u dobijanju relacija za izračunavanje gustine osnovnog stanje jeste napisati nešto eksplicitniji izraz za Hoenberg-Konov funkcional. Energija korelacije je definisana kao razlika između egzaktna nerelativističke energije sistema i Hartri-Fokovog limita. Funkcionale ukupne energije $E[\rho]$ i $E_{HF}[\rho]$, koji odgovaraju egzaktnom i Hartri-Fokovom hamiltonijanu, možemo predstaviti kao:

$$E_e = T + V \quad (2.31)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (2.32)$$

gde T i V predstavljaju egzaktna funkcionala kinetičke energije elektrona i potencijalne energije odbijanja elektrona, T_0 je funkcional kinetičke energije neinteragujućeg elektronskog gasa, V_H je Hartrijev doprinos a V_x je doprinos izmene. Koristeći prethodne jednačine, dobijamo da je funkcional korelacione energije

$$V_c = T - T_0. \quad (2.33)$$

Doprinos izmene ukupnoj energiji je definisan kao deo koji se nalazi u Hartri-Fokovom rešenju ali nije prisutan u Hartrijevom rešenju. Tako, ako je Hartrijev funkcional dat kao:

$$E_H = T_0 + V_h, \quad (2.34)$$

onda doprinos izmene može biti definisan kao:

$$V_x = V - V_H. \quad (2.35)$$

Na taj način, Hoenberg-Konov potencijal može biti napisan na sledeći način:

$$F_{FK} = T + V + T_0 - T_0 \quad (2.36)$$

$$= T_0 + V + V_c \quad (2.37)$$

$$= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \quad (2.38)$$

$$= T_0 + V_H + V_c + V - V_H \quad (2.39)$$

$$= T_0 + V_H + V_{xc} \quad (2.40)$$

Gde $V_{xc} = V_x + V_c$ predstavlja funkcional izmene i korelacije. Ovaj funkcional nije formalno poznat, s obzirom da sadrži samo doprinose izmene i korelacije. Ako, pretpostavimo da je oblik V_{xc} poznat, funkcional energije može biti napisan na eksplicitan način:

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.41)$$

Ukoliko se jednačina 2.41 interpretira kao funkcional energije neinteragujućeg klasičnog elektronskog gasa u polju dva spoljna potencijala: jedan koji potiče od jezgra, i drugi koji potiče od efekata izmene i korelacije, odgovarajući Hamiltonijan (Kon-Šamov Hamiltonijan) dobija sledeći oblik:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.42)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.43)$$

gde je potencijal izmene i korelacije dat kao izvod potencijala:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.44)$$

Sada se Kon-Šamova teorema može definisati na sledeći način: Egzaktna elektronska gustina osnovnog stanja $\rho(\vec{r})$ za N-elektronski sistem je

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}). \quad (2.45)$$

gde su jednočestične talasne funkcije $\phi_i(\vec{r})$ rešenje Kon-Šamovih jednačina:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.46)$$

Na ovaj način dobijena je jednačina pomoću koje je moguće naći elektronsku gustinu. Kako bi izračunali elektronsku gustinu osnovnog stanja ne moramo koristiti drugu Hoenberg-Konovu teoremu, već rešavati jednačinu sličnu Šredingerovoj jednačini za jednočestični neinteragujući sistem. Rešavanje klasične Šredingerove jednačine dovelo bi do rešavanja komplikovanih sistema diferencijalnih jednačina koje su posledica elektron-elektron interakcije. Treba imati

na umu i da jednočestična talasna funkcija ϕ_i ne predstavlja talasnu funkciju elektrona. Ona predstavlja matematičku funkciju kvazi-čestice koja nema fizički smisao. Ipak, stvarna elektronska gustina je jednaka totalnoj gustini ovih kvazi-čestica. Takođe, energija jedne čestice ne predstavlja energiju jednog elektrona. Hartrijev operator V_H kao i operator izmene i korelacije V_{xc} zavise od gustine $\rho(\vec{r})$, koji opet zavisi od ϕ_i koje se traže. Dakle ovde postoji pseudosvojstveni problem koji se rešava iterativnim postupkom: rešenje ϕ_i određuje konačni oblik jednačine, V_H i V_x u H_{KS} , dok sama jednačina ne može biti postavljena i rešena pre nego što se zna njeno rešenje. Na taj način, prvo se pretpostavlja neka vrednost početne gustine ρ_0 na osnovu koje se konstruiše Hamiltonijan H_{KS1} . Nakon rešavanja svojstvenog problema, set svojstvenih funkcija se koristi za izračunavanje gustine ρ_1 . Dalje se vrednost ρ_1 koristi za dobijanje H_{KS1} koji dalje vodi do ρ_2 itd. Ovakva iterativna procedura se može postaviti tako da konvergira nekoj vrednosti ρ_f iz koje se izračunava vrednost H_{KSf} koja ponovo konvergira ρ_f .

Funkcional izmene i korelacije

Kon-Šamov formalizam opisan do sada je egzaktan, u okviru Born-Openhajmerove aproksimacije. Međutim, činjenica da funkcional izmene i korelacija nije poznat neophodno je izvršiti njegovu aproksimaciju. Jedna od najčešće korišćenih aproksimacija je aproksimacija lokalne gustine (*Local Density Approximation*- LDA) u kojoj funkcional korelacije i izmene ima sledeći oblik:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Funkcija ϵ_{xc} je numerički poznata i predstavlja energiju izmene i korelacije homogenog elektronskog gasa. U okviru ove aproksimacije postulira se da se energija izmene i korelacije elektronske gustine može dobiti deljenjem materije na elementarne volumene konstantne elektronske gustine. Svaki od takvih volumena dodaje ukupnoj energiji izmene i korelacije onoliko koliko iznosi energija izmene i korelacije homogenog elektronskog gasa iste gustine kao originalna elektronska gustina u ovom volumenu.

Očekivalo se da LDA funkcional daje dobre rezultate samo za sisteme sa sporom promenom gustine, ali pokazalo se da je od koristi i za druge, realnije slučajeve. Ipak, elektronska gustina molekula nije uniformna i potrebno je poboljšati LDA funkcional. Najjednostavniji način za to je da se u funkcional korelacije i izmene unese i zavisnost od gradijenta elektronske gustine, tj. da funkcional ne zavisi samo od lokalne elektronske gustine nego i od brzine njene promene. Takvi funkcionali korelacije i izmene su zasnovani na aproksimaciji uopštenog gradijenta (*Generalized Gradient Approximation*- GGA). Najčešće, GGA funkcionali imaju oblik

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{LDA} + \Delta \epsilon_{xc} \left(\frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right). \quad (2.48)$$

Jedan od najpoznatijih GGA funkcionala, B, je stvorio Beke. On sadrži jedan empirijski parametar i ima korektno asimotsko ponašanje. Drugi značajan GGA funkcional, LYP, je predložen od strane Lija, Janga i Para. On sadrži čak četiri empirijska parametra. S druge strane, Perdju, Burke i Ernrcerhof su stvorili GGA funkcional, PBE, koji ne sadrži empirijski parametar.

Hibridni funkcionali su nastali mešanjem već razvijenih funkcionala korelacije i izmene sa HF izmenom. Oni imaju sledeći oblik:

$$E_{xc} = (1 - a) E_{xc}^{DFT} + a \cdot E_x^{HF}, \quad (2.49)$$

gde je a empirijski parametar. Najpoznatiji hibridni funkcional je B3LYP koji je nastao mešanjem B i LYP funkcionala sa HF izmenom i sadrži tri parametra:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + a \cdot E_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + c \cdot E_c^{LYP}. \quad (2.50)$$

2.3.2 Pobuđena elektronska stanja

Pobuđena elektronska stanja u okviru teorije funkcionala gustine računaju se pomoću njene vremenski zavisne varijante (TDDFT). Vremenska zavisna verzija teoreme Hoenberga i Kona glasi da vremenski zavisna elektronska gustina potpuno određuje vremenski zavisan spoljašnji potencijal i stoga sve fizičke promenjive. Ona dovodi do vremenski zavisne Kon-Šamove jednačine. Najčešća implementacija metode za računanje pobuđenih elektronskih stanja u okviru TDDFT se zasniva na teoriji linearnog odziva.

Grime i Valecke su razvili DFT/MRCI metodu za računanje pobuđenih elektronskih stanja. Ta relativno računarski zahtevna metoda obično daje energiju pobuđenog elektronskog stanja u okviru greške ispod 0,2 eV. U DFT/MRCI metodi, dinamičke korelacije se rešavaju pomoću teorije funkcionala elektronske gustine, a statičke pomoću više-referentne metode interakcija elektronskih konfiguracija (MRCI). Dakle, koriste se Kon-Šamove orbitale da bi se konstruisala više-referentna elektronska talasna funkcija. Broj konfiguracija koje ulaze u talasnu funkciju se može drastično smanjiti jer Kon-Šamove orbitale već sadrže dinamičke elektronske korelacije. Ipak, da se ne bi dva puta uračunala dinamička elektronska korelacija, koristi se korigovan hamiltonijan.

2.4 Metoda spregnutih klastera

Metoda spregnutih klastera (*Coupled Cluster, CC*) predstavlja jednu od najpreciznijih kvantno-hemijskih metoda koja veoma uspešno rešava problem dinamičke korelacije elektrona. Dinamička korelacija se može predstaviti kao niz virtuelnih ekscitacija iz popunjenih u nepopunjene orbitale. U zavisnosti od broja nepopunjenih orbitala, ekscitacije mogu biti jednostruke (S), dvostruke (D), trostruke (T), itd. Pri čemu se svakom ekscitovanom procesu pripisuje amplituda kao i verovatnoća događaja. CC talasna funkcija, koja pored Slejterove determinante kojom se opisuje osnovno elektronsko stanje sadrži i Slejterove determinante kojima se opisuje ekscitacije. Ona se konstruiše tako što se na početnu HF talasnu funkciju deluje eksponencijalnim operatorom $e^{\hat{T}}$. Tako, CC talasnu funkciju možemo predstaviti kao:

$$|CC\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_{HF}\rangle \quad (2.51)$$

gde operator

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.52)$$

predstavlja sumu operatora čijim se delovanjem dobijaju jednostruke \hat{T}_1 , dvostruke \hat{T}_2 i ekscitacije višeg reda. Koristeći formalizam druge kvantizacije, u okviru koje se operatori i stanja prave od skupa elementarnih operatora kreacije i anihilacije, npr. a_A^\dagger i a_I , operatori \hat{T}_1 i \hat{T}_2 se mogu predstaviti kao:

$$\hat{T}_1 = \sum_{AI} t_I^A a_A^\dagger a_I \quad (2.53)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{A>B, I>J} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J \quad (2.54)$$

gde je sa I i J obeležen skup zauzetih spin-orbitala, dok je sa A i B obeležen skup nezauzetih spin-orbitala. t_I^A i t_{IJ}^{AB} predstavljaju amplitude jednostrukih odnosno dvostrukih ekscitacija. Prednost korišćenja eksponencijalnog operatora je u tome što talasna funkcija sadrži doprinose svih stanja koja mogu nastati ekscitacijom iz popunjenih u nepopunjene orbitale. Najčešće korišćena metoda spregnutih klastera je u aproksimaciji jednostrukih i dvostrukih ekscitacija (CCSD). Energija u okviru ove aproksimacije se može predstaviti kao:

$$E = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | CCSD \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | \Phi_{HF} \rangle. \quad (2.55)$$

CCSD vrednosti amplituda se mogu dobiti rešavanjem sledećih jednačina:

$$\langle \mu_1 | e^{-\hat{T}_1 - \hat{T}_2} \hat{H} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (2.56)$$

$$\langle \mu_2 | e^{-\hat{T}_1 - \hat{T}_2} \hat{H} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (2.57)$$

gde $|\mu_1\rangle$ i $|\mu_2\rangle$ predstavljaju amplitude jednostrukih odnosno dvostrukih ekscitacija. Na ovom mestu korisno je definisati transformisan operator $\hat{\hat{O}}$ kao

$$\hat{\hat{O}} = e^{-\hat{T}_1} \hat{O} e^{\hat{T}_1} \quad (2.58)$$

tako da se jednačine za amplitude mogu napisati na sledeći način:

$$\langle \mu_1 | \hat{\hat{H}} + [\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (2.59)$$

$$\langle \mu_2 | \hat{\hat{H}} + [\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2] + \frac{1}{2} [[\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2], \hat{\hat{T}}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.60)$$

Ukoliko zadržimo jednačinu za jednostruke ekscitacije, a u jednačini za dvostruke ekscitacije zadržimo samo prva dva člana razvoja, dobijamo:

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1 | \hat{\hat{H}} + [\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (2.61)$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2 | \hat{\hat{H}} + [\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2] | \Phi_{HF} \rangle = 0. \quad (2.62)$$

pri čemu je u jednačini 2.62 uveden Fokov operator. Jednačine 2.61 i 2.62 definišu CC2 model spregnutih klastera. Tako, energija osnovnog elektronskog stanja molekula je data kao:

$$E_{CC2} = E_{SCF} + \sum_{IJAB} (t_{IJ}^{AB} + t_I^A t_J^B) (2(IA|JB) - (JA|IB)). \quad (2.63)$$

CC2 ekscitacione energije se izračunavaju pomoću teorije linearnog odziva, gde tražena energija predstavlja svojstvenu vrednost Jakobijana koji sadrži izvode vektorske funkcije Ω_{μ_1} po amplitudama:

$$A_{\mu_i \nu_j} = \frac{\delta \Omega_{\mu_i}}{\delta t_{\nu_j}} = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 | [\hat{\hat{H}} + [\hat{\hat{H}}, \hat{\hat{T}}_2], \tau_{\mu_1}] | HF \rangle & \langle \mu_1 | [\hat{\hat{H}}, \tau_{\mu_2}] | HF \rangle \\ \langle \mu_2 | [\hat{\hat{H}}, \tau_{\mu_1}] | HF \rangle & \langle \mu_2 | [\hat{\hat{H}}, \tau_{\mu_2}] | HF \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.64)$$

U okviru izračunavanja metodom spregnutih klastera, u većini slučajeva, primenjuje se i RI (*resolution of identity*) aproksimacija. Ova aproksimacija, pojednostavljuje izračunavanje dvoelektronskih integrala u okviru baznog skupa atoma. Posebno računarski zahtevni su četvero-centrični integrali koji uključuju integraciju orbitala na četiri različita atoma. Oni se u RI aproksimaciji zamenjuju tro-centričnim integralima korišćenjem pomoćnog baznog

skupa. Proizvodi atomskih orbitala pq i rs se tada proširuju na bazni skup atomski centriranih Gausovskih funkcija. Na taj način, dvoelektronski integrali se mogu aproksimirati kao:

$$(pq|rs) \approx \sum_{\alpha} b_{pq}^{\alpha} b_{rs}^{\alpha} \quad (2.65)$$

$$b_{pq}^{\alpha} = \sum_{\beta} (pq|\beta) V_{\alpha\beta}^{-1/2} \quad (2.66)$$

gde α i β predstavljaju pomoćne bazisne funkcije, dok je $V_{\alpha\beta}^{-1/2}$ dat izrazom:

$$V_{\alpha\beta}^{-1/2} = \iint \frac{\alpha(r_1)\beta(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2.$$

RI aproksimacija u značajnoj meri ubrzava CC2 proračune, posebno u slučaju kada se radi o velikim molekulima, tj. u slučaju velikog broja bazisnih funkcija.

Osnove kvantno-hemijskog računa opisane u ovom poglavlju napisane su na osnovu referenci [35–42] .

3 | Rezultati i diskusija

3.1 Pobuđena elektronska stanja i mehanizmi elektronske relaksacije avobenzona

Avobenzon pripada grupi β -dikarbonilnih jedinjenja i kao takav podleže keto-enolnoj tautomerizaciji. U raznim teorijskim i eksperimentalnim studijama se pokazalo da avobenzon u osnovnom elektronskom stanju dominantno egzistira u helatnom enolnom obliku s obzirom na njegovu stabilnost koja potiče od postojanja intramolekulske vodonične veze [22, 31, 33, 34]. Sa druge strane, keto tautomer je takođe prisutan u određenoj meri, posebno u rastvorima s obzirom da konstanta ravnoteže keto-enolne tautomerizacije nije velika [33].

Stvaranje keto tautomera može biti indukovano i UV radijacijom helatnog enolnog oblika u neprotičnim rastvaračima kao što su dimetilsulfoksid [22] ili acetonitril [25]. Helatni enolni oblik apsorbuje zračenje od oko 355 nm, dok keto oblik ima maksimum apsorpcije na oko 265 nm. Takođe, tautomerizacija nije primećena u nepolarnim i protičnim polarnim rastvaračima. Pri čemu, u polarnim protičnim rastvaračima je primećeno da dolazi do povećanja stepena transformacije keto oblika u helatni enolni oblik što je posledica brze izmene protona između molekula rastvarača i intramolekulske vodonične veze [18]. Keto tautomer je termodinamički nestabilan i kao takav se nakon 5 sati u mraku transformiše u stabilni helatni enolni oblik [15]. Iako nije zabeležen proces obrnute tautomerizacije u enolni oblik nakon ozračivanja keto oblika u acetonitrilu [15], pobuđivanje samog keto oblika dovodi do formiranja tripletnih stanja koja su odgovorna za fotodegradaciju avobenzona [20, 22].

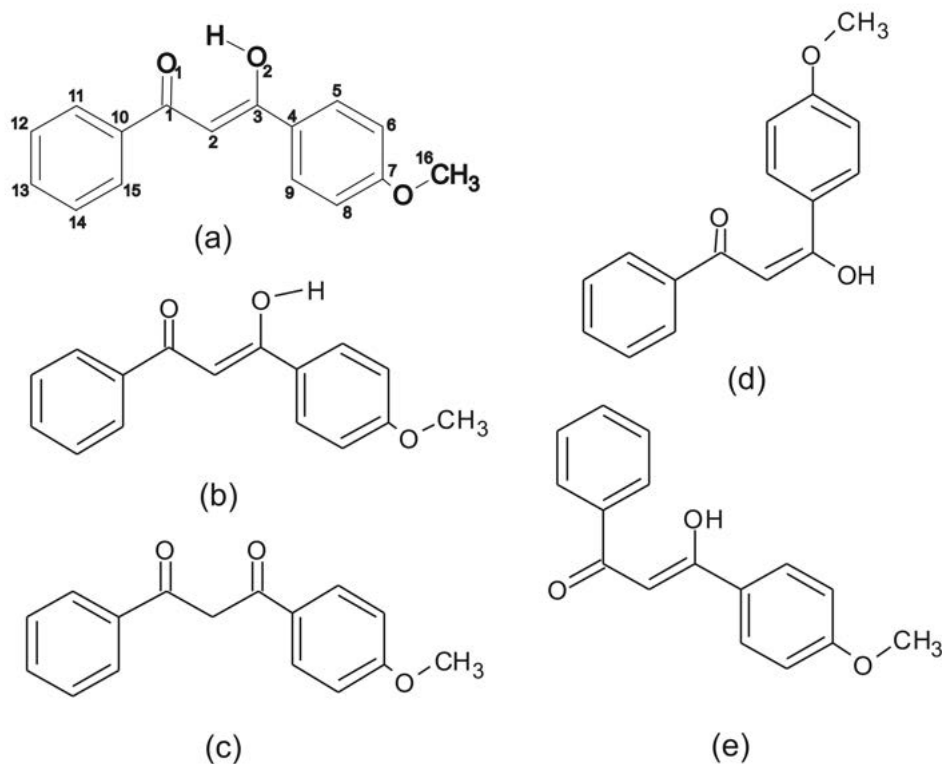
Što se tiče uticaja rastvarača na fotostabilnost avobenzona, pronađeno je da je avobenzon najstabilniji u polarnim protičnim rastvaračima dok u nepolarnim rastvaračima dolazi do fotodegradacije [18, 22]. Glavni produkti fotodegradacije su radikali benzola ili fenacila [14, 22].

Pored keto-enolne tautomerizacije fotopobuđeni avobenzon podleže i procesu *cis-trans* izomerizacije kao i procesu izomerizacije oko jednostrukih veza [15, 16, 18, 18–20]. Produkti pomenutih procesa (rotameri) su prelazne vrste u fotodinamici avobenzona, koji apsorbuju na nešto manjim vrednostima energije nego helatni enolni oblik (≈ 300 nm) i mogu se transformisati nazad u enolni oblik i u nešto manjoj meri u keto tautomer [19, 20].

Nekoliko eksperimentalnih studija su metodom razložene vremenske spektroskopije pružile dodatne informacije o elektronskoj i vibracionoj relaksaciji fotopobuđenog helatnog enolnog oblika [28–30]. Prema njima, kinetika relaksacije prvog pobuđenog svetlog stanja enolnog oblika u acetonitrilu ima multieksponecijalni karakter, što je posledica postojanja više relaksacionih puteva. Takođe, u radu Briksnera i saradnika otkriveno je da je najmanja vremenska konstanta relaksacije pobuđenog stanja DBM-a oko 147 fs. Pored toga, na osnovu ukupne kinetike, autori su izdvojili i vremenske konstante elektronske relaksacije u vrednostima od

1,18 ps, 10,75 ps, 0,49 ns i 10 ns. Apsorpcioni signal u dalekoj UV oblasti koji potiče od prelaznih vrsta ostaje prisutan do 3,2 ns, dok apsorpcioni signal u bliskoj UV i vidljivoj oblasti nestaje za 14 ps [28]. U istom eksperimentu, zabeležen je i proces intersistemskog prelaza u tripletno stanje u trajanju od nekoliko femtosekundi. U radu Dankelbergera i saradnika otkriveno je da se fotoekscitovani enolni oblik elektronski relaksira u vremenskom trajanju od nekoliko stotina femtosekundi koje je praćeno vibracionom relaksacijom u vremenskom periodu od nekoliko pikosekundi [29]. Pri čemu, prelazni rotameri koji nastaju rotacijom oko jednostruke veze se formiraju neposredno nakon pobuđivanja molekula. U istom eksperimentu pokazano je i da prelazne vrste nisu uključene u proces formiranja keto tautomera [29].

Iako pomenuti eksperimenti pružaju dodatne informacije o procesu elektronske relaksacije fotopobuđenog DBM-a i avobenzona, ipak nedostaje detaljnije objašnjenje o samom mehanizmu relaksacije pobuđenog molekula iz prvog svetlog stanja, što i predstavlja jedan od ciljeva ovog teze. Zato je izvršena karakterizacija prelaznih vrsta koje se javljaju u eksperimentima vremenski razložene spektroskopije. U cilju olakšavanja proračuna, terc-butil grupa avobenzona je isključena iz simulacije. Kako elektron-donorska priroda terc-butil grupe smanjuje energiju $\pi\pi^*$ stanja [23], izračunate energije ovog stanja imaće nešto manju vrednost u poređenju sa energijama avobenzona. Kako bi ispitali relaksacione mehanizme, izvršena je karakterizacija sledećih tautomera: helatni enolni, keto, ne-helatni enolni, rotamer E i rotamer Z, čije su strukture prikazane na slici 3.1. Rotacijom hidroksilne grupe helatnog enolnog tautomera, pri čemu dolazi do raskidanja intramolekulske vodonične veze, nastaje ne-helatni enolni oblik. Rotamer Z i rotamer E se formiraju rotacijom ne-helatnog enolnog oblika oko C1-C2, odnosno C2-C3 veze.



Slika 3.1. Prikaz struktura tautomera avobenzona: (a) helatni enolni, (b) ne-helatni enolni, (c) keto, (d) rotamer E, (e) rotamer Z.

3.1.1 Detalji proračuna

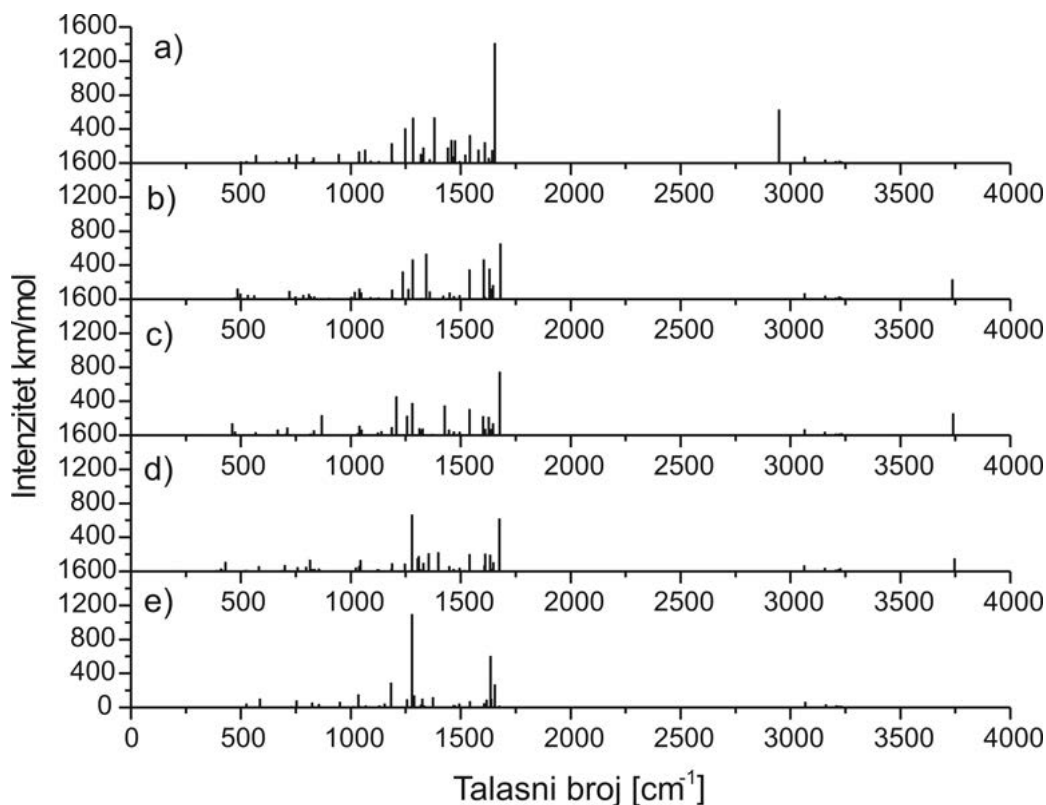
Svi proračuni su izvršeni u programskom paketu TURBOMOLE [43]. Optimizacija osnovnog i pobuđenog elektronskog stanja, kao i izračunavanje vertikalnih ekscitacionih energija izvršena je pomoću metode spregnutih klastera drugog reda sa skaliranjem spinske komponente [44, 45] u okviru koje je uračunata i *resolution-of-identity* (RI) aproksimacija [46–48]. Elektronske energije pobuđenih stanja kao i energije vertikalnih prelaza su određene pomoću teorije linearnog odziva [49, 50]. U okviru SCS metode pretpostavlja se različito skaliranje energetske doprinosa spinskih komponenti. SCS metoda značajno poboljšava preciznost izračunavanja adijabatskih energija $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ stanja [51]. U radu Hetiga i saradnika pokazano je da SCS-CC2 metoda daje precizne vrednosti energija adijabatskih prelaza za niz organskih molekula sa standardnom devijacijom od 0,06 eV [52]. U drugom radu, pokazano je da se samo korišćenjem SCS-CC2 metode mogu dobiti sve osobine prvog pobuđenog singletnog stanja citozina [53]. Kako je optimizacija geometrije pobuđenih stanja kompjutaciono veoma zahtevan zadatak iskorišćen je relativno mali cc-pVDZ bazni skup [54, 55]. Za izračunavanje vertikalnih elektronskih energija iskorišćen je nešto veći bazni skup sa difuznim funkcijama (aug-cc-pVDZ). Bazni skup za RI aproksimaciju preuzet je iz biblioteke TURBOMOLE programskog paketa [56].

Kako bi izvršili simulaciju uticaja rastvarača (u ovom slučaju acetonitrila) na strukturu i energiju molekula, u okviru TURBOMOLE programskog paketa upotrebljen je *conductor-like screening model* (COSMO) [57, 58]. COSMO aproksimira rastvarač kao kontinuum, i pokazao se kao veoma pouzdan metod za modelovanje spektralnih pomeraja koje su posledica elektrostatičkih interakcija u polarnim rastvaračima [59–63]. Geometrije osnovnog elektronskog stanja su optimizovane u acetonitrilu i u gasnoj fazi. Vertikalne elektronske ekscitacione energije za optimizovanu geometriju osnovnog stanja su izračunate u obe sredine. Optimizacije geometrija pobuđenih elektronskih stanja su izvršene samo u gasnoj fazi, a njihove energije u acetonitrilu su dobijene dodavanjem solvatohromnih pomeraja određenih za optimizovane geometrije u osnovnom elektronskom stanju.

3.1.2 Molekulske strukture u osnovnom elektronskom stanju

Na slikama 3.2 i 3.3 su dati grafički prikazi optimizovanih geometrija u osnovnom elektronskom stanju u acetonitrilu i gasnoj fazi. Na slici 3.4 prikazan je vibracioni spektar u osnovnom elektronskom stanju u gasnoj fazi. Poređenjem struktura (dužine veza, diedralni uglovi) optimizovanih u acetonitrilu i vakuumu može se zaključiti da su strukture veoma slične, tako da će se u daljem tekstu razmatrati samo strukture optimizovanih molekula u acetonitrilu.

Helatni enolni oblik nije planaran, pri čemu je dužina intramolekulske vodonične veze dužine 1,59 Å. Dakle, veza $O \cdots H-O$ je asimetrična, s obzirom da je susedna $H-O$ veza dužine 1,01 Å. Izračunate dužine $O1-C1$, $C1-C2$, $C2-C3$ i $C3-O2$ veza iznose 1,27, 1,45, 1,39 i 1,34 Å, respektivno. S obzirom da su izračunate vrednosti dužina dvostrukih kao i jednostrukih veza manje od njihovih uobičajenih vrednosti, zaključuje se da postoji određena delokalizacija π elektrona u okviru $O1-C1-C2-C3-O2-H$ prstena, što zajedno sa prisustvom benzenovih prstena proširuje delokalizaciju elektrona na čitav molekul. Takođe, zaključuje se da metoksi grupa ($O-CH_3$), ne utiče na geometriju benzenovog prstena za koji je vezana, s obzirom da je prosečna vrednost dužina $C-C$ veza u benzenovim prstenovima 1,41 Å. Iako je dužina $C7-O$ veze 1,36 Å, poznato je da se primenom relativno malog baznog skupa u okviru metode spregnutih klastera dobijaju veće vrednosti dužina veza [64], tako da je za očekivati da bi primena većeg baznog skupa u okviru ove metode dovela do skraćivanja veza.



Slika 3.4. Vibracioni spektar tautomera u S_0 stanju: (a) helatni enolni (b) ne-helatni enolni (c) rotamer E d) rotamer Z (e) keto oblik.

veze kod ne-helatnog oblika ima za posledicu i smanjenje delokalizacije π elektrona u $O1 - C1 - C2 - C3 - O2 - H$ prstenu. Takođe, u poređenju sa enolnim oblikom, vrednosti dužina $C1 - C10$ i $C3 - C4$ veza su veće za 0,02 odnosno 0,01 Å, kod ne-helatnog oblika.

Uporednom analizom izračunatih geometrija rotamera E i rotamera Z primećuje se određena razlika u njihovim elektronskim strukturama. Naime, iako kod rotamera E dolazi do rotacije oko dvostruke $C2 - C3$ veze i do otvaranja pseudo prstena ipak je elektronska delokalizacija delimično sačuvana. Takođe, kod rotamera E dolazi do promene dužine samo dve veze $O2 - C3$ i $C3 - C4$ u poređenju sa istim vezama ne-helatnog enolnog oblika i to za vrednosti +0,01, odnosno -0,01 Å. Sa druge strane, dužine veza rotamera Z se znatno razlikuju od dužina odgovarajućih veza ne-helatnog enol oblika, pri čemu se kod ovog oblika, (rotamer Z), primećuje potpuno odsustvo delokalizacije π elektrona. Tako, dužine $C1 - O1$ i $C2 - C3$ dvostrukih veza su 1,22 i 1,34 Å redom. Značajno je pomenuti i da su dužine $C - C$ veza u benzenovom prstenu rotamera Z kraće za oko $\approx 0,02-0,03$ Å u odnosu na iste veze rotamera E kao i helatnog i ne-helatnog enolnog oblika.

Za razliku od svih ostalih tautomera, prilikom optimizacije strukture keto oblika, pronađene su dve stabilne strukture sa razlikom u energiji od 5 kJ mol⁻¹. U ovom radu izvršena karakterizacija stabilnijeg oblika, kod kojeg je vrednost diedralnog ugla $O2 - C3 - C2 - C1$ 102 stepena, sa dužinom $C - O$ veze od 1,24 Å. Ukoliko se izvrši poređenje izračunatih elektronskih energija optimizovanih geometrija tautomera, u acetonitrilu i vakuumu, zaključuje se pre svega da je helatni enolni oblik u acetonitrilu stabilniji za 41 kJ mol⁻¹ u odnosu na ne-helatni oblik, dok u vakuumu ova razlika iznosi 63 kJ mol⁻¹. Ovakva razlika u energijama se objašnjava postojanjem vodonične veze kod helatnog oblika, koja ga čini znatno stabilnijim. Takođe, može se zaključiti da prisustvo polarnog acetonitrila u velikoj meri otežava raskidanje vodonične veze. U slučaju rotamera Z i E primećeno je slično ponašanje - energije ne-helatnog

enolnog oblika, rotamera Z i rotamera E se razlikuju za maksimalno 6 kJ mol^{-1} bez obzira na okolinu. Prilikom izračunavanja elektronske energije keto tautomera u osnovnom stanju, pokazalo se da je keto oblik stabilniji od helatnog enolnog oblika za oko $7\text{-}9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Iako keto oblik ima manju vrednost energije za pomenuti iznos, ako se uzme u obzir da je termalni i entropijski doprinos energije za sve tautomere, u harmonijskoj aproksimaciji, $\approx 560 \text{ kJ mol}^{-1}$, dolazi se do zaključka da je razlika u elektronskim energijama ovih tautomera svega nekoliko kJ mol^{-1} . Takođe, ovako mala vrednost razlike u energijama je u okviru greške korišćene metode spregnutih klastera. Sa druge strane, u cilju određivanja što preciznijih vrednosti slobodnih energija neophodno je izračunati i vrednosti frekvencija anharmonijskih vibracija [34, 65], što ovde nije urađeno zbog izuzetne složenosti proračuna.

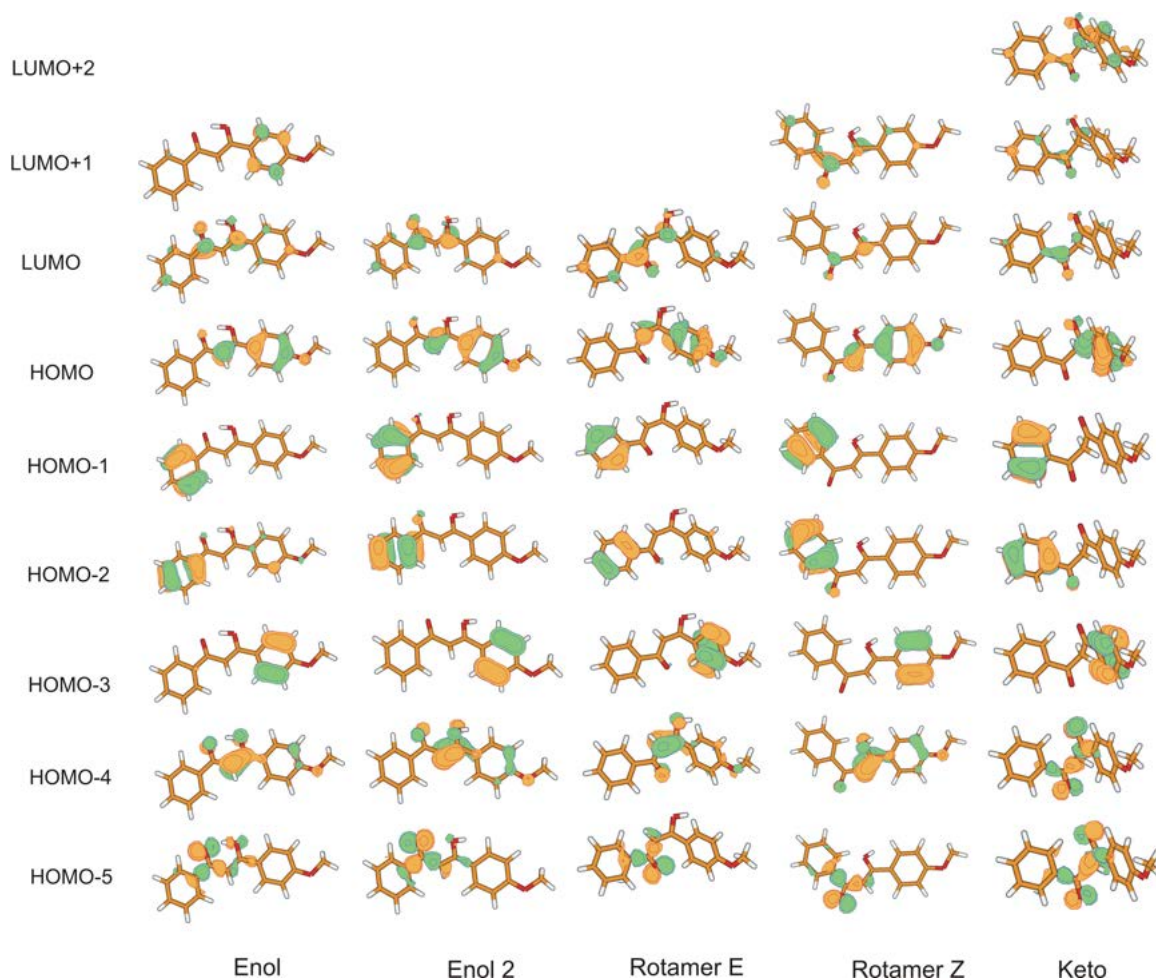
3.1.3 Vertikalni elektronski prelazi

Vertikalni elektronski prelazi izračunati za optimizovane geometrije osnovnog stanja, u acetonitrilu i vakuumu, dati su u tabeli 3.1. Geometrijski prikaz najznačajnijih Hartri-Fokovih orbitala je prikazan na slici 3.5. S obzirom da u okviru prva tri pobuđena singletna i tripletna stanja nisu primećena Ridbergova stanja, prilikom grafičkog prikaza elektronske gustine orbitala izostavljene su Ridbergove orbitale. Najniže nezauzete i najviše zauzete molekulske orbitale su obeležene sa LUMO (L) i HOMO (H). Na osnovu prikazanih orbitala primećuje se da postoji razlika u elektronskoj gustini rotamera E i Z kao i između helatnog i ne-helatnog tautomera. U poslednjem slučaju svi tautomeri imaju sličnu elektronsku gustinu u svim orbitalama. S tim što kod rotamera Z, $\pi_{(H-1)}$ i $\pi_{(H-2)}$ orbitale menjaju redosled. Osim toga, distribucija elektronske gustine π_H , $\pi_{(H-4)}$ i $\pi_{(H-5)}$ orbitala se razlikuje u poređenju sa rotamerom E.

Na osnovu tabele 1, vidi se da prvo pobuđeno singletno stanje helatnog enolnog tautomera potiče od $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelaza. To je svetlo stanje, tj. prelaz sa najvećom oscilatornom jačinom, $f=0,9$, i sa ekscitacionom energijom od $3,95 \text{ eV}$ u gasnoj fazi. U acetonitrilu, energija prvog pobuđenog singletnog stanja ima nešto manju vrednost i iznosi $3,78 \text{ eV}$. Ova vrednost energije je u saglasnosti sa onom dobijenom eksperimentalnim putem u rastvoru acetonitrila koja iznosi $\approx 3,50 \text{ eV}$ [20, 25, 29]. Značajno je napomenuti da razlika između izračunate i eksperimentalno dobijene energije S_1 stanja dobrim delom potiče i zbog zanemarivanja terc-butil grupe. Takođe, kod jednostavnijih β -diketona, kao npr. acetilaceton ili malonaldehid, svetlo stanje je drugo pobuđeno singletno stanje [28, 66–69]. To se objašnjava činjenicom da povećana delokalizacija π elektrona avobenzona pomera svetlo stanje ispod tamnog stanja (to je $n\pi^*$ stanje sa malom oscilatornom jačinom). Energija pobuđivanja drugog singletnog $n\pi^*$, stanja iznosi $4,06$ odnosno $4,17 \text{ eV}$ u gasnoj vazii tj. acetonitrilu. Ovo stanje je posledica $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ prelaza. Takođe, ispod tamnog stanja nalazi se još jedno $\pi\pi^*$ stanje energije, $4,55 \text{ eV}$.

Najniže tripletno stanje helatnog enolnog oblika je $\pi\pi^*$ stanje koje nastaje $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelazom. Energija T_1 stanja u gasnoj fazi iznosi $3,18 \text{ eV}$, dok je u acetonitrilu vrednost ove energije nešto manja i iznosi $3,16 \text{ eV}$. Drugo tripletno stanje u gasnoj vazii je $n\pi^*$ stanje koje potiče od $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ prelaza sa energijom od $3,82 \text{ eV}$, dok je u acetonitrilu ovo stanje $\pi\pi^*$ karaktera koje je posledica $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ prelaza čija energija iznosi $3,84 \text{ eV}$.

Analizom vertikalnih prelaza ne-helatnog enolnog oblika, primećuje se da raskidanje intramolekulske vodonične veze i rotacija hidroksilne grupe značajno destabilišu $\pi\pi^*$ stanja. Tako, S_1 i T_1 stanje helatnog enolnog oblika su plavo pomerena za $1,29$ odnosno $0,74 \text{ eV}$ u odnosu na ne-helatni oblik u gasnoj fazi. Ova razlika je nešto manja u acetonitrilu. Energija pobuđivanja prvog svetlog stanja ne-helatnog enolnog oblika iznosi $4,55$ i $4,17 \text{ eV}$, u gasnoj



Slika 3.5. Odgovarajuće Hartri-Fokove orbitale u ravnotežnoj geometriji osnovnog elektronskog stanja. Enol i Enol 2 su enolni helatni i ne-helatni tautomeri.

fazi i acetonitrilu, redom, pri čemu je prvo svetlo $\pi\pi^*$ stanje ovog oblika u gasnoj fazi S_3 stanje sa oscilatornom jačinom $f=0,559$, dok je u acetonitrilu to S_2 stanje sa oscilatornom jačinom $f=0,939$. Singletna i tripletna $n\pi^*$ stanja ne-helatnog oblika su prvo i drugo pobuđeno stanje. Ona ne menjaju značajno energije u odnosu na helatni oblik. Ovakva pojava se objašnjava činjenicom da se $n\pi^*$ stanja formiraju od nevezujućih orbitala atoma kiseonika čija energija ostaje skoro nepromenjena rotacijom hidroksilne grupe. S obzirom da je optimizovana geometrija osnovnog elektronskog stanja ne-helatnog enolnog oblika i rotamera E relativno slična, logično je očekivati da će i njihovi elektronski vertikalni prelazi biti slični. Tako, izračunate energije vertikalnih prelaza kod ova dva tautomera se razlikuju za najviše 0,14 eV. U slučaju rotamera Z, izračunate energije singletnih i tripletnih $n\pi^*$ stanja imaju nešto veću energiju, za oko 0,2 eV, u odnosu na helatni enol oblik i rotamer E.

Kod keto oblika, primećuje se da je njegova geometrija posebno pogodna za $n\pi^*$ stanja. Dva najniža pobuđena singletna stanja, S_1 i S_2 , su upravo $n\pi^*$ stanja sa energijama pobuđivanja od 3,87 i 4,10 eV u gasnoj fazi, odnosno, 3,94 i 4,16 eV u acetonitrilu. Značajno je napomenuti da je prvo $\pi\pi^*$ stanje kod keto oblika u stvari treće singletno stanje koje potiče od $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ prelaza sa energijom od 4,57 eV, u gasnoj fazi. U acetonitrilu S_3 stanje je takođe $\pi\pi^*$ karaktera koje je posledica HOMO \rightarrow LUMO prelaza čija energija iznosi 4,46 eV. U poređenju sa eksperimentalno dobijenom energijom prelaza [20, 25, 29], izračunata energija je manja za oko 0,22 eV.

Što se tiče tripletnih stanja keto oblika, primećuje se da je prvo pobuđeno tripletno stanje

Tabela 3.1. Elektronske energije vertikalnih prelaza i oscilatorne jačine za geometrije osnovnog stanja u gasnoj fazi i acetonitrilu (u eV). Sve energije su prikazane u odnosu na energiju osnovnog stanja helatnog enolnog oblika. Orbitale: HOMO (H); LUMO (L)

Stanje	Karakter	Gasna faza			Acetonitril			
		Prelaz	f	Energija	Karakter	Prelaz	f	Energija
Helatni enolni								
S ₀	OS			0,00	OS			0,00
S ₁	$\pi\pi^*$	H→L	0,901	3,95	$\pi\pi^*$	H→L	0,979	3,78
S ₂	$n\pi^*$	H-5→L	0,017	4,06	$n\pi^*$	H-5→L	0,002	4,17
S ₃	$\pi\pi^*$	H→L+1, H-3→L	0,006	4,55	$\pi\pi^*$	H→L+1, H-3→L	0,005	4,55
T ₁	$\pi\pi^*$	H→L		3,18	$\pi\pi^*$	H→L		3,16
T ₂	$n\pi^*$	H-5→L		3,82	$\pi\pi^*$	H-2→L		3,84
T ₃	$\pi\pi^*$	H-2→L		3,94	$\pi\pi^*$	H-4→L, H-5→L		3,99
Ne-helated enolni								
S ₀	OS			0,65	OS			0,42
S ₁	$n\pi^*$	H-5→L	0,000	4,25	$n\pi^*$	H-5→L	0,000	4,21
S ₂	$\pi\pi^*$	H→L, H→L+1	0,308	5,20	$\pi\pi^*$	H→L	0,939	4,59
S ₃	$\pi\pi^*$	H→L	0,559	5,24	$\pi\pi^*$	H→L+1	0,004	5,00
T ₁	$\pi\pi^*$	H→L		3,92	$\pi\pi^*$	H→L		3,69
T ₂	$n\pi^*$	H-5→L		4,05	$n\pi^*$	H-5→L		4,00
T ₃	$\pi\pi^*$	H-1→L		4,55	$\pi\pi^*$	H-2→L		4,33
rotamer Z								
S ₀	OS			0,61	OS			0,43
S ₁	$n\pi^*$	H-5→L	0,018	4,42	$n\pi^*$	H-5→L, H-5→L+1	0,069	4,42
S ₂	$\pi\pi^*$	H→L+1	0,042	5,16	$\pi\pi^*$	H→L, H→L+1	0,674	4,78
S ₃	$\pi\pi^*$	H-2→L, H-1→L	0,008	5,26	$\pi\pi^*$	H→L+1	0,017	5,01
T ₁	$\pi\pi^*$	H→L		3,90	$\pi\pi^*$	H→L+1, H→L		3,72
T ₂	$n\pi^*$	H-5→L		4,26	$n\pi^*$	H-5→L+1		4,21
T ₃	$\pi\pi^*$	H-1→L, H-2→L		4,50	$n\pi^*$	H-5→L, H-2→L		4,42
rotamer E								
S ₀	OS			0,59	OS			0,47
S ₁	$n\pi^*$	H-5→L	0,008	4,25	$n\pi^*$	H-5→L	0,024	4,19
S ₂	$\pi\pi^*$	H→L	0,633	5,10	$\pi\pi^*$	H→L	0,636	4,71
S ₃	$\pi\pi^*$	H→L+1	0,005	5,23	$\pi\pi^*$	H-3→L	0,013	5,09
T ₁	$\pi\pi^*$	H→L		3,89	$\pi\pi^*$	H→L		3,76
T ₂	$n\pi^*$	H-5→L		4,14	$n\pi^*$	H-5→L		4,07
T ₃	$\pi\pi^*$	H-1→L		4,47	$\pi\pi^*$	H-4→L		4,37
keto								
S ₀	OS			-0,07	OS			-0,09
S ₁	$n\pi^*$	H-4→L	0,006	3,80	$n\pi^*$	H-4→L	0,009	3,85
S ₂	$n\pi^*$	H-4→L+1	0,001	4,03	$n\pi^*$	H-5→L	0,001	4,07
S ₃	$\pi\pi^*$	H-1→L	0,020	4,50	$\pi\pi^*$	H→L	0,314	4,37
T ₁	$\pi\pi^*$	H→L+2		3,51	$\pi\pi^*$	H→L+2		3,47
T ₂	$n\pi^*$	H-4→L		3,54	$n\pi^*$	H-4→L		3,60
T ₃	$\pi\pi^*$	H-2→L		3,72	$\pi\pi^*$	H-2→L		3,69

$\pi\pi^*$ stanje koje potiče od $\pi_H \rightarrow \pi_{(L+2)}^*$, dok je T_2 stanje $n\pi^*$ karaktera koje nastaje kao posledica $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ prelaza. Energetska razlika ova dva stanja u gasnoj fazi, iznosi svega 0,03 eV što nagoveštava da postoji značajno vibraciono sprezanje između njih. U acetonitrilu ova razlika u energijama iznosi 0,13 eV.

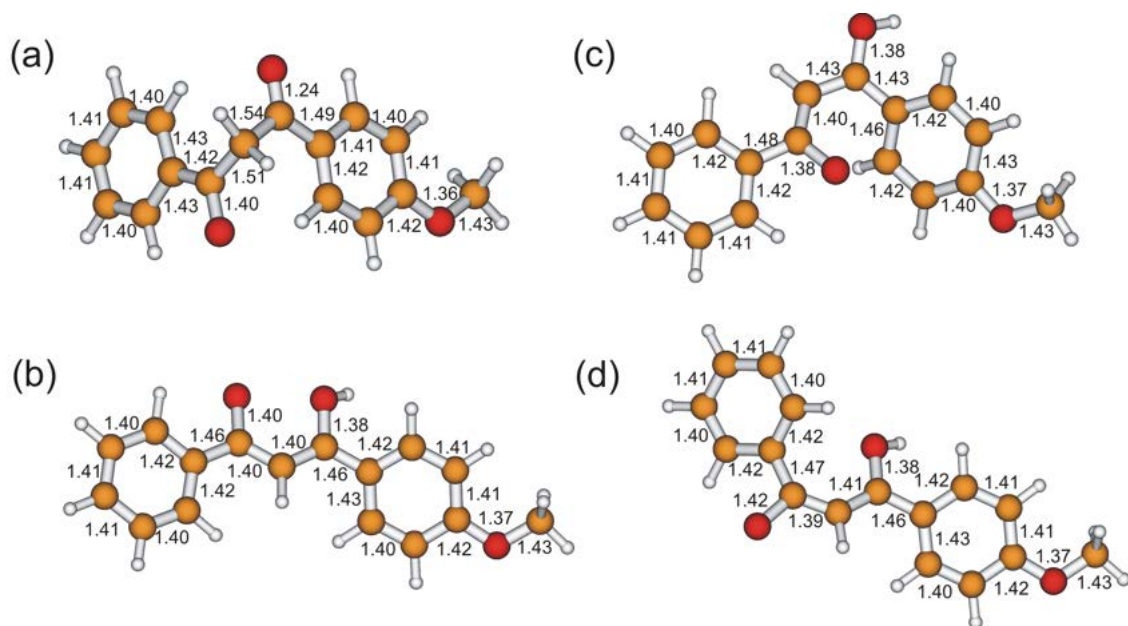
Najznačajnija odlika prikazanog elektronskog spektra je da prilikom tautomerizacije helatnog enolnog oblika dolazi do pomeraja svetlog $\pi\pi^*$ stanja ispod tamnog $n\pi^*$ stanja. S obzirom da $\pi\pi^*$ stanja uglavnom nastaju iz $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelaza, uzrok ovakvog spektralnog pomeranja se može pripisati promenama π_H i π_L^* orbitala koje nastaju usled tautomerizacije. Kod π_H orbitala elektronska gustina je delimično lokalizovana na benzenovom prstenu za koji je vezana metoksi grupa, tako da prilikom torzije molekula ne dolazi do značajnije promene energije. S druge strane, elektronska gustina π_L^* orbitala je proširena i na $O1 - C1 - C2 - C3 - O2 - H$ prsten, što je posebno izraženo na $O1, C1$ i $C3$ atomima. Kao što je već pomenuto, tautomerizacija znatno redukuje elektronsku delokalizaciju prstena, posebno je to izraženo kod $O1 - C1$ veze koja postaje jača i sve više dobija karakter dvostruke veze. To za posledicu ima da π_L^* orbitala postaje nestabilnija nego u helatnom enolnom obliku pri čemu je u tom slučaju potrebno više energije za pobuđivanje u π_L^* stanje u odnosu na helatni enolni oblik. Gubitak apsorpcije UVA zračenja usled tautomerizacije je direktna posledica promene raspodele elektronske gustine helatnog prstena.

3.1.4 Molekulske strukture u pobuđenim elektronskim stanjima i adijabatske elektronske energije

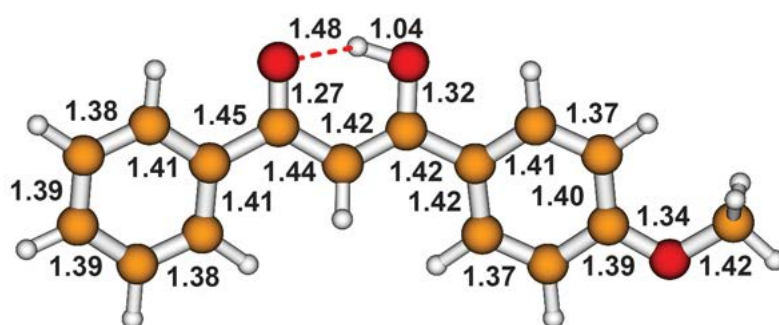
Prvo pobuđeno singletno i tripletno stanje tautomera avobenzona su od ključnog značaja za razumevanje njegove fotohemije, stoga je izvršena optimizacija geometrija ova dva stanja u gasnoj fazi. Na slikama 3.6, 3.7 i 3.8 prikazane su njihove optimizovane strukture dok su u tabeli 3.2 date vrednosti njihovih adijabatskih energija. Na slici 3.9 prikazan je vibracioni spektar tautomera u prvom pobuđenom singletnom elektronskom stanju.

Optimizacija lokalnog minimuma prvog pobuđenog singletnog stanja helatnog enolnog oblika na SCS-CC2 nivou teorije se pokazala bezuspešnom, s obzirom da su na kraju svih proračuna dobijane strukture kod kojih je diedralni ugao $C1 - C2 - C3 - C4$ iznosio oko 90 stepeni. Kod ovakvih geometrija postoji konusni presek između $S_1(\pi\pi^*)$ stanja i osnovnog elektronskog stanja. S druge strane, optimizacija S_1 stanja na CAM-B3LYP/TZVP nivou pokazala je da postoji skoro pa planaran ($\pi\pi^*$) minimum helatnog enolnog oblika (slika 3.6), čija vrednost adijabatske energije iznosi 3,93 eV, što je za 0,16 eV stabilnije od vertikalne energije osnovnog stanja na ovom nivou teorije. Izračunavanjem S_1 energije pomoću SCS-CC2 metode za geometrije optimizovane na CAM-B3LYP nivou dobija se ista vrednost energije (3,93 eV). Postojanje ovakvog lokalnog minimuma S_1 stanja ukazuje na to da je površina potencijalne energije u njegovoj blizini veoma plitka. Kako je malo verovatno da će pobuđeno stanje ostati zarobljeno u takvom minimumu, može se zaključiti da ovakva pojava nema velikog efekta na fotohemiju avobenzona. Pored toga, zaposednutost u Frank-Kondonovoj oblasti se može znatno smanjiti prilikom foto-tautomerizacije čak i pre nego što se molekul nađe u S_1 minimumu. Takođe, u spektroskopskom eksperimentu u etanolu na 77 K dobijen je fluorescentni spektar helatnog enolnog oblika sa jasno razdvojenim pikovima [23, 27]. Fluorescencija je primećena pri energiji od 3,17 eV, što je za oko 0,3 eV manje od energije za vertikalni prelaz. U konkretnom slučaju, može se zaključiti da sterna efekti u čvrstom matriksu mogu ometati fototautomerizaciju i na taj način omogućiti popunjenost S_1 minimuma.

Prvo pobuđeno singletno stanje ne-helatnog oblika, rotamera Z i E kao i keto tautomera je $n\pi^*$ karaktera. Ono nastaje $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ prelazom. Kod keto tautomera postoji i doprinos koji



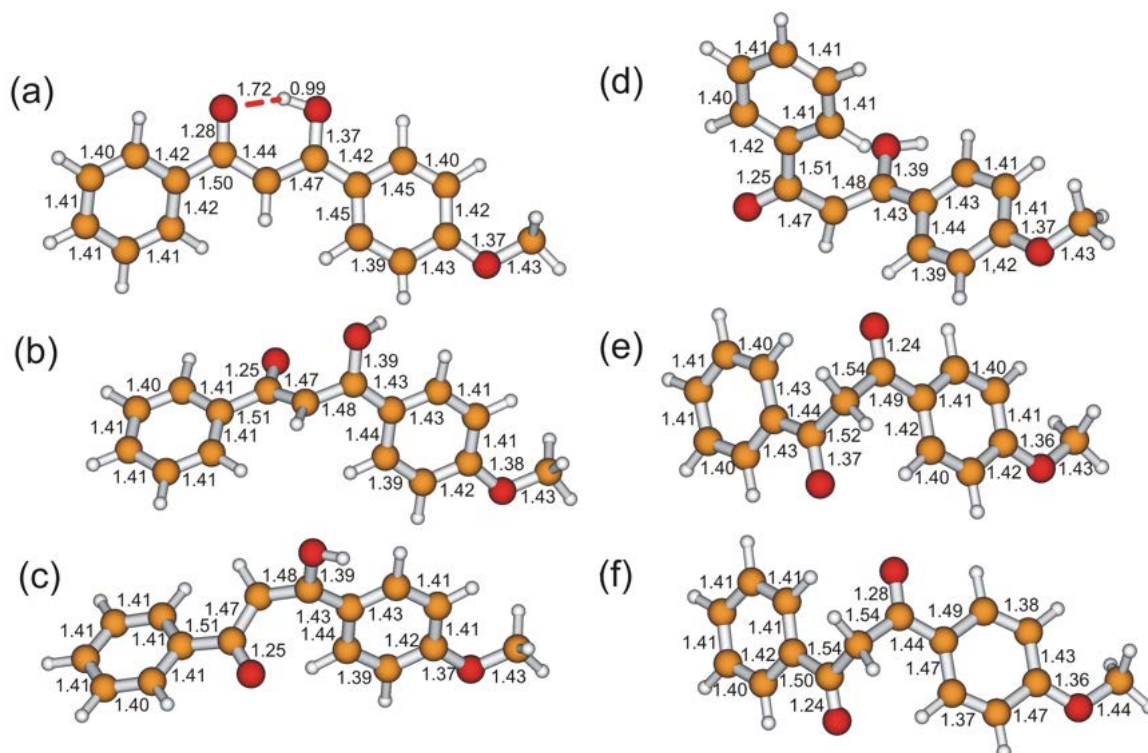
Slika 3.6. Optimizovane geometrije prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja: (a) keto, (b) ne-helatni enolni, (c) rotamer E, (d) rotamer Z. Dužine veza su date u Å.



Slika 3.7. Optimizovana struktura prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja helatnog enolnog oblika na CAM-B3LYP/TZVP nivou. Dužine veza su date u Å.

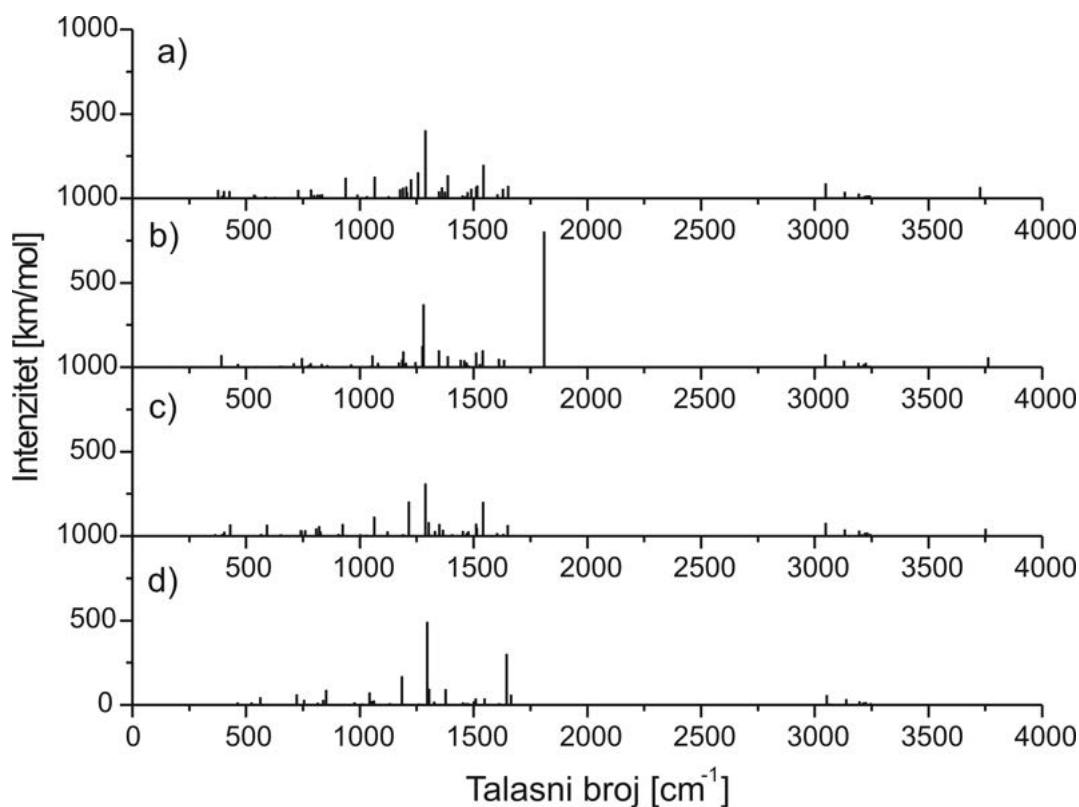
potiče i od $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$. Primećuje se značajno produženje $C1 - O1$ veze kod ovih tautomera, što je posledica elektronskog prelaza između nevezujuće orbitale kiseonika i antivezujuće orbitale ove veze. S obzirom da je poznato da metoda spregnutih klastera daje nešto veće vrednosti $C - O$ veza [60, 70], najverovatnije su dobijene vrednosti ovih veza prevelike. Kod ne-helatnog oblika $C1 - O1$ veza je produžena za 0,16 Å, u poređenju sa istom vezom u osnovnom stanju, dok je druga $C - O$ veza neznačajno produžena. Pored pomenutog produžavanja $C - O$ veza, pobuđivanje u S_1 stanje dovodi i do smanjenja $C1 - C2$ i $C3 - C4$ veza za 0,08 odnosno 0,03 Å.

Vrednost elektronske adijabatske energije ne-helatnog enolnog oblika za najniže pobuđeno singletno stanje u gasnoj fazi iznosi 2,96 eV, dok je vrednost ove energije u acetonitrilu 3,15 eV. Kod rotamera Z, elektronska adijabatska energija S_1 stanja iznosi 3,16 eV u vakuumu odnosno 3,35 eV u acetonitrilu. Kao i kod ne-helatnog oblika, i ovom slučaju najznačajnije promene se primećuju za $O1 - C1$, $C1 - C2$ i $C2 - C3$ veze koje menjaju svoje vrednosti za +0,18, -0,09 i +0,04 Å, redom, u odnosu na osnovno stanje. Poređenjem dužina veza rotamera E u S_1 i osnovnom elektronskom stanju, primećuje se da je najveća promena u geometriji izražena kod $C1 - O1$ i $C2 - C3$ veza koje se produžuju za 0,14, odnosno 0,06 Å. Dok se $C1 - C2$ i $C3 - C4$ veze skraćuju za 0,09 i 0,06 Å, redom. Vrednost adijabatske energije S_1 stanja rotamera E iznosi 2,79 eV u gasnoj fazi, dok u acetonitrilu dolazi do povećanja od 0,06 eV. Kod geometrije S_1 stanja keto tautomera primećuje se značajno produženje $O1 - C1$ veze i to za 0,16 Å, koje je praćeno skraćivanjem susednih $C1 - C10$ i $C1 - C2$ veza za 0,08, odnosno, 0,03 Å. Vrednost adijabatske energije S_1 stanja keto oblika u gasnoj fazi iznosi 3,38 eV, dok je u acetonitrilu ova vrednost nešto veća i iznosi 3,46 eV.



Slika 3.8. Optimizovane geometrije prvog pobuđenog tripletnog elektronskog stanja: (a) helatni enolni, (b) ne-helatni enolni, (c) rotamer E, (d) rotamer Z, (e) keto $n\pi^*$ stanje, (f) keto $\pi\pi^*$ stanje. Dužine veza su date u Å.

Posmatrajući geometriju najnižeg tripletnog pobuđenog stanja helatnog enolnog oblika, koje nastaje $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelazom, primećuje se relativna sličnost sa geometrijom osnovnog stanja.



Slika 3.9. Vibracioni spektar tautomera u S_1 stanju: (a) ne-helatni (b) rotamer E (c) rotamer Z (d) keto oblik.

Tabela 3.2. Vrednosti elektronskih adijabatskih energija u gasnoj fazi i acetonitrilu. Energije su date u eV. Kod keto tautomera se javljaju dva T_1 minimuma

Tautomer	Stanje	Gasna faza		Acetonitril	
		Karakter	Energija	Karakter	Energija
Helatni enol	T_1	$\pi\pi^*$	2,82	$\pi\pi^*$	2,80
Ne-helatni enol	S_1	$n\pi^*$	2,96	$n\pi^*$	3,15
	T_1	$\pi\pi^*$	2,46	$\pi\pi^*$	2,46
Rotamer Z	S_1	$n\pi^*$	3,16	$n\pi^*$	3,35
	T_1	$\pi\pi^*$	2,35	$\pi\pi^*$	2,36
Rotamer E	S_1	$n\pi^*$	2,79	$n\pi^*$	2,85
	T_1	$\pi\pi^*$	2,47	$\pi\pi^*$	2,46
Keto	S_1	$n\pi^*$	3,38	$n\pi^*$	3,46
	T_1	$n\pi^*$	3,18	$n\pi^*$	3,27
	T_1	$\pi\pi^*$	3,25	$\pi\pi^*$	3,24

Intramolekulska vodonična veza je nešto slabija u T_1 stanju s obzirom da dolazi do produženja za oko 0,14 Å. Takođe, vrednosti dužina $C3-O2$ i $C4-C9$ veza su nešto veće i iznose 1,37 Å. S druge strane, $C3-C4$ veza se skraćuje za 0,06 Å, u poređenju sa geometrijom u osnovnom stanju. Adijabatska energija T_1 stanja helatnog enolnog oblika iznosi 2,8 eV, kako u gasnom stanju tako i u acetonitrilu. Pri čemu je bitno napomenuti da ovaj minimum predstavlja globalni minimum na potencijalnoj površi T_1 stanja. Izračunata vrednost adijabatske energije T_1 stanja je nešto veća u poređenju sa eksperimentalno dobijenom (na osnovu fosforescentnog spektra avobenzona u etanolu na 77K [23, 27]) koja iznosi oko 2.52 eV. Zanimljivo je istaći i da je razlika između izračunate i eksperimentalno dobijene adijabatske energije T_1 stanja skoro ista kao i razlika vertikalne energije S_1 stanja za geometrije osnovnog stanja.

Optimizovana geometrija prvog pobuđenog tripletnog stanja ne-helatnog oblika se znatno razlikuje od geometrije u osnovnom stanju. Najznačajnija razlika se ogleda u diedralnim uglovima $C1 - C2 - C3 - C4$ i $C1 - C2 - C3 - O2$ koji povećavaju svoje vrednosti za 100 odnosno 102 stepena u odnosu na iste uglove u osnovnom stanju. Ova promena je praćena i izduživanjem $C2 - C3$ i $C3 - O2$ veze za 0,11 i 0,03 Å, dok $C3 - C4$ smanjuje svoju vrednost za 0,06 Å. T_1 stanje ne-helatnog oblika je $\pi\pi^*$ karaktera i obrazuje se $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelazom, čija je adijabatska energija 2,46 eV, bez obzira na okruženje. Uzimajući u obzir razliku u energijama osnovnih stanja, zaključuje se da je adijabatska energija T_1 stanja ne-helatnog enolnog oblika veća za 0,29 eV u odnosu na istu energiju helatnog enolnog oblika.

Analizom optimizovanih struktura rotamera E i Z u T_1 stanju primećuju se relativno slične promene u geometrijama u odnosu na njihove geometrije u osnovnom stanju. Najznačajnije promene se ogledaju u produžavanju $C2 - C3$ veze, odnosno, skraćivanju $C3 - C4$ veze. Adijabatske energije T_1 stanja rotamera E i Z u gasnoj fazi iznose 2,47 i 2,35 eV, redom. Vrednosti ovih energija se ne menjaju značajno u acetonitrilu.

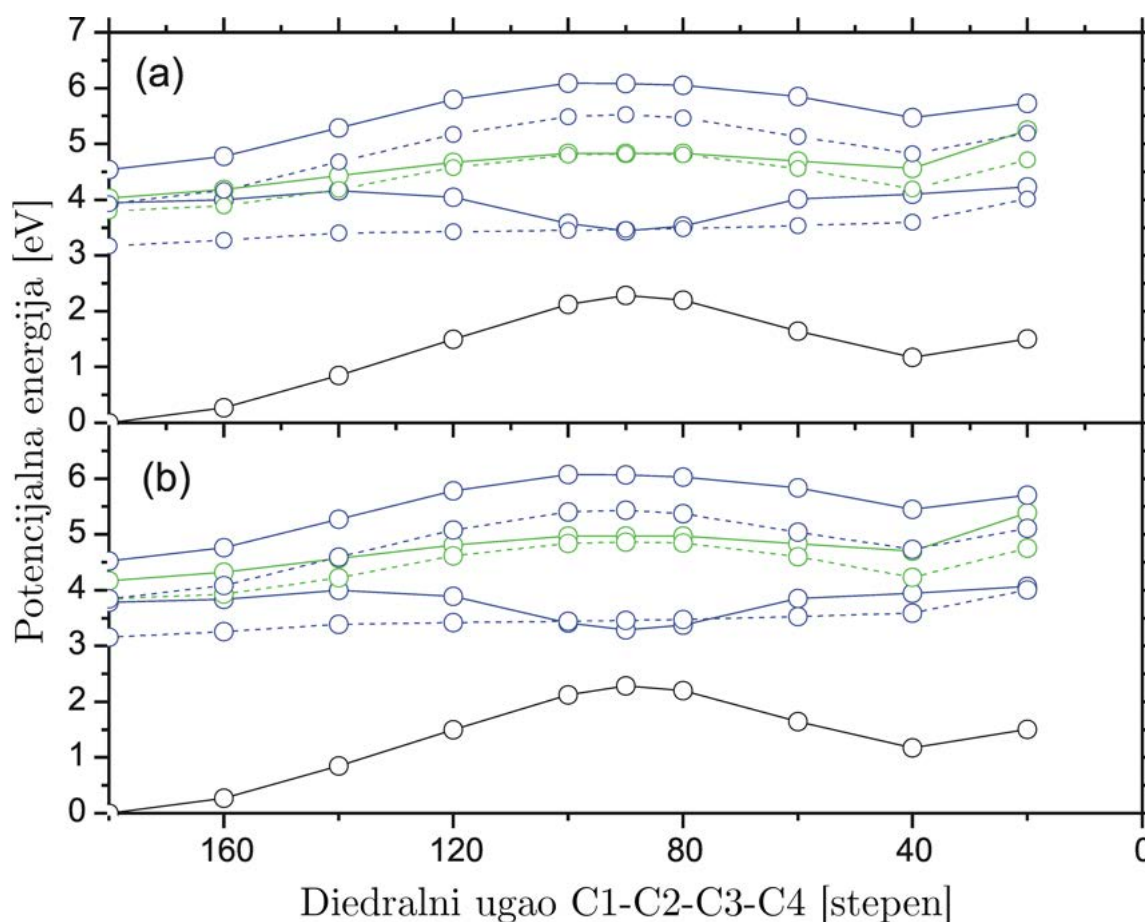
Kao što je već rečeno, tripletno stanje keto tautomera je odgovorno za fotodegradaciju avobenzona [24]. Proces fotodegradacije karakteriše proces raskidanja $C - C$ veza karbonilnih grupa. Švank i Rudolf su pokazali da nepolarni rastvarači pogoduju fotodegradaciji avobenzona, dok je u polarnim rastvaračima primećen jako nizak procenat fotodegradacije [14]. Takođe, Kikuči i saradnici su na osnovu spektra fosforescencije avobenzona u etanolu na 77 K, došli do zaključka da je najniže tripletno stanje keto oblika ima $\pi\pi^*$ karakter sa energijom od 3,03 eV [23, 27]. Optimizacijom tripletnih stanja keto tautomera dobijena su dva lokalna T_1 minimuma, tj. jedan koji odgovara $\pi\pi^*$ stanju i drugi koji odgovara $n\pi^*$ stanju. Ovakav rezultat je bio i očekivan s obzirom da je prilikom izračunavanja vertikalnih spektara osnovnog elektronskog stanja primećeno da su ova dva stanja veoma blizu. U gasnoj fazi, stabilniji minimum odgovara $n\pi^*$ stanju, čija je geometrija veoma slična S_1 stanju. U poređenju sa strukturom u osnovnom stanju, dolazi do produženja $C1 - O1$ veze za 0,13 Å, dok se vrednosti dužina $C1 - C10$ i $C1 - C2$ veza smanjuju za 0,06, odnosno 0,02 Å. Što se tiče drugog, $\pi\pi^*$ lokalnog minimuma, najveća promena u geometriji se ogleda u promeni dužine veza benzenovog prstena za koji je zakačena metoksi grupa kao i u promeni $C3 - C4$ i $C3 - O2$ veza. Takođe, $C4 - C5$ veza se produžuje za oko 0,08 Å. Tripletno $\pi\pi^*$ stanje nastaje $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ prelazom, pri čemu postoje i doprinosi $\pi_H \rightarrow \pi_{(L+1)}^*$ kao i $\pi_H \rightarrow \pi_{(L+2)}^*$ ekscitacija. Vrednost adijabatske energije $n\pi^*$ lokalnog minimuma u gasnoj fazi iznosi 3,18 eV, dok je adijabatska energija $\pi\pi^*$ stanja 3,25 eV. S druge strane, u acetonitrilu, usled različitih solvatohromnih pomeraja, dolazi do promene u stabilnosti. Tako, u ovom slučaju $\pi\pi^*$ stanje postaje stabilnije za oko 0,03 eV. Vrednost adijabatske energije iznosi 3,24 eV, što je približno eksperimentalno određenoj vrednosti od 3,03 eV [23, 27]. Dakle, pokazano je da stabilnost najnižeg tripletnog stanja keto tautomera zavisi od vrste rastvarača, pa se na osnovu toga može zaključiti da u nepolarnim rastvaračima fotodegradacija avobezona potiče od tripletnog $n\pi^*$ stanja, dok je manje reaktivno $\pi\pi^*$ stanje odgovorno za fotodegradaciju u polarnim rastvaračima.

3.1.5 Mehanizam nastajanja prelaznih tautomera

Na osnovu prikazanih rezultata, a u cilju razumevanja relaksacionog mehanizma avobenzona, mogu se izdvojiti tri bitna zaključka: (1) usled savijanja oko dvostruke $C2 - C3$ veze helatnog enolnog oblika u S_1 stanju dolazi do smanjenja njegove energije; (2) savijanje hidroksilne grupe je energetski povoljna za $n\pi^*$ stanja ali snažno destabilizuje $\pi\pi^*$ stanja; (3) ne-helatni enolni oblik i rotamer Z imaju veoma slične geometrije i energije S_1 stanja. U skladu sa tim, predložen je sledeći mehanizam formiranja prelaznih tautomera avobenzona. Nakon

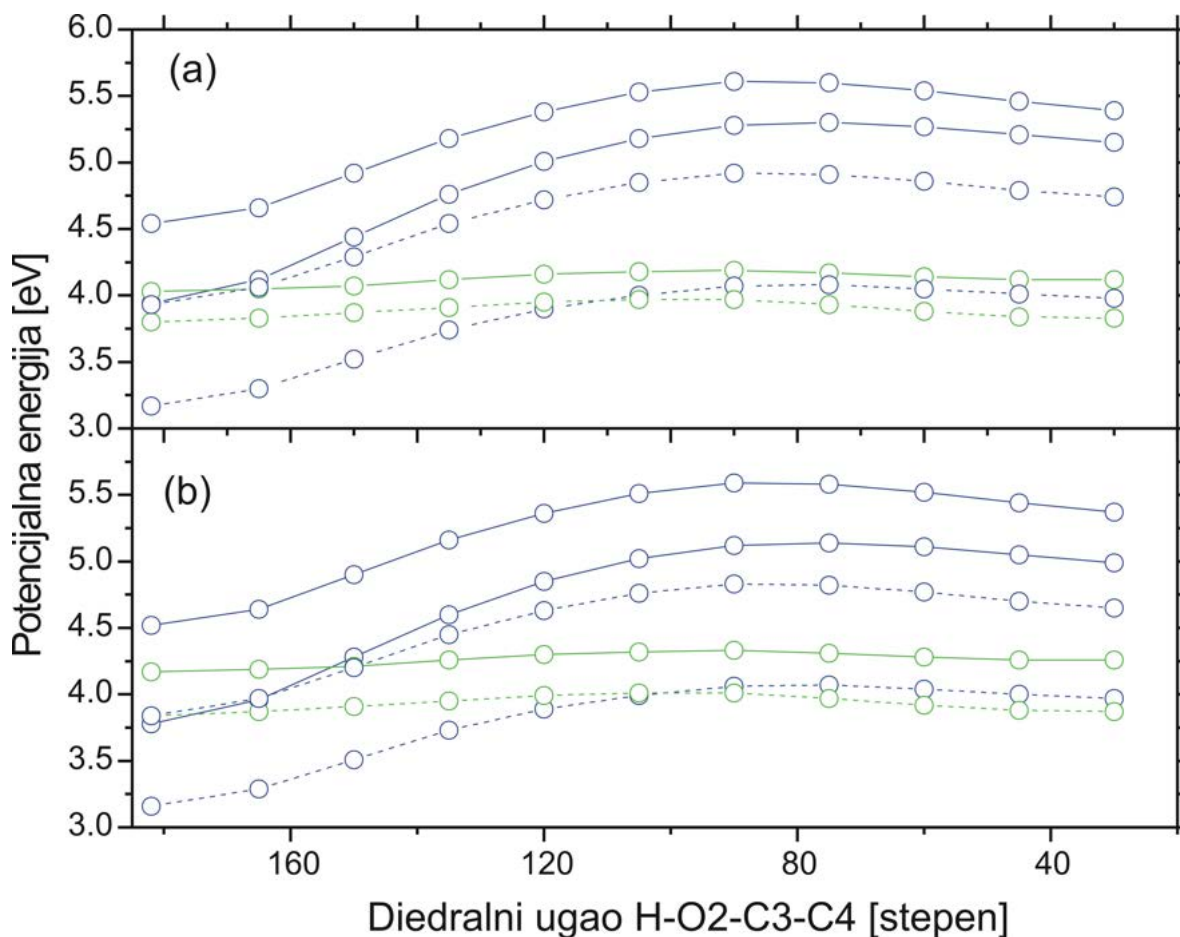
pobuđivanja helatnog enolnog oblika u prvo pobuđeno elektronsko S_1 svetlo stanje, dolazi do relaksacije molekula savijanjem oko dvostruke $C2 - C3$ veze u stanje konusnog preseka između S_1 stanja i osnovnog stanja. Savijanjem hidroksilne grupe koje je praćeno raskidanjem helatnog prstena molekul se relaksira u stanje preseka svetlog i tamnog $n\pi^*$ stanja. Na taj način, prvi mehanizam vodi do formiranja helatnog enolnog oblika u osnovnom stanju kao i do formiranja rotamera E. Drugi mehanizam vodi do formiranja ne-helatnog oblika u prvom pobuđenom elektronskom stanju, koji dalje može da se transformiše u rotamer Z rotacijom oko jednostruke $C1 - C2$ veze.

Kako bi ispitali predloženi mehanizam, izračunate su promene potencijalne energije osnovnog, singletnog i tripletnog pobuđenog stanja duž određenih reakcionih koordinata. Zbog ograničenja proračuna, sve koordinate početnih geometrija su ostale nepromenjene osim reakcione koordinate. Izračunati mehanizmi relaksacije predstavljaju granični slučaj u kome se relaksacija molekula odvija beskonačno brzo tako da se ostale koordinate ne menjaju. Na taj način, izračunate energetske barijere predstavljaju gornju granicu stvarnih vrednosti. Plotner i Drojf su primenili sličan postupak u njihovoj studiji fotoizomerizacije hemitoindigo foto-prekidača [71].



Slika 3.10. Promena potencijalne energije duž $C1 - C2 - C3 - C4$ diedralnog ugla u gasnoj fazi (a) i acetonitrilu (b). Početna geometrija (ugao = 180 stepeni) je Frank-Kondonova tačka. Shema: $\rightarrow n\pi^*$ stanje (zelena linija), $\pi\pi^*$ stanje (plava linija), osnovno stanje (crna linija); singletno stanje (puna linija), tripletno stanje (isprekidana linija).

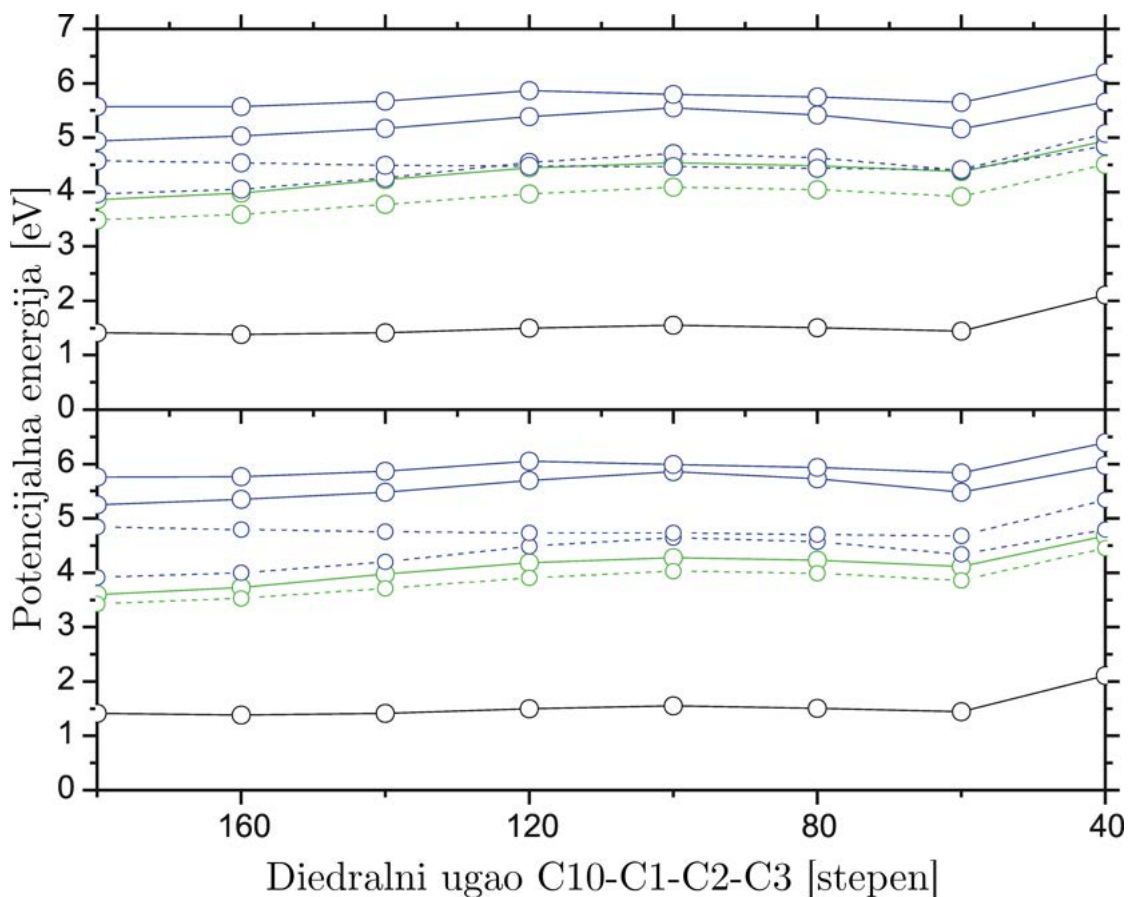
Na slici 3.10 prikazana je promena potencijalne energije duž $C1 - C2 - C3 - C4$ diedralnog ugla kao reakcione koordinate u gasnoj fazi i acetonitrilu. Početna geometrija je Frank-Kondonova tačka, tj. struktura helatnog enolnog oblika u osnovnom elektronskom stanju.



Slika 3.11. Promena potencijalne energije duž $H - O2 - C3 - C4$ diedralnog ugla u gasnoj fazi (a) i acetonitrilu (b). Početna geometrija (ugao = 182 stepeni) je Frank-Kondonova tačka. Shema: $\rightarrow n\pi^*$ stanje (zelena linija), $\pi\pi^*$ stanje (plava linija); singletno stanje (puna linija), tripletno stanje (isprekidana linija).

Izračunate vrednosti pokazuju da ne postoji presek između osnovnog i S_1 stanja pri vrednosti diedralnog ugla od oko 90 stepeni. Izbegnuti presek ova dva stanja je najverovatnije ukazuje na postojanje konusnog preseka [72] koji se javlja kao posledica promene ostalih koordinata (npr. piramidalizacija [73, 74] na jednom od C atoma dvostruke $C2 - C3$ veze). Pomenuti presek između S_0 i S_1 stanja predstavlja energetski najpovoljnije mesto za unutrašnju konverziju u osnovno stanje. Ovom procesu je pripisana vremenska konstanta od 1,18 ps koja je eksperimentalno određena u radu Brixnera i saradnika [28]. Nakon unutrašnje konverzije u osnovno stanje, moguće je da se molekul relaksira u lokalni minimum helatnog enolnog oblika ili u lokalni minimum rotamera E. Takođe, izračunato je i da postoji mala barijera, oko 0,2 eV, u S_1 stanju, između Frank-Kondonove tačke i izbegnutog preseka. Ova barijera verovatno nestaje ukoliko se u proces uključi i relaksacija ostalih koordinata. Bitno je primetiti da u gasnoj fazi postoji i presek između S_1 i tripletnog $n\pi^*$ stanja. S obzirom da ova dva stanja imaju različit tip orbitala, intersistemska prelaza bi trebalo da se dešava brzo [75]. Ovaj presek se ne javlja u acetonitrilu, s obzirom da se tripletno $n\pi^*$ stanje sada nalazi ispod S_1 stanja.

Kako je tamno $^1n\pi^*$ stanje odgovorno za formiranje ne-helatnog enolnog oblika, a da bi se kvalitativno procenilo mesto prelaza između svetlog i tamnog stanja, izračunat je profil potencijalne energije duž $H - O2 - C3 - C4$ koordinate (slika 3.11). Početna geometrija odgovara Frank-Kondonovoj tački. Izračunate vrednosti pokazuju da se tačka prelaza između svetlog i tamnog stanja nalazi veoma blizu Frank-Kondonove tačke. U gasnoj fazi, prelaz se



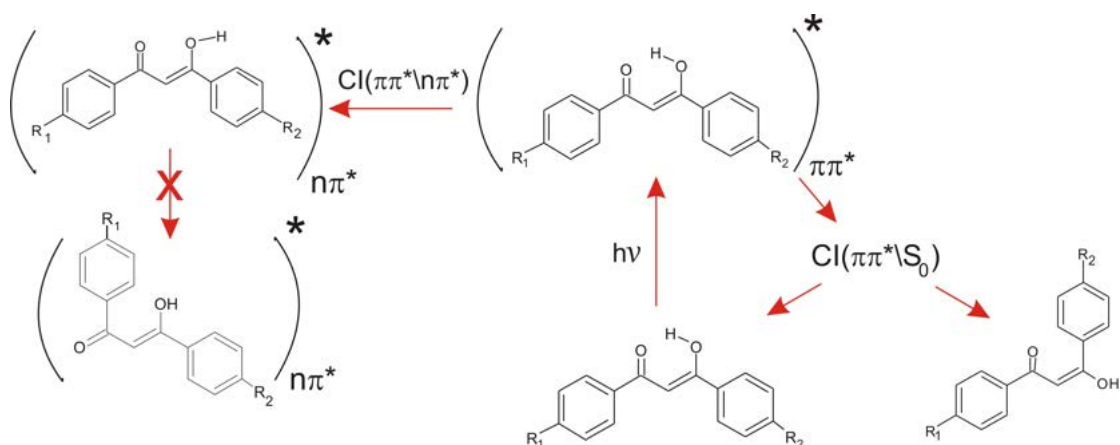
Slika 3.12. Promena potencijalne energije duž $C10 - C1 - C2 - C3$ diedralnog ugla u acetonitrilu (a) i gasnoj fazi (b). Početna geometrija (ugao=180 stepeni) je optimizovana struktura ne-helatanog enolnog oblika u S_1 stanju. Shema: $\rightarrow n\pi^*$ stanje (zelena linija), $\pi\pi^*$ stanje (plava linija), osnovno stanje (crna linija); singletno stanje (puna linija), tripletno stanje (isprekidana linija).

dešava pri vrednosti diedralnog ugla od oko 165 stepeni, čija je energija za samo 0,14 eV ($=1130 \text{ cm}^{-1}$) veća od energije koja odgovara Frank-Kondonovoj tački. S obzirom da je vrednost energije ovog prelaza manja od nulte energije OH istežuće vibracije, najverovatnije dolazi do unutrašnje konverzije u $^1n\pi^*$ stanje. U acetonitrilu dolazi do plavog pomeraja tačke prelaza za oko 0,36 eV. Na osnovu eksperimenta u koje je korišćena metoda femtosekundne spektroskopije DBM-a [28], zaključuje se da je vremenska konstanta unutrašnje konverzije 147 fs. Dakle, formiranje ne-helatnog enolnog oblika u $^1n\pi^*$ stanju se dešava bez energetskih barijera. Bitno napomenuti i da je singletno $n\pi^*$ stanje energetski veoma blizu tripletnom $\pi\pi^*$ stanju, što otvara mogućnost za intersistemski prelaz u tripletno stanje.

Kako bi odredili da li se rotamer Z formira u okviru S_1 ($n\pi^*$) stanja izračunata je promena potencijalne energije duž $C10 - C1 - C2 - C3$ diedralnog ugla, pri čemu je za početnu geometriju uzeta optimizovana geometrija ne-helatnog enolnog oblika u S_1 stanju (slika 3.12). Takođe, energije su izračunate u odnosu na energiju osnovnog stanja enolnog oblika. Prvo, primećuje se povećanje energije pri vrednosti diedralnog ugla od oko 40 stepeni, što je posledica blizine hidroksilne grupe i susednog atoma vodonika. Minimiziranje energije bi svakako razdvojila ove atome i smanjila vrednosti energija. Drugo, na osnovu izračunatog profila potencijalne energije zaključuje se da postoji energetska barijera od oko 0,7 eV za rotaciju oko jednostruke $C1 - C2$ veze u S_1 ($n\pi^*$) stanju. S obzirom da je ova barijera za 0,33 odnosno 0,76 eV veća od ekscitacione energije svetlog stanja helatnog enolnog oblika za geometriju osnovnog elektronskog stanja u gasnoj fazi i acetonitrilu, redom, može se zaključiti da je ovaj reakcioni put

malo verovatan. Potrebno je napomenuti da barijera za rotaciju oko jednostruke $C1 - C2$ u osnovnom stanju iznosi samo 0,2 eV. Na osnovu toga, rotamer Z se najverovatnije formira u osnovnom stanju. Na ovom mestu značajno je napomenuti i da se rotaciona izomerizacija acetilacetona, koja je diskutovana u rada Čena i saradnika, može lako desiti i u T_1 ($\pi\pi^*$) stanju. Iako se ova mogućnost ne isključuje, na osnovu izračunatih rezultata gde je jednostruka $C1 - C2$ veza rotamera Z u T_1 stanju kraća za 0,01 Å u odnosu na osnovno stanje, može se zaključiti da je ovaj proces manje verovatan.

Predloženi reakcioni mehanizmi relaksacije fotopobuđenog avobenzona su grafički prikazani na slici 3.13. Nakon inicijalne fotoekscitacije u S_1 ($\pi\pi^*$) stanje helatnog enolnog oblika, avobenzon se može relaksirati nazad u osnovno stanje helatnog enolnog oblika ili u osnovno stanje rotamera E unutrašnjom konverzijom. Drugi reakcioni put, uključuje unutrašnju konverziju u tamno $^1n\pi^*$ stanje savijanjem hidroksilne grupe pri čemu odlazi do formiranja ne-helatnog enolnog oblika. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je tautomerizacija ne-helatnog enolnog oblika u rotamer Z malo verovatan proces u okviru prvog pobuđenog singletnog stanja.



Slika 3.13. Grafički prikaz mehanizma relaksacije fotopobuđenog helatnog enolnog oblika.

3.2 Termalna tautomerizacija avobenzona

Kako bi stekli bolji uvid u proces tautomerizacije i relaksacije avobenzona postulirana su dva mehanizma pomenutih procesa koji su grafički predstavljeni na slici 3.14. Kao i u prethodnom poglavlju, usled računskih ograničenja, umesto molekula avobenzona izvršena je karakterizacija 4-metoksi-dibenzoilmetana (iz simulacije je isključena terc-butil grupa). Nedostatak terc-butil grupe ne utiče značajno na termalnu ravnotežu između tautomera, s obzirom da na nju najveći uticaj ima dibenzoilmetan. Metoksi grupa uvodi razliku u energijama dva enolona helatna oblika u kojima je atom vodonika vezan za jedan ili drugi kiseonikov atom. Ipak, ta razlika je samo 0,7 kJ/mol i stoga su oba izomera smatrana ekvivalentna i posmatran je samo izomer u kome je atom vodonika vezan za O2 atom. Takođe, rotameri s i d odgovaraju rotamerima E i Z iz prethodnog podpoglavlja.

U okviru prvog postuliranog mehanizma najpre dolazi do rotacije hidroksilne grupe helatnog enolnog oblika što je praćeno raskidanjem intramolekulske vodonične veze što vodi do formiranja ne-helatnog enolnog tautomera. Sledeći korak u ovom procesu je rotacija ne-helatnog enolnog oblika oko jednostruke C1-C2 veze što uzrokuje stvaranje prelazne vrste obeležene kao rotamer s. Nakon toga, dolazi do rotacije vodonika O2-H grupe rotamera s pri čemu se formira još jedna prelazna vrsta - rotamer s2. U poslednjem koraku vodonik O2-H grupe rotamera s se translira na ugljenikov atom C1, što za posledicu ima stvaranje keto s tautomera.

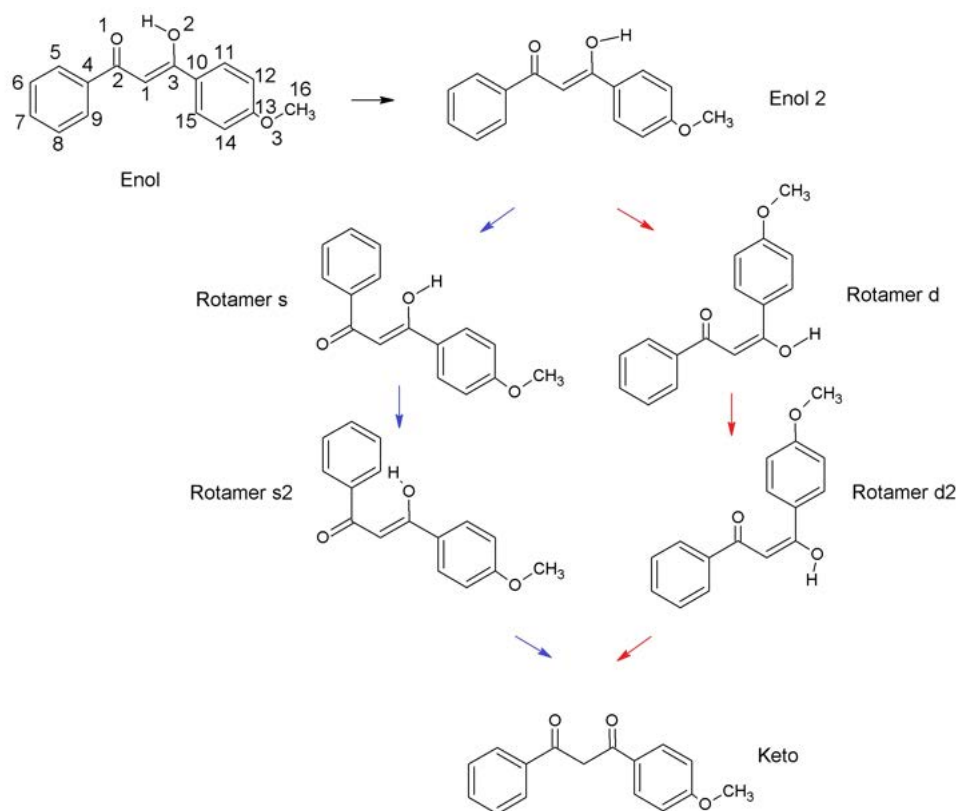
Drugi mehanizam termalne tautomerizacije počinje rotacijom hidroksilne grupe kao u prvom mehanizmu. Ta rotacija je praćena rotacijom oko dvostruke C1=C3 veze i nastajanjem rotamera d. Poslednja dva koraka uključuju nastajanje rotamera d2 i keto d izomera.

3.2.1 Detalji proračuna

Optimizacija molekularskih geometrija i izračunavanje energija pobuđenih elektronskih stanja je rađena pomoću teorije funkcionala elektronske gustine sa CAM-B3-LYP funkcionalom i TZVP baznim skupom. Korišćena je ultrafina mreža za numeričku integraciju. Rotaciono i vibraciono kretanje je aproksimirano modelom harmonijskog čvrstog rotora. Gibsova energija je računata pri standardnim uslovima kao zbir doprinosa translacije, rotacija i vibracija molekula. Sva izračunavanja su objavljena pomoću programskog paketa Gaussian [76] u gasnoj fazi.

3.2.2 Optimizovane molekulske geometrije u osnovnom elektroskom stanju

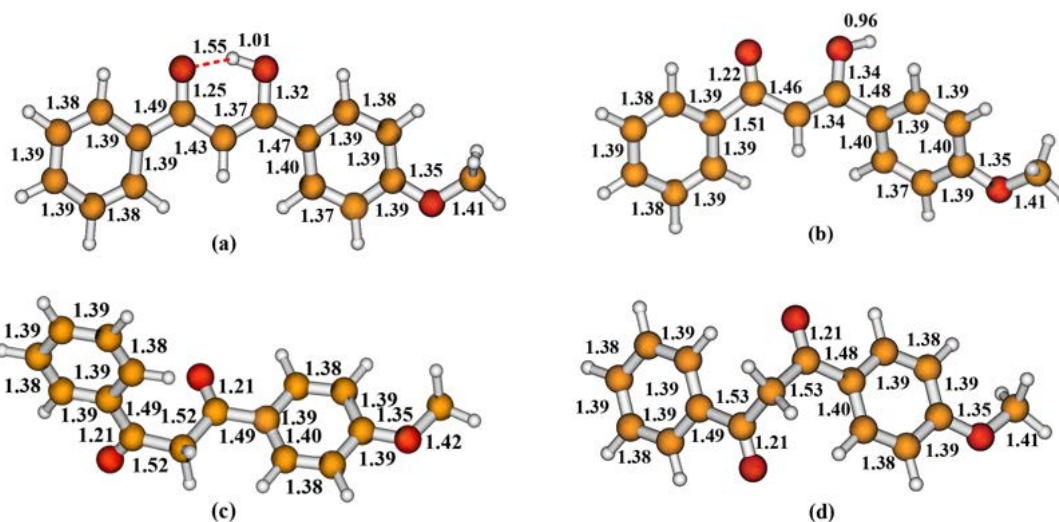
Optimizovane strukture i dužine veza osnovnog elektronskog stanja svih tautomera su prikazane na slikama 3.15 i 3.16. Primećuje se da helatni enolni oblik nema planarnu strukturu i da dolazi do formiranja intramolekulske vodonične veze između vodonika zakačenog za O2 atom i kiseonika O1 - C2 grupe, čija je dužina 1,55 Å. C2 - O1 dvostruka veza je dužine 1,25 Å, dok C3 - O2 ima karakter jednostruke veze sa dužinom od 1,33 Å. Takođe, primećuje se da dolazi do manjeg produženja C1 - C2 veze u odnosu na C1 - C3 vezu, za oko 0,06 Å. Prosečna dužina C - C veza u benzenovim prstenovima iznosi 1,39 Å. Izračunate dužine veza su u dobrom slaganju sa vrednostima izračunatim pomoću M06-2X funkcionala [34].



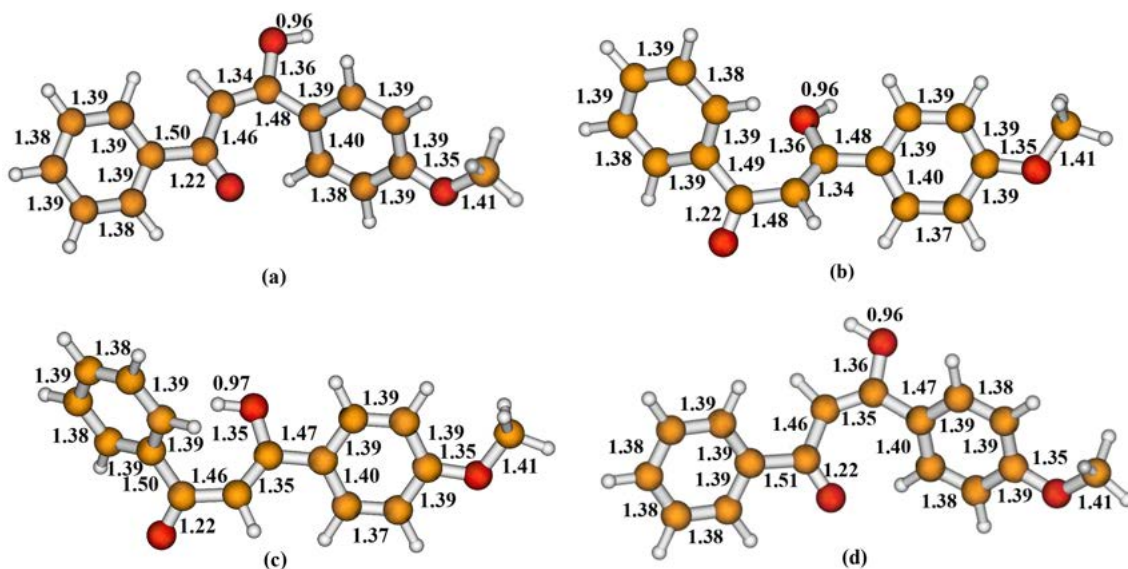
Slika 3.14. Shematski prikaz transformacije enolnog helatnog oblika u keto oblik. Enol i enol2 su helatni i ne-helatni enolni oblici.

Kod ne-helatnog enolnog oblika dolazi do raskidanja intramolekulske vodonične veze usled rotacije hidroksilne grupe, što za posledicu ima povećanje $C2 - C1 - C3$ ugla za 5,5 stepeni u odnosu na helatni enolni oblik. Još jedna strukturna razlika između ova dva oblika se ogleda i u vrednosti diedralnog ugla $C1 - C3 - C10 - C15$. Tačnije, vrednost ovog ugla kod helatnog enolnog oblika iznosi 14,9 stepeni, dok je kod ne-helatnog enolnog oblika vrednost ovog ugla znatno veća i iznosi 40,9 stepeni. Poređenjem izračunatih dužina veza helatnog i ne-helatnog enolnog oblika zaključuje se da do najveće promene dolazi kod $C1 - C2$ veze koja se kod ne-helatnog enolnog oblika produžuje za 0,15 Å. Takođe, primećuje se i da $C2 - O1$ i $C3 - O2$ veze dobijaju sve veći karakter dvostruke odnosno jednostruke veze, na osnovu čega se može zaključiti da $O1 - C2 - C1 - C3 - O2$ prsten gubi na stabilnosti kod ne-helatnog enolnog oblika s obzirom na gubitak delokalizacije π elektrona koja je prisutna kod helatnog enolnog oblika.

Optimizovane strukture osnovnog elektronskog stanja rotamera d i rotamera s su okarakterisane značajnim zakrivljenjem samih molekula, što je posledica rotacije oko jednostruke $C2 - C1$ veze kod rotamera s, tj. oko dvostruke $C1 - C3$ veze kod rotamera s. Takođe, usled ovih rotacija dolazi i do značajne promene diedralnog ugla $C4 - C2 - C1 - C3$, koji kod rotamera d iznosi $163,2^\circ$, dok kod rotamera s vrednost ovog ugla iznosi $-40,1^\circ$. Poređenjem dužina veza rotamera s i d, najveća promena se javlja u dužini $C1 - C2$ veze koja je kod rotamera s duža za 0,02 Å. Slično kao i kod rotamera s i d, optimizovane strukture rotamera d2 i s2 su značajno zakrivljene i neplanarne. Takođe, ukoliko se uporede dužine veza rotamera d2 i s2, primećuje se da ne postoji značajna razlika između ova dva tautomera. Sa druge strane, diedralni ugao $C4 - C2 - C1 - C3$ menja svoju vrednost od $163,1^\circ$, koliko iznosi kod rotamera d2, do $-29,4^\circ$, koliko iznosi kod rotameri s2.



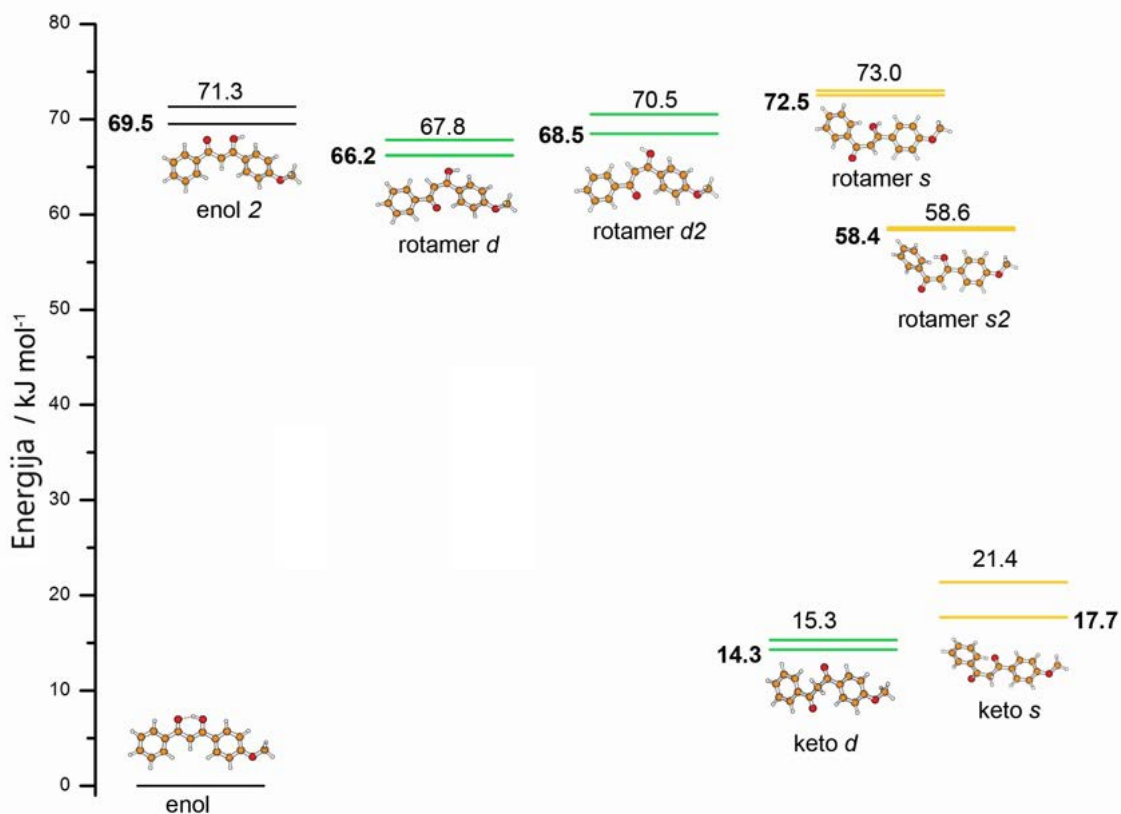
Slika 3.15. Geometrije optimizovanog osnovnog elektronskog stanja: (a) helatni enolni, (b) nehelatni enolni, (c) keto s (d) keto d. Dužine veza su date u Å.



Slika 3.16. Geometrije optimizovanog osnovnog elektronskog stanja: (a) rotamer d, (b) rotamer s, (c) rotamer s2 (d) rotamer d2. Dužine veza su date u Å.

Prilikom optimizacije keto tautomera, dobijene su dve strukture - keto s i keto d. Kod ovih struktura, atomi kiseonika ($O1$ i $O2$) se nalaze u *trans* položaju, s obzirom da u *cis* položaju postoji odbijanje nevezujućih elektrona atoma kiseonika što ovaj izomer čini nestabilnim. Takođe, struktura rotamera d je okarakterisana simetrijom između polovina molekula, dok je geometrija rotamera s u izvesnoj meri zakrivljena. Maksimalna razlika u dužinama veza ova dva tautomera iznosi $0,01$ Å. Najveća razlika između ova dva rotamera se ogleda u vrednosti diedralnog ugla $C4 - C2 - C1 - C3$ koji kod keto d oblika iznosi $77,7^\circ$, odnosno $-78,9^\circ$ kod keto s oblika.

Razlike elektronske energije, koja je korigovana na multu energiju, i standardne Gibsove energije između svih tautomera u odnosu na energiju osnovnog stanja helatnog enolnog oblika, su prikazane na slici 3.17. Termalni i entropijski doprinos energije povećava elektronsku energiju helatnog enolnog oblika za $120,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Prvi korak u procesu keto-enolne tautomeriza-



Slika 3.17. Shematski prikaz razlike elektronske energije (uračunata multa energija) i Gibsove energije (boldovani brojevi) između tautomera u odnosu na energiju osnovnog stanja helatnog enolnog oblika u $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Razlika između Gibsove energije i elektronske energije helatnog enolnog oblika iznosi $120,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Strukture koje učestvuju u mehanizmu keto-enolne tautomerizacije koje uključuju rotaciju oko jednostruke i dvostruke veze su obeležene žutom odnosno zelenom bojom.

cije je raskidanje intramolekulske vodonične veze helatnog enolnog oblika pri čemu dolazi do formiranja ne-helatnog enolnog tautomera. Izračunate razlike Gibsove i elektronske energije između helatnog i ne-helatnog enolnog tautomera iznose $71,3$ i $69,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, redom. Ovako velika razlika u energijama je posledica raskidanja intramolekulske vodonične veze i gubitka delokalizacije π elektrona na $O1 - C2 - C1 - C3 - O2$ prstenu helatnog enolnog oblika. Kako je u ovom slučaju raskidanje vodonične veze visoko endotermni proces, helatni enolni oblik se uvek javlja u termalnoj ravnoteži keto-enolne tautomerizacije. Sledeći korak u mehanizmu keto-enolne tautomerizacije je formiranje prelaznih tautomera rotamera s, rotacijom oko jednostruke $C1 - C2$, rotamera d rotacijom oko dvostruke $C2 - C3$ veze. Kako do formiranja rotamera s dolazi rotacijom oko jednostruke veze, očekivano je da energetska barijera za taj proces bude znatno manja od energetske barijere za formiranje rotamera d. Međutim, poređenjem elektronske i Gibsove slobodne energije ova dva tautomera zaključuje se da je rotamer d energetski pozicioniran ispod rotamera s, za oko $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Takođe, primećuje se i da je rotamer d energetski stabilniji od ne-helatnog enolnog tautomera za oko $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa druge strane, rotamer s je za oko $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ manje stabilan od ne-helatnog enolnog tautomera. Termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju formiranja rotamera s iz rotamera d iznosi $0,12$. Na taj način, može se zaključiti da kada se formira rotamer d, termodinamički je povoljno da dođe i do formiranja rotamera s. Na ovom mestu bitno je istaći i da rotacija hidroksilne grupe energetski stabilizuje rotamer s2 za oko $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dok sa druge strane energetski destabilizuje rotamer d2 za oko $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tako, rotamer d2 je

energetski manje stabilan od rotamera s2. Formiranje keto tautomera predstavlja poslednji proces u keto-enol tautomerizaciji i u slučaju oba pretpostavljena mehanizma predstavlja visoko egzotermni proces. U slučaju mehanizma koji uključuje rotaciju oko jednostruke veze, reakcija formiranja keto tautomera je praćena oslobađanjem energije u iznosu od 37 kJ·mol⁻¹. Sa druge strane, u slučaju mehanizma koji uključuje rotaciju oko dvostruke veze reakcija formiranja keto tautomera je praćena oslobađanjem nešto veće energije koja iznosi 55 kJ·mol⁻¹. Gibsove energije keto s i keto d tautomera su za 15 odnosno za 21 kJ·mol⁻¹ veće u odnosu na Gibsovu slobodnu energiju helatnog enolnog oblika. Na osnovu toga, konstanta ravnoteže za reakciju transformacije helatnog enolnog oblika u keto oblik iznosi svega, 0,002.

Najveća razlika između dva predložena reakciona mehanizma keto-enolne tautomerizacije se ogleda u energetskim barijerama za formiranje prelaznih tautomera. Na osnovu izračunatih energija, zaključuje se da je rotacija oko jednostruke veze energetski i termodinamički znatno povoljniji proces od rotacije oko dvostruke veze. Stoga, proces termalne tautomerizacije se najverovatnije odvija mehanizmom koji uključuje rotaciju oko jednostruke veze.

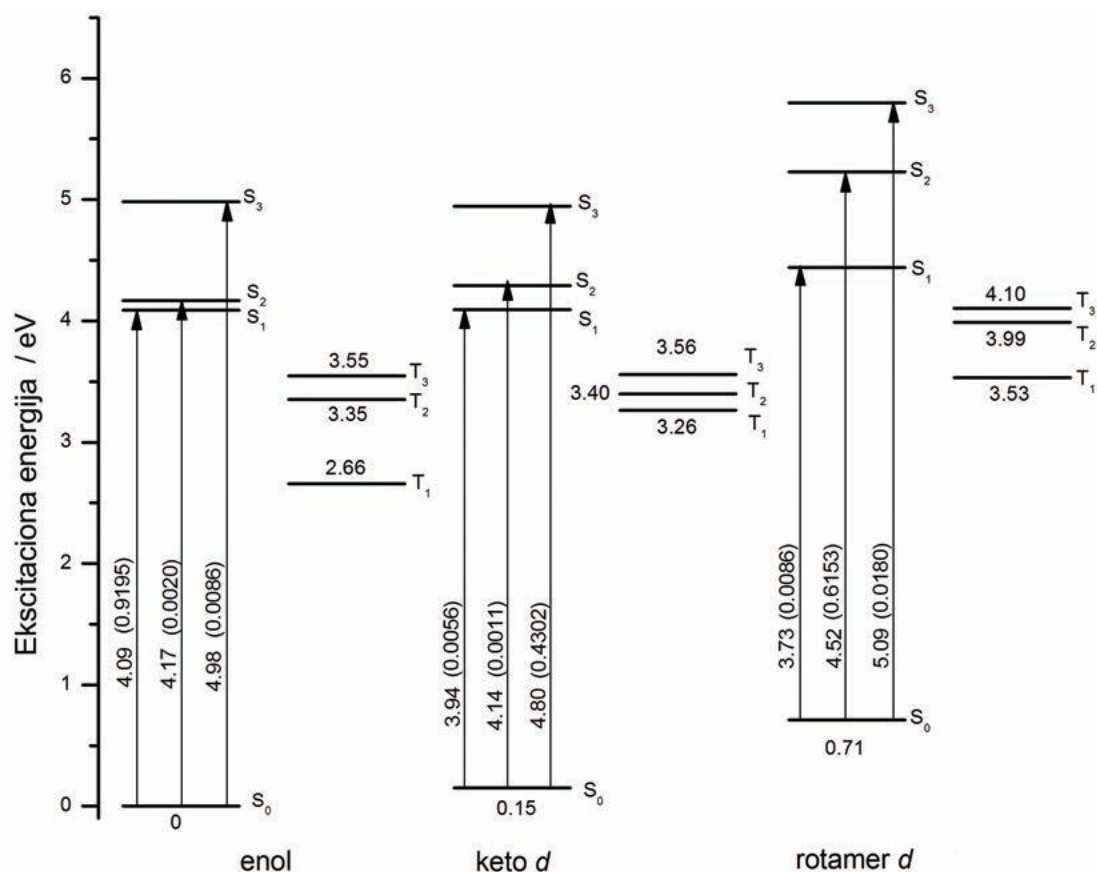
3.2.3 Energije pobuđenih elektronskih stanja

Vertikalni elektronski prelazi za geometriju osnovnog stanja helatnog enolnog oblika, rotamera d i keto d tautomera su prikazani na slici 3.18. Vertikalni prelazi su izračunati samo za navedene tautomere jer učestvuju u mehanizmu tautomerizacije koji uključuje rotaciju oko dvostruke veze (pobuđivanje elektrona iz π u π^* orbitalu koja je lokalizovana na C1 – C3 dvostrukoj vezi slabi jačinu ove veze). Takođe, odgovarajuće Kon-Šamove orbitale helatnog enolnog oblika, rotamera d kao i keto d tautomera su prikazane na slici 3.19.

Prvo pobuđeno singletno stanje helatnog enolnog oblika je $\pi\pi^*$ karaktera i posledica je HOMO-LUMO prelaza. Energija ovog prelaza iznosi 4,09 eV sa velikom verovatnoćom prelaza (oscilatorna jačina iznosi 0,91). Izračunata energija je za oko 0,6 eV veća od one eksperimentalno određene za avobenzon u acetonitrilu [30]. Navedena razlika je u najvećoj meri posledica neuključivanja terc-butil grupe kao i uticaja rastvarača u proračun. Za razliku od prvog, drugo i treće pobuđeno singletno elektronsko stanje imaju zanemarljivo male oscilatorne jačine, sa energijama prelaza od 4,17 i 4,98 eV, redom. Drugo pobuđeno singletno elektronsko stanje je $n\pi^*$ stanje koje nastaje HOMO-4→LUMO prelazom sa doprinosom HOMO-5→LUMO prelaza. S druge strane treće pobuđeno singletno elektronsko stanje u najvećoj meri nastaje HOMO-3→LUMO+2 prelazom.

Najniže tripletno stanje helatnog enolnog oblika je $\pi\pi^*$ stanje sa najvećim doprinosom HOMO-1→LUMO prelaza. Energija pobuđivanja za prelaz u T₁ stanje je 2,66 eV, što je za 1,43 eV manje od energije za prelaz u S₁ stanje. Kao i T₁ stanje i drugo i treće tripletno elektronsko stanje su $\pi\pi^*$ karaktera sa energijama prelaza od 3,35 eV odnosno 3,55 eV. Kao što je i bilo očekivano, sva tri tripletna elektronska stanja se energetski nalaze ispod prvog pobuđenog elektronskog stanja helatnog enolnog oblika. Bitno je i napomenuti da bi intersistemski prelaz između S₁ i tripletnih stanja bio veoma spor, s obzirom da sva tri tripletna stanja imaju isti tip orbitala kao i S₁ stanje.

U cilju potpunijeg opisa pobuđenih stanja keto d tautomera, važno je napomenuti da je energija osnovnog stanja keto d oblika za 0,15 eV veća od energije osnovnog stanja helatnog enolnog tautomera. Kako je geometrija keto d oblika neplanarna, u izvesnoj meri dolazi do mešanja nevezujućih i π orbitala. Dva najniža pobuđena singletna elektronska stanja keto d tautomera su tamna $n\pi^*$ stanja, sa energijama prelaza od 3,94 i 4,14 eV. Prvo pobuđeno



Slika 3.18. Vertikalni elektronski prelazi tri tautomera avobenzona računati u optimizovanim geometrijama osnovnog elektronskog stanja. Vrednosti energija date u eV, u odnosu na energiju osnovnog stanja helatnog enolnog oblika. Izračunate vrednosti oscilatornih jačina prikazane u zagradama.

singletno elektronsko stanje potiče od HOMO-2→LUMO prelaza, dok drugo pobuđeno singletno elektronsko stanje nastaje HOMO-5→LUMO prelazom. Energija trećeg pobuđenog singletnog stanja je 4,80 eV sa oscilatornom jačinom 0,43 što znači da je prelaz u S₃ stanje najverovatniji, pri čemu HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1 prelazi doprinose formiranju ovog stanja. Ekscitaciona energija S₃ stanja je u relativno dobrom slaganju sa energijom koja je eksperimentalno određena i koja iznosi 4,68 eV [30]. Takođe, treće pobuđeno singletno elektronsko stanje se, ukoliko se uračuna energija osnovnog stanja, energetski nalazi iznad svetlog stanja helatnog enolnog oblika, sa energetsom razlikom od 0,85 eV.

Prva tri tripletna stanja keto d tautomera se, kao i kod helatnog enolnog oblika, energetski nalaze ispod prvog pobuđenog singletnog stanja. Prvo tripletno stanje keto d tautomera je ππ* karaktera koje nastaje HOMO→LUMO prelazom sa doprinosom HOMO→LUMO+1 ekscitacije. Ekscitaciona energija za vertikalni prelaz u prvo tripletno stanje iznosi 3,11 eV, dok su energije za prelaz u drugo i treće tripletno elektronsko stanje 3,25 i 3,41 eV, redom. T₂ i T₃ stanje su stanja koja su okarakterisana mešavinom ππ* i nπ* orbitala, pri čemu T₂ stanje najvećim delom nastaje HOMO-1→LUMO i HOMO-3→LUMO prelazima, dok je T₃ stanje posledica HOMO-2→LUMO ekscitacije. Poređenjem vertikalnih ekscitacionih energija tripletnih stanja helatnog enolnog oblika i keto d tautomera, zaključuje se da se prvo tripletno stanje keto d tautomera nalazi iznad T₁ stanja helatnog enolnog oblika, dok su T₂ i T₃ stanja skoro iste energije. U slučaju rotamera d, svetlo stanje je drugo pobuđeno elektronsko stanje koje nastaje HOMO→LUMO prelazom, pri čemu postoje i mali doprinosi HOMO-1→LUMO

i HOMO-2→LUMO prelaza. Vertikalna energija pobuđivanja u svetlo stanje iznosi 4,52 eV. S druge strane, energije vertikalnih prelaza u S_1 i S_3 stanje iznose 3,73 i 5,09 eV. Prvo tripletno stanje rotamera d je $\pi\pi^*$ stanje koje nastaje kao posledica HOMO→LUMO prelaza sa manjim doprinosom i HOMO-2→LUMO ekscitacije. Izračunata energija potrebna za vertikalni prelaz u T_1 stanje iznosi 2,82 eV.

Za razliku od prvog tripletnog elektronskog stanja, drugo i treće tripletno stanje imaju između $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ karakter. Energija potrebna za vertikalni prelaz u T_2 i T_3 stanje iznosi 3,28 eV, odnosno 3,39 eV. Takođe, bitno je napomenuti i da su prva tri tripletna stanja rotamera d energetski pozicionirana iznad odgovarajućih tripletnih elektronskih stanja helatnog enolnog oblika kao i keto d tautomera.

3.2.4 Optimizovane molekulske geometrije u pobuđenim elektronskim stanjima

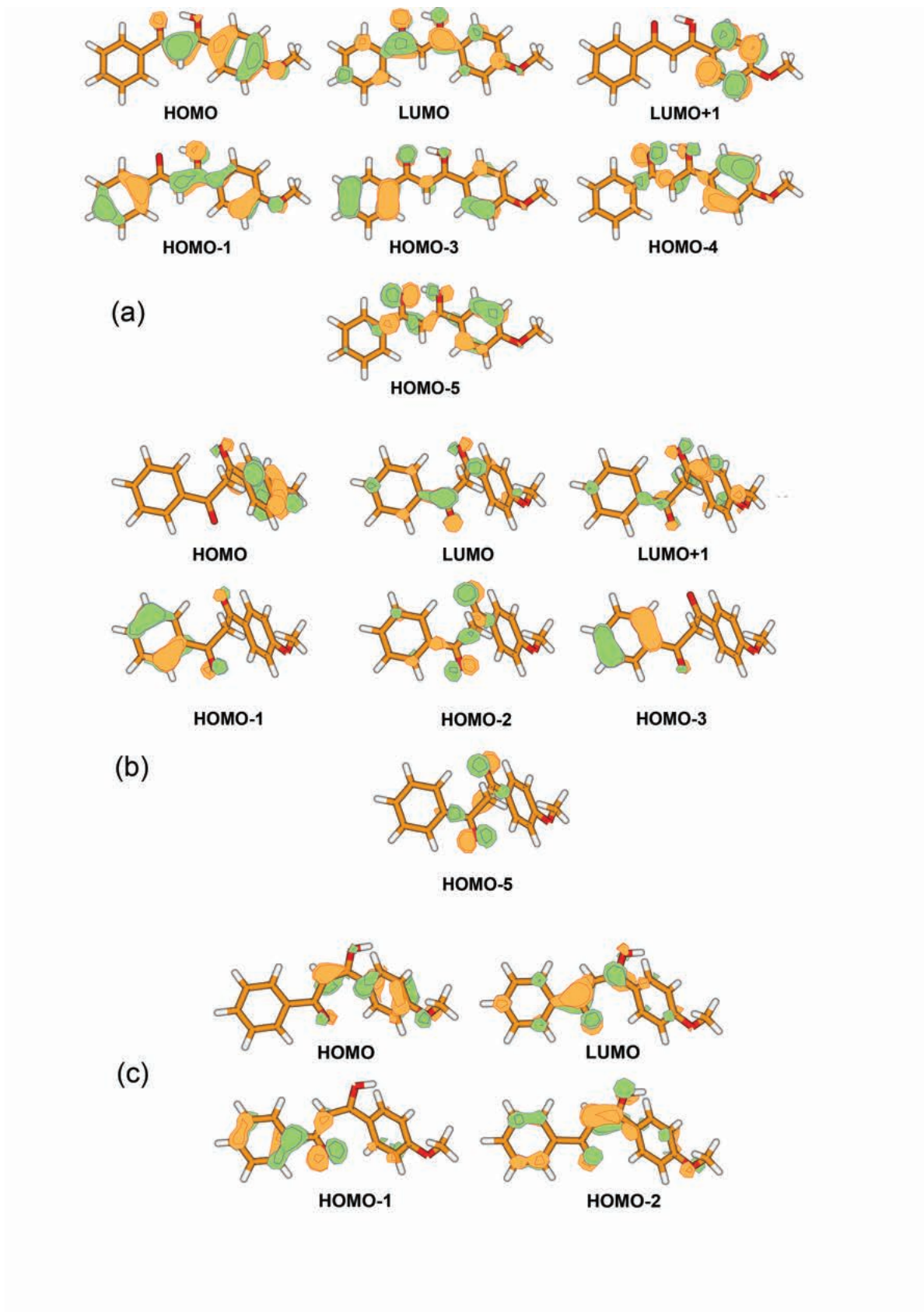
Optimizovane strukture prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja helatnog enolnog oblika, rotamera d kao i keto d tautomera su prikazane na slici 3.20. Helatni enolni oblika u prvom pobuđenom singletnom stanju poseduje skoro planarnu strukturu. U S_1 stanju, intramolekulska vodonična veza je za 0,07 Å, kraća u poređenju sa geometrijom osnovnog elektronskog stanja.

Poređenjem dužina veza helatnog enol oblika u S_1 i osnovnm elektronskom stanju primećuje se da se najveća promena odnosi na $C1 - C2$ vezu, koja u S_1 stanju ima vrednost veću za oko 0,13 Å. Optimizovano prvo pobuđeno singletno elektronsko stanje je $\pi\pi^*$ stanje koje nastaje HOMO→LUMO i HOMO-1→LUMO prelazima, pri čemu izračunata vrednost adijabatske energije iznosi 3,93 eV. Kako je vrednost energije za vertikalni prelaz u S_1 stanje 4,09 eV, zaključuje se da se prvo pobuđeno singletno elektronsko stanje nakon fotoekscitacije iz osnovnog stanja, relaksira za oko 0,16 eV. Izračunata oscilatorna jačina za prelaz u osnovno elektronsko stanje iznosi 0,8866. U poređenju sa eksperimentalno određenom energijom, koja je dobijena iz spektara fluorescencije helatnog enolnog oblika u čvrstom etanolu ali ne na sobnim temperaturama [26], izračunata vrednost adijabatske energije je za 0,76 eV niža. Ovakvo odstupanje se može pripisati činjenici da prilikom proračuna nisu uzeti u obzir efekti rastvarača kao i isključivanje terc-butil grupe.

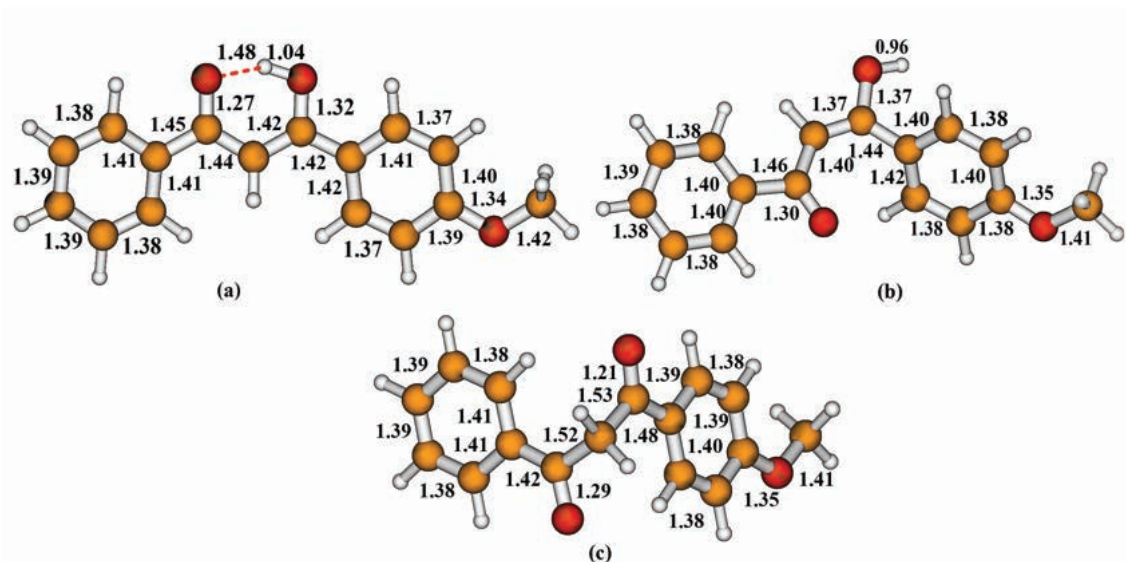
U slučaju keto d tautomera, prvo pobuđeno singletno elektronsko stanje je $n\pi$ stanje sa vrednošću adijabatske energije od 3,87 eV. Najniže pobuđeno singletno elektronsko stanje keto d tautomera se, ukoliko se uzme u obzir i energija osnovnog stanja, nalazi nešto iznad S_1 stanja helatnog enolnog tautomera. Ukoliko se uporede dužine veza keto d oblika u osnovnom i S_1 stanju zaključuje se da do najveće promene dolazi u slučaju $C2 - O1$ veze, koja je u S_1 stanju duža za 0,08 Å. Takođe, pored dužine veza, postoji i određena razlika u vrednosti $C4 - C2 - C1 - C3$ diedralnog ugla koja u ovom slučaju iznosi 7 stepeni.

Glavna karakteristika geometrije prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja rotamera d je produženje $C2 - O1$ veze u poređenju sa osnovnim stanjem. Takođe, dolazi i do povećanja vrednosti $C4 - C2 - C1 - C3$ diedralnog ugla u S_1 stanju za 14,5 stepeni. Prvo pobuđeno singletno stanje rotamera d je kao i u slučaju keto d tautomera $n\pi^*$ stanje, sa adijabatskom energijom od 3,17 eV.

Pored optimizacije geometrija pobuđenih singletnih stanja, izračunate su i optimizovane strukture helatnog enolnog oblika, keto d tautomera i rotamera d u prvom pobuđenom tripletnom stanju, čije su geometrije prikazane na slici 3.21. Vrednosti elektronskih adijabatskih energija su date u tabeli 3.3.

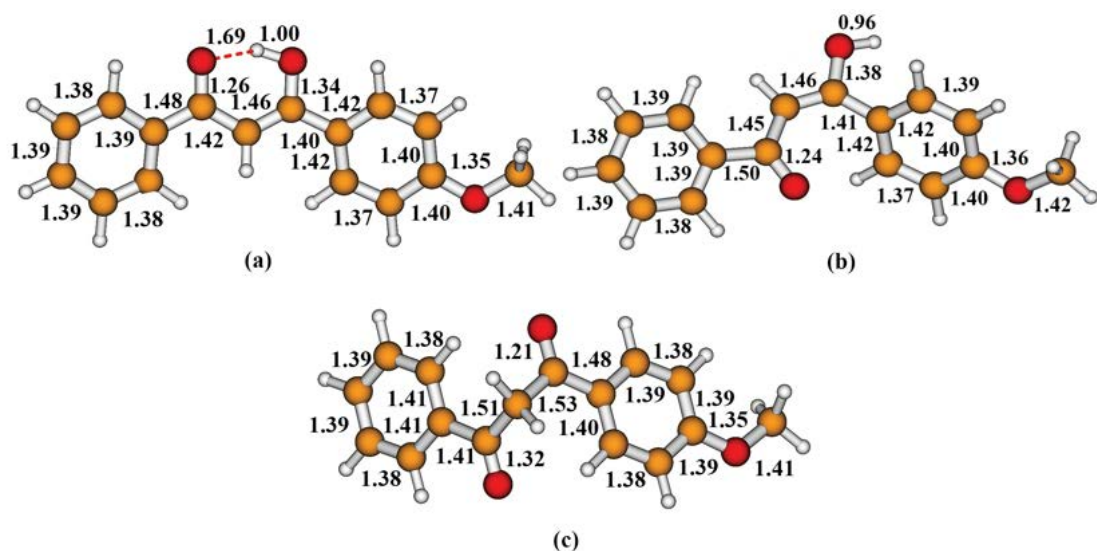


Slika 3.19. Grafički prikaz odabranih Kon-Šamovih orbitala (a) helatnog enolnog oblika, (b) keto d tautomera i (c) rotamera d.



Slika 3.20. Geometrije optimizovanog prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja: (a) helatni enolni, (b) rotamer d, (c) keto d. Dužine veza su date u Å.

Slično kao i u slučaju osnovnog i prvog pobuđenog singletnog stanja, geometrija helatnog enolnog oblika u T_1 stanju je okarakterisana planarnom strukturom. U poređenju sa osnovnim elektronskim stanjem, glavna promena je u dužini intramolekulske vodonične veze koja je u T_1 stanju produžena za 0,14 Å. S druge strane, u poređenju sa S_1 stanjem dolazi do još većeg produženja koje u ovom slučaju iznosi 0,21 Å. Najniže pobuđeno tripletno stanje helatnog enolnog oblika je $n\pi^*$ karaktera koje je posledica HOMO \rightarrow LUMO prelaza, sa adijabatskom energijom u iznosu od 1,93 eV. Što je za 2,00 eV niže od adijabatske energije S_1 stanja.



Slika 3.21. Geometrije optimizovanog prvog pobuđenog tripletnog elektronskog stanja: (a) helatni enolni, (b) rotamer d, (c) keto d. Dužine veza su date u Å.

U slučaju keto d tautomera, najveća promena u dužini veza se odnosi na $C2 - O1$ vezu koja je u T_1 duža za 0,11 Å, u poređenju sa osnovnim stanjem. Dok je, u poređenju sa S_1 stanjem, $C2 - O1$ veza duža za 0,08 Å. Pored promena u dužini veza dolazi i do promene $C4 - C2 - C1 - C3$ diedralnog ugla čija je vrednost za 5,5 stepeni manja u T_1 stanju u poređenju sa

osnovnim elektronskim stanjem. Prvo tripletno pobuđeno stanje keto d tautomera je $n\pi^*$ stanje, pri čemu je vrednost adijabatske energije 1,29 eV.

Prvo pobuđeno tripletno elektronsko stanje rotamera d je $\pi\pi^*$ stanje koje nastaje HOMO→LUMO ekscitacijom. Geometrija T₁ stanja rotamera d je okarakterisana neplanarnom strukturom, pri čemu dolazi do promene diedralnog ugla koji smanjuje svoju vrednost za 12,2 u poređenju sa geometrijom osnovnog stanja. Takođe, u poređenju sa osnovnim stanjem najveća promena u dužini veza je u slučaju C1 – C3 veze koja je u tripletnom stanju duža za 0,12 Å.

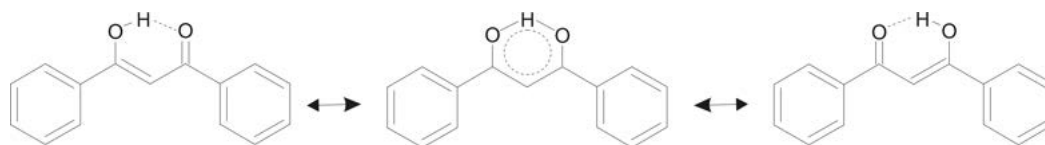
Tabela 3.3. Vrednosti elektronskih adijabatskih energija.

Tautomer	Stanje	Karakter	Energija (eV)
Helatni enolni	S1	$\pi\pi^*$	3,93
	T1	$\pi\pi^*$	1,93
Keto d	S1	$n\pi^*$	3,87
	T1	$n\pi^*$	2,56
Rotamer d	S1	$n\pi^*$	3,17
	T1	$\pi\pi^*$	/

3.3 Uticaj intramolekulskog prenosa protona na vertikalne elektronske prelaze avobenzona

Kao što je već napomenuto u prethodnim poglavljima, enolni oblik avobenzona je odgovoran za apsorpciju u UVA oblasti. To je posledica elektronske konjugacije između kvazi-aromatičnog π elektronskog prstena i elektrona fenil grupa. S druge strane, keto oblik apsorbuje zračenje manjih talasnih dužina pa tako tautomerizacija iz enolnog u keto oblik dovodi do smanjenja efikasnosti avobenzona kao UV filtera [77, 78]. Postojanje intramolekulske vodonične veze dibenzoilmetana (DBM) je upravo razlog postojanja kvazi-aromatičnog helatnog prstena DBM-a [79].

Na slici 3.22 prikazane su tri različite strukture helatnog enolnog oblika DBM-a, od kojih su dve asimetrične kod kojih je vodonik koji je vezan vodoničnom vezom bliži jednom od molekula kiseonika, i druga, simetrična struktura, kod kojih se vodonik nalazi tačno između dva molekula kiseonika. Prve dve navedene asimetrične strukture predstavljaju minimum na energetskejoj potencijanoj površi, dok simetrična struktura predstavlja prelazno stanje. Energetska barijera između asimetričnih struktura je relativno mala [34, 80], što omogućava laku transformaciju jednog u drugi asimetrični oblik. U radu Etinskog i Ensinga [80] izračunata je

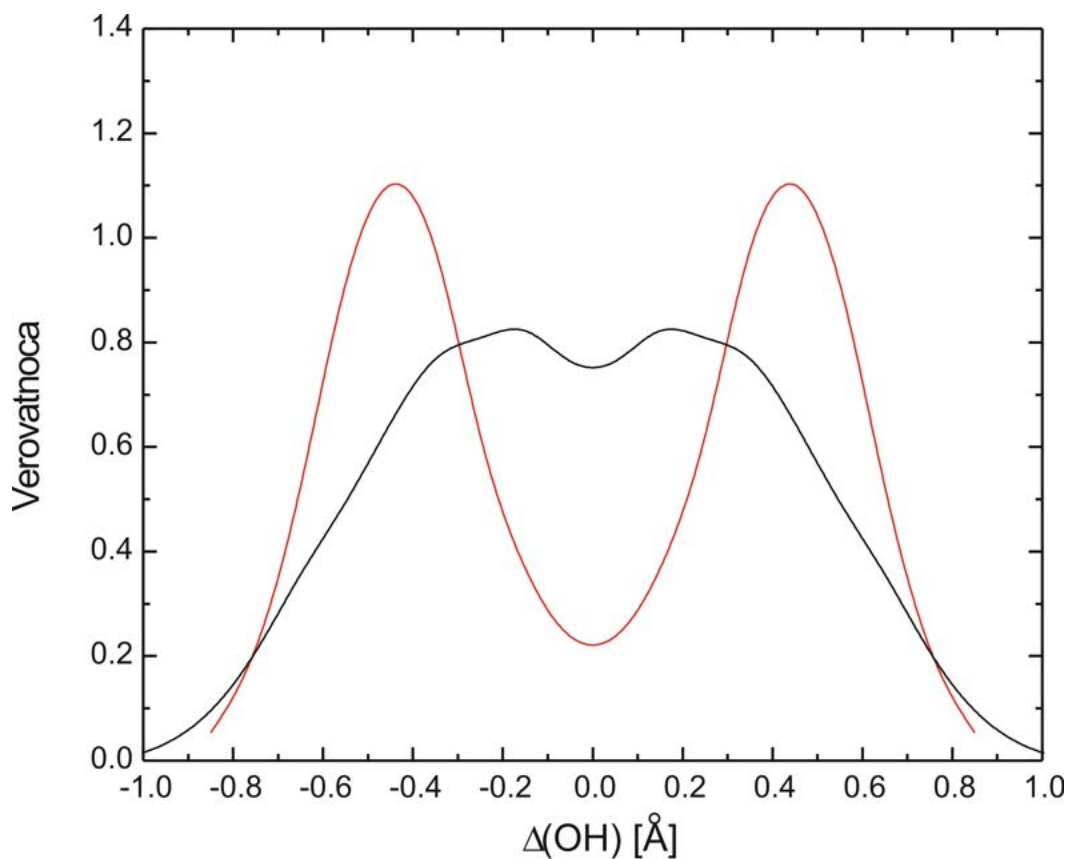


Slika 3.22. Grafički prikaz ravnoteže između različitih struktura helatnog enolnog oblika DBM-a.

raspodela verovatnoće duž $\Delta OH = (O1H - O2H)$ koordinate na osnovu klasične i kvantne DFT molekulske dinamike na 300K. Dobijeni rezultati su grafički prikazani na slici 3.23. Rezultati dobijeni kvantnom simulacijom jasno ukazuju da je proton skoro u potpunosti delokalizovan između atoma kiseonika kao i da postoji neznatno veća verovatnoća nalaženja protona u asimetričnoj nego u simetričnoj poziciji. Sa druge strane, u okviru klasične simulacije, gde je izostavljen uticaj kvantnih efekata, primećuje se da postoji znatno veća verovatnoća nalaženja protona u simetričnoj poziciji. Takođe, zaključuje se i da je dužina vodonične veze dobijena proračunom u okviru klasične simulacije veća u poređenju sa kvantnom simulacijom.

Delokalizacija protona u kvazi-aromatičnom prstenu DBM-a, ima veoma značajan uticaj na njegov apsorpcioni spektar [30, 81] zato što elektronske ekscitacije nastaju vertikalnim elektronskim prelazima. Kao primer navedenog može se uzeti spektar fotoemisije unutrašnjih elektrona. Jonsko $1s$ stanje kiseonika je veoma asimetrično u odnosu na poziciju protona, jer sada postoji jedno prazno mesto na atomu kiseonika. S obzirom da je verovatnoća nalaženja protona u blizini ili dalje od kiseonika u osnovnom elektronskom stanju relativno jednaka, to za posledicu ima da se u spektru fotoemisije umesto jednog širokog pika javljaju dva jasno odvojena pika [81].

Sa druge strane, nije dovoljno jasna veza između UVA ekscitacija i raspodele verovatnoće nalaženja protona u osnovnom elektronskom stanju. Apsorpcioni spektar u UVA energetskejoj oblasti sadrži jednu veoma široku traku koja nije vibraciono razložena [18]. Razlog tome je veoma brza elektronska relaksacija fotopobuđenog molekula [28, 30]. Takođe, kao što je ranije navedeno u ovoj tezi, vertikalni elektronski spektar za geometriju osnovnog stanja nastaju u najvećoj meri prelazom na S_1 ($\pi\pi^*$) stanje. Elektronski prelazi u ostala singletna



Slika 3.23. Raspodela verovatnoće za razliku dva OH rastojanja ($\Delta(OH)$ koordinata) u klasičnoj (crvena linija) i kvantnoj (crna linija) simulaciji, izračunate na osnovu podataka datih u referenci 34.

stanja su okarakterisana slabom oscilatornom jačinom i nije jasno da li takvi prelazi doprinose apsorpcionom spektru pomoću vibronskog sprežavanja sa S_1 stanjem.

Na osnovu nekoliko prethodnih istraživanja [82–89], u kojima su između ostalog računati elektronski ekscitacioni spektri, može se zaključiti da ukoliko je u proračun uračunat uticaj nuklearnih kvantnih efekata dolazi do crvenog pomeraja apsorpcione trake kao i do širenja spektra u poređenju sa spektrima koji su dobijeni simulacijama u koje su uključeni čisto termalni efekti. Crveni pomeraj i širenje traka su posledica uključivanja efekata anharamonijskih vibracija kao i slabljenja kovalentnih veza koje su u sprezi sa elektronskim prelazom [89].

S tim u vezi, biće prikazani rezultati istraživanja UVA apsorpcionog spektra DBM-a pri čemu su u proračun uključeni nuklearni termalni i kvantni efekti. To nam omogućuje da na potpuniji način izvršimo modelovanje fotoapsorpcionog spektra dobijenog iz vertikalnih elektronskih prelaza. Dakle, cilj je da se jasno odredi koje elektronsko stanje je prvobitno pobuđeno, s obzirom da je to polazna tačaka za dalje istraživanje relaksacionih mehanizama DBM-a. S tim u vezi, izvršena je simulacija niskoenergetskog elektronskog ekscitacionog spektra helatnog enolnog oblika primenom poluklasičnog formalizma [90, 91]. Izračunati spektar je dobijen kao projekcija geometrije osnovnog elektronskog stanja na pobuđena stanja. Takođe, izračunati su i Frank-Kondonovi faktori za apsorpcioni spektar $\pi\pi^*$ stanja.

3.3.1 Detalji proračuna

Molarni apsorpcioni koeficijent u okviru polu-klasičnog formalizma je proporcionalan srednjoj vrednosti vertikalnih elektronskih ekscitacija

$$\epsilon(\omega) \sim \left\langle \sum_n f_{n,0} g(\omega - \omega_{n,0}) \right\rangle \quad (3.1)$$

gde $f_{n,0}$ i $\omega_{n,0}$ predstavljaju oscilatornu jačinu i frekvenciju elektronskog prelaza u n -to elektronsko stanje, dok g predstavlja funkciju koja određuje spektralnu širinu prelaza. Ansambl je moguće konstruisati ili pomoću simulacije sa trajektorijom ili uzorkovanjem mogućih molekularnih konfiguracija iz raspodele verovatnoće harmonijskih oscilatora. S obzirom da postoji jako sprezanje između normalnih modova DBM-a [34, 80] primenjen je prvi metod. Molekulske konfiguracije su uzorkovane na osnovu simulacije DFT klasične i kvantne molekulske dinamike na 300 K, čiji su rezultati dobijeni u radu Etinskog i Ensinga [80]. Sve simulacije su dobijene pomoću CP2K programskog paketa [92], pri čemu su autori koristili BLYP funkcional [93, 94] i Grimeovu D3 korekciju za disperzione interakcije [95]. Elektronska gustina je računata primenom (GPW) metode [96] Gausovih i ravnih talasa sa DZVP baznim skupom za lokalizovane funkcije i pseudo-potencijala GTH tipa [97]. U okviru klasične simulacije temperatura je održavana konstantnom pomoću SCVR termostata, dok je u okviru kvantne simulacije korišćen Noze-Huverov tip termostata. U okviru kvantne simulacije uzeto je ukupno 16 replika za opis položaja atomskih jezgara pri čemu je izvršena propagacija sa vremenskim korakom od 0,5 fs. Simulirane spektre dobijene iz klasične i kvantne molekulske dinamike smo imenovali kao klasične i kvantne. Glavna razlika je u tome da su u okviru klasične simulacije uračunate jezgarne termalne fluktuacije dok je u okviru kvantne simulacije uračunate i jezgarne termalne i kvantne fluktuacije. Kako bi simulirali spektralno širenje, primenjena je Gausova funkcija raspodele

$$g(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\pi\delta^2}} e^{-\frac{2\omega^2}{\delta^2}}. \quad (3.2)$$

Nedostatak vibracione strukture olakšava izračunavanje spektra. U okviru proračuna korišćena je relativno velika vrednost spektralnog širenja ($\delta = 0,2$ eV) na osnovu čega je uklonjen statistički šum i što je omogućio da se u simulaciju uračuna relativno mali broj konfiguracija - ukupno je uračunato 150 struktura u obe simulacije. U okviru klasične simulacije, konfiguracije su uzorkovane na svakih 150 fs, dok je u okviru kvantne simulacije izvršeno uzorkovanje na svakih 50 fs iz trajektorije prve replike. Za svaku od konfiguracija izračunata su četiri najniža singletna elektronska stanja primenom semi-empirijske hibridne DFT/MRCI-R2016 metode [98], pri čemu je korišćen TZVP bazni skup [99]. Takođe, izračunate su i molekulske orbitale na BHLYP nivou u okviru Turbomole programskog paketa [100, 101]. Nedijagonalni elementi u okviru DFT/MRCI matrice su redukovani množenjem sa funkcijom prigušenja tako da su odbačene sve konfiguracije čija je energija veća od $1E_h$ u poređenju sa najvišom referentnom energijom. Pored DFT/MRCI metode, za izračunavanje vertikalnih ekscitacionih energija korišćena je metoda spregnutih klastera drugog reda sa skaliranjem spinske komponente (SCS-CC2) u okviru koje je uračunata i *resolution-of-identity* (RI) aproksimacija. U okviru SCS metode, koristi se različito skaliranje energetskih doprinosa spinskih komponenti, i pokazalo se da u značajnoj meri to doprinosi preciznosti prilikom izračunavanja energija pobuđenih stanja. Takođe, prilikom SCS-CC2 proračuna korišćen je TZVP bazni skup [45–47, 50, 51, 53, 102, 103].

Simulaciju vibronskog apsorpcionog spektra je moguće izvršiti na dva načina - prvi na osnovu vertikalnih [104], a drugi na osnovu adijabatskih prelaza [63, 105, 106]. Glavna razlika između navedena dva načina se ogleda u tački razvoja potencijalne površi. U prvom slučaju koristi se optimizovana geometrija osnovnog elektronskog stanja, dok se u drugom slučaju koristi optimizovana geometrija pobuđenog stanja. Kako je već prethodno navedeno u ovoj tezi, $\pi\pi^*$ elektronsko stanje DBM-a je okarakterisano veoma plitkim minimumom i kao takvo teško ga je optimizovati. Proračuni na CAM-B3LYP nivou su pokazali da postoji planaran minimum, dok pomoću B3LYP i SCS-CC2 metoda nije bilo moguće odrediti minimum s obzirom na konusni presek sa osnovnim elektronskim stanjem. Na osnovu navedenog, u ovoj tezi vibronski apsorpcioni spektar je simuliran na osnovu vertikalnih prelaza. Frank-Kondonovi faktori su izračunati u okviru aproksimacije linearnog sprežanja u okviru koje se sprežanje izračunava kao gradijent potencijalne površi pobuđenog stanja duž normalnih modova osnovnog elektronskog stanja. Molarni apsorpcioni koeficijent je dat kao

$$\epsilon(\omega) \sim \sum_{n_1, \dots, n_M} \left(\prod_{s=1}^M \frac{a_s^{n_s}}{n_s!} e^{-a_s} \right) g \left(\omega + E_v - \sum_{s=1}^M a_s \omega_s + \sum_{s=1}^M n_s \omega_s \right) \quad (3.3)$$

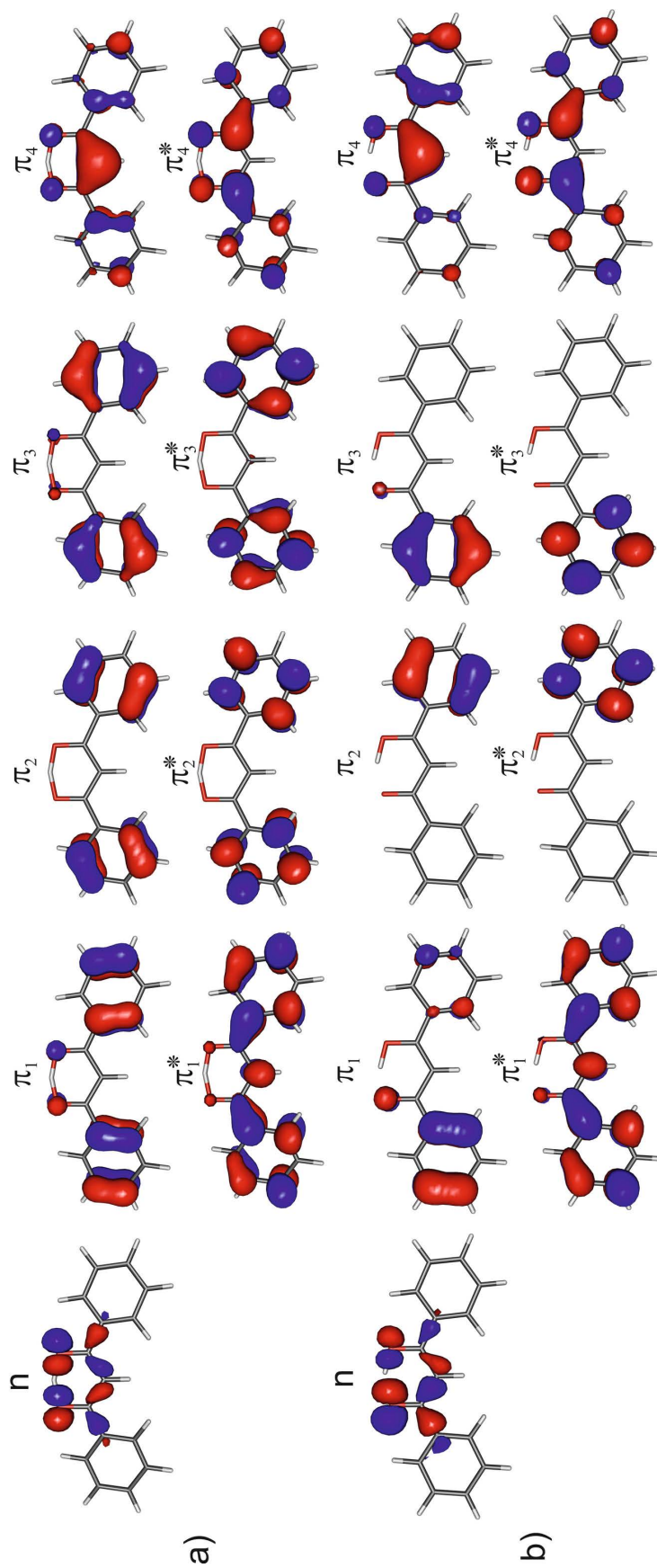
gde je M ukupan broj totalno simetričnih normalnih modova molekula, ω_s frekvencija harmonijskih vibracija osnovnog stanja, E_v je energija vertikalnog prelaza i g funkcija spektralnog širenja ista kao i u slučaju izračunavanja klasičnog spektra. U prethodnoj jednačini a_s predstavlja parametar sprežanja koji se može izračunati na osnovu sledeće jednačine:

$$a_s = \left(\frac{1}{\omega_s \sqrt{2}} \left(\frac{\partial E}{\partial Q_s} \right)_0 \right)^2. \quad (3.4)$$

3.3.2 Simulacija apsorpcionog spektra - statički pristup

Grafički prikaz Kon-Šamovih molekulskih orbitala izračunatih za optimizovanu i geometriju prelaznog stanja osnovnog elektronskog stanja su prikazani na slici 3.24. Izračunate molekulске orbitale kao i njihove karakteristike predstavljaju polaznu osnovu u cilju razumevanja uticaja položaja protona u okviru kvazi-aromatičnog prstena DBM-a na njegovu strukturu kao i apsorpcioni spektar. Na slici 3.24 popunjene molekulске orbitale HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 i HOMO-5 su obeležene sa π_4 , π_3 , π_2 , π_1 i n , redom. Dok su nezauzete orbitale LUMO, LUMO+1, LUMO+2 i LUMO+3 obeležene kao π_4^* , π_1^* , π_2^* i π_3^* , redom. Zanimljivo je primetiti da su π_2 i π_3 orbitale skoro degenerisane. Glavna razlika u elektronskoj gustini u slučaju simetrične i asimetrične pozicije protona se ogleda obliku π_1 , π_2 , π_3 , π_1^* , π_2^* , π_3^* i n orbitala. Naime, u slučaju kada se proton nalazi na istoj razdaljini između dva atoma kiseonika dolazi do lokalizacije π orbitala na oba fenilna prstena. S tim da u slučaju kada je proton hemijski vezan za jedan od atoma kiseonika dolazi do lokalizacije elektronske gustine na jedan od dva fenilna prstena. Delokalizacija elektronske gustine pomera vrednost energije π orbitala za 0,03-0,05 eV. S tim da u slučaju π_4 orbitale ne dolazi do značajnije promene elektronske gustina pa tako nema ni promene u energiji. Sa druge strane, prilikom prelaza protona iz asimetrične u simetričnu poziciju dolazi do promene elektronske gustine sa jednog na oba atoma kiseonika, što za posledicu ima smanjenje energije nevezujućih n orbitala za 0,13 eV.

U tabeli 3.4 date su vrednosti energija vertikalnih prelaza, oscilatornih jačina kao i doprinosa za prva četiri pobuđena singletna elektronska stanja izračunatih za geometriju osnovnog elektronskog stanja na DFT/MRCI i SCS-CC2 nivoima teorije. Poređenje vertikalnih elektronskih prelaza izračunatih pomoću DFT/MRCI i SCS-CC2 metoda nam omogućava proveru ispravnosti DFT-MRCI metode za izračunavanje apsorpcionog spektra DBM-a.



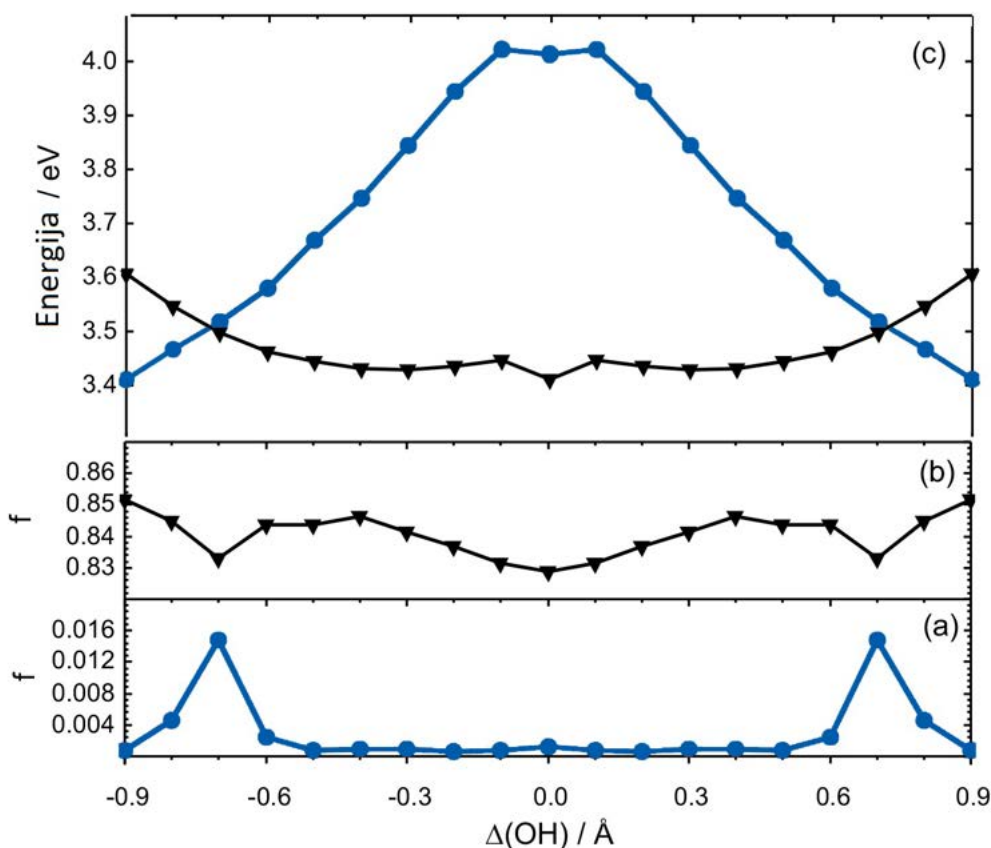
Slika 3.24. Kon-Šamove molekulske orbitale DBM-a: (a) za geometriju prelaznog stanja, (b) za geometriju minimuma.

Tabela 3.4. Elektronske energije (E), oscilatorne jačine (f) i doprinosi pobuđenih singletnih elektronskih stanja izračunati pomoću DFT/MRCI and SCS-CC2 metoda u geometriji minimuma osnovnog elektronskog stanja.

Stanje	% doprinos		E (eV)		f	
	DFT/MRCI	SCS-CC2	DFT/MRCI	SCS-CC2	DFT/MRCI	SCS-CC2
S ₁	85% $\pi_4 \rightarrow \pi_4^*$	78% $\pi_4 \rightarrow \pi_4^*$	3,51	3,93	0,85	0,69
S ₂	79% $n \rightarrow \pi_4^*$	83% $n \rightarrow \pi_4^*$	3,84	4,07	0,00	0,00
S ₃	37% $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	40% $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	4,18	4,62	0,02	0,01
	10% $\pi_4 \rightarrow \pi_2^*$	19% $\pi_4 \rightarrow \pi_2^*$				
	10% $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$	17% $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$				
	9% $\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$					
S ₄	39% $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	33% $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$	4,20	4,64	0,05	0,03
	15% $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	24% $\pi_3 \rightarrow \pi_1^*$				
	12% $\pi_3 \rightarrow \pi_1^*$	18% $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$				
	8% $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$					

Poređenjem vrednosti ekscitacionih energija zaključuje se da se korišćenjem SCS-CC2 metode dobijaju nešto veće vrednosti u odnosu na DFT/MRCI metodu i to za oko 0,2-0,4 eV, za šta se može reći da je relativno dobro slaganje. Obe metode daju isti raspored pobuđenih singletnih elektronskih stanja. Prvo pobuđeno singletno stanje nastaje $\pi_4 \rightarrow \pi_4^*$ prelazom, pri čemu se primenom DFT/MRCI metode dobijaju nešto veće vrednosti statističke težine u poređenju sa SCS-CC2 metodom. Prvo pobuđeno singletno stanje predstavlja svetlo stanje sa oscilatornom jačinom od 0,85 na DFT/MRCI nivou teorije, odnosno 0,69 na SCS-CC2 nivou. Ostala tri pobuđena singletna stanja su tamna stanja sa zanemarljivo malim vrednostima oscilatornih jačina. Drugo pobuđeno singletno stanje, za razliku od ostali stanja, nastaje kao posledica $n \rightarrow \pi_4^*$ prelaza sa ekscitacionom energijom u vrednosti od 4,07 (SCS-CC2), odnosno 3,84 eV (DFT/MRCI). Izračunate vrednosti ekscitacionih energija primenom obe metode pokazuju da su ova dva stanja veoma energetski bliska, najveća razlika iznosi 0,02 eV. Pri čemu su oba stanja posledica nekoliko prelaza od kojih $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ i $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$ imaju najveće doprinose. Dobijeni rezultati ekscitacionih energija i oscilatornih jačina primenom DFT-MRCI metode su u dobrom slaganju u poređenju sa vrednostima dobijenih SCS-CC2 metodom i kao takvi omogućuju nam da na valjan način modelujemo apsorpcione spektre DBM-a. U nastavku će biti predstavljeni apsorpcioni spektri DBM-a izračunati u dinamičkoj simulaciji.

Na ovom mestu bitno je ispitati ulogu prvog i drugog singletnog stanja u procesu foto-indukovang transfera protona. Kod β -diketona $\pi\pi^*$ stanje ima veoma nisku energetsku barijeru (≈ 0 eV), dok $n\pi^*$ stanje ima veću energetsku barijeru nego u osnovnom elektronskom stanju [66, 107]. Imajući to u vidu, postuliran je sledeći mehanizam kretanja protona u okviru osnovnog elektronskog stanja. Prvo je izvršena optimizacija geometrije osnovnog elektronskog stanja primenom BLYP+D3/GPW metode u okviru CP2K programskog paketa [80]. Razlika između $O - H$ rastojanja (što predstavlja reakcionu koordinatu za transfer protona - ΔOH) je u toku proračuna držana konstantnom primenom harmonijskog potencijala sa konstantom sile od 1,0 a.u. Na taj način se vrednost ΔOH koordinate ograničava do željenih vrednosti. Na slici 3.25. je dat grafički prikaz DFT/MRCI vrednosti energija i oscilatornih jačina izračunatih za dva najniža singletna elektronska pobuđena stanja duž ΔOH koordinate. Na osnovu prikazanih grafika jasno se primećuje da dolazi do preseka dva stanja pri vrednosti $\Delta OH \approx 0,7$, što je praćeno izmenom njihovih karaktera. To znači da se prelaz između prva dva pobuđena singletna stanja može desiti za različite konfiguracije u Frank-Kondonovom regionu, pri čemu, prvo pobuđeno singletno stanje može imati ili $\pi\pi^*$ ili $n\pi^*$ karakter. Takođe, mešanje osobina pobuđenih singletnih stanja u blizini njihovog preseka uzrokuje i to da sada $n\pi^*$ stanje može imati vrednosti oscilatorne jačine $\pi\pi^*$ stanja.



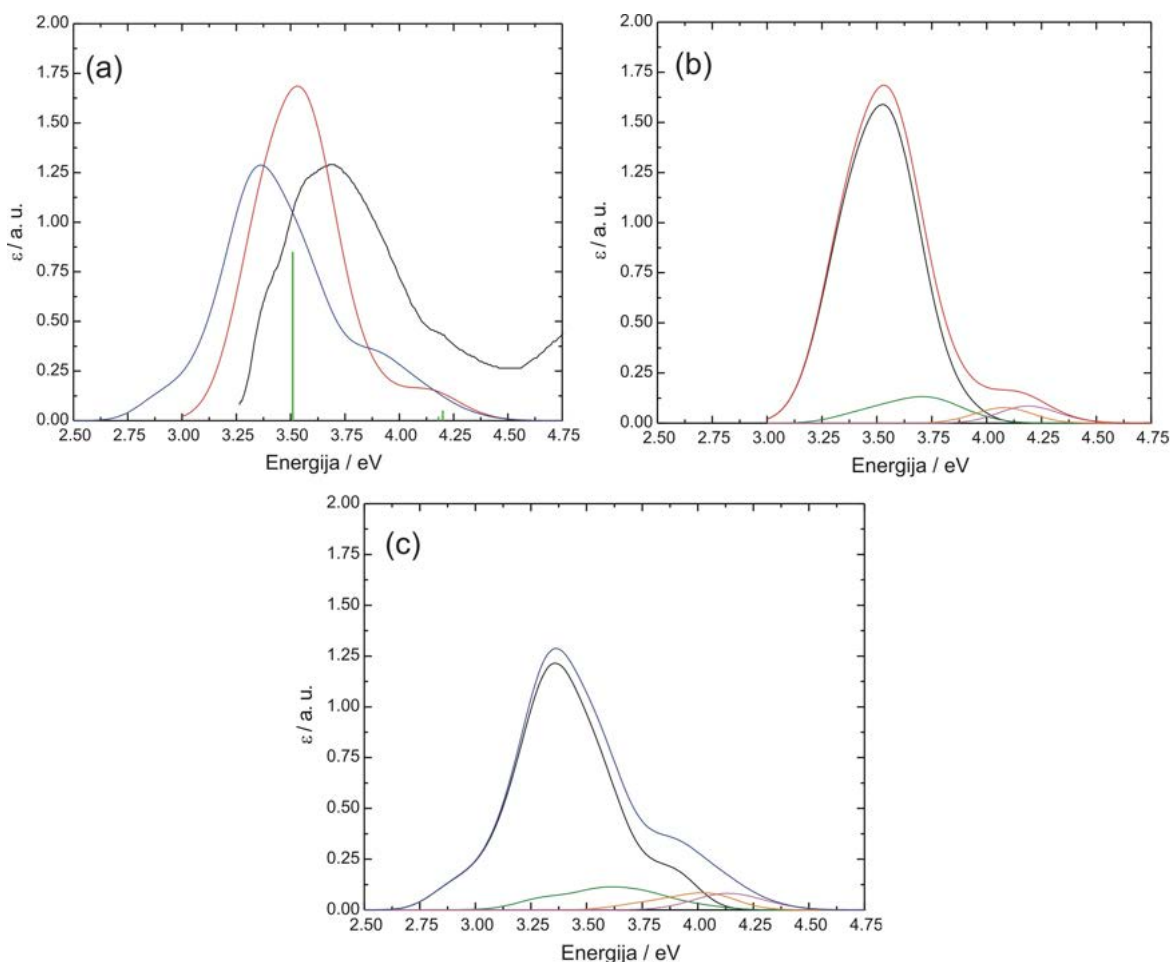
Slika 3.25. DFT/MRCI profili potencijalne energije duž koordinate za transfer protona (a) i oscilatorne jačine ((b) i (c)) $n\pi^*$ (plava linija) i $\pi\pi^*$ stanja (crna linija). Referentna vrednost energije je energija osnovnog stanja pri $\Delta OH = 0$.

3.3.3 Simulacija apsorpcionog spektra - dinamički pristup

Na slici 3.26a prikazan je simuliran apsorpcioni spektar u okviru klasične i kvantne simulacije, odgovarajući eksperimentalno određeni spektar [18] kao i izračunati vertikalni prelazi.

Eksperimentalno određeni spektar DBM-a dobijen u rastvoru n-heksana na 293 K. Na ovom mestu je značajno napomenuti da u okviru eksperimentalnog spektra vrednosti energija iznad 4,5 eV potiču od keto tautomera. Takođe, na slici 3.26b i 3.26c su prikazani simulirani spektri sa pojedinačnim doprinosima prva četiri pobuđena singletna stanja, s tim da su prvo i drugo pobuđeno singletno stanje obeležena sa $n\pi^*$ odnosno $\pi\pi^*$ zbog odgovarajuće vrednosti oscilatornih jačina.

Na slici 3.27 su prikazani simulirani apsorpcioni spektri primenom klasičnog i kvantnog protokola u zavisnosti od broja konfiguracija uračunatih prilikom simulacije. Analizom prikazanih spektara uočava se da termalne fluktuacije u značajnoj meri šire vertikalni ekscitacioni spektar ali da ne dolazi do pomeranja maksimuma apsorpcije. Poređenjem eksperimentalno dobijenog spektra i spektra dobijenog klasičnom simulacijom zaključuje se da je energetska razlika između dva maksimuma oko 0,16 eV. Kao što je već napomenuto, u okviru izračunatog vertikalnog prelaza, $n\pi^*$ stanje je tamno stanje ali ipak dolazi do povećanja naseljenosti kao i do povećanja intenziteta prilikom apsorpcije fotona što je posledica vibronskog sprezanja sa $\pi\pi^*$ stanjem. S tim u vezi, intenzitet apsorpcije za prelaz u $n\pi^*$ stanje je za oko 11 puta manji od odgovarajućeg intenziteta za prelaz u $\pi\pi^*$ stanje. Uticaj $n\pi^*$ stanja na apsorpcioni spektar tj. pobuđivanje $n\pi^*$ stanja prilikom apsorpcije UV zračenja ima direktnog uticaja na fotostabilnost DBM-a. Naime, u prethodnom poglavlju je pokazano da je $n\pi^*$ stanje odgovorno za



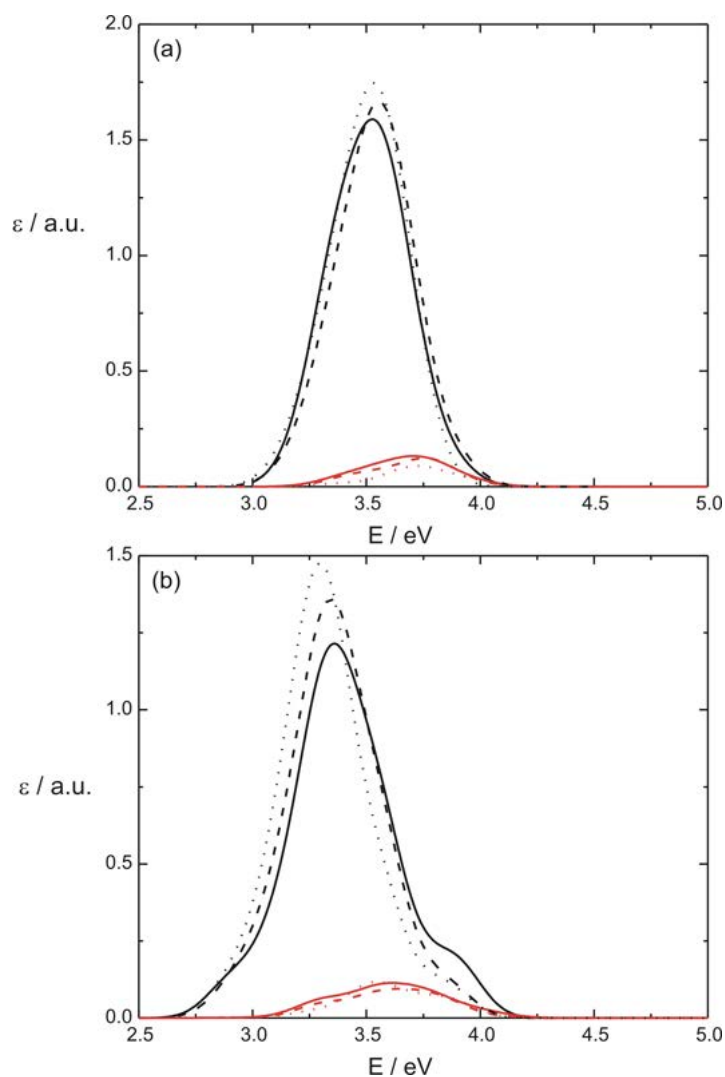
Slika 3.26. Simulirani molarni apsorpcioni koeficijent: (a) eksperimentalno određeni apsorpcioni spektar u n-heksanu na 293K (crna linija), spektar određen klasičnom simulacijom (crvena linija), spektar određen kvantnom simulacijom (plava linija). Eksperimentalno određen spektar je normalizovan na vrednosti izračunatih kvantnom simulacijom. Vertikalna ekscitaciona energija izračunata za optimizovanu geometriju je obeležena zelenom vertikalnom linijom; (b) pojedinačni doprinosi apsorpcionom spektru određenog klasičnom simulacijom: $\pi\pi^*$ stanje (crna linija), $n\pi^*$ stanje (zeleno linija), S_3 stanje (narandžasta linija), S_4 stanje (ljubičasta linija) i usrednjena vrednost (crvena linija); (c) pojedinačni doprinosi apsorpcionom spektru određenog kvantnom simulacijom: $\pi\pi^*$ stanje (crna linija), $n\pi^*$ stanje (zeleno linija), S_3 stanje (narandžasta linija), S_4 stanje (ljubičasta linija) i usrednjena vrednost (plava linija).

formiranje ne-helatnog oblika DBM-a što za posledicu može imati njegovu fotodegradaciju. Na osnovu navedenog može se zaključiti da uključivanje efekta termalnih fluktuacija prilikom modelovanja apsorpcionog spektra otkriva činjenicu da se $n\pi^*$ stanje formira direktno prilikom apsorpcije, a ne nužno unutrašnjom konverzijom preko $\pi\pi^*$ stanja. Treće i četvrto pobuđeno singletno stanje imaju veoma mali uticaj na apsorpcioni spektar, bez obzira na uključivanje termalnih uticaja prilikom simulacije. U ukupnom spektru, doprinosi apsorpcije pomenutih stanja se ogledaju u formiranju manjeg ramena u delu iznad 4 eV. Sa druge strane, primećuje se i da je u ovom energetsom opsegu apsorpcija $\pi\pi^*$ stanja manja u odnosu na ostala tri stanja.

Poređenjem spektra dobijenog klasičnom simulacijom sa spektrom dobijenog simulacijom u okviru koje su uključene kvantne fluktuacije zapaža se nekoliko značajnih razlika. Pre svega, maksimum apsorpcije kvantnog spektra je pomeren ka manjim energijama pri čemu je apsorpciona traka nešto šira. Takođe, rep spektra u regionu više i niže energije je znatno izraženiji.

Energetska razlika maksimuma apsorpcije između eksperimentalnog i kvantnog spektra iznosi 0,31 eV. S obzirom da je vrednost ekscitacione energije za prelaz u prvo pobuđeno singletno elektronsko stanje na SCS-CC2 nivou za 0,42 eV veća od odgovarajuće energije dobijene DFT/MRCI metodom, može se pretpostaviti da bi se korišćenjem SCS-CC2 metode dobilo još bolje slaganje sa eksperimentalnim spektrom.

Pomenuto širenje trake dobijenog kvantnom simulacijom omogućava bolje poređenje sa eksperimentalnim spektrom u poređenju sa klasičnim spektrom. Sa druge strane, kvantni spektar poseduje izraženiji rep u oblasti nižih energija ($< 3,0$ eV) što nije u dobrom slaganju sa eksperimentalnim spektrom. Ovakva osobina spektra je dobijena i u simulaciji apsorpcionog spektra piridina [88]. Uključivanje nuklearnih kvantnih efekata u simulaciju spektra ne utiče na odnos maksimuma intenziteta apsorpcije $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ stanja. Intenzitet apsorpcije pri vrednosti energije od 3,9 eV je u boljem slaganju sa eksperimentalnim nego u slučaju klasičnog spektra. Prilikom izračunavanja molarnog apsorpcionog koeficijenta $\pi\pi^*$ stanja u okviru i klasične i kvantne simulacije primećuje se da se primenom većeg broja konfiguracija dobijaju manje vrednosti maksimuma apsorpcije, dok u slučaju $n\pi^*$ stanja ne dolazi do značajnih promena.



Slika 3.27. Molarni apsorpcioni koeficijent $\pi\pi^*$ (crna linija) i $n\pi^*$ (crvena linija) stanja simuliran primenom klasičnog (a) i kvantnog (b) kompjutacionog protokola sa 150 (puna linija), 100 (isprekidana linija) i 50 (tačkasta linija) konfiguracija.

3.3.4 Uticaj termalnih i kvantnih efekata na apsorpcioni spektar

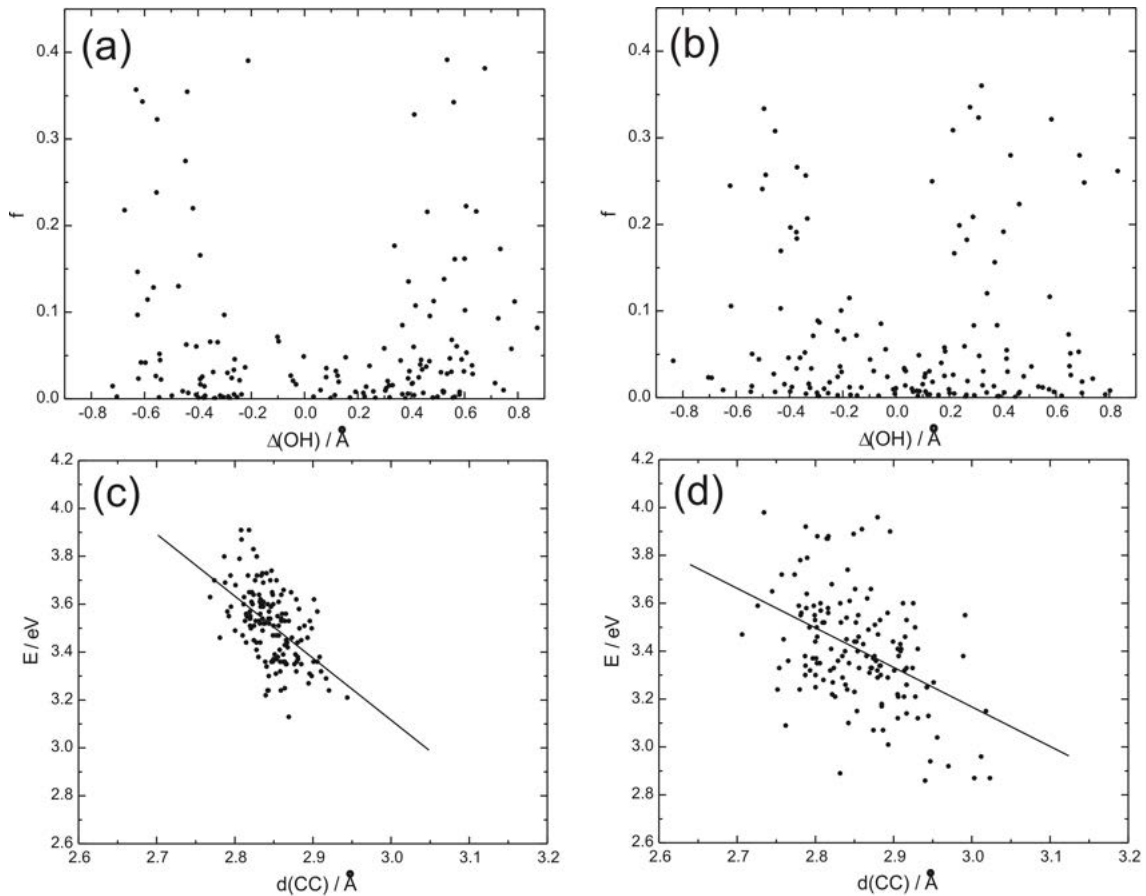
Na osnovu prikazanih spektara mogu se kratko sumirati njihove glavne osobine: kako kvantni tako i klasični spektar imaju simetričan oblik za apsorpciju $\pi\pi^*$ stanja; kvantne fluktuacije pomeraju apsorpcioni profil ka manjim energijama i uzrok su pojave repova spektra u oblasti nižih i viših energija. Sa druge strane, u okviru obe simulacije primećeno je da dolazi do pobuđivanja $n\pi^*$ stanja pozajmljivanjem intenziteta za prelaz u $\pi\pi^*$ stanje. Prema tome, na ovom mestu biće diskutovan uticaj strukturnih promena molekula na pomenute spektre.

Glavna strukturna promena koja može uticati na energije ekscitacija $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ stanja je fluktuacija ΔOH koordinate. Kako bi ispitali pomenute uticaje, izračunate su vrednosti ekscitacionih energija u funkciji ΔOH koordinate (slike 3.28a, 3.28b i 3.29a). U slučaju $\pi\pi^*$ stanja, pokazano je da njegova ekscitaciona energija veoma malo zavisi od koordinate za transfer protona u Frank-Kondonovoj oblasti, i zbog toga ne može se očekivati da postoji korelacija između energija $\pi\pi^*$ stanja i ΔOH koordinate. To se jasno primećuje sa slike 3.29a. Sa druge strane, u slučaju $n\pi^*$ stanja, promena ΔOH koordinate znatno utiče na njegovu apsorpciju. Na osnovu prikazanih grafika 3.28a i 3.28b primećuje se da oscilatorne jačine imaju najveće vrednosti za konfiguracije sa vrednošću ΔOH koordinate u opsegu od 0,8 do 0,3 Å (kvantna simulacija), odnosno u opsegu od 0,7 do 0,4 Å (klasična simulacija). S obzirom na vrednosti oscilatornih jačina pri simetričnoj poziciji protona, zaključuje se da će verovatno doći do gašenja pobuđivanja $n\pi^*$ stanja u slučaju kada molekul DBM-a ima duboki minimum u okviru profila potencijalne energije za transfer protona jer u tom slučaju dolazi do lokalizacije verovatnoće nalaženja protona u oblasti oko $\Delta OH = 0$.

Pored uticaja fluktuacije ΔOH koordinate na ekscitacione energije, u nekoliko prethodnih studija pokazalo se da postoji i određeni uticaj na vertikalni spektar u zavisnosti od razdaljine između teških atoma [84, 89]. S obzirom da se prilikom $\pi_4 \rightarrow \pi_4^*$ ekscitacije javlja vibracija atoma ugljenika u okviru šestočlanog helatnog prstena, izvršeno je modelovanje zavisnosti razdaljine između atoma ugljenika i $\pi\pi^*$ ekscitacionih energija. Na slikama 3.28c i 3.28d prikazana je zavisnost ekscitacione energije $\pi\pi^*$ stanja u funkciji od zbira C1-C2 i C2-C3 veze, u okviru kvantne i klasične simulacije, respektivno. Jasno se primećuje da dolazi do smanjenja ekscitacione energije pri povećanju razdaljine između atoma ugljenika. Takođe, konfiguracije molekula koje su odgovorne za pojavu ramena u oblasti viših i nižih energija u apsorpcionom spektru imaju dužu C1-C2 vezu odnosno kraću C2-C3 vezu. Na taj način, uzrok širenja apsorpcionog spektra dobijenog u kvantnoj simulaciji u odnosu na klasični spektar je upravo povećanje rastojanja između C-C veza u helatnom prstenu. Pored pomenutih uticaja, izvršena je i simulacija korelacije u klasičnoj aproksimaciji između $\pi\pi^*$ ekscitacionih energija i C-O veze, C10-C11 veze kao i uglova koji se menjaju prilikom β i γ deformacionih vibracija (slika 3.29c-f). Dobijeni rezultati pokazuju da samo u slučaju promene dužine C-O postoji slaba korelacija sa ekscitacionom energijom $\pi\pi^*$ stanja.

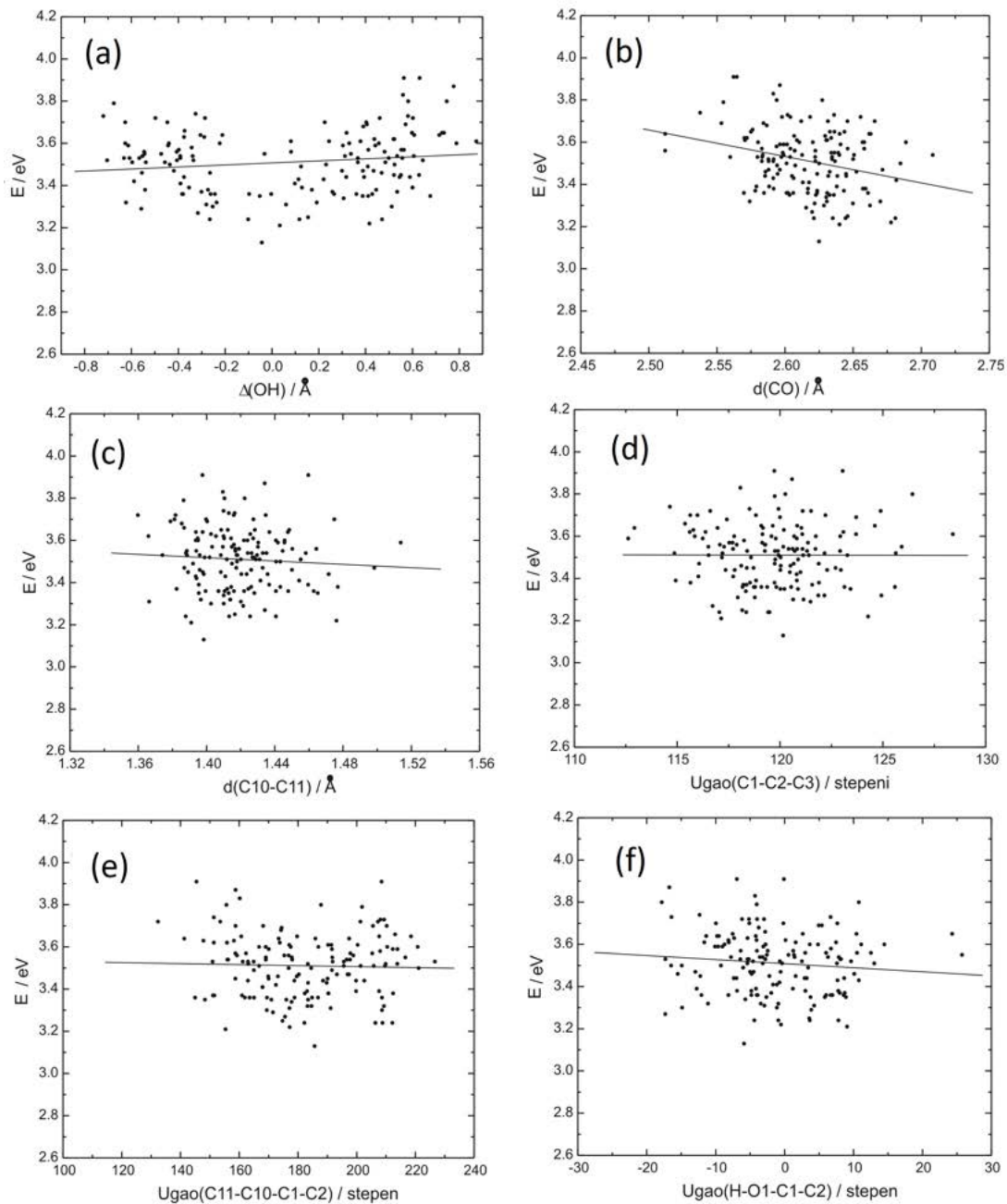
3.3.5 Frank-Kondonovi faktori i apsorpcioni spektar

Analizom apsorpcionih spektara pokazano je da je spektar dobijen kvantnom simulacijom u boljem slaganju sa eksperimentalnim u odnosu na spektar dobijen u okviru klasične aproksimacije. Međutim, bez obzira na relativno dobro slaganje postoje dve značajne razlike među njima. Naime, simulacijom kvantnog spektra ne dobija se oštar početak spektra kao i povećanje vrednosti apsorbanacije u oblasti viših energija. Uzrok pomenutih nedostataka se može pripisati vibronskim efektima koji nisu uključeni u izračunavanje spektra poluklasičnom dinamičkom simulacijom. Kako bi ispitali uticaj navedenih efekata izračunati

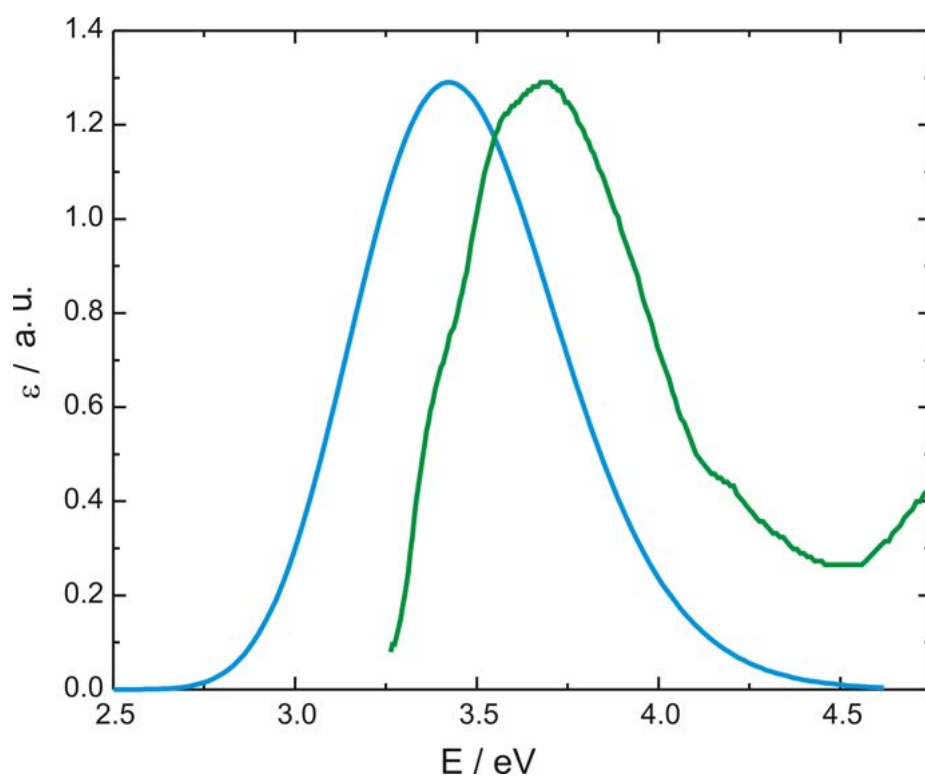


Slika 3.28. Grafički prikaz zavisnosti oscilatorne jačine $n\pi^*$ stanja od $\Delta(OH)$ koordinate u klasičnoj (a) i kvantnoj (b) simulaciji. Korelacija između $\pi\pi^*$ ekscitacionih energija i $d(CC)$ koordinate u u klasičnoj (c) i kvantnoj (d) simulaciji. $d(CC)$ koordinata je zbir C1-C2 i C2-C3 veza. Pirsonovi korelacioni koeficijenti su -0,538 i -0,452 za klasičnu odnosno kvantnu simulaciju.

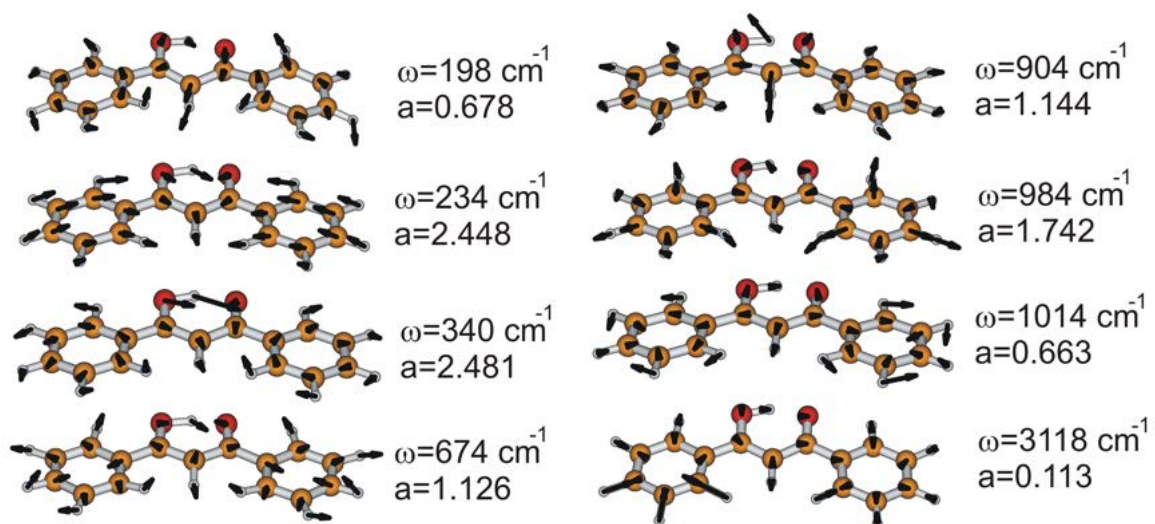
su Frank-Kondonovi faktori i apsorpcioni spektar $\pi\pi^*$ stanja. Prilikom izračunavanja spektra u obzir je uzeto samo osam značajnih normalnih modova, pri čemu su svi modovi sa frekvencijom ispod 100 cm^{-1} isključeni iz proračuna s obzirom na njihovo snažno sprezanje. Takođe, parametri sprezanja ostalih modova su manji od 0,1 i kao takvi nisu uzeti u obzir. Na slici 3.30 prikazan je izračunati spektar, dok su na slici 3.31 prikazani normalni modovi i njihove frekvencije.



Slika 3.29. Korelacija u klasičnoj simulaciji između $\pi\pi^*$ ekscitacionih energija i: (a) $\Delta(OH)$ koordinate, Pirsonov korelacioni koeficijent je 0,141; (b) $d(CO)$ koordinate, $d(CO)$ je zbir dve C-O veze, Pirsonov korelacioni koeficijent je -0,274; (c) $d(C10 - C11)$ koordinate, Pirsonov korelacioni koeficijent je -0,068; (d) C1-C2-C3 ugla, Pirsonov korelacioni koeficijent je -0,005; (e) C11-C10-C1-C2 diedralnog ugla, Pirsonov korelacioni koeficijent je -0,033; (f) H1-O1-C1-C2 diedralnog ugla, Pirsonov korelacioni koeficijent je -0,101.



Slika 3.30. Izračunati Frank-Kondonov apsorpcioni spektar $\pi\pi^*$ stanja (plava linija) i eksperimentalno određeni apsorpcioni spektar n-heksana na 293 K (zeleno linija).



Slika 3.31. Normalni modovi sa frekvencijama i vrednostima sprezanja, korišćeni za računanje Frank-Kondonovog apsorpcionog spektra.

4 | Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji izvršeno je teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih mehanizama fotopobuđenog avobenzona pomoću *ab initio* metoda. Ovde će biti sumirani zaključci istraživanja čiji su rezultati prikazani u poglavlju Rezultati i diskusija.

Izvršena je studija helatnog enolnog oblika, ne-helatnog enolnog oblika, rotamera Z i E kao i keto tautomera u osnovnom, prvom pobuđenom singletnom i prvom pobuđenom tripletnom elektronskom stanju pomoću metode spregnutih klastera. Pokazano je da rotacija oko dvostruke C2-C3 veze fotopobuđenog helatnog enolnog oblika dovodi do unutrašnje konverzije u osnovno stanje, pri čemu se molekul naknadno može relaksirati u lokalni minimum helatnog enolnog oblika ili rotamera E. Takođe, izračunato je da je drugi relaksacioni mehanizam fotopobuđenog helatnog enolnog oblika posledica rotacije hidroksilne grupe pri čemu dolazi do raskidanja vodonične veze helatnog prstena. Ovaj mehanizam je uzrok prelaska u tamno stanje pri čemu dolazi do formiranja ne-helatnog enolnog oblika. Rezultati su pokazali i da postoji mala verovatnoća formiranja rotamera Z rotacijom oko jednostruke C1-C2 veze u prvom pobuđenom singletnom stanju. Verovatniji događaj za formiranje rotamera Z je rotacija oko jednostruke C1-C2 veze u osnovnom elektronskom stanju, iako nije isključena uloga i tripletnog stanja. Rezultati istraživanja fotostabilnosti avobenzona u polarnom rastvaraču sugerišu da je fotostabilnost u direktnoj vezi sa relativnim rasporedom najnižeg tripletnog $\pi\pi^*$ i $n\pi$ stanja keto tautomera.

Takođe je izučavan proces termalne tautomerizacije avobenzona. Postulirana su dva mehanizma tautomerizacije. Prvi mehanizam uključuje rotaciju oko jednostruke C-C veze dok drugi mehanizam uključuje rotaciju oko dvostruke C-C veze. Tautomeri koji su uključeni u proračun su: helatni enolni oblik, ne-helatni enolni oblik, rotameri s, s2, d, d2, kao i keto s i keto d tautomeri. Raskidanje intramolekulske vodonične veze helatnog enolnog oblika je visoko endotermni proces koji je praćen gubitkom elektronske delokalizacije avobenzona. Na osnovu izračunatih energija zaključeno je da je najstabilniji prelazni tautomer rotamer s2. Izračunata je i konstanta ravnoteže za transformaciju helatnog enolnog oblika u keto tautomer koja iznosi 0,002. Takođe, rezultati su pokazali i da je svetlo stanje helatnog enolnog oblika prvo pobuđeno singletno stanje. Dok je kod rotamera d i keto oblika svetlo stanje drugo odnosno treće pobuđeno singletno stanje. Izračunavanja su pokazala i da prvo pobuđeno singletno stanje rotamera d i keto tautomera ima $n\pi^*$ karakter. Sa druge strane, najniže pobuđeno tripletno stanje helatnog enolnog oblika i rotamera d je $\pi\pi^*$ stanje, dok je kod keto tautomera najniže pobuđeno tripletno stanje $n\pi^*$ karaktera.

Primenom statičkog pristupa i dinamičkog pristupa u poluklasičnom formalizmu izvršena je simulacija nisko-energetskog elektronskog ekscitacionog spektra helatnog enolnog oblika. Takođe, su prikazani i izračunati Frank-Kondonovi faktori za apsorpcioni spektar $\pi\pi^*$ stanja. Rezultati su pokazali da se primenom statičkog pristupa ne opisuje na najbolji način doprinos $n\pi^*$ stanja procesu apsorpcije. U tački minimuma potencijalne energetske površi, $n\pi^*$ stanje ima oscilatornu jačinu jednaku nuli. Nuklearne i termalne fluktuacije omogućavaju vibronsko

sprezanje $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ stanja što je uzrok "pozajmljivanja" intenziteta $n\pi^*$ stanja. Rezultati ukazuju na to da se $n\pi^*$ stanje direktno pobuđuje i ne mora nužno biti formirano unutrašnjom konverzijom iz $\pi\pi^*$ stanja. Sa druge strane, uključivanjem nuklearnih kvantnih fluktuacija postiglo se bolje slaganje između simuliranog i eksperimentalno dobijenog spektra. Nuklearne kvantne fluktuacije pomeraju spektar ka većim talasnim dužinama pri čemu dolazi i do širenja apsorpcione trake spektra usled povećanja dužine C-C i C-O veza šestočlanog helatnog prstena. Usled različitih doprinosa $S_2(n\pi^*)$, $S_3(\pi\pi^*)$ i $S_4(\pi\pi^*)$ stanja, vibronski prelazi su uzrok nesimetričnosti eksperimentalno dobijenog spektra. Izračunati Frank-Kondonovi faktori za vertikalne prelaze ne opisuju na adekvatan način apsorpciju $\pi\pi^*$ stanja, s obzirom da je simulirani spektar dobijen u harmonijskoj aproksimaciji i aproksimaciji linearnog sprezanja. Međutim, pokazano je da je $n\pi^*$ stanje uključeno u proces transfera protona kao i da se prelaz između $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$ stanja dešava u Frank-Kondonovoj oblasti.

Literatura

- [1] T. P. Coohill. Action Spectroscopy: Ultraviolet Radiation. In W. Horspool and P. Song, editors, *CRC Handbook Of Organic Photochemistry And Photobiology*, pages 1267–1275. CRC Press, Boca Ration, Florida, USA, 1995.
- [2] N. Shaath. The Chemistry of Ultraviolet Filters. In S. Q. Wang and H. W. Lim, editors, *Principles and Practice of Photoprotection*, pages 143–157. Springer, Switzerland, 2016.
- [3] N. Shaath. *Sunscreens: Regulations and Commercial Development*. CRC Press, Boca Ration, Florida, USA, 2005.
- [4] T. A. Egerton and I. R. Tooley. UV Absorption and Scattering Properties of Inorganic-Based Sunscreens. *International Journal of Cosmetic Science*, 34:117–122, 2012.
- [5] B. Herzog, K. Quass, E. Schmidt, S. Müller, and H. Luther. Physical Properties of Organic Particulate UV Absorbers Used in Sunscreens: II. UV-Attenuating Efficiency as Function of Particle Size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276:354–363, 2004.
- [6] T. G. Smijs and S. Pavel. Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles in Sunscreens: Focus on Their Safety and Effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4:95–112, 2011.
- [7] N. Shaath. Ultraviolet Filters. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 9:464–469, 2010.
- [8] Nadim A Shaath. *The Encyclopedia of Ultraviolet Filters*. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, USA, 2007.
- [9] B. Herzog, D. Hueglin, and U. Osterwalder. New Sunscreen Actives. In Shaath N., editor, *Sunscreens: Regulations and Commercial Development*, pages 291–320. CRC Press, Boca Ration, Florida, USA, 2005.
- [10] S. Pattanaargson, T. Munhapol, P. Hirunsupachot, and P. Luangthongaram. Photoisomerization of Octyl Methoxycinnamate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161:269–274, 2004.
- [11] A. M. Calafat, L.-Y. Wong, X. Ye, J. A. Reidy, and L. L. Needham. Concentrations of the Sunscreen Agent Benzophenone-3 in Residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003–2004. *Environmental Health Perspectives*, 116:893–897, 2008.
- [12] G. P. Pfeifer and A. Besaratinia. UV Wavelength-Dependent DNA Damage and Human Non-Melanoma and Melanoma Skin Cancer. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 11:90–97, 2012.

-
- [13] M. M. Ristić, M. Petković, and M. Etinski. Quantum-Chemical Investigation of the Photoproduct of the Reaction of Two 1-Methylthymine Molecules: the Pyrimidine (6-4) Pyrimidone Adduct. *J. Serb. Chem. Soc.*, 77:1037–1045, 2012.
- [14] W. Schwack and T. Rudolph. Photochemistry of Dibenzoyl Methane UVA Filters Part 1. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 28:229–234, 1995.
- [15] P. Gacoin. Studies of the Triplet State of Carbonyl Compounds. I. Phosphorescence of β -Diketones. *The Journal of Chemical Physics*, 57:1418–1425, 1972.
- [16] D. Veierov, T. Bercovici, E. Fischer, Y. Mazur, and A. Yogev. Photoisomerization of the Enol Form of 1, 3-Dicarbonyl Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99:2723–2729, 1977.
- [17] H. Gonzenbach, T. J. Hill, and T. G. Truscott. The Triplet Energy Levels of UVA and UVB Sunscreens. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 16:377–379, 1992.
- [18] S. Tobita, J. Ohba, K. Nakagawa, and H. Shizuka. Recovery Mechanism of the Reaction Intermediate Produced by Photoinduced Cleavage of the Intramolecular Hydrogen Bond of Dibenzoylmethane. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 92:61–67, 1995.
- [19] I. Andrae, A. Bringham, F. Böhm, H. Gonzenbach, T. Hill, L. Mulroy, and T. G. Truscott. A UVA Filter (4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane): Photoprotection Reflects Photophysical Properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 37:147–150, 1997.
- [20] A. Cantrell and D. J. McGarvey. Photochemical Studies of 4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane (BM-DBM). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 64:117–122, 2001.
- [21] A. Aspee, C. Aliaga, and J. C. Scaiano. Transient Enol Isomers of Dibenzoylmethane and Avobenzene as Efficient Hydrogen Donors toward a Nitroxide Pre-Fluorescent Probe. *Photochemistry and Photobiology*, 83:481–485, 2007.
- [22] G. J. Mturi and B. S. Martincigh. Photostability of the Sunscreening Agent 4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane (Avobenzene) in Solvents of Different Polarity and Proticity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200:410–420, 2008.
- [23] A. Kikuchi, N. Oguchi, and M. Yagi. Optical and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Excited States of 4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane and 4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylpropane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113:13492–13497, 2009.
- [24] C. Paris, V. Lhiaubet-Vallet, O. Jiménez, C. Trullas, and M. A. Miranda. A Blocked Diketo Form of Avobenzene: Photostability, Photosensitizing Properties and Triplet Quenching by a Triazine-Derived UVB-Filter. *Photochemistry and Photobiology*, 85:178–184, 2009.
- [25] M. Yamaji and M. Kida. Photothermal Tautomerization of a UV Sunscreen (4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane) in Acetonitrile Studied by Steady-State and Laser Flash Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117:1946–1951, 2013.

-
- [26] L. Pinto da Silva, P. J. O. Ferreira, D. J. R. Duarte, M. S. Miranda, and J. C. G. Esteves da Silva. Structural, Energetic, and UV–Vis Spectral Analysis of UVA Filter 4-Tert-Butyl-4-Methoxydibenzoylmethane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:1511–1518, 2014.
- [27] A. Kikuchi, N. Oguchi-Fujiyama, K. Miyazawa, and M. Yagi. Triplet–Triplet Energy Transfer from a UV-A Absorber Butylmethoxydibenzoylmethane to UV-B Absorbers. *Photochemistry and Photobiology*, 90:511–516, 2014.
- [28] P. K. Verma, F. Koch, A. Steinbacher, P. Nuernberger, and T. Brixner. Ultrafast UV-Induced Photoisomerization of Intramolecularly H-Bonded Symmetric β -Diketones. *Journal of the American Chemical Society*, 136:14981–14989, 2014.
- [29] A. D. Dunkelberger, R. D. Kieda, B. M. Marsh, and F. F. Crim. Picosecond Dynamics of Avobenzone in Solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119:6155–6161, 2015.
- [30] P. K. Verma, A. Steinbacher, F. Koch, P. Nuernberger, and T. Brixner. Monitoring Ultrafast Intramolecular Proton Transfer Processes in an Unsymmetric β -Diketone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:8459–8466, 2015.
- [31] G. H. G. Trossini, V. G. Maltarollo, R. Garcia, C. Pinto, M. V. R. Velasco, K. M. Honorio, and A. Baby. Theoretical Study of Tautomers and Photoisomers of Avobenzone by DFT Methods. *Journal of Molecular Modeling*, 21:319, 2015.
- [32] S. Mandal, R. Bera, S. Das, S. K. Nayak, A. Pramanik, and A. Patra. Photon Harvesting in Sunscreen-Based Functional Nanoparticles. *ChemPhysChem*, 16:3618–3624, 2015.
- [33] J. Zawadiak and M. Mrzyczek. UV Absorption and Keto–Enol Tautomerism Equilibrium of Methoxy and Dimethoxy 1, 3-Diphenylpropane-1, 3-Diones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75:925–929, 2010.
- [34] Milena Petković and Mihajlo Etinski. Intramolecular OHO Bonding in Dibenzoylmethane Symmetry and Spectral Manifestations. *RSC Advances*, 4:38517–38526, 2014.
- [35] M. Perić. *Struktura i spektri molekula*. Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, Srbija, 2009.
- [36] D. D. Fitts. *Principles of Quantum Mechanics: as Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [37] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2017.
- [38] L. Piela. *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2006.
- [39] A. Szabo and N. S Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Mineola, New York, USA, 1996.
- [40] M. Etinski. *Comparison Between Time-Dependent and Time-Independent Methods for the Calculation of Inter-System Crossing Rates: Application to Uracil and its Derivatives*. PhD thesis, Heinrich Heine University Duesseldorf, Duesseldorf, Germany, 2010.
- [41] M. Petković. *Primenjena kvantna hemija*. Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Srbija, 2013.

-
- [42] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: a Step-by-Step Introduction. ISBN 978-90-807215-1-7:freely available at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>, 2002-2013.
- [43] TURBOMOLE V7.0 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [44] S. Grimme. Improved Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory by Separate Scaling of Parallel- and Antiparallel-Spin Pair Correlation Energies. *The Journal of Chemical Physics*, 118:9095–9102, 2003.
- [45] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen. The Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles Model CC2. *Chemical Physics Letters*, 243:409–418, 1995.
- [46] O. Vahtras, J. Almlöf, and M. W. Feyereisen. Integral Approximations for LCAO-SCF Calculations. *Chemical Physics Letters*, 213:514–518, 1993.
- [47] C. Hättig and F. Weigend. CC2 Excitation Energy Calculations on Large Molecules Using the Resolution of the Identity Approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 113:5154–5161, 2000.
- [48] C. Hättig. Geometry Optimizations with the Coupled-Cluster Model CC2 Using the Resolution-of-the-Identity Approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 118:7751–7761, 2003.
- [49] A. Köhn and C. Hättig. Analytic Gradients for Excited States in the Coupled-Cluster Model CC2 Employing the Resolution-of-the-Identity Approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 119:5021–5036, 2003.
- [50] C. Hättig and A. Köhn. Transition Moments and Excited-State First-Order Properties in the Coupled-Cluster Model CC2 Using the Resolution-of-the-Identity Approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 117:6939–6951, 2002.
- [51] A. Hellweg, S. A. Grün, and C. Hättig. Benchmarking the Performance of Spin-Component Scaled CC2 in Ground and Electronically Excited States. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:4119–4127, 2008.
- [52] N. Winter, N. K. Graf, S. Leutwyler, and C. Hättig. Benchmarks for 0-0 Transitions of Aromatic Organic Molecules DFT-B3LYP, ADC (2), CC2, SOS-CC2 and SCS-CC2 Compared to High-Resolution Gas-Phase Data. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:6623–6630, 2013.
- [53] S. Lobsiger, M. Etinski, S. Blaser, H.-M. Frey, C. Marian, and S. Leutwyler. Intersystem Crossing Rates of S₁ State Keto-Amino Cytosine at Low Excess Energy. *The Journal of Chemical Physics*, 143:234301, 2015.
- [54] T. H. Dunning Jr. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90:1007–1023, 1989.
- [55] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, and R. J. Harrison. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96:6796–6806, 1992.

-
- [56] F. Weigend, A. Köhn, and C. Hättig. Efficient Use of the Correlation Consistent Basis Sets in Resolution of the Identity MP2 Calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 116:3175–3183, 2002.
- [57] A. Klamt and G. Schüürmann. COSMO: a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 5:799–805, 1993.
- [58] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, and F. Eckert. COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an Efficient Quantum Chemical Code Towards Liquid Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:2187–2193, 2000.
- [59] M. Etinski and C. M. Marian. Ab Initio Investigation of the Methylation and Hydration Effects on the Electronic Spectra of Uracil and Thymine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:4915–4923, 2010.
- [60] M. Etinski and C. M. Marian. Overruling the Energy Gap Law: Fast Triplet Formation in 6-Azauracil. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:15665–15671, 2010.
- [61] V. Rai-Constapel, M. Etinski, and C. M. Marian. Photophysics of Xanthone: a Quantum Chemical Perusal. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117:3935–3944, 2013.
- [62] C. M. Marian, M. Etinski, and V. Rai-Constapel. Reverse Intersystem Crossing in Rhodamines by Near-Infrared Laser Excitation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:6985–6990, 2014.
- [63] M. Etinski, J. Tatchen, and C. M. Marian. Thermal and Solvent Effects on the Triplet Formation in Cinnoline. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:4740–4751, 2014.
- [64] T. Fleig, S. Knecht, and C. Hättig. Quantum-Chemical Investigation of the Structures and Electronic Spectra of the Nucleic Acid Bases at the Coupled Cluster CC2 Level. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111:5482–5491, 2007.
- [65] M. Petković, M. Ristić, and M. Etinski. Stability and Anharmonic N–H Stretching Frequencies of 1-Methylthymine Dimers: Hydrogen Bonding versus π -Stacking. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120:1536–1544, 2016.
- [66] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Photophysics of Malonaldehyde: an Ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103:4494–4504, 1999.
- [67] X.-B. Chen, W.-H. Fang, and David L. Phillips. Theoretical Studies of the Photochemical Dynamics of Acetylacetone: Isomerization, Dissociation, and Dehydration Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110:4434–4441, 2006.
- [68] J. D. Coe and T. J. Martínez. Ab Initio Molecular Dynamics of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Around a Three-State Conical Intersection in Malonaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110:618–630, 2006.
- [69] A. Trivella, T. N. Wassermann, J. M. Mestdagh, C. M. Tanner, F. Marinelli, P. Roubin, and S. Coussan. New Insights into the Photodynamics of Acetylacetone: Isomerization and Fragmentation in Low-Temperature Matrixes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:8300–8310, 2010.

-
- [70] M. Etinski, T. Fleig, and C. M. Marian. Intersystem Crossing and Characterization of Dark States in the Pyrimidine Nucleobases Uracil, Thymine, and 1-Methylthymine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113:11809–11816, 2009.
- [71] J. Plotner and A. Dreuw. Molecular Mechanism of the Z/E-Photoisomerization of Hemithioindigo Hemistilbene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113:11882–11887, 2009.
- [72] D. G. Truhlar and C. A. Mead. Relative Likelihood of Encountering Conical Intersections and Avoided Intersections on the Potential Energy Surfaces of Polyatomic Molecules. *Physical Review A*, 68:032501, 2003.
- [73] M. Ben-Nun, J. Quenneville, and T. J. Martínez. Ab Initio Multiple Spawning: Photochemistry from First Principles Quantum Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104:5161–5175, 2000.
- [74] M. Barbatti, J. Paier, and H. Lischka. Photochemistry of Ethylene: A Multireference Configuration Interaction Investigation of the Excited-State Energy Surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 121:11614–11624, 2004.
- [75] M. A. El-Sayed. Triplet State. Its Radiative and Nonradiative Properties. *Accounts of Chemical Research*, 1:8–16, 1968.
- [76] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. Gaussian 09, revision d. 01. *Inc., Wallingford CT, USA*, 2009.
- [77] L. A. Baker, S. E. Greenough, and V. G. Stavros. A Perspective on the Ultrafast Photochemistry of Solution-Phase Sunscreen Molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7:4655–4665, 2016.
- [78] L. A. Baker, B. Marchetti, T. N. V. Karsili, V. G. Stavros, and M. N. R. Ashfold. Photoprotection: Extending Lessons Learned From Studying Natural Sunscreens to the Design of Artificial Sunscreen Constituents. *Chemical Society Reviews*, 46:3770–3791, 2017.
- [79] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, V. Ferretti, and G. Gilli. Covalent Versus Electrostatic Nature of the Strong Hydrogen Bond: Discrimination Among Single, Double, and Asymmetric Single-Well Hydrogen Bonds by Variable-Temperature X-Ray Crystallographic Methods in β -Diketone Enol RAHB Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 126:3845–3855, 2004.
- [80] M. Etinski and B. Ensing. Puzzle of the Intramolecular Hydrogen Bond of Dibenzoylmethane Resolved by Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122:5945–5954, 2018.
- [81] V. Feyer, K. C. Prince, M. Coreno, S. Melandri, A. Maris, L. Evangelisti, W. Caminati, B. M. Giuliano, H. G. Kjaergaard, and V. Carravetta. Quantum Effects for a Proton in a Low-Barrier, Double-Well Potential: Core Level Photoemission Spectroscopy of Acetylacetone. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:521–526, 2018.
- [82] F. Della Sala, R. Rousseau, A. Görling, and D. Marx. Quantum and Thermal Fluctuation Effects on the Photoabsorption Spectra of Clusters. *Physical Review Letters*, 92:183401, 2004.

-
- [83] A. Kaczmarek, M. Shiga, and D. Marx. Quantum Effects on Vibrational and Electronic Spectra of Hydrazine Studied by “On-The-Fly” Ab Initio Ring Polymer Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113:1985–1994, 2009.
- [84] Y. K. Law and A. A. Hassanali. Role of Quantum Vibrations on the Structural, Electronic, and Optical Properties of 9-Methylguanine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119:10816–10827, 2015.
- [85] S. Sappati, A. Hassanali, R. Gebauer, and P. Ghosh. Nuclear Quantum Effects in a HIV/Cancer Inhibitor: The Case of Ellipticine. *The Journal of Chemical Physics*, 145:205102, 2016.
- [86] M. Barbatti and K. Sen. Effects of Different Initial Condition Samplings on Photodynamics and Spectrum of Pyrrole. *International Journal of Quantum Chemistry*, 116:762–771, 2016.
- [87] L. Grisanti, D. Pinotsi, R. Gebauer, G. S K. Schierle, and A. A. Hassanali. A Computational Study on How Structure Influences the Optical Properties in Model Crystal Structures of Amyloid Fibrils. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:4030–4040, 2017.
- [88] Y. K. Law and A. A. Hassanali. The Importance of Nuclear Quantum Effects in Spectral Line Broadening of Optical Spectra and Electrostatic Properties in Aromatic Chromophores. *The Journal of Chemical Physics*, 148:102331, 2018.
- [89] T. J. Zuehlsdorff, J. A. Napoli, J. M. Milanese, T. E. Markland, and C. M. Isborn. Unraveling Electronic Absorption Spectra Using Nuclear Quantum Effects: Photoactive Yellow Protein and Green Fluorescent Protein Chromophores in Water. *The Journal of Chemical Physics*, 149:024107, 2018.
- [90] M. Barbatti, A. J. A. Aquino, and H. Lischka. The UV Absorption of Nucleobases: Semi-Classical Ab Initio Spectra Simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:4959–4967, 2010.
- [91] R. Crespo-Otero and M. Barbatti. Spectrum Simulation and Decomposition with Nuclear Ensemble: Formal Derivation and Application to Benzene, Furan and 2-Phenylfuran. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131:1237, 2012.
- [92] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter. Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach. *Computer Physics Communications*, 167:103–128, 2005.
- [93] A. D. Becke. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, 38:3098, 1988.
- [94] C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr. The Density Functional Theory of Molecular Electronic Structure Physical. *Physical Review B*, 37:785–795, 1998.
- [95] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132:154104, 2010.
- [96] G. Lippert, M. Parrinello, and Jurg H. A Hybrid Gaussian and Plane Wave Density Functional Scheme. *Molecular Physics*, 92:477–488, 1997.

-
- [97] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials. *Physical Review B*, 54:1703, 1996.
- [98] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, and C. M. Marian. Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian. *The Journal of Chemical Physics*, 144:034104, 2016.
- [99] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 100:5829–5835, 1994.
- [100] O. Treutler and R. Ahlrichs. Efficient Molecular Numerical Integration Schemes. *The Journal of Chemical Physics*, 102:346–354, 1995.
- [101] A. D. Becke. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98:1372–1377, 1993.
- [102] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, and R. Ahlrichs. RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. *Chemical Physics Letters*, 294:143–152, 1998.
- [103] S. Grimme. Improved Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory by Separate Scaling of Parallel- and Antiparallel-Spin Pair Correlation Energies. *The Journal of Chemical Physics*, 118:9095–9102, 2003.
- [104] W. Domcke, L. S. Cederbaum, H. Köppel, and W. Von Niessen. A Comparison of Different Approaches to the Calculation of Franck-Condon Factors for Polyatomic Molecules. *Molecular Physics*, 34:1759–1770, 1977.
- [105] M. Etinski, J. Tatchen, and C. M. Marian. Time-Dependent Approaches for the Calculation of Intersystem Crossing Rates. *The Journal of Chemical Physics*, 134:154105, 2011.
- [106] M. Etinski, V. Rai-Constapel, and C. M. Marian. Time-Dependent Approach to Spin-Vibronic Coupling: Implementation and Assessment. *The Journal of Chemical Physics*, 140:114104, 2014.
- [107] A. J. A. Aquino, H. Lischka, and C. Hättig. Excited-State Intramolecular Proton Transfer: a Survey of TDDFT and RI-CC2 Excited-State Potential Energy Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109:3201–3208, 2005.

Biografija

Marko Kojić rođen je 12.03.1991. godine u Kruševcu, Republika Srbija, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne studije Fakulteta za fizičku hemiju je upisao akademske 2010/2011. godine i diplomirao akademske 2013/2014 godine sa prosečnom ocenom 8,33. Diplomski rad pod nazivom „Struktura avobenzona u osnovnom i pobuđenim elektronskim stanjima“ odbranio je sa ocenom 10 (deset).

Školske 2014/2015. godine upisuje master akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju koje završava sa prosečnom ocenom 9,75. Master rad pod nazivom „Implementacija i testiranje vremenski zavisne metode za računanje rezonantnih ramanskih spektara u aproksimaciji linearnog sprezanja“ odbranio je sa ocenom 10. Od školske 2015/2016. godine je student doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju.

Autor je 2015. godine dobio godišnju nagradu *Pavle Savić* Društva fizikohemičara Srbije za izuzetan uspeh u toku studija. Tokom leta 2016 godine, kandidat je boravio dva meseca na Univerzitetu u Virzburgu, na Institutu za fizičku i teorijsku hemiju, SR Nemačka, radeći u grupi prof. Engelsa.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani Marko Kojić
Broj indeksa 2015/0306

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih mehanizama fotopobuđenog avobenzona pomoću ab initio metoda

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica

U Beogradu, _____ godine.

Potpis autora

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Marko Kojić
Broj indeksa 2015/0306
Studijski program Doktorske akademske studije fizičke hemije
Naslov rada Teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih mehanizama
fotopobuđenog avobenzona pomoću ab initio metoda
Mentor dr Mihajlo Etinski, vanredni profesor

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, _____ godine.

Potpis autora

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

*Teorijsko istraživanje strukture i relaksacionih mehanizama fotopobuđenog avobenzona
fotopobuđenog avobenzona pomoću ab initio metoda*

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio:

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo - nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerade (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo bez prerade (CC BY-ND)
5. Autorstvo - deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

У Београду, _____ године.

Потпис аутора

-
1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
 2. Autorstvo - nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
 3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
 4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
 5. Autorstvo - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
 6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.