

Beszámoló

a 72423 számú, „Kemi- és biolumineszcenciás folyamatok elektronszerkezeti problémáinak tanulmányozása magas szintű kvantumkémiai módszerekkel” című OTKA által támogatott projektről

A kémiai reakciók eredményeként fellépő fénykibocsátás (kemilumineszcencia) a természet egyik legizgalmasabb tünete. Mindenki rácsodálkozik, amikor először lát világító bogarat az éjszakában, vagy színesen világító halat egy akváriumban. Ezért aztán e jelenséget régóta és sokan vizsgálják, és mára a fénytünetet okozó folyamatokat nagyjából értjük: kémiai reakció során egy molekula gerjesztett állapota képződik, amely fény kibocsátásával stabilizálódik, így kerül vissza alapállapotába; a fény színe a gerjesztett és az alapállapot energiakülönbségétől függ. Bár e jelenséget sokan vizsgálták kísérleti és elméleti módszerekkel, a részletekről még sok mindent nem tudunk. Nincs részletes magyarázat pl. a legegyszerűbb kemilumineszcenciás rendszer, a szinglett oxigén fénykibocsátásának magyarázatára. A projekt célja tehát az volt, hogy megértsünk e folyamatok elméletének részleteit, metodikailag megtaláljuk a leírásra alkalmas módszereket.

A projekt a terveknek megfelelően indult: az oxigénmolekula kemilumineszcenciáját szerettük volna modellezni. Korábbi vizsgálatokból már tudtuk, hogy a folyamatban oxigénmolekulák dimerjei vesznek részt. Ezért dimer gerjesztett állapotainak kvantumkémiai leírását végeztük el, cél a komplex szerkezetének leírása volt. A monomerek többféle szerkezetű közeledést feltételeztünk: lineáris, négyszög, T-alakú, cisz, transz és propeller. Annak ellenére, hogy a lehető legmagasabb szintű (MCSCF és MRCI) módszereket használtuk, megfelelően stabil gerjesztett dimereket nem sikerült azonosítanunk. Ezek nélkül pedig a kísérletekből jól ismert kemilumineszcencia nem tűnt magyarázhatónak, hiszen nem sikerült a sugárzást okozó rendszert azonosítani. Be kell vallanom, tanácstalan voltam, pedig az egész projekt sikere e kezdeti lépés pontos leírásán alapult. A megoldást csak évekkel később sikerült megtalálni, erről a beszámoló végén számolok be.

Időközben a munkát az is hátráltatta, hogy nem sikerült megfelelő munkatársat találnom. Igyekeztem biztosabb sikerrel kecsegtető problémákra koncentrálni. Korábbi eredményeimre alapozva a fény és molekulák más jellegű kölcsönhatását (abszorpció) vizsgáltam; ezektől a számításoktól azt vártam, hogy a későbbiek szempontjából fontos módszertani tapasztalatokkal fognak szolgálni. Így került sor a citozin (1. közlemény) és az azametán (8. közlemény) gerjesztési spektrumainak szimulálására. Ehhez felhasználtuk az EOMEE-CCSD szintem számított nem-adiabatikus csatolásokat is, melyet az előző OTKA projektem keretében dolgoztam ki. Az eredmények különösen a citozin esetén érdekesek, mert kiderült, hogy a spektrumban mindössze két átmenet látszik, míg a korábbi kísérleti munkák a spektrumot négy átmenettel magyarázták. A módszer pontossága biztató, feltétlenül alkalmazható lesz a kemilumineszcenciás folyamatokhoz is. Ezen felül metodikai fejlesztést végeztem: kidolgoztuk a kísérleti szempontból fontos spin-rotációs tenzor coupled-cluster szintű számításának módszerét (5. közlemény); összefoglaló cikket írtam az ún. multireferenciás coupled-cluster módszerekről (6. közlemény).

Az O₂ dimerjével kapcsolatos problémák vezettek az ózon molekula vizsgálatához, mivel ez egy fontos közbenső molekula, mely az O₄ bomlása közben is keletkezhet. Az eredmények más szempontból is érdekesek: az ózon rezgési spektruma anomáliás izotópeffektus mutat. Cél nagyon pontos alapállapotú potenciálfelület meghatározása volt, ehhez a legmodernebb MRCI típusú módszereket használtuk. A szisztematikus számításaink kitértek az egyelektron bázisra, a referenciatér méretére, az ún. „internal contraction” szerepére. Megállapítottuk, hogy mindezek nagyon fontos szerepet játszanak. Azonban, az ózon esetén nem lehetséges egy olyan elméleti szint használata a számításokban, amely mindezeket figyelembe veszi, ezért egy járulékok összegzésén alapuló módszer dolgoztunk ki. Ennek alapján a korábban elérhetőnél egy szinttel pontosabb

(nagyobb bázis) globális Born-Oppenheimer felületet sikerült számítani ic-MR-AQCC szinten. Megállapítottuk ennek hiányosságait és javaslatot tettünk ezek kijavítására. Vizsgáltuk a disszociációs csatorna felületét is. Megállapítottuk, hogy mind a korreláció, mind pedig a bázis növelése a csatornában található maximum eltűnéséhez vezethet. Ugyanakkor kudarc, hogy nem sikerült kontrahálatlan MR-CI felületet elkészíteni, nem sikerült ugyanis a felmerült technikai problémákat maradéktalanul kiküszöbölni. (4. közlemény) Vizsgáltuk továbbá, hogy miért nem pontosak az O_3 disszociációjával kapcsolatos adataink. Megállapítottuk, hogy ez a potenciálfelület alakjával függ össze, ennek megfelelő korrekciót alkalmazva minden eddiginél pontosabb potenciálfelületet kaptunk (18. közlemény). Az eredmények fontosságát jelzi, hogy az ún. „reef” nemlétéről egy külön cikket írtunk, mely az elméleti és kísérleti eredményeket foglalja össze. Ezt a Phys. Rev. Letters folyóiratban próbáljunk publikálni (21. közlemény).

A projekthez látszólag nem kapcsolódik, de egy részprobléma pontosabb megértése miatt volt szükség a LiH molekula alapállapotú potenciálfelületének számításra. Arra voltunk kíváncsiak, hogy milyen faktorok befolyásolják a potenciálfelület, illetve az abból számított rezgési energiaszintek pontosságát. Born-Oppenheimer potenciálfelületet (kontrahálatlan) MR-CISD módszerrel, az ún. cc-pwCV5Z bázissal és 4 elektron/15 pálya komplett aktív tér (CAS) referenciával határoztuk meg. Ez az elméleti szint megfelel a ma alkalmazható legmagasabb szintnek és – tudomásunk szerint – az eddigi legpontosabb számításokat jelenti az LiH molekula esetében. Teljes bázisra való extrapolációt is elvégeztük úgy, hogy ehhez a cc-pwCVXZ bázissal $X=T,Q,5$ esetén kapott eredményeket használtuk fel. Megállapítottuk, hogy az eredmények az egyelektron-bázist tekintve nem konvergáltak. Ezért K. Petterson (USA) segítségével kifejlesztettük a sorozat következő bázisát cc-pwCV6Z, ezzel is elvégeztük a teljes potenciálfelület számítását és az extrapolációt is. Az így kapott eredmények már konvergálnak tekinthetők. Diagonális Born-Oppenheimer korrekciót (DBOC) szintén MR-CISD szinten, cc-pwCVTZ bázist használva, 4 elektron/15 pálya CAS referenciater mellett határoztuk meg. Érdeemes megjegyezni, hogy ilyen magas szinten még semmilyen molekulára sem készült DBOC számítás. Teszteltük a gerjesztési szint szerepét az eredményekre: nem-adiabatikus csatolást a LiH legalacsonyabb négy A_1 szimmetriájú állapota között határoztuk meg, ugyancsak MRCISD szinten, cc-pwCV5Z bázissal. Rezgési Born-Oppenheimer β függvényt a fenti mennyiségekből számítottuk ki. Ez a függvény a nem-adiabatikus rezgési probléma ún. Bunker-Moss modelljének egyik fontos állandója. Vizsgáltuk, hogy a magasabb állapotok mennyivel járulnak hozzá e függvényhez, és megállapítottuk, hogy LiH esetén az első gerjesztett állapot figyelembevétele elegendő. A fentiek alapján meghatározott mennyiségeket felhasználtuk az LiH molekula alapállapota rezgési szintjeinek kiszámítására. A kapott potenciálfelület messze felülmúlja a korábbiak pontosságát. Korrelációt tekintve full-CI minőségű, jól közelíti a bázis-limitet is. A Diagonális Born-Oppenheimer korrekció különösen fontosnak bizonyult, ugyanúgy, mint a nem-adiabatikus korrekció. A felület pontosságáról mi sem mond többet, minthogy az összes (izotóptól függően 15-25) rezgési szintet 1 cm^{-1} pontossággal sikerült meghatározni, amely minden eddiginél pontosabb eredmény (7. és 9. közlemények).

2010 ősztől 2011 nyaráig vendégprofesszor voltam az Egyesült Államokban HAESF ösztöndíjjal. Erre az időre felfüggesztettem a projektet, mert munkatárs hiányában nem volt, aki ezen dolgozzon. Sajnos ennek a késlekedésnek súlyos következményei lettek. Egy svéd kolléga (Roland Lidh) szinte ugyanazon munkaterv mellett gyakorlatilag elvégezte a pályázatban tervezett kutatásokat. 2010-2011-ben öt cikke jelent meg a témában, azóta egy nemzetközi konzorcium keretében ontják a cikkeket. A vele való verseny értelmetlenné látszott. Miután megállapítottuk, hogy Lindh és munkatársai lelőtték kutatásainkat, alaposan megvizsgáltuk, hogy hol tudnánk e témához még jelentős hozzájárulást kifejteni. Kiderült, hogy még metodikájában is nagyon hasonló eljárásokat használtak az általunk használatoshoz, és, bár az általam fejlesztett módszerek valamivel pontosabbak, a rendszer mérete okán e számítások nem lennének triviálisak, és nem várható, hogy a végkövetkeztetések módosulnának.

Ezért a következő tervet dolgoztuk ki a folytatásra, melyet 2012-es időszaki beszámolóban ismertettem:

1. tovább vizsgáltuk az O₂ molekula lumineszcenciáját, melyet a svéd kollégák nem vizsgálták és a projekt korábbi szakaszában már nagy energiát fektettünk. Az akkor felmerült problémák megoldása lett a cél. Erről alább számolok be.
2. Módszerfejlesztésre koncentráltunk: felkérésre a nagy presztízsű Chemical Reviews hasábjain írtunk kollégáimmal összefoglaló cikket a multikonfigurációs módszerekről (MCSCF és MRCI) (13. közlemény), melyeket az kemilumineszcencia leírására is használunk. További fontos eredmény, hogy a coupled cluster módszerek gyorsítására dolgoztunk ki egy hatékony algoritmust és programot. A módszer lényege, hogy az integrálok megfelelő méretű tömbökben rendezésével elérjük, hogy a megfelelő mátrix sűrű és ritka részei egymástól elkülönülnek, így hatékony mátrixszorzási algoritmusok használhatók (15. közlemény). Ezzel közel háromszoros gyorsulást értünk el CCSD számítások során. Az új algoritmust előszeretettel használják a CFOUR programcsomag felhasználói.
3. A szüneteltetés alatt elkezdett kutatásaimat folytattam nukleobázisok gerjesztett állapotain, előkészítve ezzel egy következő pályázatot. Ez a projekt annyiban kapcsolódik az eredeti témához, hogy itt is a fény és anyag kölcsönhatását vizsgáljuk a kitűzött nagy elméleti pontossággal. Ez utóbbi téma eredménye, hogy ún. „benchmark” számításokat végeztem nukleobázisok, ezek hidrátja, nukleotidok gerjesztett állapotaira. Kiderült, hogy az ún. coupled-cluster módszerek nagyon pontos eredményeket adnak (12., 14., és 17. közlemények).

A munkatervben szerepelt, a kemilumineszcencia dinamikai vizsgálat is. Mivel a kitűzött rendszereken ezt nem volt érdemes elvégezni a fent említett okok miatt, egy az Intézetünkben elvégzett kísérlet leírását választottuk inkább. Az FCNS molekula „molekuláris kapcsoló”-ként működhet, megfelelő gerjesztéssel (UV foton) lehet a lineáris és a gyűrűs formákat egymásba alakítani. Itt gerjesztett állapotokon végzett, ún. „surface hopping” dinamikával próbáltuk leírni a jelenséget (20. közlemény).

Most ideje visszatérnünk a projekt fő csapására. Az imént ismertetett projektek mellett folyamatosan foglalkoztunk az O₄ probléma megoldásával is. A fő gond az volt, hogy bármennyire próbáltuk pontosítani a számításokat, nem találtunk elegendően stabil van-der-Waals minimumot a szinglett O₂ molekulákból képzett komplex potenciálfelületén. Márpedig a megfelelően hosszú élettartammal rendelkező speciesz nélkül az észlelt emissziós spektrum nem magyarázható. Legnagyobb meglepetésünkre ez a következtetés igaz volt a monomerek bármely orientációjára. Két dolgot vettünk azonban észre:

- a) az alapállapot és a gerjesztett állapotok potenciálfelülete rendkívüli mértékben párhuzamos, az energiakülönbség gyakorlatilag független a monomerek távolságától;
- b) a van-der-Waals kölcsönhatásnak megfelelő távolságnál gyakorlatilag nulla az emisszió valószínűsége, az csak annál kb. 1-1.5 Å-nál rövidebb távolságoknál kezd hirtelen növekedni és éri el a kísérletileg észlelhető mértéket.

Tehát hiába találtunk volna stabil van-der-Waals komplexet, ez nem lehetne felelős az oxigén kemilumineszcenciájáért!! Viszont az első megállapításból következik, hogy a molekulák ütközésekor viszonylag hosszú ideig lenne lehetőség gyakorlatilag azonos frekvenciájú fény kibocsátására. Ez a hipotézis első hallásra nagyon szokatlan, így szükséges volt meggyőző számítási eredményekkel alátámasztani azt. Először egy nagyon egyszerű ütközési modellel próbálkoztunk. Ez semmi mást nem vett figyelembe, mint azt az időt, amennyit a két molekula egy bizonyos

távolságnál eltölt, amikor egy adott energiával egymás felé repül. Nagy örömeinkre már ez a végsőkéig egyszerűsített modell is éles emissziós spektrumot szolgáltatott, a kísérlettel egyező módon. Ebben a fázisban eredményeinket két konferencián is bemutattuk poszter formájában (10. és 16. közlemények). Vegyük észre, hogy az eredmény nagyon meglepő: a oxigén molekula kemilumineszcenciájáért nem a dimerben lévő vonzó kölcsönhatás felelős, hanem éppen ellenkezőleg: a taszítás. Csak elegendően nagy taszítás esetén nő meg eléggé az átmenet valószínűsége, azaz szűnik meg a monomerekre vonatkozó spin-tiltás.

Ahhoz azonban, hogy erről a bizarr magyarázatról meggyőzhessük a kémikus társadalmat, pontosabb ütközési modellre volt szükség. A pontosabb modell hasonló ahhoz, amelyet atomok radiatív asszociációja leírására használnak. Tulajdonképpen integrálni kell az emisszió valószínűségét a közeledés és távolodás során figyelembe véve azt az időt, amelyet a molekulák egy bizonyos R intermolekuláris távolságnál töltenek. Az időt a két molekula relatív sebessége határozza meg, mely a kezdeti kinetikus energia (E) potenciális energiával (figyelembe véve a centrifugális gátat is) csökkentet értékéből határozható meg. Az emissziós hatáskeresztmetszet a következő képlettel adható meg:

$$k = 8 \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \int_0^{b_{max}(E)} db \int_{R_{min}}^\infty \frac{b A(R)}{\sqrt{1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}}} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{k_B T}} dR.$$

ahol $A(R)$ az Einstein koefficiens, $V(R)$ a potenciális energia, b az impakt paraméter, k_B a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet.

A kapott hatáskeresztmetszetek jól egyeztek a kísérleti értékekkel. Az alábbi táblázat azt mutatja, hogy az orientációtól függetlenül az emissziós hatások nagyon jó egyezésben van Zagadullin és munkatársai legújabb eredményeivel.

Table 2: Predicted emission rate constants k at $T=300\text{K}$ for all states (in $10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) in various orientations.

| | $(a^1\Delta_g + a^1\Delta_g)_1$ | $(a^1\Delta_g + a^1\Delta_g)_2$ | $(a^1\Delta_g + a^1\Delta_g)_3$ | $(a^1\Delta_g + a^1\Delta_g)_4$ |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| D_{2h} (rectangular) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 48.70 |
| D_{2d} (crossed) | 0.00 | 0.12 | 0.10 | 0.00 |
| C_{2v} (trapezoidal) | 0.00 | 34.05 | 4.62 | 1.51 |
| T-shaped | 0.22 | 0.00 | 6.91 | 5.48 |
| $D_{\infty h}$ (collinear) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Experiment | 6.72 ± 0.15^a | | | |

^a Value from Ref. 13.

Ha a szimuláció alatt az emittált foton energiáját is feljegyezzük (alap- és gerjesztett állapotok energiakülönbsége) emissziós jel alakja is megkapható. Ezt mutatják az alábbi ábrák a különböző orientációkra.

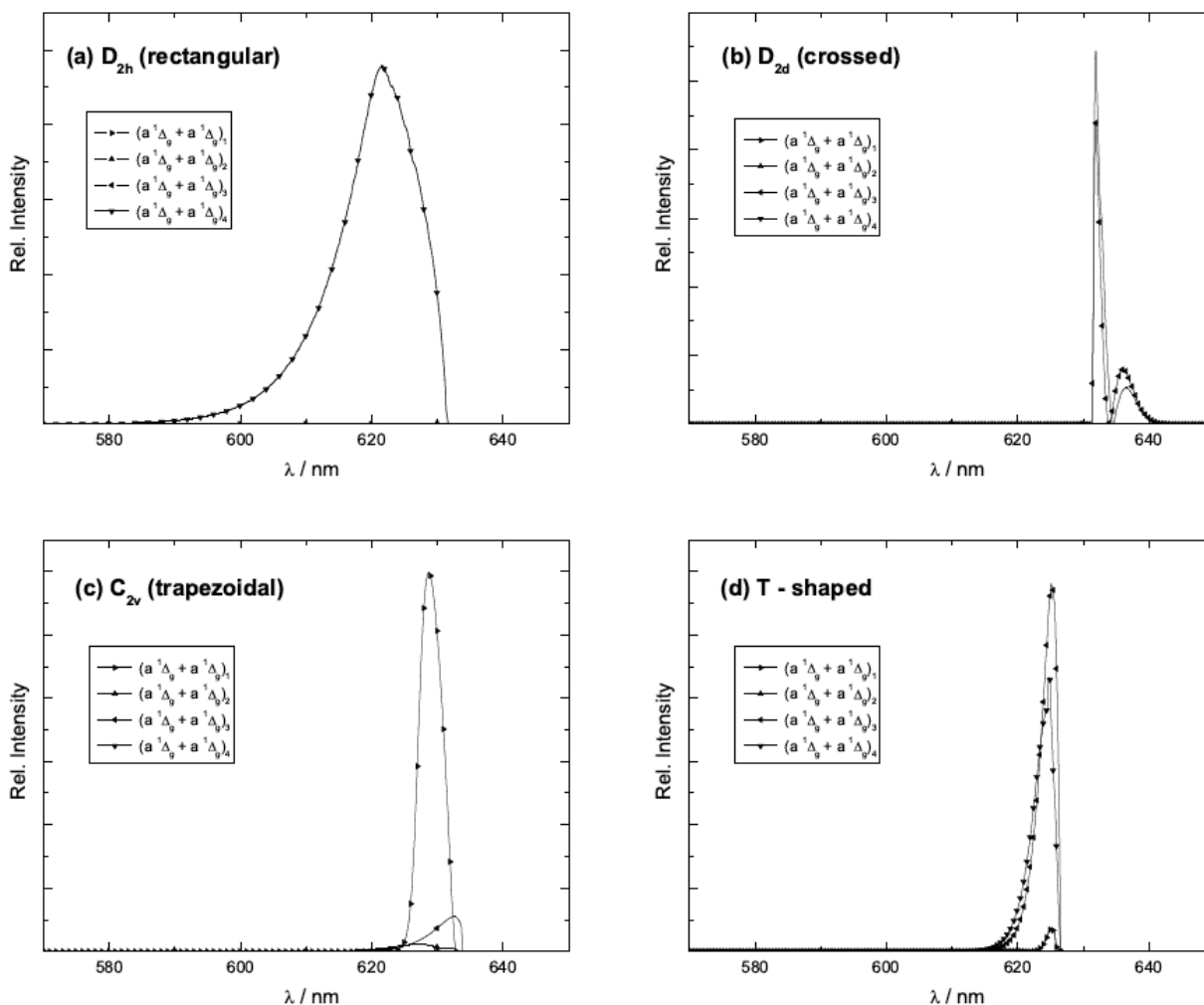


Figure 3: Simulated emission spectra at T=300K, in various orientations.

Láthatjuk, hogy ezek „normális” alakot mutatnak, olyant, amelyet egy stabil rendszer esetében kapnánk, a kísérleti megfigyeléssel egyező módon.

Ezek alapján bizonyítottnak látjuk, hogy a modell helyes és az oxigén kemilumineszcenciája a szinglett gerjesztett molekulák ütközésével valósul meg. A magyarázat újszerűsége arra bátorított fel minket, hogy megpróbáljuk nagy impaktfaktorú újságban publikálni az eredményeket. A cikknek két változata készült, a rövidebbel próbálkozunk a Nature Chemistry-ben, vagy Angewandte-ban, esetleg JACS-ben (19. közlemény). Ha ezek a folyóiratok mégsem tartják elegendően érdekesnek ezeket az eredményeket, a hosszabb változatot a JPC A-ban kívánjuk közölni.

Összefoglalva: a projekt eredeti céljának megfelelően sikerült a kemilumineszcenciával kapcsolatban egy nagyon új elméleti eredményt elérni, magyarázva annak mechanizmusát. A kutatási terv további részei erősen változtak, részben az O₄ rendszerrel kapcsolatos elméleti problémák miatt, részben pedig a svéd kutatócsoport tevékenysége miatt. Sikerült viszont jelentős és fontos eredményeket elérni rokon rendszerekre, melyek közül a metodikai fejlesztések, valamint az ózonnal kapcsolatos eredmények emelendők ki.

Végezetül megemlítem, hogy készültek ismeretterjesztő cikkek is a témában, a Magyar Kémikus

Lapja (3. cikk), a Természet Világa (2. cikk) és a Magyar Kémiai Folyóirat (11. cikk) hasábjain írtam a kemi- és biolumineszcenciáról. Ezen kívül egy ismeretterjesztő előadással szerepeltem az ELTE Kémiai Intézet „Alkímia Ma” előadássorozatában (http://www.chem.elte.hu/pr/alkimia_ma_2008_09.html), a „Meet the Scientists” programban (<http://www.meetthescientist.hu>), ezen felül több gimnáziumban országszerte.

Budapest, 2014. július 30.

Dr. Szalay Péter
egyetemi tanár