

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO DELAGO KOYANAGUI

Fotofísica da 2(1H)-pirimidinona
e 1-metil-2(1H)-pirimidinona

Versão corrigida da dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

SÃO PAULO

DATA DO DEPÓSITO NA SPG:
20 DE FEVEREIRO DE 2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO DELAGO KOYANAGUI

Fotofísica da 2(1H)-pirimidinona e 1-metil-2(1H)-pirimidinona

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin

SÃO PAULO
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

K75f Koyanagui, Eduardo Delago
Fotofísica da 2(1H)-pirimidinona e 1-metil-2(1H)-
pirimidinona / Eduardo Delago Koyanagui. - São
Paulo, 2020.
88 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Borin, Antonio Carlos

1. físico-química. 2. fotofísica. 3. estrutura
eletrônica. 4. estado excitado. I. T. II. Borin,
Antonio Carlos, orientador.

Dedicatória

Para minha mãe e para meu pai,
que sacrificaram e ainda sacrificam
tudo pelos filhos.

Agradecimentos

Agradeço aos meus irmãos e irmã, aos amigos e amigas no laboratório e ao Professor Borin. Mesmo enfrentando tantas lutas pessoais, todos dedicaram uma parte de seus dias para me ajudar nas minhas.

Agradeço aos meus amigos fora do laboratório pelo apoio e conselhos em momentos difíceis.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de estudos, que me permitiram me dedicar ao Mestrado.

Resumo

(Koyanagui, E. D.) **Fotofísica da 2(1H)-pirimidinona e 1-metil-2(1H)-pirimidinona.** 2020. 88 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Após absorver radiação ultravioleta, as nucleobases do DNA são excitadas e retornam ao estado fundamental muito rapidamente, em uma escala de tempo de alguns picossegundos ou menos. Moléculas análogas às nucleobases têm tido papel cada vez mais importante como agentes fototerápicos, sondas fluorescentes e como modelos para a descrição de sistemas mais complexos no DNA. Esses análogos também são importantes no entendimento das propriedades ultra-rápidas das nucleobases canônicas.

O objetivo deste trabalho é explicar as propriedades fotofísicas da 2(1H)-pirimidinona (2P) e da 1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P), especificamente os processos fotofísicos dos estados eletrônicos excitados, populados após absorção de radiação ultravioleta.

As propriedades fotofísicas da 2P e 1M2P foram investigadas interpretando a topologia das superfícies de energia potencial, que foram descritas pelos métodos *Complete Active-Space Self-Consistent Field* (CASSCF) e *Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2); esses métodos caracterizam equilibradamente diferentes estados eletrônicos e regiões distintas das diversas superfícies de energia potencial. O conjunto de funções de bases atômicas usado em todos os cálculos foi o cc-pVDZ.

A 2(1H)-pirimidinona, após ser excitada pela luz ultravioleta, decai rapidamente para um ponto estacionário na superfície do estado eletrônico excitado, S_1 , e a sua fotofísica será determinada a partir desse ponto. O mecanismo consiste em uma competição entre um decaimento eficiente para o estado fundamental e a formação de estados tripletos. O primeiro tipo de decaimento acontecerá após a molécula superar uma barreira energética, acessando uma região de cruzamento triplo entre o estado excitado S_1 , o estado tripleto T_1 e o estado fundamental. Nessa região, o decaimento eficiente para o estado fundamental competirá com a transição para T_1 . A formação de tripletos será determinada, em adição à transição para T_1 no cruzamento entre três estados, por uma região de cruzamento entre S_1 e T_2 , acessada atravessando uma barreira à partir do mínimo do S_1 .

Um mecanismo semelhante é observado para a 1-metil-2(1H)-pirimidinona, com a importante diferença de que o acesso ao estado T_2 não depende de atravessar uma barreira, mas da ativação de estados vibracionais no poço de potencial do ponto estacionário do estado S_1 .

Palavras-chave: CASSCF, CASPT2, 2(1H)-pirimidinona, 1-metil-2(1H)-pirimidinona, estado excitado, físico-química.

Abstract

(Koyanagui, E. D.) **Photophysics of 2(1H)-pyrimidinone e 1-metil-2(1H)-pyrimidinone.** 2020. 88 p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

After ultraviolet radiation absorption, DNA nucleobases return to the ground state in very fast process, in a timescale of a few picoseconds or less. Canonical nucleobases analogs have received considerable attention due to their role as phototherapeutic agents, fluorescent probes, and also as models for the description of more complex systems. These analogs are also important for better understanding the ultrafast properties of canonical nucleobases.

The aim of this work is to explain the photophysical properties of 2(1H)-pyrimidinone (2P) and 1-methyl-2(1H)-pyrimidinone (1M2P), specifically the photophysical processes of the excited electronic states, populated after the absorption of ultraviolet radiation.

The photophysical properties of 2P and 1M2P were investigated assessing the topology of the potential energy surfaces, employing the *Complete Active-Space Self-Consistent Field* (CASSCF) and *Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2) methods, which are capable of describing different electronic states in different regions of the potential energy surfaces in a balanced manner. The cc-pVDZ atomic function basis sets were employed in all calculations.

2(1H)-pyrimidinone, after being excited by light, rapidly decays to a stationary point on the electronic excited state potential energy hypersurface, S_1 , and its photophysics will be determined from this point on. The mechanism consists of a competition between an efficient decay to the ground state and the formation of triplet states. The first type of decay will happen after the molecule overcomes an energy barrier, accessing a region of triple crossing between S_1 , T_1 and the ground state. In this region, the efficient decay to the ground state will compete with the transition to T_1 . In addition to the transition to T_1 in the three-state crossing, the triplet formation will be determined by another region, namely a crossing between S_1 and T_2 , reached by overcoming a barrier from the S_1 minimum.

A similar mechanism is predicted for the 1-methyl-2(1H)-pyrimidinone, although there's an important difference in the access to T_2 , which does not depend on overcoming a barrier, but on the activation of vibrational excited states in the S_1 stationary point potential well.

Keywords: CASSCF, CASPT2, 2(1H)-pyrimidinone, 1-methyl-2(1H)-pyrimidinone, excited state, physical chemistry.

Lista de abreviaturas

1M2P	1-metil-2(1H)-pirimidinona
2P	2(1H)-pirimidinona
ANO	Atomic Natural Orbitals
CASPT2	Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory
CASSCF	Complete Active-Space Self-Consistent Field
cc-pVDZ	correlation consistent polarization Valence Double-Zeta
CI	Configuration Interaction
DNA	ácido desoxirribonucleico
HEP	Hipersuperfície de Energia Potencial
HF	Hartree-Fock
IC	Interseção cônica
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LIIC	Linearly Interpolated Internal Coordinates
MCSCF	Multiconfiguration Self-Consistent Field
MECP	Minimum Energy Crossing Point
MEP	Minimum Energy Path
MO	Molecular Orbital
MRCI	Multireference Configuration Interaction
MS-CASPT2	Multi-State Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory
PRPA	Photochemical Reaction Path Approach
RNA	ácido ribonucleico
SA-CASSCF	State-Averaged Complete Active-Space Self Consistent Field
SCF	Self Consistent Field
SOC	Spin-orbit coupling

Sumário

1	Introdução	27
1.1	2(1H)-pirimidinona e 1-metil-2(1H)-pirimidinona	29
2	Objetivos	31
3	Métodos computacionais e estrutura eletrônica	31
3.1	Conjuntos base cc-pVXZ	33
3.2	Método Hartree-Fock	35
3.3	Energia de correlação eletrônica	38
3.4	Método interação de configurações: CI	40
3.5	O método CASSCF	41
3.6	O método CASPT2	44
4	Explorando superfícies de energia potencial	46
4.1	Regiões e caminhos das hipersuperfícies de energia potencial	46
4.2	Interseções cônicas e cruzamentos intersistema	47
4.3	Interseções cônicas, cruzamentos intersistemas e cruzamentos de menor energia (MECP)	48
4.4	Caminhos de menor energia (MEPs)	49
4.5	Interpolações lineares	50
5	Resultados e discussão	51
5.1	Aspectos metodológicos comuns a todas as etapas	51
5.1.1	Cálculos de energia e estados eletrônicos	51
5.1.2	Otimização de pontos de mínimo	52
5.1.3	Minimum energy crossing points	52
5.1.4	Cálculos de Minimum Energy Paths (MEPs)	53
5.2	2(1H)-Pirimidinona (2P): resultados e discussão	53
5.2.1	Caminhos de desativação e população de estados tripleto	57
5.2.2	Possibilidades de desativação a partir da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$	60
5.2.2.1	Fluorescência	61
5.2.2.2	Cruzamento intersistemas: $(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{\text{ISC}}$	61
5.2.2.3	Interseção cônica: $(^1\pi\pi^*/\text{GS})_{\text{CI}}$	61
5.2.2.4	Cruzamento intersistemas: $(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$	64
5.3	1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P): resultados e discussão	66

5.3.1	Caminhos de desativação e população de estados tripleto	68
5.3.2	Possibilidades de desativação a partir da região $S_1 \ ^1(\pi\pi^*)_{\min}$	71
5.3.2.1	Interseção cônica: $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$	71
5.3.2.2	Cruzamento intersistemas: $(^1\pi\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$	72
5.4	Fotofísica da 2(1H)-pirimidinona e da 1-metil-2(1H)-pirimidinona	74
6	Conclusões	79
	Referências	81
	Súmula curricular	88

Lista de Tabelas

5.2.1 Energias verticais de excitação (ΔE , eV), forças dos osciladores (f) e momentos de dipolo (μ , Debye) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado fundamental da 2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; forças de osciladores calculadas com o método RASSI, momentos de dipolo no nível SA(5)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ. Os estados S_4 e T_5 não são mostrados.	56
5.2.2 Energias verticais de excitação (ΔE , eV) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ da 2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ. Os estados S_4 e T_5 não são mostrados. . . .	60
5.3.1 Energias verticais de excitação (ΔE , eV), forças dos osciladores (f) e momentos de dipolo (μ , Debye) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da 1M2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; forças de osciladores calculadas com o método RASSI, momentos de dipolo no nível SA(4)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ ou SA(3)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ.	68
5.3.2 Energias verticais de excitação (ΔE , eV) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ da 1M2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.	71

Lista de Figuras

1.1.1	Representação estrutural e esquema de numeração dos compostos investigados neste trabalho e a citosina. Da esquerda para a direita, 2-(1H)-pirimidinona (2P), 1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P) e citosina.	29
3.5.1	Espaço de orbitais utilizado em cálculos CASSCF.	42
4.1.1	Diagrama representativo das hipersuperfícies de energia potencial. A seta vertical reta representa a excitação da molécula pela luz.	47
5.2.1	Orbitais do espaço ativo da 2P na geometria de mínimo do estado fundamental.	54
5.2.2	Vista frontal e lateral das geometrias otimizadas da 2P correspondentes ao estado fundamental (esquerda) e ao cruzamento intersistemas entre $S_1^1(n\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$, $(^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$ (direita); otimizações de geometria e cálculos de energia foram feitos no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.	55
5.2.3	Evolução dos estados eletrônicos singleto e tripleto da 2P a partir da região de Franck-Condon	58
5.2.4	Vista frontal e lateral da geometria do último passo do MEP do estado S_1^1 a partir do $(S_0)_{min}$ (esquerda) e da geometria otimizada do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ partindo da região de Franck-Condon (direita) da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2/cc-pVDZ.	59
5.2.5	Cruzamento intersistemas entre $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$ $((^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC})$ da 2P. A otimização foi feita no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.	62
5.2.6	Geometria da interseção cônica entre os estados $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o estado fundamental $((^1\pi\pi^*/GS)_{CI})$ da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.	63
5.2.7	Energias singleto e tripleto do LIIC a partir da geometria $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$ até a interseção cônica entre o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o estado fundamental $((^1\pi\pi^*/GS)_{CI})$ da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; a barreira é de 0,34 eV (7,9 kcal.mol ⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.	64
5.2.8	Energias singleto e tripleto do LIIC a partir da estrutura $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$ até o ISC entre $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ $((^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC})$ da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; a barreira energética é de 0,33 eV (7,6 kcal.mol ⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.	65
5.3.1	Orbitais do espaço ativo da 1M2P na geometria de mínimo do estado fundamental.	66
5.3.2	Vista frontal e lateral da geometria otimizada (MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ) do estado fundamental da 1M2P.	67

5.3.3	Evolução dos estados eletrônicos singlete e tripleto da 1M2P a partir da região de Franck-Condon	69
5.3.4	Estados eletrônicos singlete e tripleto da 1M2P no LIIC a partir do último passo do MEP do estado S_1 até o $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$	70
5.3.5	(a) Geometria de mínimo do estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. (b) Passo final do MEP do S_1 a partir da região de Franck-Condon, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}^{\text{MEP}}$. (c) Interseção cônica entre a superfície de energia do estado fundamental e do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$, $(^1\pi\pi^*/\text{GS})_{\text{CI}}$. Geometrias e energias obtidas no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.	72
5.3.6	Interpolação linear a partir do mínimo de energia do estado S_1 ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) até a interseção cônica entre S_1 e o estado fundamental ($(^1\pi\pi^*/\text{GS})_{\text{CI}}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; a barreira energética é de 0,39 eV (9,1 kcal.mol ⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.	73
5.3.7	Vista frontal e lateral do ISC entre $S_1^1(n\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ ($(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.	74
5.3.8	Energia dos estados singlete e tripleto no LIIC a partir do mínimo de energia do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) até o ISC entre $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n_N\pi^*)$ ($(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; a barreira energética é de 0,19 eV (4,3 kcal.mol ⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.	75
5.4.1	Diagrama esquemático do perfil das hipersuperfícies de energia potencial da 2P após o decaimento para o mínimo do estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$	78
5.4.2	Diagrama esquemático do perfil das hipersuperfícies de energia potencial da 1M2P após o decaimento para o mínimo do estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$	78

1 Introdução

Adenina, guanina, citosina, timina e uracila, as nucleobases canônicas nitrogenadas, são os blocos construtores do DNA (ácido desoxirribonucleico) e RNA (ácido ribonucleico), que por sua vez são responsáveis pelo armazenamento e transmissão do código genético de geração para geração. As nucleobases canônicas são estáveis frente ao bombardeio de fótons na região de radiação ultravioleta, que se reflete no curto tempo de vida dos seus estados excitados; por isso, não são fluorescentes¹ e tendem a ser pouco susceptíveis às reações químicas que poderiam ocorrer no estado excitado.²

A energia luminosa absorvida pelas bases nucleicas é dissipada na forma de calor, em escalas de tempo de centenas de femtossegundos ou alguns picossegundos. É possível que as nucleobases tenham sido selecionadas durante o período evolutivo³⁻⁵, em parte por possuírem alta estabilidade fotoquímica. Experimentos confirmaram que, por conta das nucleobases, a coluna de fosfatos e pentoses⁶ que compõe a fita de DNA apresenta maior estabilidade sob luz UV: estes grupos absorvem nessa faixa de radiação, porém eles são menos sensíveis à absorção do que as nucleobases. O pico de absorção das nucleobases está entre 200 – 260 nm, região do espectro em que as intensidades de emissão na superfície da Terra são pequenas hoje. Porém, no período primordial da vida terrestre, a ausência da camada de ozônio tornava as nucleobases potenciais candidatas à funcionarem como escudos protetores para outros grupos de moléculas contra a radiação ultravioleta.

Do ponto de vista molecular, a estabilidade das nucleobases pode ser compreendida analisando as hipersuperfícies de energia potencial (HEP) de estados excitados, que cruzam com a superfície do estado fundamental em regiões que atuam como atalhos para uma conversão de energia interna ultrarrápida. Esses atalhos proporcionam o retorno ao estado fundamental sem emissão de energia na forma de radiação eletromagnética; esses processos não radiativos explicam o fato da meia vida dos estados excitados das nucleobases serem da ordem de picossegundos ou centenas de femtossegundos.

Dada a importância do DNA e RNA, muitas investigações experimentais e computacionais têm sido realizadas, para entender suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas⁷. A partir do final do século passado, novas técnicas experimentais conseguiram acompanhar o decaimento de estados excitados de moléculas em escalas de picossegundos e femtossegundos. O advento dessas técnicas foi acompanhado por um aumento de estudos computacionais sobre os mecanismos de decaimento fotofísico e fotoquímico. Os métodos computacionais são capazes de fornecer uma descrição quantitativa tanto da estrutura molecular como das superfícies de energia potencial eletrônicas, e têm se mostrado importantes para a caracterização das propriedades dos estados eletrônicos excitados, em conjunto com técnicas espectroscópicas de estado estacionário e também espectroscopia ultra-rápida, além de serem cada vez mais utilizados para prever propriedades em moléculas pouco estudadas experimentalmente.

Uma das linhas de pesquisa do nosso grupo envolve o estudo das propriedades de bases nucleicas modificadas^{6,7}. Espécies modificadas que formam estados tripletos têm sido aplicadas como agentes fototerápicos. Além disso, bases modificadas também podem servir como sondas para acompanhar conformações⁸ e posições em fitas de DNA e RNA. Enquanto bases nucleicas canônicas são estáveis e não fluorescem, muitas bases análogas reagem^{9,10} e/ou fluorescem. Um exemplo clássico é a 2-aminopurina (2AP), uma base análoga da adenina. Enquanto o grupo canônico não é fluorescente, a 2AP apresenta alto rendimento quântico de fluorescência¹¹⁻¹³. A semelhança estrutural das duas moléculas é uma vantagem, pois pode ser empregada em estudos experimentais envolvendo espectroscopia de fluorescência, uma vez que ao ser introduzida na dupla fita de Watson e Crick no lugar da adenina não causa perturbações conformacionais significativas.

Um outro objetivo para o trabalho com nucleobases modificadas é compreender como propriedades estruturais e energéticas, dentre outras, influenciam no comportamento fotoquímico e fotofísico das bases canônicas¹⁴. Por exemplo, alguns modelos de bases canônicas estão sendo utilizados para podermos esclarecer a origem das lesões do DNA induzidas pela radiação ultravioleta^{15,16}.

Este trabalho de Mestrado se propõe a investigar os análogos 2(1H)-pirimidinona (2P) e a 1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P) (Fig. 1.1.1) com métodos de química quântica computacionais.

1.1 2(1H)-pirimidinona e 1-metil-2(1H)-pirimidinona

A importância biológica das bases nucleicas púricas e pirimidínicas incentivou a síntese e caracterização de compostos dessas classes. Estudos experimentais para caracterizar a absorção no ultravioleta de pirimidinas substituídas foram realizados já na década de 30. Na década de 50, os estudos espectroscópicos foram ampliados e sistematizados, começando com uma série de pirimidinas monosubstituídas, expandindo-se para compostos di- e polissubstituídos. Em 1952, Short e Thompson publicaram uma série de espectros de infravermelho de derivados pirimidínicos¹⁷ e, até meados da década de 50, uma quantidade significativa de estudos de absorção no UV-Vis já haviam sido feitos¹⁸⁻²⁰.

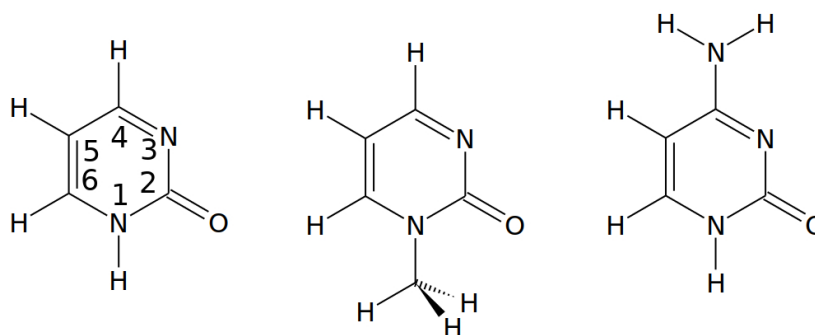


Figura 1.1.1: Representação estrutural e esquema de numeração dos compostos investigados neste trabalho e a citosina. Da esquerda para a direita, 2-(1H)-pirimidinona (2P), 1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P) e citosina.

A 2P é usada como grupo de partida para a síntese de muitos compostos com grupos pirimidínicos, tal como a citosina, uma das nucleobases canônicas do código do DNA. A primeira tentativa de sintetizar a 2P foi em 1915, porém a síntese bem sucedida foi publicada por Brown em 1950 com a redução da 2-amino-pirimidina^{21,22}. Desde então, novos métodos sintéticos foram desenvolvidos, tendo sido caracterizada espectroscopicamente em fase condensada, com experimentos de absorção UV-Vis e infravermelho.

Na década de 50, como parte de uma série de estudos espectroscópicos de pirimidinas substituídas, foi confirmado que, em solução aquosa, a forma tautomérica predominante entre a 2-hidróxi-pirimidina e a 2-(1H)-pirimidinona era a cetônica.¹⁷⁻²⁰ Em contraste, foi descoberto que o isômero hidróxi é a principal espécie em fase gasosa. Existem dados experimentais conflitantes sobre o comportamento fotofísico da 2P. Oyen, em um estudo de síntese e caracterização de pirimidinas substituídas, disse: “*Both substances exhibited a weak bluish fluorescence in ultraviolet light as also found for pyrimidin-2-one*”²³.

Nesse estudo, o autor usa a 2P como composto de partida para a síntese da ribosil-pirimidin-2-ona. Em contraste, no trabalho de Laland e Serck-Hanssen, em que a 2P é preparada com dois métodos diferentes, está escrito que, apesar de os produtos de ambas as sínteses apresentarem espectros de absorção idênticos, “*Neither substance was fluorescent in ultraviolet light*”.²⁴

No trabalho de Laland e Serck-Hanssen, dois métodos de síntese foram usados para obter a 2P, os produtos foram comparados resultando em espectros infravermelho idênticos. Desse modo, a suposição deste trabalho será que a 2P não fluoresce.

Ao longo dos estudos de pirimidinas substituídas na metade do século vinte, a 1M2P foi sintetizada e caracterizada com espectroscopia UV-Vis²⁰. Um espectro da 1M2P foi obtido no trabalho de Oyen para investigar uma hipótese sobre o efeito batocrômico da substituição do grupo ribosil na 2(1H)-pirimidinona.

Em um outro trabalho, para entender a estrutura e propriedades fotoquímicas e fotofísicas das lesões de Dewar (fotoprodutos secundários do DNA altamente mutagênicos), que faz parte de um esforço de pesquisas conduzidas ao longo de décadas, Ryseck et al. realizaram um estudo espectroscópico em fase estacionária e resolvido no tempo do decaimento eletrônico excitado da 1M2P, mostrando que o tempo de decaimento da molécula é de 450 ps, à temperatura ambiente, e que apesar da molécula ser fluorescente, o rendimento quântico é de apenas 0,04. Esses resultados levaram os autores a concluir que aproximadamente metade da população excitada²⁵ decai por conversão interna, a outra popula o estado tripleto.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho de mestrado é descrever os principais mecanismos de decaimento fotofísico das moléculas 2P e 1M2P utilizando métodos de química quântica multi-configuracional.

3 Métodos computacionais e estrutura eletrônica

Através dos métodos computacionais de química quântica, podemos prever geometrias nucleares, estruturas eletrônicas de moléculas e simular fenômenos em sistemas atômicos e moleculares, tais como reações, transições entre estados eletrônicos e mudanças conformacionais.

A descrição químico-quântica de átomos e moléculas está baseada na solução da equação de Schrödinger independente do tempo (Eq. 3.1)²⁶,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

na qual \hat{H} é o operador Hamiltoniano não relativístico descrito como

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

onde os termos do lado direito da equação representam, respectivamente, a energia cinética eletrônica, o potencial de atração elétron-núcleo, a repulsão elétron-elétron e a repulsão núcleo-núcleo. E representa a energia do sistema.

A solução exata da Eq. 3.1 para sistemas polieletrônicos é impossível, sendo necessário fazer uma série de aproximações para que a solução possa ser obtida. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer²⁷, através da qual podemos separar o movimento eletrônico do nuclear; desta maneira, o último termo do operador Hamiltoniano (Eq. 3.2) é constante.

Outra aproximação da função de onda eletrônica é introduzida com a Aproximação Orbital, em que cada elétron da função de onda é descrito por uma função das três coordenadas espaciais e um coordenada de spin. Além disso, o princípio da exclusão de Pauli é descrito construindo a função de onda como determinantes de Slater. A forma mais simples de representá-la é através de um único determinante de Slater

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \phi_1(\vec{x}_3) & \phi_2(\vec{x}_3) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

no qual $\phi_i(\vec{x}_j)$ são funções conhecidas por spin-orbitais, sendo o produto de uma função espacial por uma função de spin.

Para investigar processos fotofísicos e fotoquímicos é preciso descrever balanceadamente estados eletrônicos de naturezas distintas. Para isso, é necessário utilizar uma forma mais elaborada de função de onda, que vai além de um único determinante de Slater. Nestas situações, os métodos mais recomendados são os chamados métodos multiconfiguracionais, que utilizam mais do que um único determinante de Slater para descrever a função de onda eletrônica.

Outra aproximação está na forma que descrevemos a parte espacial dos spin-orbitais. Em moléculas, essas funções são construídas como combinações lineares de orbitais provenientes de um conjunto de bases atômicas, dentro da aproximação conhecida como combinação linear de orbitais atômicos, LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Os orbitais moleculares, por sua vez, são os “tijolos” dos determinantes de Slater.

Nas próximas seções, apresentaremos uma descrição mais detalhada sobre conjuntos de bases atômicas e métodos mono e multiconfiguracionais.

3.1 Conjuntos base cc-pVXZ

Em química quântica, um cálculo de estrutura eletrônica molecular inclui "funções de um elétron", aquelas que descreverão os orbitais moleculares, que, por sua vez, são comumente construídos como LCAO. Uma questão importante no planejamento de uma investigação computacional é a escolha do conjunto base de orbitais atômicos.

Idealmente, um único conjunto base de orbitais atômicos seria usado para descrever todas as propriedades de interesse de uma molécula. Na prática, entretanto, existem vários conjuntos base, otimizados para propriedades específicas. Por exemplo, as bases de Sadlej²⁸, construídas em 1992, servem especificamente para o cálculo de propriedades elétricas, tal como o momento de dipolo, enquanto bases ANO (*Atomic Natural Orbitals*) e bases de Dunning são usadas para recuperar a correlação eletrônica dinâmica.

Dois tipos principais²⁹ de funções são usadas na construção de conjuntos base: os orbitais do tipo de Slater (STOs) e os orbitais do tipo gaussianos (GTOs). Os orbitais do tipo Slater possuem a mesma forma analítica dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio, que depende exponencialmente da distância entre o elétron e o núcleo. Entretanto, o uso destas funções em cálculos moleculares gera integrais difíceis de serem calculadas. Por outro lado, integrais moleculares obtidas com funções gaussianas são mais fáceis de serem integradas. Uma limitação das gaussianas está no fato delas não apresentarem o comportamento correto, tanto em regiões próximas ao núcleo como nas mais distantes, principalmente próximo ao núcleo porque as funções gaussianas dependem exponencialmente do quadrado da distância entre os núcleos e elétrons. Esses problemas podem ser contornados e conjuntos de bases atômicas com funções gaussianas são os mais empregados atualmente.

Até a década de 80, os conjuntos base eram construídos com funções otimizadas em cálculos Hartree-Fock (HF), mesmo para uso em cálculos correlacionados. Nesse período, Taylor, Almlöf, e outros começaram a desenvolver os conjuntos base ANO (*Atomic Natural Orbitals*)³⁰. Tais orbitais são autofunções da matriz de densidade de primeira ordem, e apresentam rápida convergência e número de ocupação (η) fracionado ($0 < \eta < 2$). Foi

observado que existe um padrão na recuperação da correlação eletrônica em que, para funções de base de determinado momento angular, a correlação era recuperada em uma escala de número de ocupação característica, e essa recuperação possuía uma escala própria. Essa propriedade das bases ANO permitiu a construção de conjuntos base previsíveis, em que, ao planejar um cálculo com essa base, poderia-se prever a escala de recuperação da correlação.

Em 1989, Dunning³¹ desenvolveu conjuntos de funções de bases atômicas para cálculos correlacionados, especificamente para orbitais de valência. Os cálculos de Dunning foram feitos sobre os átomos do bloco p do segundo período (boro, carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor e neônio), e também para o radical molecular OH e a molécula de oxigênio O₂. No que diz respeito à correlação descrita pelas funções gaussianas s e p, foi mostrado que mesmo quando obtidas com cálculos Hartree–Fock, elas são suficientes para cálculos correlacionados. Porém, é necessário incluir as gaussianas mais adequadas para cada conjunto base. Por exemplo, para um conjunto base em que a parte (sp) seja composta por uma contração (1s1p), as melhores funções para reproduzir os resultados de referência de Dunning são a última função s resultante da otimização de um conjunto (9s) em um cálculo HF, e a última função p de um conjunto (4p) com o mesmo nível de cálculo.

As funções de polarização foram testadas adicionando funções d, f e g ao conjunto (16s7p) → [6s4p], em que os parênteses envolvem as funções primitivas e os colchetes são as funções contraídas. Os resultados obtidos mostraram um padrão nas escalas da diminuição da energia de correlação análogo aos conjuntos ANO, em que a segunda função d, e a primeira função f diminuem a energia de correlação na escala de pouco mais de 10 milihartree; a terceira função d, a segunda função f e a primeira função g resultam em uma diminuição de ~ 2,5 milihartree; a quarta função d, terceira f, etc. diminuem a energia em 0,2 milihartree. Tais conjuntos base foram denominados *correlation consistent*, e os conjuntos cc-pVXZ foram criados levando em conta tais escalas de recuperação da energia de correlação.

Os conjuntos de Dunning exigem muito menos funções de base do que os conjuntos ANO, e, para um conjunto (9s4p1d) → [3s2p1d] (cc-pVDZ), os erros com relação a cálculos ANO

dos átomos de C, N, O variam entre ~ 20 e ~ 60 milihartree. Um conjunto base cc-pVDZ usa duas contrações de funções gaussianas em cada orbital em dado número quântico de momento angular orbital, e também funções de polarização com um momento angular acima dos orbitais de valência. O nome *correlation consistent-polarization Valence Double-Zeta* descreve tal conjunto.

3.2 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF)^{32,33} é um dos mais conhecidos e, em muitas situações, é utilizado como ponto de partida para cálculos mais precisos (métodos pós-HF). O método HF baseia-se numa equação de pseudo-autovalor de um operador Hamiltoniano efetivo de um elétron, chamado operador de Fock; outra aproximação é substituir a interação específica instantânea entre pares eletrônicos por uma interação de campo médio, através da qual cada elétron interage com o campo médio gerado pelos outros. Uma terceira aproximação é a descrição da função de onda por um único determinante de Slater. A solução é obtida minimizando-se a energia através do método dos multiplicadores de Lagrange, mantendo (vínculo) a ortonormalidade dos orbitais. As equações do método HF não são lineares e são resolvidas iterativamente, através de um processo conhecido como campo auto-consistente (SCF, *Self-Consistent-Field*).

Podemos resumir a descrição anterior da seguinte forma:

- O método Hartree-Fock foi desenvolvido para resolver a *equação eletrônica de Schrödinger*, obtida a partir da equação de Schrödinger independente do tempo após aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer.
- Equação eletrônica de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

- Note que a função de onda $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ depende das coordenadas eletrônicas (\mathbf{r}) e para-

metricamente das coordenadas nucleares (\mathbf{R}).

- $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é representada por um único determinante de Slater.
- Os elétrons ocupam spin-orbitais, que são utilizados para construir a função de onda na forma de um único determinante de Slater.
- Cada elétron interage com os outros elétrons indiretamente, através de um potencial (campo) efetivo.
- As equações, não lineares, são resolvidas através de um processo iterativo, conhecido como campo auto-consistente (*self-consistent field*).
- Obtemos, desta forma, o melhor conjunto (otimizado) de spin-orbitais, que minimiza a energia do sistema (átomo ou molécula).
- A partir da função de onda $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, podemos obter várias propriedades moleculares.

Utilizando as aproximações do método Hartree-Fock, a equação de Schrödinger (Eq. 3.1) é reescrita como a equação de Hartree-Fock (Eq. 3.5)

$$\hat{f}\phi_k = \sum_i \lambda_{ki}\phi_i(\vec{x}_1) \quad (3.5)$$

onde \hat{f} é o operador de Fock (Eq. 3.6)

$$\hat{f} = \left[\hat{h}_1 + \sum_i \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \right] \quad (3.6)$$

e os operadores \hat{h}_1 (Eq. 3.7), \hat{J}_i (Eq. 3.8) e \hat{K}_i (Eq. 3.9) representam os operadores de energia cinética e atração elétron núcleo (operador de 1-elétron), de Coloumb e de troca (operadores de 2-elétrons), respectivamente:

$$\hat{h}_1(\vec{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (3.7)$$

$$\hat{J}_i(\vec{x}_1)\phi_k(\vec{x}_1) = \left[\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \right] \phi_k(\vec{x}_1) \quad (3.8)$$

$$\hat{K}_i(\vec{x}_1)\phi_k(\vec{x}_1) = \left[\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_k(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \right] \phi_i(\vec{x}_1) \quad (3.9)$$

Observando a forma do operador de Fock (3.6), podemos compreender a necessidade de empregar um processo iterativo para resolver as equações. Para escrever o operador de Fock, precisamos dos operadores de Coulomb e de troca que, por sua vez, dependem das autofunções do operador de Fock para serem definidos. Por isso, empregamos um processo iterativo, conhecido como método do SCF. A idéia é empregar um conjunto inicial de funções como uma aproximação para a solução das equações, escrever os operadores de Coulomb e troca, construir o operador de Fock e resolver as equações. A partir desta solução inicial, obtém-se um novo conjunto de autofunções para o operador de Fock, com o qual escrevemos uma versão atualizada dos operadores de Coulomb e de troca e, conseqüentemente, um novo operador de Fock. Resolve-se a equação novamente, e assim sucessivamente. O processo se repete até que as soluções obtidas na última etapa sejam iguais às anteriores, ou próximas dentro de um limite pré-estabelecido. Neste caso, dizemos que o cálculo convergiu.

As equações de Hartree–Fock (Eq. 3.5) precisam ser resolvidas numericamente, o que torna o processo muito custoso. No entanto, se conjuntos de bases atômicas forem utilizados para descrever a parte espacial dos spin-orbitais, as equações podem ser reescritas matricialmente, dando origem a um procedimento computacional muito prático para resolvê-las. Essa abordagem foi proposta por Roothan, originando o método Hartree–Fock–Roothaan³⁴ (Hartree-Fock, de agora em diante). Podemos dizer que, atualmente, esse é o método utilizado por todos que utilizam cálculos químico-quânticos rotineiramente, com os softwares comerciais disponíveis.

O método Hartree–Fock apresenta duas versões. Uma delas, e a que usaremos em nosso trabalho, é conhecida como Hartree–Fock–Restrito (RHF, *Restricted Hartree–Fock*). Nesta aproximação, elétrons que ocupam um mesmo orbital espacial são descritos por funções atômicas que possuem a mesma parte de spin. Na outra abordagem, conhecida como UHF

(*Unrestricted Hartree–Fock*, Hartree–Fock Não Restrito), elétrons em um mesmo orbital espacial são descritos por funções espaciais distintas.

Uma deficiência do método Hartree–Fock é não descrever corretamente a correlação eletrônica, cuja origem está na substituição da interação instantânea entre pares eletrônicos, pela interação de cada elétron com o campo médio gerado por todos os outros. Dessa maneira, elétrons com spins distintos podem se aproximar muito mais do que fariam se a forma correta de interação entre elétrons fosse empregada. Um outro problema está relacionado ao fato da função de onda ser descrita por um único determinante de Slater; neste caso, por exemplo, o método Hartree–Fock não é capaz de descrever corretamente a dissociação da molécula de H_2 , por exemplo. Portanto, o método Hartree–Fock introduz erros grandes em regiões de pequenas e grandes distâncias internucleares. Essas deficiências são contornadas utilizando os métodos pós–Hartree–Fock, ou correlacionados.

3.3 Energia de correlação eletrônica

Embora o método Hartree–Fock seja muito prático, as aproximações utilizadas introduzem deficiências que precisam ser superadas. Como mencionamos anteriormente, no método Hartree–Fock cada elétron se ajusta ao movimento médio dos outros. Ou seja, a interação instantânea entre os elétrons é substituída por uma interação média. No entanto, o ajuste instantâneo do movimento eletrônico à posição de todos os elétrons, conhecido como correlação eletrônica é muito importante, por exemplo, para manter as restrições impostas pelo princípio de exclusão de Pauli e repulsão eletrônica (Coulomb). Por exemplo, $\uparrow\uparrow$: elétrons com spins paralelos ($\uparrow\uparrow$) não podem ocupar o mesmo lugar no espaço, o que é garantido pelo princípio de exclusão de Pauli, e esses elétrons tendem a ficar distantes para minimizar a energia de troca (*exchange energy*). Elétrons com spins antiparalelos ($\uparrow\downarrow$) também não podem ocupar a mesma região do espaço pela repulsão de Coulomb; porém, pelo método HF eles podem se aproximar muito mais do que deveriam.

De uma forma geral, o método Hartree–Fock é capaz de reproduzir 99% da energia total

do sistema. Em química, no entanto, estamos muito interessados em diferenças de energia. Por exemplo, se calcularmos a energia de dissociação da molécula de N_2 com o método Hartree-Fock, obteremos 5,17 eV, para um valor experimental de 9,9 eV! O erro está no fato do método Hartree-Fock não tratar corretamente a energia de correlação.

De acordo com Löwdin³⁵, a energia de correlação eletrônica (E_{corr}) é definida como:

Energia de Correlação. *The correlation energy for a certain state with respect to a specified Hamiltonian is the difference between the exact eigenvalue of the Hamiltonian and its expectation value in the Hartree-Fock approximation for the state under consideration*

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (3.10)$$

...In molecular applications the calculation of the HF energy is a still more difficult problem. It should be observed that, in the SCF-MO-LCAO now commonly in use, one does not determine the exact HF functions but only the best approximation to these functions obtainable within the framework given by the ordinarily occupied AO's...

Os métodos químico-quânticos que tentam recuperar a maior parte possível da energia de correlação são chamados de métodos correlacionados, ou pós-Hartree-Fock. Metodologicamente, a energia de correlação é dividida em duas partes, cada uma representando um tipo de comportamento que pode dar origem ao erro devido à correlação eletrônica:

1. Energia de correlação estática: é a energia de correlação que tem origem na degenerescência entre orbitais.
2. Energia de correlação dinâmica (curta distância): proveniente da deficiência do método Hartree-Fock em descrever situações nas quais os elétrons estão muito próximos ($r_{ij} \rightarrow 0$).

Os métodos químico-quânticos que utilizamos tentam recuperar, de forma balanceada, os dois tipos de correlação eletrônica.

3.4 Método interação de configurações: CI

O método Interação de Configurações (*Configuration Interaction*, CI) é um dos métodos quânticos para lidar com os problemas da energia de correlação dinâmica³⁶. É muito preciso e utilizado para validação (*benchmarking*) de outros métodos. No entanto, seu alto custo computacional limita seu uso em diversas aplicações, principalmente quando os compostos são grandes como os que estudamos em nosso trabalho.

O método CI consiste em construir a função de onda como uma combinação linear de determinantes de Slater (Eq. 3.3, Φ), como representado na Eq. 3.11:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{CI}} &= c_0 \Psi_{\text{RHF}} + c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \cdots + c_n \Phi_n \\ \Psi_{\text{CI}} &= c_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} c_i \Phi_i\end{aligned}\tag{3.11}$$

Supondo a aproximação RHF, temos um conjunto de $N/2$ (N é o número de elétrons) orbitais moleculares ocupados e, portanto, $(M - N)/2$ orbitais virtuais (vazios) com M igual ao número de funções do conjunto base de orbitais atômicos.

Os determinantes Φ_i são obtidos excitando elétrons do conjunto de orbitais ocupados na função de onda RHF (Ψ_{RHF}) para todos os $(M - N)/2$ virtuais. Se um único elétron for excitado, teremos um determinante unicamente excitado; se excitarmos dois elétrons, teremos determinante duplamente excitados; e assim sucessivamente.

Utilizando a função de onda CI (Eq. 3.11) a energia pode ser obtida a partir da Eq. 3.12

$$E_{\text{CI}} = \frac{\langle \sum_{i=0} c_i \Phi_i | \hat{H} | \sum_{j=0} c_j \Phi_j \rangle}{\langle \sum_{i=0} c_i \Phi_i | \sum_{j=0} c_j \Phi_j \rangle}\tag{3.12}$$

No método CI, sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano eletrônico (usando a aproximação de Born–Oppenheimer), a energia é obtida variacionalmente; isto é, derivando a Eq. 3.12 empregando os coeficientes c_i como parâmetros variacionais, obtendo assim a seguinte equação secular (Eq. 3.13)

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}\tag{3.13}$$

sendo

$$\mathbf{H} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (3.14)$$

a matriz hamiltoniana (Eq. 3.14),

$$\mathbf{S} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad (3.15)$$

a matriz de recobrimento (ou *overlap*) (Eq. 3.15) e \mathbf{C} o vetor dos coeficientes CI.

Se incluirmos na função de onda CI (Ψ_{CI}) todos os possíveis determinantes de Slater excitados (Φ_i), teremos a expansão *full CI* e a energia obtida a partir da Eq. 3.12 será exata dentro do conjunto de funções de bases atômicas utilizado no cálculo. No entanto, a função de onda *full CI* é muito grande e, raramente, utilizada na prática. Normalmente, apenas alguns tipos de funções de onda excitadas (Φ_i) são utilizadas. Por exemplo, se incluirmos apenas os determinantes unicamente excitados, teremos a função de onda CIS; se somente excitações simples e duplas forem utilizadas, CISD; e assim sucessivamente.

3.5 O método CASSCF

Para recuperar parte da correlação estática (não dinâmica) é necessário utilizar métodos multiconfiguracionais, nos quais a função de onda é descrita por muitos determinantes de Slater, ao invés de um único só, como no método Hartree–Fock. Além disso, funções de onda multiconfiguracionais podem ser utilizadas no lugar da função de onda de Hartree–Fock no método CI, dando origem aos métodos MRCI (*Multireference Configuration Interaction*).

O método MCSCF (*Multiconfiguration Self-Consistent Field*) foi uma das abordagens pioneiras, na qual diversas configurações eram construídas manualmente para serem utilizadas no cálculo multiconfiguracional. É importante enfatizar que o método MCSCF otimiza os coeficientes lineares e os orbitais moleculares, ao contrário do que acontece com o método CI que otimiza apenas os coeficientes lineares.

O método CASSCF *Complete Active-Space Self-Consistent Field*^{37,38} permite que a escolha das configurações que serão utilizadas na expansão da função de onda seja feita de forma automática, a partir de um conjunto de orbitais previamente selecionados. Ou seja, o

problema central do método CASSCF é a escolha dos orbitais que serão utilizados para construir as configurações eletrônicas. Embora ainda dependa de critérios químicos, ele ainda é mais independente do usuário do que o método MCSCF, pois uma vez escolhido os orbitais todas as possíveis configurações serão geradas; no método MCSCF, ao contrário, as configurações finais precisavam ser definidas pelo usuário. O conjunto de orbitais (e elétrons) selecionado para gerar as configurações eletrônicas pelo método CASSCF é conhecido como espaço ativo. Portanto, a escolha do espaço ativo é fundamental para a aplicação correta do método CASSCF.

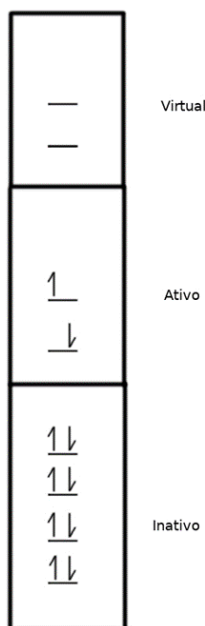


Figura 3.5.1: Espaço de orbitais utilizado em cálculos CASSCF.

No método CASSCF, o conjunto total de orbitais é dividido em três subespaços (Fig. 3.5.1):

1. Orbitais congelados: neste espaço são colocados os orbitais moleculares mais internos, aqueles construídos a partir dos orbitais atômicos do caroço, ou que tenham energia muito baixa. Esses orbitais são mantidos duplamente ocupados durante todo o processo e não são otimizados.
2. Orbitais inativos: são semelhantes aos congelados, mas serão otimizados durante o

cálculo. Atualmente, os cálculos CASSCF raramente empregam orbitais congelados, sendo incluídos diretamente no espaço inativo

3. Orbitais ativos: os orbitais considerados ativos serão aqueles efetivamente empregados para gerar as configurações eletrônicas. A partir dos orbitais incluídos no espaço ativo, as configurações são geradas via cálculo *Full CI*; ou seja, todas as configurações possíveis serão geradas. Com os recursos computacionais disponíveis, o espaço ativo pode conter, no máximo, 12–16 orbitais, dependendo do número de elétrons. Os orbitais do espaço ativo também serão otimizados, e a ocupação varia entre zero e 2. Se durante o processo de otimização a ocupação de algum orbital ativo for muito próxima de zero ou dois, ele deverá ser transferido para o espaço inativo ou virtual, respectivamente.
4. Orbitais virtuais: são aqueles orbitais que permanecerão vazios durante todo o cálculo.

Portanto, o ponto crucial do método CASSCF é a escolha do espaço ativo. Embora não exista uma receita perfeita, pois ela depende muito da natureza química do problema, algumas sugestões podem facilitar a escolha do espaço de orbitais:

- Coloque no espaço ativo todos os orbitais e elétrons que participam diretamente do processo químico que está sendo investigado. Por exemplo, se for uma quebra de ligação, coloque no espaço ativo os orbitais e elétrons que formam a ligação química e os orbitais antiligantes correspondentes.
- Em se tratando de estudos fotoquímicos e fotofísicos, coloque no espaço ativo todos os orbitais, e elétrons correspondentes, π (ligantes e antiligantes), além dos pares de elétrons isolados (orbitais do tipo n) relevantes. Dependendo do problema, será necessário incluir os orbitais de Rydberg também.
- Para metais de transição, inclua no espaço ativo $nd^m(n+1)s^2$ e $nd^{m+1}(n+1)s^1$; ou seja, os orbitais d e n que caracterizam o metal de transição. Se possível, inclua uma segunda camada de orbitais d no espaço ativo (efeito da dupla camada d).

- É muito importante investigar o espaço ativo em diferentes regiões da superfície de energia potencial, porque o espaço ativo deve ser suficiente para descrever todas as regiões relevantes de forma equilibrada.
- Também é importante verificar se o espaço ativo escolhido é apropriado para descrever todos os estados eletrônicos envolvidos no processo que está sendo investigado.

A otimização da função de onda CASSCF (consequentemente da energia eletrônica) é realizada rotacionando os orbitais e alterando os coeficientes CI da função de onda. Métodos de primeira e segunda ordem são usados nessa tentativa, sendo que, no segundo caso, um dos mais utilizados é o método de Newton-Raphson. Até a segunda ordem, obtêm-se equações que podem ser colocadas em uma equação matricial. Essa equação contém termos de rotação independentes dos orbitais e alteração independente dos coeficientes CI, mas também termos de acoplamento entre ambas as mudanças. Ou seja, as rotações dos orbitais e a mudança dos coeficientes CI são acopladas, e esse é um problema não-linear.

3.6 O método CASPT2

Devido à natureza do método CASSCF, ele é eficiente para tratar de problemas cuja origem está na correlação não dinâmica (estática), uma vez que, embora seja realizado um cálculo *Full CI* no espaço ativo, o número de orbitais empregados é muito pequeno e não permite o tratamento correto da energia de correlação dinâmica. Por isso, normalmente, o método CASSCF é associado a outro que seja capaz de recuperar a energia de correlação dinâmica que o CASSCF não foi capaz de descrever.

Como mencionamos anteriormente, poderíamos utilizar o método MRCI. No entanto, para sistemas como os estudados neste trabalho, esse tipo de cálculo é inviável computacionalmente. Uma boa alternativa surgiu na década de 1990, com o método CASPT2 (*Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory*)³⁹, que é um método perturbativo de segunda-ordem cuja função de onda de ordem-zero é obtida pelo método CASSCF.

O CASPT2 apresenta suas próprias limitações. Uma delas acontece quando algumas configurações incluídas na expansão da função de onda possuem energias próximas àquelas da função de referência, implicando em denominadores pequenos em termos da expressão de segunda ordem da energia. O resultado são distorções e até mesmo descontinuidades nas superfícies de energia potencial. Esse problema é resolvido com técnicas de *shift*, que, no caso de técnicas que usam números reais, separam as energias desses chamados *estados intrusos* com algum critério da proximidade entre eles. Desde a década passada, entretanto, utiliza-se uma separação imaginária, ou *imaginary level shift*⁴⁰. Na prática, é necessário verificar a existência de estados intrusos, conferindo o peso da função de onda de referência, o valor dos denominadores e o coeficiente (peso) da configuração que possivelmente pode ser a causa do problema. Para uma descrição equilibrada de todos os estados eletrônicos, o peso da função de onda de referência deve ser muito próximo em todos eles; se em algum estado o peso da função de onda de referência for muito distinto do observado nos outros, isso é uma boa indicação de que a descrição deles não está equilibrada.

O método CASPT2 apresenta um erro sistemático em que as funções de onda são dominadas por configurações de camada aberta. Para minimizar esse problema, uma correção chamada IPEA *shift* (Ionization Potential–Electron Affinity Shift)⁴¹ foi proposta. Porém, estudos sistemáticos conduzidos por González e colaboradores⁴² mostraram que, já para moléculas diatômicas, o IPEA *shift* subestima a energia de excitação, e superestima ela para moléculas médias. A conclusão é de que é necessário utilizar o IPEA *shift* com cautela.

Outro problema encontrado no CASPT2 é a descrição incorreta de cruzamentos evitados e a existência não-física de acoplamentos entre estados de valência e estados de Rydberg. Ou seja, em situações nas quais é necessário utilizar duas ou mais referências para a descrição correta do evento em questão; no método CASPT2 uma única função de onda CASSCF é utilizada como referência. Nestes casos, utilizamos o método MS-CASPT2⁴³ no qual é empregado um Hamiltoniano efetivo cuja diagonal contém as energias CASPT2 e os termos fora da diagonal levam em consideração os acoplamentos de segunda-ordem. Deve-se ob-

servar que, para o uso correto do método MS-CASPT2, é necessário observar se a matriz Hamiltoniana apresenta termos não diagonais pequenos e similares.

4 Explorando superfícies de energia potencial

4.1 Regiões e caminhos das hipersuperfícies de energia potencial

Neste trabalho, a caracterização das moléculas é feita dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla o movimento dos núcleos e dos elétrons e assume que a energia cinética nuclear é desprezível^{27,44}.

O comportamento fotofísico das moléculas foi investigado computacionalmente, empregando-se a metodologia conhecida como *Photochemical Reaction Path Approach*, ou PRPA⁴⁵. De acordo com essa metodologia procura-se o Caminho de Menor Energia (MEP, da sigla em inglês) na hipersuperfície dos estados excitados associados com as maiores forças de oscilador, a partir da geometria de mínimo do estado fundamental. Ao longo do MEP podem surgir cruzamentos ou regiões quase-degeneradas. O MEP, em conjunto com outros possíveis pontos de cruzamento e estacionários distantes do caminho principal, permitem uma caracterização qualitativa do mecanismo de decaimento. Portanto, o PRPA envolve o cálculo de diversas regiões das hipersuperfícies de energia potencial, tais como pontos estacionários dos estados eletrônicos, interseções cônicas, cruzamentos intersistemas, caminhos de menor energia e interpolações lineares. Essa abordagem também é importante como base para futuras investigações computacionais de dinâmica molecular, especificamente aqueles métodos de dinâmica que não calculam as geometrias “on-the-fly”.

Uma das regiões das HEPs de grande interesse corresponde aos pontos estacionários.^{46,47} Uma geometria que corresponda a um ponto da HEP de um estado eletrônico cujo gradiente seja nulo, e cujas derivadas parciais de segunda ordem sejam positivas é um ponto estacionário.

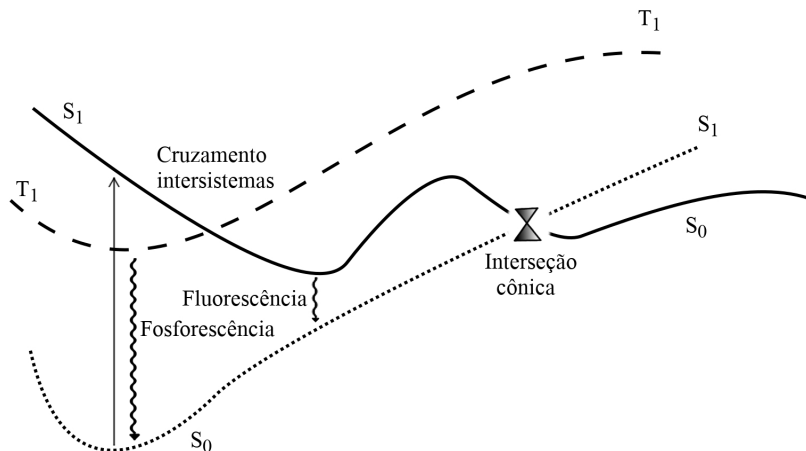


Figura 4.1.1: Diagrama representativo das hipersuperfícies de energia potencial. A seta vertical reta representa a excitação da molécula pela luz.

4.2 Interseções cônicas e cruzamentos intersistema

Em determinadas posições nucleares de uma molécula, dois ou mais estados eletrônicos podem se tornar aproximadamente degenerados, ou pode até mesmo ocorrer o cruzamento de suas respectivas HEP. Quando os pontos em que ocorrem cruzamentos possuem multiplicidades de spin diferentes, por exemplo um singlete e um tripleto, eles são chamados de cruzamentos intersistema. Quando possuem a mesma multiplicidade, chamam-se interseções cônicas (IC)^{48,49}.

A descoberta de ICs acessíveis nas HEPs de todas as bases nucleicas canônicas explica os decaimentos ultrarrápidos na escala de tempo de alguns picossegundos, ou fentossegundos, em fase gasosa ou solução. Apesar da existência de cruzamentos entre superfícies de energia potencial ser conhecida desde a primeira metade do século passado, o interesse cresceu muito durante os anos 1990⁴⁹. Os cruzamentos entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade estão em regiões de significativo acoplamento não-adiabático e, portanto, descrevê-las através dos termos diagonais do Hamiltoniano eletrônico não é uma boa aproximação para o entorno da região de degenerescência. Portanto, para estudos mais rigorosos torna-se necessário calcular os acoplamentos não adiabáticos.

Embora a degenerescência entre os dois estados eletrônicos ocorra em um ponto do espaço de coordenadas nucleares, que pode ser descrita por uma interseção cônica, é importante lembrar que uma região de degenerescência é um hiperplano de $N-2$ dimensões formado por infinitas interseções cônicas, em que N é o número de graus de liberdade nucleares ($N = 3M - 6$, em que M é o número de núcleos). Esse hiperplano forma o que chamamos de "conical intersection seam". Mesmo nas regiões próximas de ICs, o acoplamento não-adiabático entre estados eletrônicos pode ser grande e levar a saltos populacionais. Assim, quando acessíveis, as regiões no entorno de ICs causam o cruzamento ultrarrápido entre estados eletrônicos, antes mesmo da IC ser alcançada⁵⁰.

Em regiões do espaço de coordenadas nucleares nas quais dois estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin são degenerados, ou quase degenerados, também existe a probabilidade de acontecer um salto populacional de um dos estados ocupados para o outro. Além da diferença de energia entre os dois estados, um fator importante para determinar a probabilidade de transição populacional é o acoplamento spin-órbita (SOC, da sigla em inglês), que é uma propriedade relativística. O Hamiltoniano de Douglas-Kroll permite separar os efeitos de SOC dos outros efeitos relativísticos⁵¹. Dentro da teoria de perturbação de primeira ordem dependente do tempo, a probabilidade de transição entre estados em um ISC é proporcional ao acoplamento spin-órbita e ao número de estados finais.

4.3 Interseções cônicas, cruzamentos intersistemas e cruzamentos de menor energia (MECP)

O *Minimum Energy Crossing Point* (MECP, ponto de cruzamento de menor energia)⁵² do cruzamento entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin não é uma interseção cônica. Em regiões de estados com energias muito próximas, os termos de acoplamento não-adiabático, desprezados pela aproximação de Born-Oppenheimer, tornam-se importantes e as HEPs que se aproximam passam a ter uma topologia ditada pelo regime não-adiabático. O cruzamento de mínima energia não corresponde a uma interseção cônica

de mínima energia, mas um ponto no qual a diferença de energia entre as duas superfícies de energia potencial é minimizada. Entretanto, os MECPs são próximos o suficiente dos cruzamentos verdadeiros para que, uma vez que a molécula tenha a geometria do MECP, ela já estará dentro do regime não-adiabático em uma região de alta probabilidade de salto populacional. Os MECPs também são suficientes porque os cruzamentos não necessariamente acontecem nas próprias interseções cônicas, mas antes de alcançá-las, dado que o acoplamento eletrônico não-adiabático pode ser grande o suficiente para saltos populacionais mesmo fora da degenerescência. Essa é uma ferramenta muito vantajosa computacionalmente, pois permite calcular regiões de alta probabilidade para transferência de população entre superfícies de energia potencial distintas, sem a necessidade de calcular os acoplamentos não adiabáticos, que tornam os cálculos muito mais caros.

A otimização de um MECP começa com a busca de uma geometria na qual os dois estados de interesse se aproximam energeticamente. Em seguida, inicia a busca por geometrias que minimizam a diferença de energia entre ambos os estados, empregando a técnica dos multiplicadores de Lagrange restritos⁵³. No que diz respeito a MECPs, eles são aproximações do ponto de mínima energia de uma interseção cônica ou de um cruzamento intersistemas, mas serão meramente chamados pelo nome dos cruzamentos, ficando subentendido que são o MECP, ficando subentendido que são o MECP. Por exemplo, o MECP de uma interseção cônica entre dois determinados estados eletrônicos será chamado simplesmente de interseção cônica entre esses estados.

4.4 Caminhos de menor energia (MEPs)

Uma parte importante da investigação dos mecanismos fotofísicos de decaimento é a determinação das mudanças de estrutura eletrônica e conformacionais que ocorrem após a molécula absorver energia. Essas mudanças podem ser interpretadas como um caminho ao longo da hipersuperfície de energia potencial. O MEP é um caminho descendente na HEP, sendo o mais provável a ser seguido.

O MEP é calculado como uma série de otimizações de geometria com restrições impostas. Partindo de uma certa região, uma primeira otimização de geometria é realizada dentro de uma hiperesfera de certo raio, que é a restrição imposta pelo cálculo de MEP. Após otimizar a geometria dentro desse raio, chegando a um ponto de mínimo, uma nova hiperesfera é criada em torno desse novo ponto, e uma segunda otimização é iniciada. Esse processo é realizado até chegar a uma região de mínimo de energia da hipersuperfície; se a energia aumentar de um passo para o próximo, o processo é interrompido. Ambos os pacotes MOLCAS⁵⁴ e OpenMolcas⁵⁵ utilizam o método *steepest descent* para calcular o MEP^{56,57}. A topologia de uma superfície de energia potencial pode se mostrar desafiadora do ponto de vista numérico, com regiões quase planares ou pontos da superfície que são ambíguos para um método como o *steepest descent*. O cálculo de MEP dentro desse método não é infalível. Nessas condições, um critério para confirmar a chegada a um mínimo pelo cálculo, é a comparação da sua geometria final com um outro tipo de cálculo, de busca de mínimo. Se a geometria de mínimo coincide com aquela do último passo do MEP, então este caminho alcançou um mínimo.

4.5 Interpolações lineares

Uma abordagem a 0K significa que existem regiões da hipersuperfície que podem ser acessadas pela molécula à temperaturas não-nulas, mas que não são encontradas somente com a PRPA. Ainda assim, dentro dessa figura estática de uma molécula, é possível realizar uma investigação qualitativa sobre o efeito das regiões que estão fora do MEP sobre o mecanismo. Um método utilizado é a interpolação linear. Um programa que realize a interpolação pode gerar um certo número de geometrias entre duas geometrias de interesse. Essas geometrias constituem uma transição linear entre essas geometrias.

Se quiséssemos construir uma interpolação linear em coordenadas internas da bifenila partindo da conformação planar até a conformação em que um anel está rotacionado 90° em relação ao outro no eixo da ligação entre os anéis, então, decidindo interpolar em dez passos,

geraríamos dez geometrias com ângulos diedrais de 0° , 9° , 18° , ..., 80° , 90° .

Uma vez obtidas as geometrias, realizamos cálculos para obter a energia de todos os estados de interesse em cada uma delas. Conectando todos os valores de energia para um mesmo estado eletrônico, obtemos um perfil em coordenadas internas linearmente interpoladas (LIIC, da sigla em inglês) . É importante enfatizar que o LIIC representa um limite superior para o caminho obtido pelo MEP, uma vez que, durante o cálculo do LIIC, não há otimizações de geometrias.

5 Resultados e discussão

Nesta seção, apresentaremos detalhes da metodologia utilizada. Como algumas condições são comuns a todas as etapas computacionais, elas serão reunidas em um único tópico. Características específicas de cada caso serão colocadas nas sessões apropriadas. Serão então apresentados os resultados obtidos para cada uma das moléculas individualmente, seguida da comparação entre os resultados de ambas. Concluiremos a seção com as conclusões tiradas ao longo do trabalho.

5.1 Aspectos metodológicos comuns a todas as etapas

Todos os cálculos foram realizados com os *softwares* MOLCAS 8.0, 8.2⁵⁴ e OpenMolcas.⁵⁵

5.1.1 Cálculos de energia e estados eletrônicos

Todos os cálculos de energia foram realizados empregando-se o método MS-CASPT2, incluindo 5 estados singletos e 5 tripletos para a 2P e 4 singletos e 3 tripletos para a 1M2P. Para evitar a presença de estados intrusos, utilizando a técnica do *imaginary level-shift*, com valor de 0,1 a.u.; utilizamos também o valor de *IPEA shift* igual a 0,25 a.u..

A escolha do número de estados eletrônicos foi feita após realizarmos alguns testes. No primeiro investigamos o número de estados eletrônicos necessários para descrever o espectro de absorção vertical na região de Franck–Condon, ou seja, no mínimo de energia da superfície

de energia potencial do estado eletrônico fundamental. Isso é necessário para que possamos confirmar a presença do estado espectroscopicamente ativo (com maior força do oscilador) dentro de uma faixa de energia que contempla a região do UV-VIS. Paralelamente, analisamos o número de ocupação dos orbitais naturais de todos os estados incluídos no cálculo de energia, procurando orbitais com número de ocupação próximo a dois ou zero; orbitais com essas características foram transferidos para os espaços inativo e virtual, respectivamente. Exploramos, também, diversas regiões das superfícies de energia potencial, para certificar que o número de estados eletrônicos e o espaço ativo eram apropriados para descrevê-las corretamente.

5.1.2 Otimização de pontos de mínimo

Durante as otimizações de geometria (busca por pontos de mínimo nas superfícies de energia potencial), utilizamos os critérios de convergência do *root mean squared* ou, equivalentemente, a norma do gradiente da energia E em relação às coordenadas nucleares internas X , $\|\nabla_X E\|$, e da mudança das coordenadas nucleares, $\|\Delta X\|$, sejam menores do que $3,0 \times 10^{-4}$ a.u. e $1,2 \times 10^{-3}$ a.u., respectivamente. Ao mesmo tempo, $(\Delta_X E)_{\max}$ e $(\Delta X)_{\max}$ precisam ser menores do que $4,5 \times 10^{-4}$ a.u. e $1,8 \times 10^{-3}$ a.u.. Esses valores, padrão nos pacotes MOLCAS-8.2 e OpenMolcas, são muito rigorosos. Quando um ponto estacionário não foi encontrado por um primeiro cálculo na 2P, uma segunda busca foi realizada com uma norma do gradiente igual a $5,0 \times 10^{-3}$ a.u., mantendo os outros valores padrão do MOLCAS. No caso da 1M2P, em que os cálculos tem a sua convergência dificultada pela rotação do grupo metil, todas as buscas de geometria da molécula foram realizadas com a norma do gradiente de $5,0 \times 10^{-3}$ a.u., mantendo todos os outros valores padrão do MOLCAS.

5.1.3 Minimum energy crossing points

O critério de convergência da diferença de energia entre dois estados padrão do programa também são muito pequenos, deixando que o gradiente e o deslocamento nuclear sejam os únicos critérios de convergência na prática. Desse modo, foi imposta uma tolerância de 0,001

a.u..

Os parâmetros de otimização de geometria com restrições foram mantidos os valores padrão, que são os mesmos das otimizações de geometria sem restrições. Quando um MECP não foi encontrado, $\|\Delta_X E\|$ foi relaxado para $\|\Delta_X E\| < 5,0 \times 10^{-3}$ a.u..

5.1.4 Cálculos de Minimum Energy Paths (MEPs)

Para o cálculo do MEP do estado S_1 à partir do ponto estacionário do estado eletrônico fundamental, $(S_0)_{\min}$, o raio da hiperesfera de cada passo foi configurado em 0,025 a.u.. Para outros MEPs calculados, o raio foi mantido com o valor padrão do MOLCAS de 0,1 a.u.. O raio da hiperesfera de cada passo dos cálculos de MEP da 1M2P foi 0,1 a.u., o valor padrão do pacote MOLCAS, e os parâmetros para a otimização de geometria restrita pela hiperesfera são iguais aos das buscas de pontos estacionários da 1M2P, i.e., $\|\Delta_X E\| < 5,0 \times 10^{-3}$ a.u., $\|\Delta_X\| < 1,2 \times 10^{-3}$ a.u., $(\Delta_X E)_{\max} < 4,5 \times 10^{-4}$ a.u. e $(\Delta_X E)_{\max} < 1,8 \times 10^{-3}$ a.u..

5.2 2(1H)–Pirimidinona (2P): resultados e discussão

Inicialmente, a geometria do estado fundamental da 2P foi otimizada no nível de cálculo RHF/cc-pVDZ, para gerar um conjunto de orbitais moleculares para construção do espaço ativo. Em seguida, foi realizado um cálculo SA(5)-CASSCF(12,9), isto é 5 estados eletrônicos singlete (estado fundamental e quatro estados excitados; *state-averaged* CASSCF, ou SA-CASSCF) com um espaço ativo CAS(12,9) para verificar a validade do espaço ativo. O espaço ativo CAS(12,9) foi construído selecionando todos os orbitais π (4 orbitais) e π^* (3 orbitais), além dos pares isolados localizados nos átomos de nitrogênio (N3) e oxigênio (O7); essa escolha foi feita analisando a estrutura eletrônica da 2P. Os orbitais selecionados para compor o espaço ativo CAS(12,9) estão na Fig. 5.2.1.

Após validar o espaço ativo, a geometria do estado fundamental (S_0) foi otimizada novamente no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; isto é, empregando o método MS-CASPT2 com a mesma função de onda de ordem-zero (SA(5)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ)

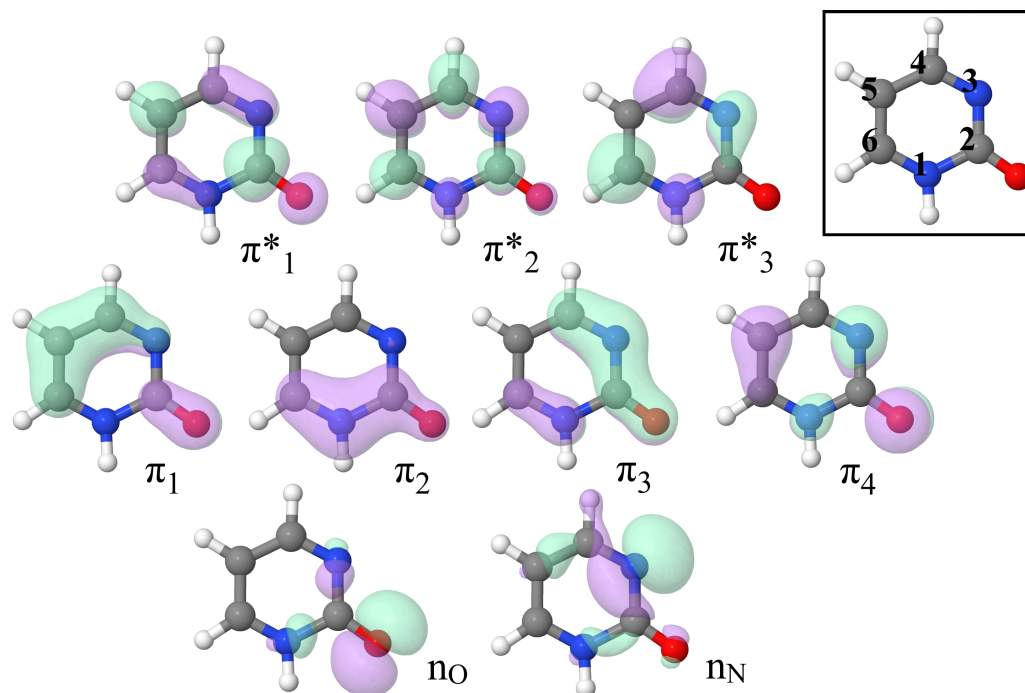


Figura 5.2.1: Orbitais do espaço ativo da 2P na geometria de mínimo do estado fundamental.

utilizada no teste anterior. A geometria otimizada está representada na Fig. 5.2.2. A geometria otimizada para o estado fundamental é planar.

Os valores calculados de energia de absorção vertical, com as correspondentes força de oscilador, e momento de dipolo para os estados excitados singlete e tripleto energeticamente mais baixos são apresentados na Tab. 5.2.1.

Na região de Franck-Condon, o estado excitado eletronicamente mais baixo é o $T_1^3(\pi\pi^*)$ ($\mu = 3,86$ D), 3,34 eV verticalmente acima do mínimo do estado fundamental. O estado $T_1^3(\pi\pi^*)$ é obtido a partir do fundamental excitando um elétron do orbital molecular ligante π_4 para o antiligante π_3^* ($\pi_4 \rightarrow \pi_3^*$), sendo sua função de onda bem caracterizada pela configuração eletrônica $\dots\pi_4\pi_3^*$ (" \dots " representa a camada fechada)

Em seguida, identificamos o estado excitado singlete energeticamente mais baixo, o $S_1^1(\pi\pi^*)$ ($\mu = 4,63$ D), localizado verticalmente 4,03 eV acima do mínimo do estado fundamental, a partir do qual é derivado por uma excitação simples do orbital molecular ligante π_4 para o antiligante π_3^* ($\pi_4 \rightarrow \pi_3^*$), dando origem à transição mais intensa com força

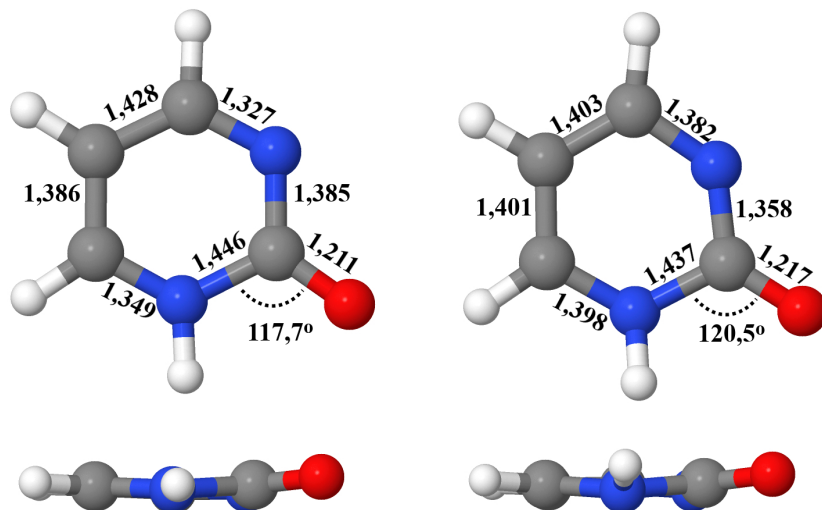


Figura 5.2.2: Vista frontal e lateral das geometrias otimizadas da 2P correspondentes ao estado fundamental (esquerda) e ao cruzamento intersistemas entre S_1 $^1(n\pi^*)$ e T_2 $^3(n\pi^*)$, ($^1n_N\pi^*/^3n\pi^*$)_{ISC} (direita); otimizações de geometria e cálculos de energia foram feitos no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.

de oscilador $f = 0,093$; a função de onda é, portanto, dominada pela configuração eletrônica $\dots \pi_4\pi_3^*$ (73%).

O estado S_1 $^1(\pi\pi^*)$ é chamado *estado claro*, uma vez que ele carrega a maior população de elétrons após a 2P absorver energia eletromagnética. O orbital molecular π_4 é localizado nos orbitais N_1 , O_7 , N_3 e C_5 , ao passo que o π_3 está nos átomos N_1 , N_3 , C_4 e C_6 . A função de onda do estado S_1 $^1(\pi\pi^*)$ é bem descrita pela mesma configuração eletrônica ($\dots \pi_4\pi_3^*$, 75%) do estado T_1 $^3(\pi\pi^*)$, diferindo no acoplamento de spin.

Os dois estados excitados localizados logo acima do estado eletrônico S_1 $^1(\pi\pi^*)$ são de natureza $n\pi^*$. O energeticamente mais baixo é o estado eletrônico T_2 $^3(n\pi^*)$ ($\mu = 2,53$ D), 4,20 eV verticalmente acima do mínimo do estado fundamental; sua função de onda é dominada pela configuração eletrônica $\dots n_O\pi_3^*$ (63%), derivada a partir do estado fundamental pela excitação eletrônica simples $n_O \rightarrow \pi_3^*$, com o orbital n_O localizado no átomo de oxigênio.

O próximo é o S_2 $^1(n_N\pi^*)$ ($\mu = 2,37$ D), 4,46 eV verticalmente acima do mínimo do estado fundamental, sendo a transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_2$ $^1(n_N\pi^*)$ associada a uma força de oscilador de 0,010. A função de onda correspondente é representada, predominantemente,

Tabela 5.2.1: Energias verticais de excitação (ΔE , eV), forças dos osciladores (f) e momentos de dipolo (μ , Debye) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado fundamental da 2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; forças de osciladores calculadas com o método RASSI, momentos de dipolo no nível SA(5)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ. Os estados S_4 e T_5 não são mostrados.

Estado	ΔE (eV)	f	μ (D)
S_0			5,31
T_1 $^3(\pi_4\pi_3^*)$	3,34		3,86
S_1 $^1(\pi_4\pi_3^*)$	4,03	0.093	4,63
T_2 $^3(n_O\pi_3^*)$	4,20		2,53
S_2 $^1(n_N\pi_3^*)$	4,46	0.010	2,37
T_3 $^3(\pi_4\pi_1^*)$	4,99		3,95
T_4 $^3(n_N\pi_3^*)$	5,04		3,08
S_3 $^1(n_O\pi_3^*)$	5,07		3,50

pela configuração eletrônica $\dots n_N\pi_3^*$ (58%), obtida pela excitação simples $n_N \rightarrow \pi_3^*$ a partir da configuração eletrônica dominante do estado fundamental. O par eletrônico localizado no orbital de nitrogênio domina o orbital n_N .

Os estados eletrônicos T_3 $^3(\pi\pi^*)$ ($\mu = 3,95$ D) e T_4 $^3(n\pi^*)$ ($\mu = 3,08$ D) são localizados, respectivamente, 4,99 eV e 5,04 eV acima do estado fundamental na região de Franck–Condon. Em ambos os casos, a função de onda é multiconfiguracional, com a representação eletrônica dominante representada pela configuração eletrônica $\dots n_O\pi_3^*$ (63%) e $\dots \pi_4\pi_1^*$ (54%), respectivamente.

Em torno da mesma região eletrônica dos estados eletrônicos T_3 $^3(\pi\pi^*)$ e T_4 $^3(n\pi^*)$, localizamos o estado S_3 $^1(n_O\pi^*)$ ($\mu = 3,50$ D), 5,07 eV acima do mínimo energético do estado fundamental, a partir do qual a excitação simples $n_O \rightarrow \pi_3^*$ dá origem à configuração eletrônica $\dots n_O\pi_3^*$ (60%), que domina sua função de onda eletrônica.

Os dois últimos estados excitados descritos por nós são os T_5 $^3(\pi\pi^*)$ e S_4 $^1(n_O\pi^*)$, com energias de excitação de 5,59 eV e 6,19 eV, em relação ao mínimo de energia da superfície de energia potencial do estado fundamental. O estado eletrônico T_5 $^3(\pi\pi^*)$ é multiconfiguracional, com a seguinte configuração eletrônica dominante, $\dots n_N\pi_3^*$ (47%); em contraste, o estado eletrônico S_4 $^1(n_O\pi^*)$ é bem descrito por uma única configuração eletrônica, $\dots n_O\pi_1^*$

(76%). Esses dois estados estão localizados em regiões energéticas altas e não serão considerados na discussão da fotofísica da 2P.

A ordem energética dos estados eletrônicos na região de Franck–Condon é a mesma relatada anteriormente por Matsika,⁵⁸ que empregou a geometria do estado fundamental otimizada com simetria C_s no nível MP2/6–31G* e o método MRCI (*Multireference Configuration Interaction*) para calcular as energias de excitação. Embora a ordem energética seja a mesma, a energia de excitação do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ calculada anteriormente é 0,4 eV maior do que aquela que obtivemos neste trabalho no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ, com a geometria otimizada no mesmo nível.

Uma comparação direta com resultados experimentais não é apropriada, uma vez que em fase gasosa o tautômero hidróxi é o predominante.⁵⁹ No entanto, se compararmos os nossos resultados com os experimentais obtidos em solução aquosa,⁶⁰ notamos que nossos resultados indicam o mesmo comportamento obtido experimentalmente, máximos de absorção em 4,15 eV (299 nm), que está em acordo com nosso resultado que prevê um máximo de absorção em 4,03 eV ($f = 0.093$); experimentalmente, os autores reportam outro máximo de absorção em 5,77 eV (215 nm), que é atribuído à espécie hidróxi.²² Além dos resultados obtidos em solução aquosa, estudos realizados em etanol⁵⁹ mostraram que o máximo de absorção é em 4.16 eV (298 nm), comparável ao que nós obtivemos.

5.2.1 Caminhos de desativação e população de estados tripleto

Para desvendar os principais processos fotofísicos relativos à 2P, decidimos investigar os eventos ao longo do caminho de menor energia (MEP) da superfície de energia potencial do estado espectroscopicamente ativo, $S_1^1(\pi\pi^*)$, a partir da região de Franck–Condon, uma vez que os eventos mais relevantes ocorrerão nele. Conforme podemos observar na Fig. 5.2.3, ao longo desse caminho, o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ é sempre o estado excitado singlete energeticamente mais baixo.

Outro aspecto interessante é que, ao longo do MEP, o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ evolui, sem

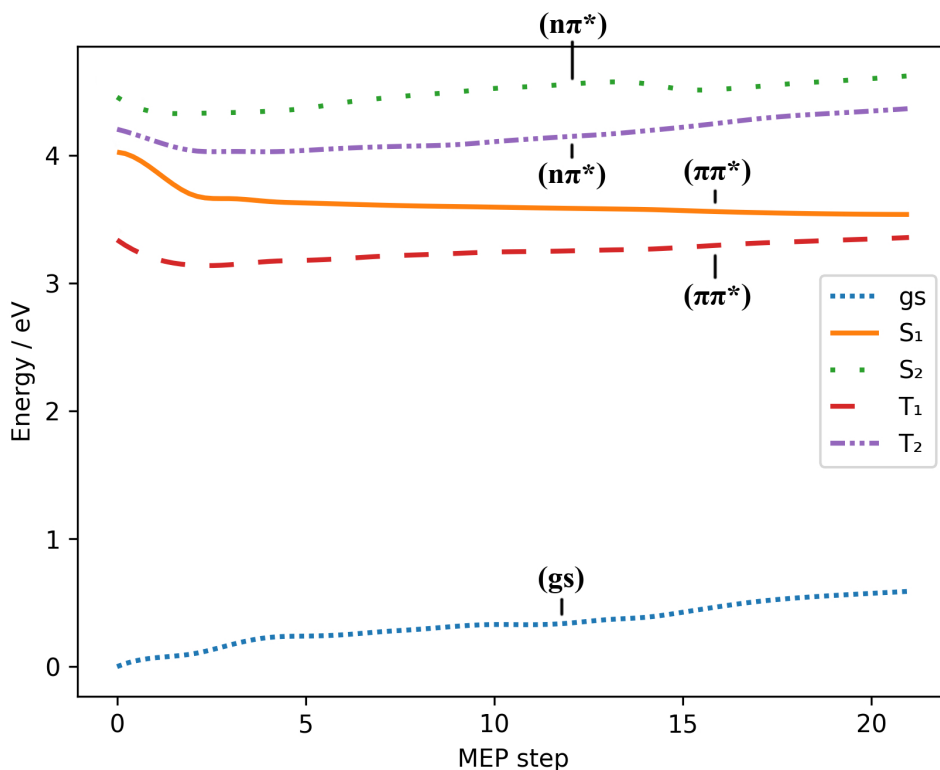


Figura 5.2.3: Evolução dos estados eletrônicos singlete e tripleto da 2P a partir da região de Franck-Condon, obtido no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ. Somente os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

cruzar com nenhuma outra superfície de energia potencial, para uma estrutura de mínimo de energia, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}^{\text{MEP}}$, localizada 2,95 eV adiabaticamente acima da superfície de energia potencial do estado fundamental. A partir desta região, três possibilidades são previsíveis: (i) o excesso de energia é liberado por fluorescência, (ii) o sistema poderá encontrar um caminho que o levará a uma região de cruzamento com a superfície de energia do estado fundamental, retornando ao estado fundamental não radiativamente, ou (iii) poderá encontrar um caminho que cruza com superfícies de energia potencial de estados tripletos. Essas possibilidades serão investigadas nas seções seguintes.

A geometria final do MEP apresenta como características principais uma distorção do átomo C_6 para fora do plano do anel (*puckering*) e a piramidalização do átomo N_1 para fora do plano (Fig. 5.2.4).

Paralelamente ao MEP, a geometria do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ foi otimizada no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$, Fig. 5.2.4). A característica mais marcante da estrutura ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) é a piramidalização que ocorre em N_1 do anel pirimidínico. Em relação à estrutura otimizada do estado fundamental ($S_{0\min}$), no mesmo nível de cálculo, observamos que a geometria da estrutura $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ apresenta maiores distâncias de ligação no anel, exceto para C_2-N_3 e C_4-C_5 que diminuem de aproximadamente $0,2 \text{ \AA}$. As distâncias de ligação N_3-C_4 e C_5-C_6 são $0,05 \text{ \AA}$ mais longas, enquanto N_1-C_2 aumenta $0,086 \text{ \AA}$; a distância da ligação química C_2-O_7 permanece, praticamente, inalterada. Essas alterações estruturais podem ser compreendidas recordando que a função de onda do estado eletrônico $S_1^1(\pi\pi^*)$ é dominada pela configuração eletrônica ($\dots\pi_4\pi_3^*$, 75%) em que, em relação ao estado fundamental, um elétron foi excitado do orbital molecular ligante π_4 para o antiligante π_3^* .

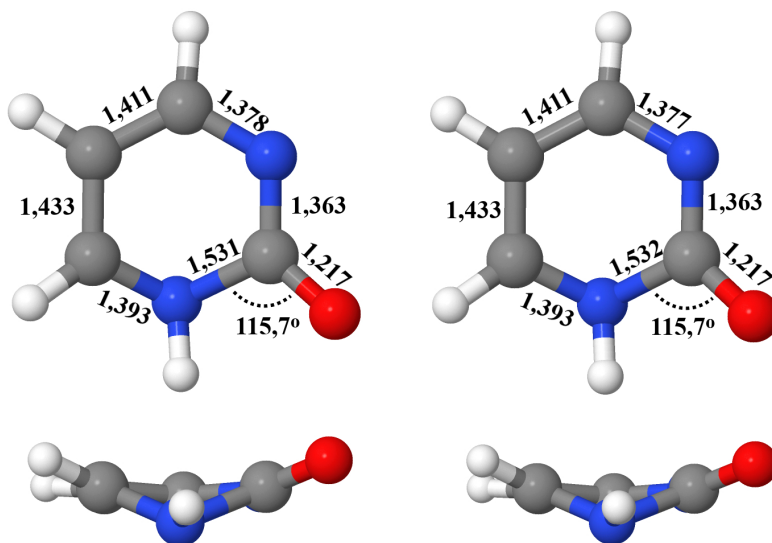


Figura 5.2.4: Vista frontal e lateral da geometria do último passo do MEP do estado S_1 à partir do $(S_0)_{\min}$ (esquerda) e da geometria otimizada do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ partindo da região de Franck-Condon (direita) da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2/cc-pVDZ.

Comparando as geometrias das estruturas $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ e $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}^{\text{MEP}}$ concluímos que elas são muito semelhantes e que o MEP ao longo da superfície de energia potencial do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$, a partir da região de Franck-Condon, termina na região de mínimo de

energia desta superfície, sem a existência de nenhuma barreira energética ou cruzamentos com outras superfícies de energia potencial. Portanto, precisamos investigar quais serão os possíveis eventos fotofísicos a partir do mínimo de energia potencial $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$.

5.2.2 Possibilidades de desativação a partir da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$

A partir da região de mínimo ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) da superfície de energia potencial do estado excitado $S_1^1(\pi\pi^*)$, investigamos a possibilidade dos seguintes eventos fotofísicos:

1. A 2P pode emitir o excesso de energia na forma de luminescência, a partir de $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$.
2. A 2P pode seguir um caminho que levará a uma interseção cônica com superfície de energia potencial do estado fundamental, favorecendo o retorno ao estado fundamental de uma maneira ultra—rápida e não radiativa.
3. A 2P pode seguir algum caminho fotofísico ao longo do qual a população eletrônica do estado claro ($S_1^1(\pi\pi^*)$) poderá ser transferida para um estado eletrônico tripleto.

Nas próximas seções discutiremos essas possibilidades.

Tabela 5.2.2: Energias verticais de excitação (ΔE , eV) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ da 2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ. Os estados S_4 e T_5 não são mostrados.

Estado	ΔE (eV)
S_0	0,59
$T_1^3(\pi_4\pi_3^*)$	3,36
$S_1^1(\pi_4\pi_3^*)$	3,54
$T_2^3(n_N\pi_3^*)$	4,37
$S_2^1(n\pi_3^*)$	4,63
$T_3^3(n_O\pi_3^*)$	5,00
$S_3^1(n'\pi_3^*)$	5,57
$T_4^3(\pi_4\pi_3^*)$	5,80

5.2.2.1 Fluorescência a partir da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$

A partir de um estudo experimental da 2P, concluiu-se que a molécula não fluoresce.²⁴ Isso significa que, após alcançar o mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$, a molécula vai decair por meio da conversão interna ou via formação de estados tripleto.

5.2.2.2 Cruzamento intersistemas entre $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$: $(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$

Os estados eletrônicos $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$ apresentam a mesma configuração (π, π^*) . De acordo com a regra de El-Sayed, transições singlete-triplete são proibidas entre estados de mesma configuração, por exemplo entre dois estados do tipo (π, π^*) . Assim, podemos prever que o acoplamento spin-órbita (SOC) será pequeno⁶¹. No entanto, se a geometria correspondente ao cruzamento entre essas superfícies de energia potencial for distorcida, o SOC poderá ser favorável para a transferência de população do estado eletrônico $S_1^1(\pi\pi^*)$ para o $T_1^3(\pi\pi^*)$. Assim sendo, decidimos procurar uma região de cruzamento entre os dois estados eletrônicos, $(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$.

Nossos cálculos indicam que o $(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$ está localizado 0,07 eV adiabaticamente acima da região energética $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. A geometria (Fig. 5.2.5) encontrada é bastante distorcida, apresentando, qualitativamente, as mesmas distorções da geometria $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. Em relação ao $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$, a maior alteração é uma distância da ligação N1-C2 0,059 Å maior. Além disso, as distâncias entre C₂-O₇ e entre C₄-C₅ aumentam de 0,018 Å.

Embora a estrutura $(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$ seja bastante distorcida, e a diferença de energia entre os estados correspondentes ser pequena, o SOC é menor do que 2,0 cm⁻¹. Portanto, o cruzamento não favorece a transferência de população do estado singlete para o tripleto; logo, descartamos essa possibilidade.

5.2.2.3 Interseção cônica entre os estados $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o estado fundamental: $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$

A outra possibilidade investigada foi a da 2P retornar ao estado fundamental via uma interseção cônica entre o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o fundamental $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$. Nossos resul-

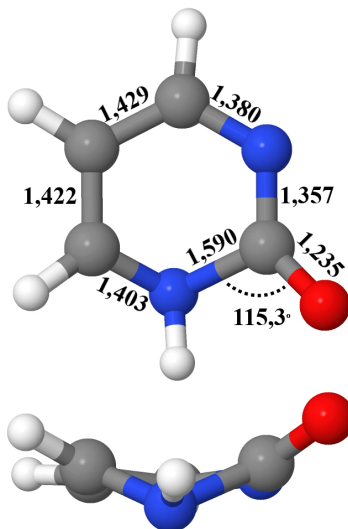


Figura 5.2.5: Cruzamento intersistemas entre $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$ ($(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$) da 2P. A otimização foi feita no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.

tados indicam a existência da cônica 0,31 eV adiabaticamente acima do mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$. A estrutura (Fig. 5.2.6) da $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$ apresenta o átomo C_6 fora do plano do anel (*puckering*), além da posição dos átomos de hidrogênio conectados aos átomos C_5 e C_6 em posição oposta em relação ao plano. Essa estrutura é muito semelhante àquela encontrada para o etileno e será identificada como *etilênica*.

Para a população eletrônica ser transferida para o estado fundamental, é necessário que a interseção cônica possa ser alcançada a partir da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$. Para avaliarmos essa possibilidade, calculamos o caminho entre o $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$ e a $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$ através de interpolação linear (Fig. 5.2.7).

Como podemos observar (Fig. 5.2.7), existe uma barreira energética de 0,34 eV (7,9 kcal.mol⁻¹), a ser vencida para que o sistema consiga sair da região do $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$ e atingir a interseção cônica com o estado fundamental $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$, na qual a população eletrônica será transferida para o estado fundamental num processo fotofísico de conversão interna não radiativa ultra-rápido, suprimindo grande parte da possibilidade de ocorrer fluorescência.

Analisando as estruturas geométricas $S_1^1(\pi\pi^*)_{min}$ e $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$, notamos que elas são muito distintas. Essa diferença estrutural se reflete na barreira energética existente no cami-

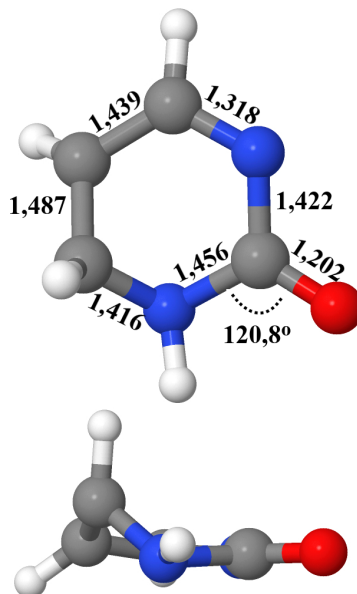


Figura 5.2.6: Geometria da interseção cônica entre os estados $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o estado fundamental ($(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$) da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ.

nho que conecta as estruturas, uma vez que, para a distorção geométrica ocorrer é necessário um gasto energético.

Outro fator relevante encontrado ao longo do caminho interpolado (Fig. 5.2.7), é que a região da interseção cônica pode ser vista como um local em que três superfícies de energia potencial cruzam: S_0 , $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$. Ou seja, além da interseção cônica ($(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$), notamos a presença de um ISC ($(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{ISC}$) entre os estados eletrônicos $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$, com SOC menor do que $2,0 \text{ cm}^{-1}$. Devido às características das estruturas e ao pequeno valor do SOC, o processo de conversão interna de energia para o estado fundamental, via interseção cônica, irá prevalecer.

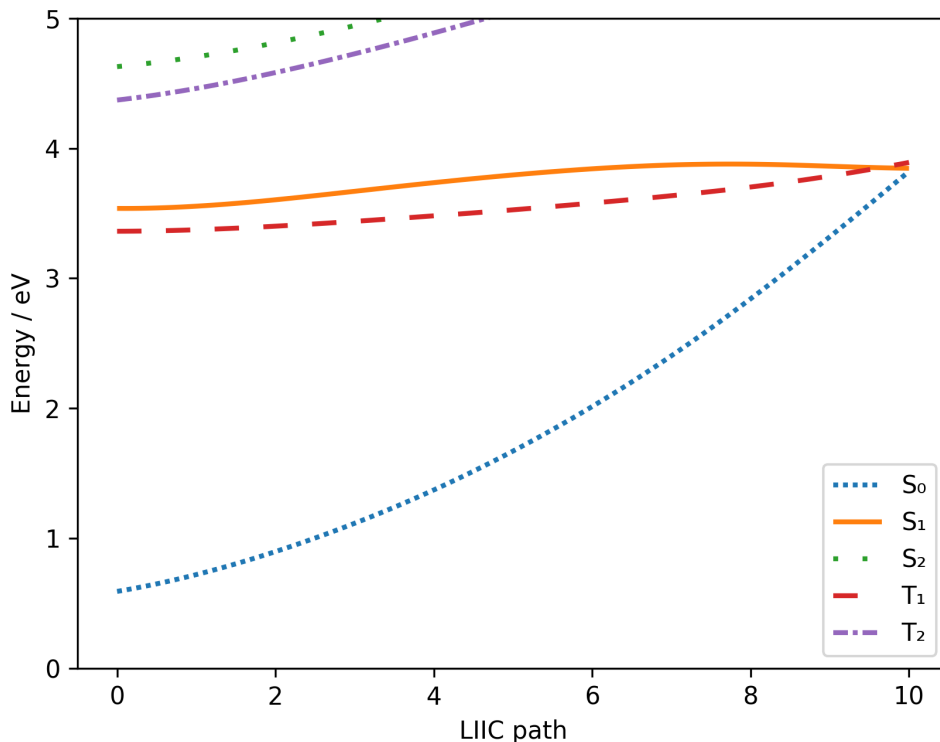


Figura 5.2.7: Energias singlete e tripleto do LIIC a partir da geometria $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ até a interseção cônica entre o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ e o estado fundamental ($(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$) da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; a barreira é de 0,34 eV (7,9 kcal.mol⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

5.2.2.4 Cruzamento intersistemas entre $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$: $(^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$

Um ISC entre os estados $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ (Fig. 5.2.2) foi encontrado próximo à região de Franck-Condon. Apesar de ambos os estados eletrônicos degenerados possuírem caráter eletrônico predominantemente $n\pi^*$, proibindo uma transição pela regra de El-Sayed, o estado S_1 também apresenta um caráter significativo $\pi\pi^*$, refletido em um SOC de 8 cm⁻¹.

Uma interpolação linear até $(^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$ partindo da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ (Fig. 5.2.8) mostra uma mudança adiabática do caráter eletrônico do estado eletrônico S_1 . Na região de mínimo do estado claro, esse estado é descrito principalmente pela configuração $\pi\pi^*$, e assume caráter predominante $n_N\pi^*$ no ISC. A interpolação também indica a presença de uma barreira energética de 0,33 eV (7,6 kcal.mol⁻¹), da mesma ordem de grandeza da barreira

obtida no LIIC entre o $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ e a $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$. Isso significa que pode haver uma competição entre a trajetória para o cruzamento triplo e aquela para o $(^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$.

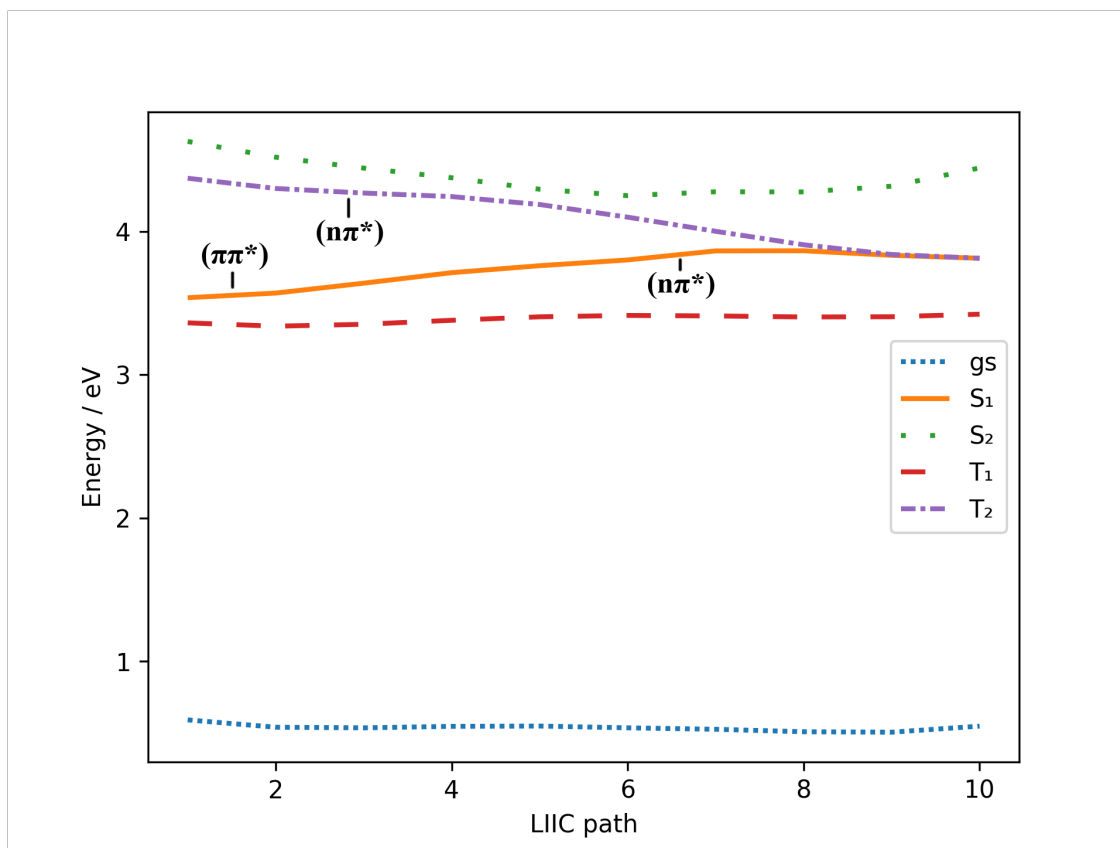


Figura 5.2.8: Energias singlete e tripleto do LIIC a partir da estrutura $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ até o ISC entre $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ ($(^1n_N\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$) da 2P no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ; a barreira energética é de 0,33 eV (7,6 kcal.mol⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

5.3 1-metil-2(1H)-pirimidinona (1M2P): resultados e discussão

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos para descrever os processos fotofísicos da 1M2P.

Seguindo a metodologia empregada para investigar os processos fotofísicos da 2P, a geometria do estado fundamental da 1M2P foi otimizada inicialmente no nível de cálculo RHF/cc-pVDZ; a partir do conjunto de orbitais moleculares gerados, selecionamos um espaço ativo CAS(12,9) (Fig. 5.3.1), que foi empregado para otimizar a geometria do estado fundamental no nível MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ. Testes indicaram que o orbital do grupo metila permanece duplamente ocupado; por isso, ele será mantido no espaço inativo.

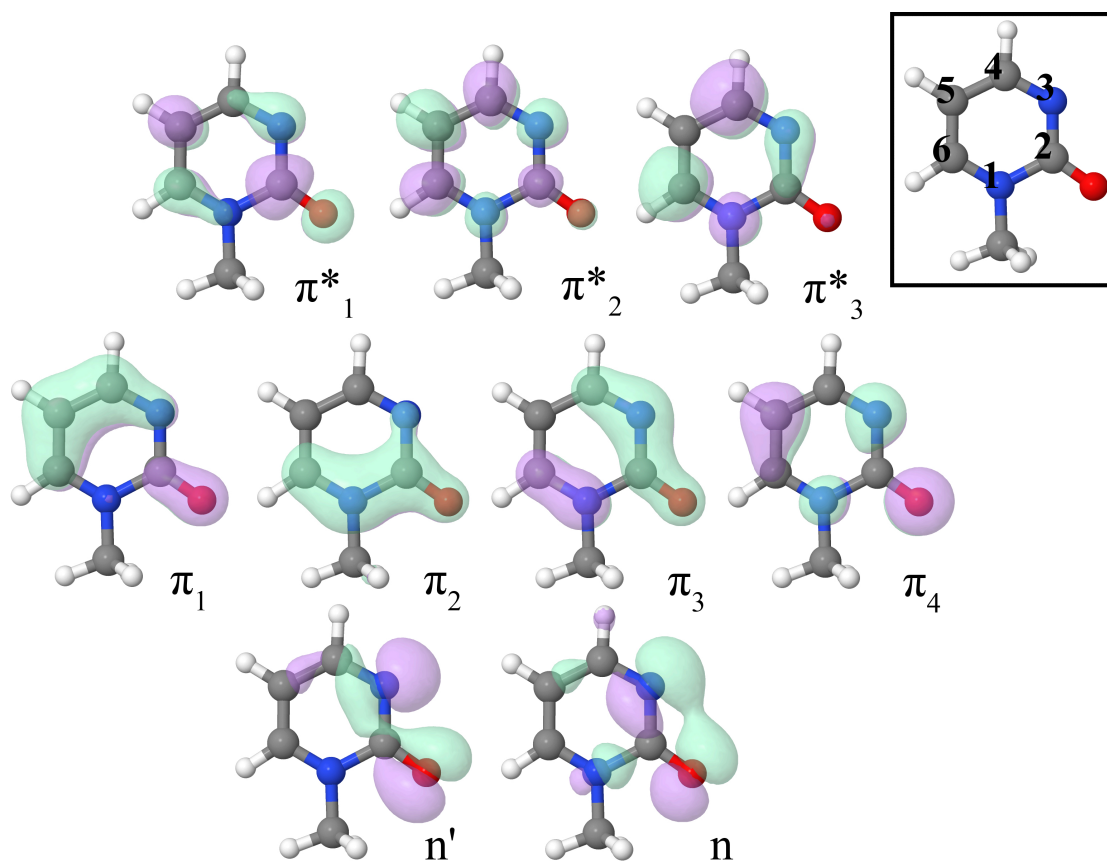


Figura 5.3.1: Orbitais do espaço ativo da 1M2P na geometria de mínimo do estado fundamental.

O espaço ativo selecionado para a 1M2P é equivalente ao que utilizamos para estudar a 2P, contendo quatro orbitais π ligantes, três orbitais π^* antiligantes e dois pares isolados

localizados nos átomos N₃ e O₇.

A geometria do estado fundamental (S₀) da 1M2P foi otimizada no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ, resultando numa geometria planar (Fig. 5.3.2).

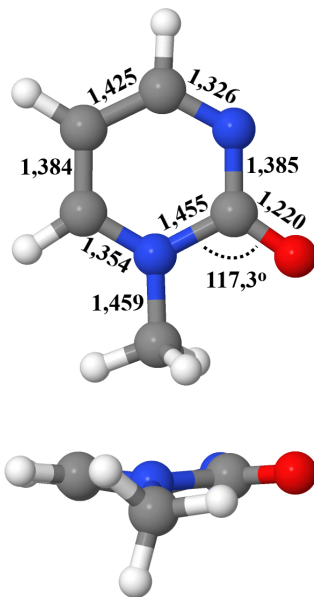


Figura 5.3.2: Vista frontal e lateral da geometria otimizada (MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ) do estado fundamental da 1M2P.

Na Tab. 5.3.1 apresentamos as energias de absorção verticais, as forças dos osciladores e os momentos de dipolo para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da 1M2P.

Como podemos notar, a ordem energética dos primeiros estados eletrônicos na região de Franck–Condon obedece o mesmo padrão observado para 2P e citosina⁶²; em relação aos orbitais moleculares, a diferença fundamental é que na 2P os orbitais n estão mais localizados nos átomos correspondentes, enquanto que na 1M2P eles são mais deslocalizados. O primeiro estado eletrônico excitado é o T₁³($\pi\pi^*$) (4,02 D), 3,63 eV verticalmente acima do mínimo do estado fundamental; sua função de onda é bem descrita pela configuração eletrônica ($\dots\pi_4\pi_3^*$, 80%), derivada a partir da configuração dominante para o estado fundamental por uma excitação simples do orbital molecular ligante π_4 para o antiligante π_3^* .

O próximo estado excitado é o S₁¹($\pi\pi^*$) (4,41 D), obtido a partir do fundamental pela

Tabela 5.3.1: Energias verticais de excitação (ΔE , eV), forças dos osciladores (f) e momentos de dipolo (μ , Debye) para os estados eletrônicos singlete e tripleto energeticamente mais baixos da 1M2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; forças de osciladores calculadas com o método RASSI, momentos de dipolo no nível SA(4)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ ou SA(3)-CASSCF(12,9)/cc-pVDZ.

Estado	ΔE (eV)	f	μ (D)
S_0			5,47
$T_1^3(\pi_4\pi_3^*)$	3,63		4,02
$S_1^1(\pi_4\pi_3^*)$	4,00	0,120	4,41
$T_2^3(n\pi_3^*)$	4,39		2,62
$S_2^1(n\pi_3^*)$	4,60	0,004	4,24
$T_3^3(n'\pi_3^*)$	5,11		3,26
$S_3^1(n'\pi_3^*)$	5,12		2,67

mesma excitação simples ($\pi_4 \rightarrow \pi_3^*$) que origina o estado eletrônico $T_1^3(\pi\pi^*)$, mas com diferente acoplamento de spin; a função de onda é dominada pela configuração eletrônica $\dots \pi_4\pi_3^*$ (78%). Localizado 4,00 eV acima do estado fundamental, ele está associado à maior força de oscilador ($S_0 \rightarrow S_1$ $f = 0,120$) e, por isso, foi chamado de *estado claro*. O estado eletrônico $S_1^1(\pi\pi^*)$ é o único na faixa energética abaixo de 5 eV, cuja transição eletrônica a partir do estado fundamental tem força de oscilador alta. Ou seja, após a 1M2P absorver radiação eletromagnética UVB, ele será populado. A energia de excitação vertical calculada em nosso trabalho (4,00 eV, 310 nm) está em bom acordo com resultados experimentais (302 nm) medidos em solução aquosa.

Outro fato de destaque na região de Franck–Condon é a separação energética entre os estados. Como se pode notar na Tab. 5.3.1, os estados eletrônicos $T_1^3(\pi\pi^*)$ e $S_1^1(\pi\pi^*)$ estão bem separados dos outros; logo, focaremos nestes dois estados para analisar os possíveis caminhos fotofísicos para desativação da 1M2P.

5.3.1 Caminhos de desativação e população de estados tripleto

Novamente, iniciamos o estudo da desativação da 1M2P investigando o MEP na superfície de energia potencial do estado claro ($S_1^1(\pi\pi^*)$), a partir da região de Franck–Condon. Como

podemos observar na Fig. 5.3.3, o estado eletrônico $S_1^1(\pi\pi^*)$ evolui, a partir da região de Franck–Condon, sem cruzar nenhuma outra superfície de energia potencial, até atingir um ponto de mínimo ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\text{min}}^{\text{MEP}}$, Fig. 5.3.5) na respectiva superfície de energia potencial.

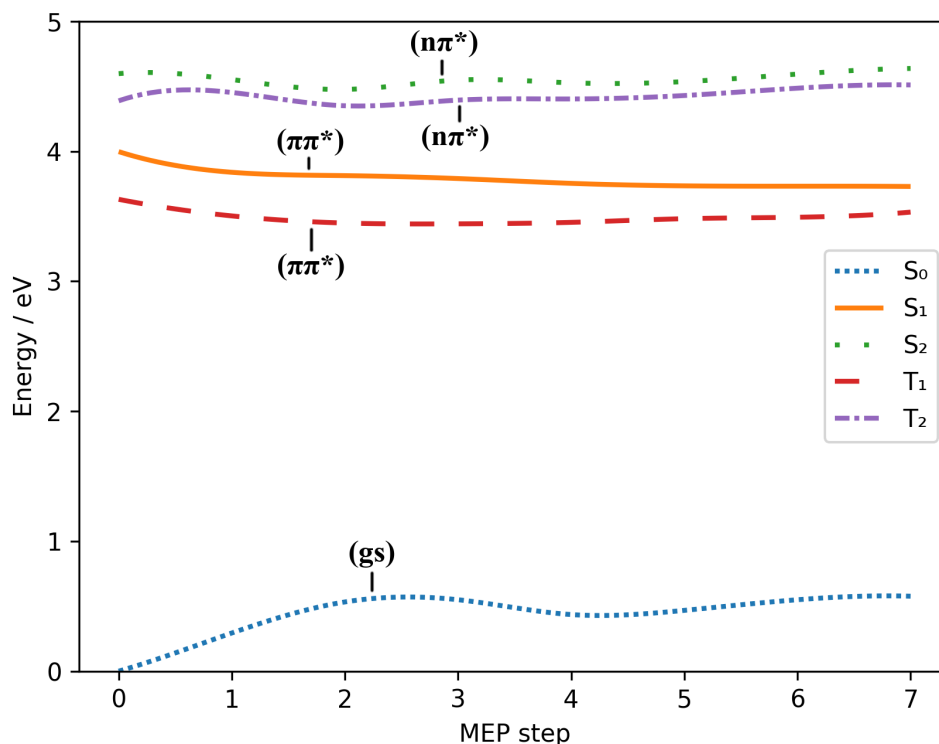


Figura 5.3.3: Evolução dos estados eletrônicos singleto e tripleto da 1M2P a partir da região de Franck-Condon, obtido no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

Como feito anteriormente, empregamos o nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para otimizar a geometria do estado excitado $S_1^1(\pi\pi^*)$ (Fig. 5.3.5). A estrutura otimizada ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\text{min}}$) apresenta uma distorção pequena do tipo *borboleta*, em torno do eixo entre os átomos N1 e C4, com o átomo N₃ sendo mais distorcido. Além destas distorções, o grupo metila se move para fora do plano. As mudanças nas distâncias de ligações seguem padrão semelhante ao observado na 2P; o comprimento da ligação N₃-C₄ aumenta de 0,065 Å, em relação ao valor no mínimo de energia do estado fundamental, ao

passo que as outras alterações são menores do que $0,026 \text{ \AA}$.

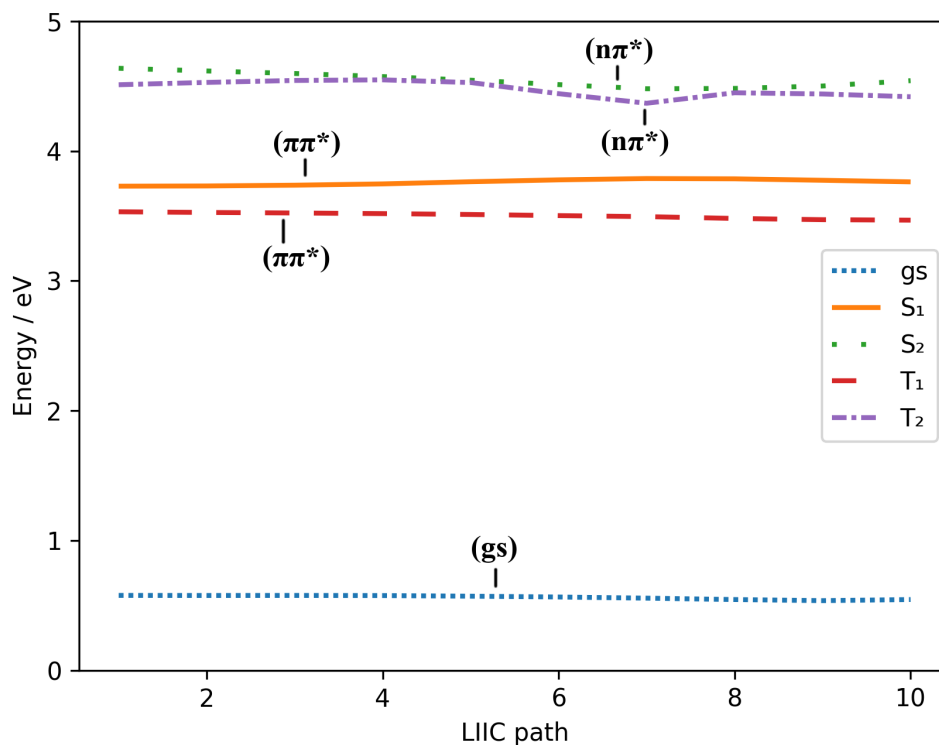


Figura 5.3.4: Estados eletrônicos singlete e tripleto da 1M2P no LIIC a partir do último passo do MEP do estado S_1 até o S_1 $^1(\pi\pi^*)_{\min}$, obtidos no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; a barreira energética é de $0,06 \text{ eV}$ ($\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

As estruturas S_1 $^1(\pi\pi^*)_{\min}$ e a obtida no final do MEP (S_1 $^1(\pi\pi^*)_{\min}^{\text{MEP}}$) são muito semelhantes (Fig. 5.3.5). Conectando as duas através de uma interpolação linear, observa-se a presença de uma barreira energética muito pequena ($\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), indicando que a geometria de mínimo de energia S_1 $^1(\pi\pi^*)_{\min}$ é facilmente atingida (Fig. 5.3.4). Concluímos, portanto, que 1M2P, após ter sido excitada, relaxa rapidamente para a região de mínimo da superfície do estado claro (S_1 $^1(\pi\pi^*)_{\min}$), de onde outros eventos fotofísicos podem ocorrer.

Tabela 5.3.2: Energias verticais de excitação (ΔE , eV) para os estados eletrônicos singleto e tripleto energeticamente mais baixos da geometria de mínimo do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ da 1M2P. Geometria otimizada e valores de energia calculados no nível MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.

Estado	ΔE (eV)
S_0	0,54
$T_1^3(\pi_4\pi_3^*)$	3,47
$S_1^1(\pi_4\pi_3^*)$	3,76
$T_2^3(n\pi_3^*)$	4,42
$S_2^1(n\pi_3^*)$	4,54
$S_3^1(n'\pi_3^*)$	5,06
$T_3^3(n'\pi_3^*)$	5,08

5.3.2 Possibilidades de desativação a partir da região $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$

Vamos, agora, investigar algumas possibilidades de caminhos fotofísicos a partir da região da estrutura $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$.

5.3.2.1 Interseção cônica entre S_1 e o estado fundamental: $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$

Experimentos em fase aquosa indicam que a 1M2P apresenta um alto rendimento de conversão interna ($\sim 0,5$), decaindo em poucas centenas de picossegundos.

A interseção cônica entre o estado fundamental e o $S_1^1(\pi\pi^*)$ ($(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$, Fig. 5.3.5) foi otimizada no nível de cálculo MS(5)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ. A característica mais marcante é a distorção do átomo N_3 para fora do plano, ocorrendo o mesmo para os átomos C_4 e o substituinte metila na posição N_1 ; a $(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$ está localizada 0,16 eV adiabaticamente acima do mínimo da superfície de energia do estado claro.

A acessibilidade da cônica, a partir da região do mínimo da superfície de energia do estado fundamental, foi verificada através de um caminho estimado por LIIC. Como podemos notar (Fig. 5.3.6), saindo do mínimo de energia do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$, o sistema deve vencer uma barreira energética de 0,39 eV ($\sim 9,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). A barreira energética é relativamente alta; no entanto, dependendo das condições iniciais ela pode ser ultrapassada. Somente investigando aspectos dinâmicos poderemos saber qual a fração da população eletrônica do

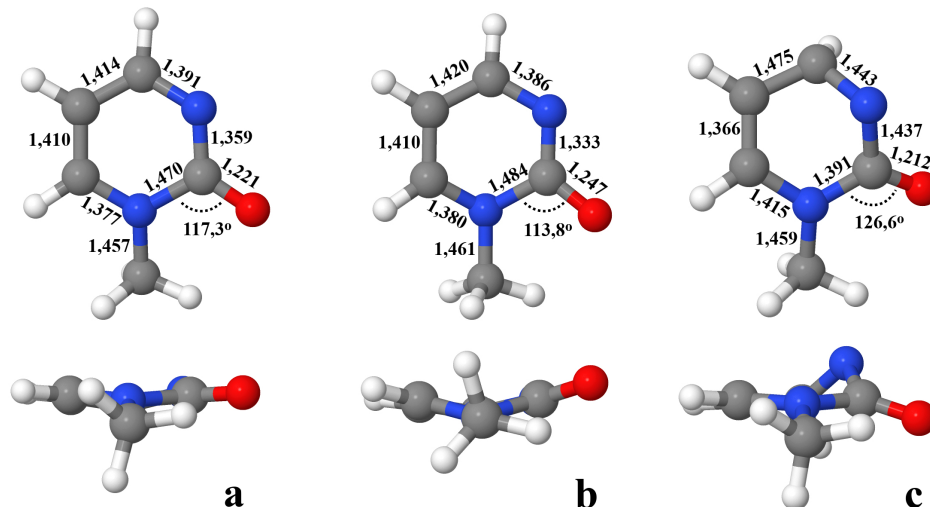


Figura 5.3.5: (a) Geometria de mínimo do estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. (b) Passo final do MEP do S_1 a partir da região de Franck-Condon, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}^{\text{MEP}}$. (c) Interseção cônica entre a superfície de energia do estado fundamental e do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$, $(^1\pi\pi^*/\text{GS})_{\text{CI}}$. Geometrias e energias obtidas no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/CASSCF(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.

estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ conseguirá ultrapassá-la.

Outro aspecto interessante, também observado na 1M2P, é que a região da interseção cônica $(^1\pi\pi^*/\text{GS})_{\text{CI}}$ também corresponde a uma região de cruzamento intersistemas entre os estados $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_1^3(\pi\pi^*)$ ($(^1\pi\pi^*/^3\pi\pi^*)_{\text{ISC}}$), com um SOC de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Devido à magnitude do SOC, consideramos que essa região também será propícia à transferência de elétrons para o estado tripleto; no entanto, devido à presença da interseção cônica, a transferência de população para o estado fundamental prevalecerá. Contudo, somente através de um estudo sobre a dinâmica do sistema será possível quantificar os eventos.

5.3.2.2 Cruzamento intersistemas entre $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$: $(^1\pi\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$

Além da interseção cônica descrita anteriormente, encontramos o cruzamento intersistemas entre $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ ($(^1\pi\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$), localizada próxima ao $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ e 0,19 eV acima adiabaticamente desse ponto de partida. A acessibilidade desta ISC a partir da região do $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ é indicada pela presença da barreira energética de apenas 0,19 eV (4,28 kcal.mol $^{-1}$). O SOC, na região do ISC, é de $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$.

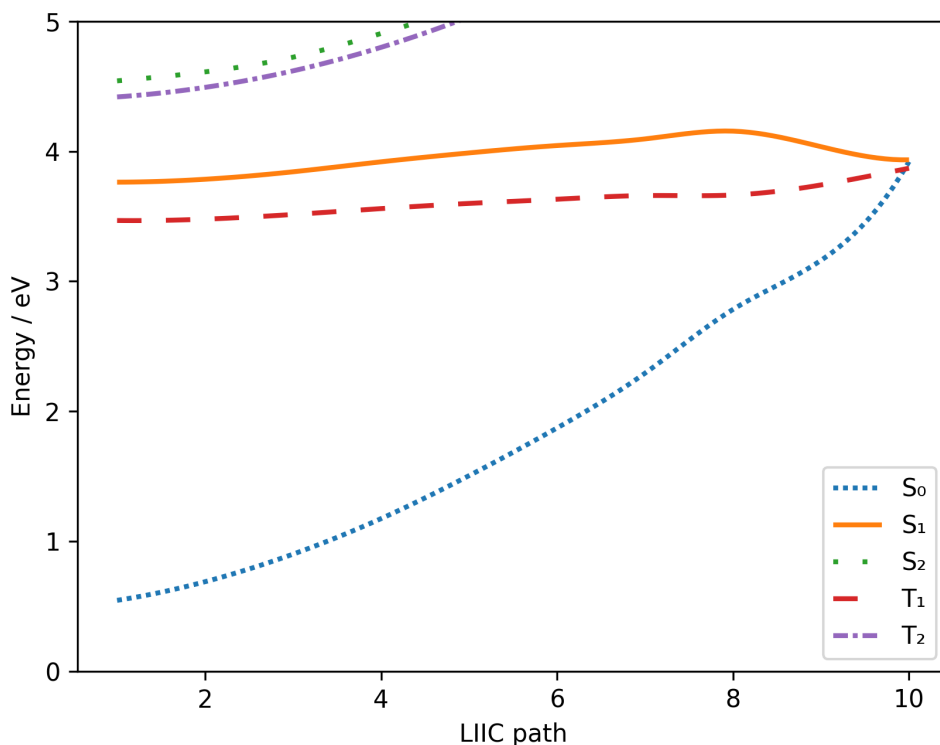


Figura 5.3.6: Interpolação linear a partir do mínimo de energia do estado S_1 ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) até a interseção cônica entre S_1 e o estado fundamental ($(^1\pi\pi^*/GS)_{CI}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; a barreira energética é de 0,39 eV (9,1 kcal.mol⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

É interessante enfatizar que ao longo do caminho linearmente interpolado, a natureza dos estados eletrônicos envolvidos muda adiabaticamente. Na região de Franck–Condon e no mínimo do estado S_1 , o estado S_1 é um dos estados $^1(\pi\pi^*)$ e o T_2 é $^3(n\pi^*)$. Ao longo do caminho interpolado, o estado S_1 passa a ser $S_1^1(n\pi^*)$ e T_2 permanece de caráter $^3(n\pi^*)$.

Considerando que a barreira energética é pequena e o SOC grande, podemos concluir que a $(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$ é uma região acessível e que poderá ocorrer transferência de população para o estado eletrônico $T_2^3(n\pi^*)$. Vale lembrar, ainda, que na região de Franck–Condon, o estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ está localizado 0,24 eV (5,5 kcal.mol⁻¹) acima da região de mínimo da sua superfície de energia potencial. Assim, o excesso de energia poderá ser convertido em energia cinética, facilitando a transposição da barreira energética existente entre o mínimo

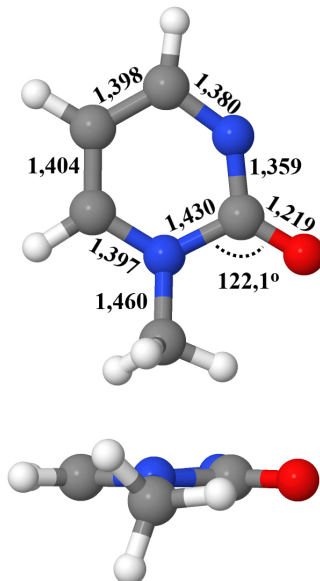


Figura 5.3.7: Vista frontal e lateral do ISC entre $S_1^1(n\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ ($(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{ISC}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos.

da superfície de energia potencial e o ISC.

5.4 Fotofísica da 2(1H)–pirimidinona e da 1–metil–2(1H)–pirimidinona

Na região do mínimo de energia do estado fundamental $(S_0)_{min}$, a geometria de ambas as moléculas são planares, e a natureza dos estados eletrônicos e ordem energética também. Na mesma região $(S_0)_{min}$, o estado eletrônico $T_2^3(n\pi^*)$ da 2P, que é de caráter predominantemente $(n\pi^*)$ em ambas as moléculas, apresentou uma diferença de energia com o estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$ de 0,17 eV. Essa diferença energética é maior para a 1M2P (0,39) eV. No caso da 2P, a diferença energética entre os estados $S_1^1(\pi\pi^*)$ e $T_2^3(n\pi^*)$ foi considerada pequena; a partir dessa geometria, otimizamos o cruzamento intersistemas correspondente, para o qual o acoplamento spin–órbita calculado foi de 8,2 cm^{-1} ; além disso, de acordo com nossos resultados, esse ISC parece ser acessível.

Em contraste à 2P, para a 1M2P não obtivemos estados eletrônicos próximos energeticamente ao estado claro, na região do mínimo da superfície de energia do estado fundamental.

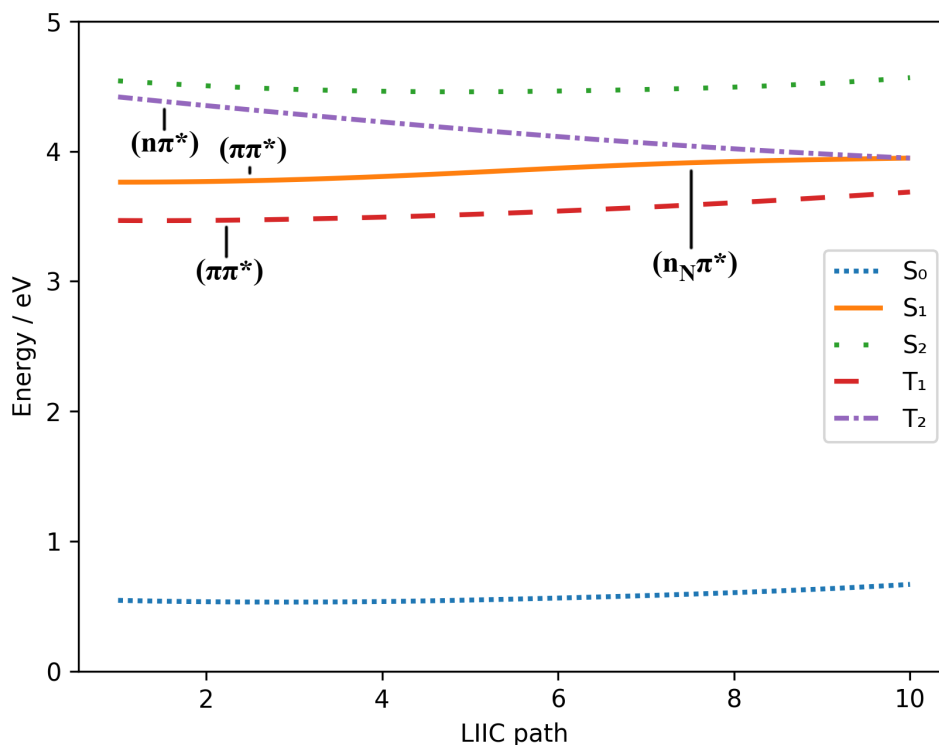


Figura 5.3.8: Energia dos estados singlete e tripleto no LIIC a partir do mínimo de energia do estado $S_1^1(\pi\pi^*)$ ($S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$) até o ISC entre $S_1^1(n_N\pi^*)$ e $T_2^3(n_N\pi^*)$ ($(^1n\pi^*/^3n\pi^*)_{\text{ISC}}$) da 1M2P no nível de cálculo MS(4)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para singletos e MS(3)-CASPT2(12,9)/cc-pVDZ para tripletos; a barreira energética é de 0,19 eV (4,3 kcal.mol⁻¹); apenas os estados de energia menor do que 5 eV são mostrados.

Ao longo do MEP do estado claro a partir da região de Franck–Condon, as duas moléculas decaem para uma geometria de mínimo de energia sem cruzar com outros estados. Entretanto, uma diferença importante é na quantidade de energia eletrônica que o estado claro de cada molécula perde ao longo de seu MEP. Apesar de ambas (2P e a 1M2P) decaírem a partir de um estado claro de mesma natureza eletrônica e, praticamente, situado em torno da mesma região energética ($\sim 4,0$ eV), a primeira decai para uma geometria de mínimo de energia na qual o estado claro possui 3,54 eV, e a segunda para um mínimo de 3,76 eV. Ou seja, a diminuição da energia eletrônica da 2P é de 0,49 eV (11 kcal.mol⁻¹), enquanto um valor significativamente menor, de 0,24 eV (5,5 kcal.mol⁻¹), revela-se no decaimento da 1M2P pelo MEP. Desse modo, após a excitação pela luz, ambas as moléculas alcançarão um

mínimo rapidamente, mas a população da 2P eletronicamente excitada terá convertido mais energia eletrônica em energia térmica.

A energia de excitação vertical entre o estado fundamental e o estado claro, na região de Franck–Condon, da 2P apresenta uma energia maior do que a diferença de energia entre o $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ e a barreira para a região de interseção cônica etilênica (${}^1\pi\pi^*/GS$)_{CI}. Isso significa que, mesmo após a relaxação para o mínimo, a energia eletrônica pode ser convertida em energia térmica em uma quantidade suficiente para o acesso à região de cônica ser permitido. Além disso, o caminho que revelou a existência dessas barreiras foi determinado por um cálculo de interpolação linear, o que significa que, mesmo que a 1M2P tenha acumulado menos energia vibracional ao longo do MEP, as conformações que a molécula assumirá para alcançar a IC atravessarão uma barreira de energia menor do que aquela do LIIC.

Resultados experimentais para a 1M2P²⁵ revelam uma competição entre um decaimento via conversão interna e a formação de estados tripleto, em que ambos os tipos de decaimento acontecem com rendimento $\sim 0,5$, ou seja, metade da população retorna ao estado fundamental e outra metade forma estados tripleto.

A 2P e a 1M2P apresentam uma interseção cônica entre o estado claro e o estado fundamental e, em ambas as moléculas, essa interseção revela um ISC com o primeiro estado tripleto próximo. Ou seja, as moléculas apresentam regiões de cruzamento entre três estados.

As geometrias obtidas pelo MEP ao longo do estado claro de cada molécula, a partir da região de Franck–Condon, apresentam mudanças conformacionais qualitativamente distintas. Enquanto a geometria da 2P é caracterizada por um forte estiramento da ligação N_1-C_2 e da simultânea distorção do tipo *puckering* do N_1 para fora do plano do anel, a da 1M2P é caracterizada por uma leve distorção do tipo *borboleta* em torno do eixo que atravessa os átomos N_1 e C_4 . Entretanto, os aumentos e diminuições de comprimentos de ligação das duas moléculas seguem as mesmas tendências, com exceção da ligação com seus diferentes substituintes do N_1 . Apesar das geometrias ao longo dos perfis da HEP do estado claro de cada molécula serem quantitativamente distintas, os caminhos fotofísicos são

qualitativamente equivalentes.

As interseções cônicas S_0/S_1 das duas moléculas, apesar de possuírem conformações diferentes, apresentam um cruzamento intersistemas com o estado T_1 próximo às suas respectivas cônicas. Além disso, a fotofísica de ambas as moléculas é definida a partir do mínimo de um estado claro S_1 .

Os esquemas dos mecanismos de decaimentos fotofísicos da 2P e 1M2P estão ilustrados nas Fig. 5.4.1 e 5.4.2. O mecanismo presente na 2P (Fig. 5.4.1) pode ser resumido pela excitação para o estado S_1 , seguida de um rápido decaimento para a geometria de mínimo desse estado claro. A partir desse mínimo, a fotofísica será determinada por uma competição entre um decaimento para o estado T_2 através de um ISC do outro lado de uma barreira de energia, e uma trajetória que atravessa uma outra barreira até entrar no regime diabático de competição entre a eficiente conversão interna para o estado fundamental e a formação de estados T_1 . Espera-se que a 2P acessará trajetórias em que possam ocorrer conversão interna ou formação de tripleto, dado que ela não se mostrou fluorescente experimentalmente sob a luz ultravioleta.

Essencialmente, os resultados da 1M2P (Fig. 5.4.1) são semelhantes aos da 2P. Porém, vale ressaltar algumas diferenças importantes. Inicialmente, a luz excita a molécula para o estado claro $S_1^1(\pi\pi^*)$ na geometria de mínimo do estado fundamental, e a molécula decai rapidamente para a região energética $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. A partir do mínimo do estado claro, a população excitada pode ter acumulado energia vibracional suficiente para alcançar um cruzamento intersistemas para o segundo estado eletrônico tripleto T_2 no ISC próximo ao mínimo do poço de potencial do estado S_1 em $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. Alternativamente, a molécula atravessará uma barreira que leva a um cruzamento triplo, saltando para o estado fundamental em uma escala ultrarrápida e retornando para a $(S_0)_{\min}$, mas tendo que competir com o ISC para T_1 . Além disso, as moléculas confinadas em $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ podem decair adiabaticamente, por fluorescência.

Em ambas as moléculas, após vencer a barreira energética e alcançar as respectivas

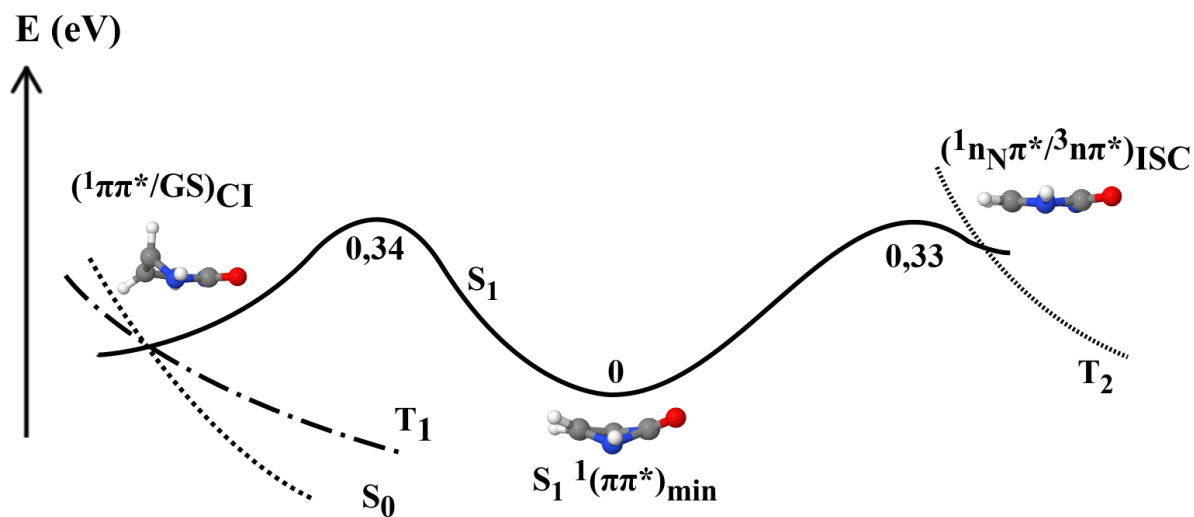


Figura 5.4.1: Diagrama esquemático do perfil das hipersuperfícies de energia potencial da 2P após o decaimento para o mínimo do estado claro S_1 $^1(\pi\pi^*)$.

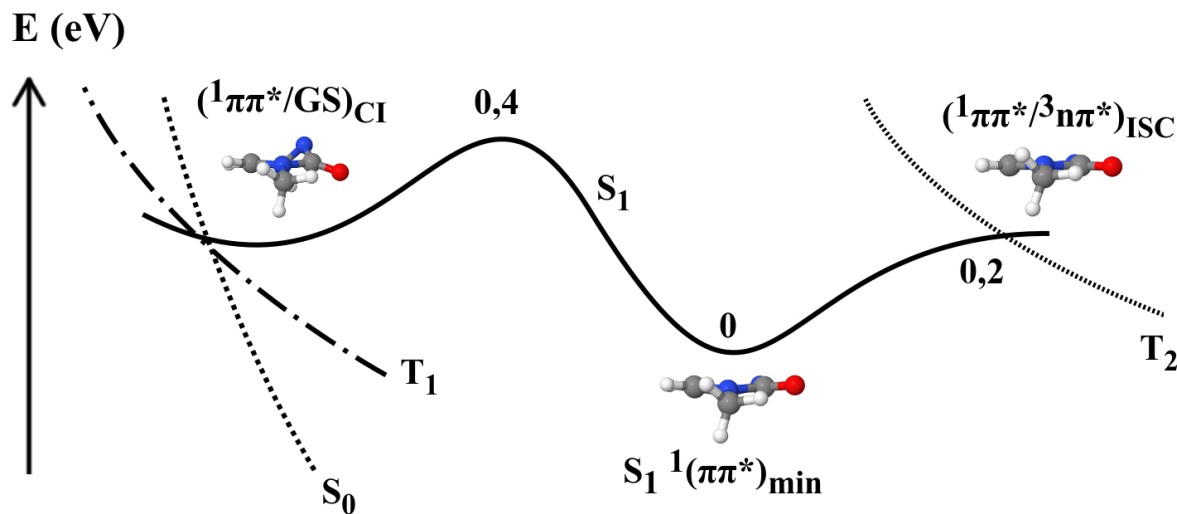


Figura 5.4.2: Diagrama esquemático do perfil das hipersuperfícies de energia potencial da 1M2P após o decaimento para o mínimo do estado claro S_1 $^1(\pi\pi^*)$.

interseções cônicas, a molécula atinge uma região governada por um regime diabático, e existe a complicação adicional de estar próxima a um cruzamento triplo. É certo que a interseção cônica agirá como um cruzamento eficiente, resultando em saltos populacionais para o estado fundamental. Entretanto, a importância do estado tripleto degenerado para o mecanismo de decaimento só pode ser determinada com uma descrição dinâmica que leve

em conta o regime diabático.

Mesmo que se determine a interseção cônica precisamente, usando programas que consigam calcular os *derivative couplings* e correções adiabáticas, a existência de um ISC que compete com essa região no regime diabático exige uma simulação dinâmica, que será capaz de determinar qual é a participação de cada trajetória, primeiro em competição nos respectivos $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ de cada molécula e, depois, na competição dentro do regime diabático.

De todo modo, para a 1M2P, sabe-se que os resultados experimentais²⁵ indicam que transições não-adiabáticas são uma principal trajetória de decaimento, e a fluorescência apresenta um rendimento quântico de fluorescência de 0,04, então a maior parte da população excitada não permanece no $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$ até decair por fluorescência, mas prossegue até outras regiões da HEP do estado S_1 e retornar ao estado fundamental.

6 Conclusões

Os principais mecanismos fotofísicos de decaimento da 2(1H)-pirimidinona e da 1-metil-2(1H)-pirimidinona foram investigados com métodos multiconfiguracionais (CASSCF e MS-CASPT2) de estrutura eletrônica, capazes de recuperar boa parte da energia de correlação eletrônica dinâmica e estática, e conjuntos de bases atômicas cc-pVDZ. Os processos fotofísicos foram investigados através da caracterização de estruturas de equilíbrio para os estados eletrônicos relevantes, caminhos de menor energia, interpolações lineares, interseções cônicas e cruzamentos intersistemas.

Para os dois sistemas investigados, após o estado eletrônico $S_1^1(\pi\pi^*)$ ter sido populado, o sistema evolui, sem nenhuma barreira energética ou cruzamentos com outras superfícies de energia potencial, para o mínimo $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$. A partir dessa região, dois mecanismos têm início para a 2P e a 1M2P: conversão interna ultrarrápida para o estado fundamental, via interseção cônica, e o de população de estados tripleto.

As moléculas possuem perfis de excitação e decaimento qualitativamente similares. Após atingir o mínimo do estado claro, $S_1^1(\pi\pi^*)_{\min}$, a barreira energética entre essa região e a

cônica com o estado fundamental na 2P é menor do que a calculada para a 1M2P. Além disso, a energia liberada ao longo do caminho entre a região de Franck–Condon e a de mínimo do estado excitado, é maior do que a correspondente para a 1M2P.

Experimentalmente, o rendimento quântico para a população de estados tripleto da 1M2P é de 50%, e a outra parte está envolvida na conversão interna para o estado fundamental, sem que haja resultados expressivos de fluorescência (4%). Portanto, a competição entre os dois mecanismos na 1M2P é evidente.

De acordo com nossos resultados, a existência de uma trajetória na superfície de energia potencial do estado claro, conectando a região de Franck-Condon ao mínimo dessa superfície de energia potencial, seguida por caminhos fotofísicos que conduzem à regiões de interseções cônicas e/ou cruzamentos intersistemas, reforça a idéia de uma competição entre todas as possibilidades de decaimento observadas experimentalmente. No entanto, somente após estudos sobre a dinâmica dos estados excitados será possível quantificar essas possibilidades.

Referências

- [1] Daniels, M.; Hauswirth, W. Fluorescence of the Purine and Pyrimidine Bases of the Nucleic Acids in Neutral Aqueous Solution at 300 K. *Science* **1971**, *171*, 675–677.
- [2] Pollum, M.; Martinez-Fernandez, L.; Crespo-Hernández, C. E. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*; Springer, 2014; pp 245–327.
- [3] Canuel, C.; Mons, M. P.; François, B., Tardivel; Dimicoli, I.; Elhanine, M. Excited States Dynamics of DNA and RNA Bases: Characterization of a Stepwise Deactivation Pathway In the Gas Phase. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 074316.
- [4] Kang, H.; Lee, K. T.; Jung, B.; Ko, Y. J.; Kim, S. K. Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12958–12959.
- [5] Ullrich, S.; Schultz, T.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A. Electronic Relaxation Dynamics in DNA and RNA Bases Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2796–2801.
- [6] Borin, A. C. Light and Nucleobases: A Good Interaction for Everybody. *Journal of Luminescence* **2018**, *198*, 433–437.
- [7] Barbatti, M.; Borin, A. C.; Ullrich, S. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*; Springer, 2014; pp 1–32.
- [8] Pollum, M.; Lam, M.; Jockusch, S.; Crespo-Hernández, C. E. Dithionated Nucleobases as Effective Photodynamic Agents Against Human Epidermoid Carcinoma Cells. *ChemMedChem* **2018**, *13*, 1044–1050.
- [9] Xu, W.; Chan, K. M.; Kool, E. T. Fluorescent Nucleobases as Tools for Studying DNA and RNA. *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 1043.

- [10] Reilly, S. M.; Lyons, D. F.; Wingate, S. E.; Wright, R. T.; Correia, J. J.; Jameson, D. M.; Wadkins, R. M. Folding and Hydrodynamics of a DNA i-Motif from the c-MYC Promoter Determined by Fluorescent Cytidine Analogs. *Biophysical Journal* **2014**, *107*, 1703–1711.
- [11] Serrano-Andres, L.; Merchan, M.; Borin, A. C. Adenine and 2-Aminopurine: Paradigms of Modern Theoretical Photochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 8691–8696.
- [12] Nordlund, T. M.; Andersson, S.; Nilsson, L.; Rigler, R.; Gräslund, A.; McLaughlin, L. Structure and Dynamics of a Fluorescent DNA Oligomer Containing the EcoRI Recognition Sequence: Fluorescence, Molecular Dynamics, and NMR Studies. *Biochemistry* **1989**, *28*, 9095–9103.
- [13] Liu, X.; Dong, L.; Wang, L.; Xu, H.; Gao, S.; Zhong, L.; Zhang, S.; Jiang, T. 2-Aminopurine Modified DNA Probe for Rapid and Sensitive Detection of L-Cysteine. *Talanta* **2019**, *202*, 520–525.
- [14] Matsika, S. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*; Springer, 2014; pp 209–243.
- [15] Schreier, W. J.; Kubon, J.; Regner, N.; Haiser, K.; Schrader, T. E.; Zinth, W.; Clivio, P.; Gilch, P. Thymine Dimerization in DNA Model Systems: Cyclobutane Photolesion is Predominantly Formed Via the Singlet Channel. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5038–5039.
- [16] Cadet, J.; Grand, A.; Douki, T. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids II*; Springer, 2014; pp 249–275.
- [17] Brown, D. J.; Short, L. N. 65. Simple Pyrimidines. Part I. Spectroscopic Studies. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 331–337.

- [18] Marshall, J.; Walker, J. 224. An Experimental Study of Some Potentially Tautomeric 2-and 4 (6)-Substituted Pyrimidines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1951**, 1004–1017.
- [19] Boarland, M.; McOmie, J. 712. Pyrimidines. Part II. The Ultra-Violet Absorption Spectra of Some Monosubstituted Pyrimidines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, 3716–3722.
- [20] Brown, D.; Hoerger, E.; Mason, S. Simple pyrimidines. Part II. 1: 2-Dihydro-1-methylpyrimidines and the Configuration of the N-Methyluracils. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, 211–217.
- [21] Johnson, A. W., Treat BeJoyce Researches on Pyrimidines. LXXVI. New Methods of Synthesizing 2-Ketopyrimidines and Their Sulfur Analogs. *Journal of the American Chemical Society* **1915**, *37*, 2151–2164.
- [22] Brown, D. J. 2-Hydroxypyrimidine. *Nature* **1950**, *165*, 1010.
- [23] Øyen, T. Synthesis and Properties of Ribosylpyrimidin-2-one. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Nucleic Acids and Protein Synthesis* **1969**, *186*, 237–243.
- [24] Laland, S.; Serck-Hanssen, G. Synthesis of Pyrimidin-2-one Deoxyribosides and Their Ability to Support the Growth of the Deoxyriboside-Requiring Organism *Lactobacillus acidophilus* R26. *Biochemical Journal* **1964**, *90*, 76.
- [25] Ryseck, G.; Schmierer, T.; Haiser, K.; Schreier, W.; Zinth, W.; Gilch, P. The Excited-State Decay of 1-Methyl-2-(1H)-pyrimidinone is an Activated Process. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *12*, 1880–1888.
- [26] Levine, I. N.; Busch, D. H.; Shull, H. *Quantum Chemistry*; Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009; Vol. 6.

- [27] Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [28] Sadlej, A. J. Medium-size Polarized Basis Sets for High-Level-Correlated Calculations of Molecular Electric Properties. *Theoretica Chimica Acta* **1992**, *81*, 339–354.
- [29] Magnasco, V. *Methods of Molecular Quantum Mechanics: An Introduction to Electronic Molecular Structure*; John Wiley & Sons, 2009; Chapter 3.
- [30] Almlöf, J.; Taylor, P. R. General Contraction of Gaussian Basis Sets. I. Atomic Natural Orbitals for First- and Second-Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 4070–4077.
- [31] Dunning Jr, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [32] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928; pp 89–110.
- [33] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [34] Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69.
- [35] Löwdin, P.-O. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Advances in Chemical Physics* **1958**, 207–322.
- [36] Szalay, P. G.; Muller, T.; Gidofalvi, G.; Lischka, H.; Shepard, R. Multiconfiguration

- Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 108–181.
- [37] Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Sigbahn, P. E. A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI approach. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157–173.
- [38] Roos, B. O. The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations. *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2* **1987**, *69*, 399–445.
- [39] Andersson, K.; Roos, B. O. *Modern Electronic Structure Theory: Part I*; World Scientific, 1995; pp 55–109.
- [40] Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. Multiconfiguration Perturbation Theory with Imaginary Level Shift. *Chemical Physics Letters* **1997**, *274*, 196–204.
- [41] Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. A Modified Definition of the Zeroth-Order Hamiltonian in Multiconfigurational Perturbation Theory (CASPT2). *Chemical Physics Letters* **2004**, *396*, 142–149.
- [42] Zobel, J. P.; Nogueira, J.; González, L. The IPEA Dilemma in CASPT2. *Chemical Science* **2017**, *8*, 1482–1499.
- [43] Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. The Multi-State CASPT2 Method. *Chemical Physics Letters* **1998**, *288*, 299–306.
- [44] Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. London: Oxford University Press **1956**,
- [45] Giussani, A.; Segarra-Martí, J.; Roca-Sanjuán, D.; Merchan, M. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*; Springer, 2013; pp 57–97.

- [46] Banerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. Search for Stationary Points on Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 52–57.
- [47] Besalú, E.; Bofill, J. M. On the Automatic Restricted-Step Rational-Function-Optimization Method. *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *100*, 265–274.
- [48] Matsika, S.; Krause, P. Nonadiabatic Events and Conical Intersections. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 621–643.
- [49] Yarkony, D. R. Nonadiabatic Quantum Chemistry - Past, Present, and Future. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 481–498.
- [50] González, L.; Escudero, D.; Serrano-Andrés, L. Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *13*, 28–51.
- [51] Douglas, M.; Kroll, N. M. Quantum Electrodynamical Corrections to the Fine Structure of Helium. *Annals of Physics* **1974**, *82*, 89–155.
- [52] Koga, N.; Morokuma, K. Determination of the Lowest Energy Point on the Crossing Seam Between two Potential Surfaces Using the Energy Gradient. *Chemical Physics Letters* **1985**, *119*, 371–374.
- [53] Yarkony, D. R. Systematic Determination of Intersections of Potential Energy Surfaces Using a Lagrange Multiplier Constrained Procedure. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4407–4412.
- [54] Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L., et al. Molcas 8: New Capabilities for Multiconfigurational Quantum Chemical Calculations Across the Periodic Table. *Journal of Computational Chemistry* **2016**, *37*, 506–541.

- [55] Fdez. Galván, I.; Vacher, M.; Alavi, A.; Angeli, C.; Aquilante, F.; Autschbach, J.; Bao, J. J.; Bokarev, S. I.; Bogdanov, N. A.; Carlson, R. K., et al. OpenMolcas: From Source Code to Insight. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 5925–5964.
- [56] Tao, P.; Larkin, J. D.; Brooks, B. R. Reaction Path Optimization and Sampling Methods and their Applications for Rare Events. *Some Applications of Quantum Mechanics* **2012**, 27–66.
- [57] Fukui, K. The Path of Chemical Reactions—the IRC approach. *Accounts of Chemical Research* **1981**, *14*, 363–368.
- [58] Kistler, K. A.; Matsika, S. Cytosine in Context: A Theoretical Study of Substituent Effects on the Excitation Energies of 2-Pyrimidinone Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 8708–8716.
- [59] Beak, P.; Fry Jr, F. S.; Lee, J.; Steele, F. Equilibration Studies. Protomeric Equilibria of 2- and 4-Hydroxypyridines, 2- and 4-Hydroxypyrimidines, 2- and 4-Mercaptopyridines, and Structurally Related Compounds in the Gas Phase. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 171–179.
- [60] Albert, A.; Brown, D.; Cheeseman, G. 103. Pteridine Studies. Part I. Pteridine, and 2- and 4-Amino- and 2- and 4-Hydroxy-Pteridines. *Journal of the Chemical Society (Re-sumed)* **1951**, 474–485.
- [61] El-Sayed, M. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [62] Improta, R.; Santoro, F.; Blancafort, L. Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 3540–3593.

Súmula curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Eduardo Delago Koyanagui

Data de nascimento: 15/10/1991

FORMAÇÃO

Ensino Médio: Fundação Bradesco, Unidade II, Osasco, 2009.

Graduação em Química Bacharelado: Universidade de São Paulo. São Paulo, São Paulo, 2016.

COMPLEMENTAR

Ciência sem Fronteiras: University of East Anglia, Norwich, Reino Unido, 2015.

PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS CIENTÍFICAS

Configurating Interactions: Computational Chemistry in São Paulo. São Paulo, São Paulo, 2019.