

# OPTIMIZACIÓN QM/MM CON ACOPLAMIENTO CUÁNTICO: INTERACCIONES ANFITRIÓN-HUÉSPED EN CRISTALES DE P-TERFENILO DOPADOS CON PENTACENO

**Bertoni Andrés Ignacio<sup>1</sup>, Sánchez Cristián Gabriel<sup>1</sup>, Horsfield Andrew<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB-CONICET), Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300, Mendoza 5502, Argentina.

<sup>2</sup> Department of Materials and Thomas Young Centre, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, United Kingdom.

\*abertoni@mendoza-conicet.gob.ar

## Resumen del trabajo

Charlton et. al<sup>[1]</sup> mostraron que el **modelado implícito** del cristal de p-terfenilo (anfitrión) **no es suficiente** para explicar el corrimiento al rojo observado para las primeras excitaciones single-single de pentaceno (huésped).

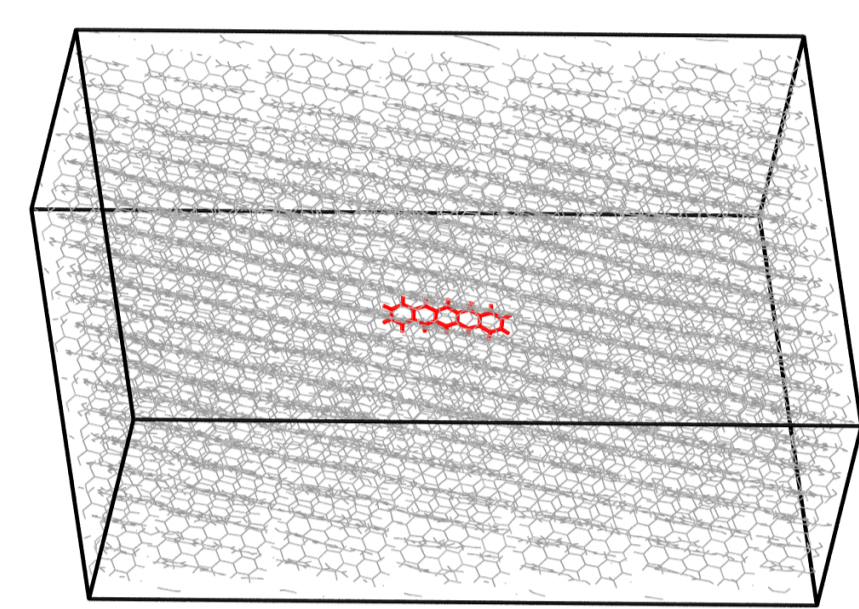
Sin embargo, los **cálculos puramente cuánticos del cristal explícito** resultan **muy costosos** computacionalmente.

Una **alternativa es emplear un esquema híbrido QM/MM**, que combine la precisión de la mecánica cuántica (QM) con el reducido costo computacional de la mecánica molecular (MM).

En este trabajo, **presentamos un nuevo esquema QM/MM** que considera el **acople cuántico (QC)** entre la molécula huésped y la primera capa de moléculas del anfitrión.

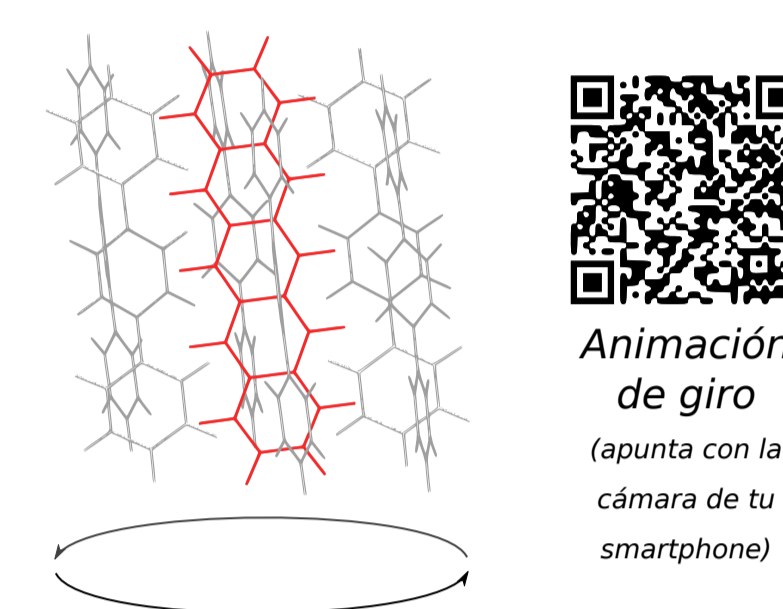
**Empleamos** el esquema propuesto (**QC-QM/MM**), además de un esquema híbrido tradicional (**ONIOM**), para la **optimización** de un sistema anfitrión-huésped de interés tecnológico.

La estructura a optimizar fue pre-equilibrada a 298K y 1 bar con el programa de MM. Los cálculos cuánticos se realizaron con una implementación en PLATO<sup>[3-4]</sup> de Tight-Binding basado en DFT, mientras que los cálculos clásicos se ejecutaron con el campo de fuerzas OPLSaaM<sup>[5]</sup> en GROMACS<sup>[6]</sup>. Optimizaciones mediante algoritmo L-BFGS.



## Sistema de estudio

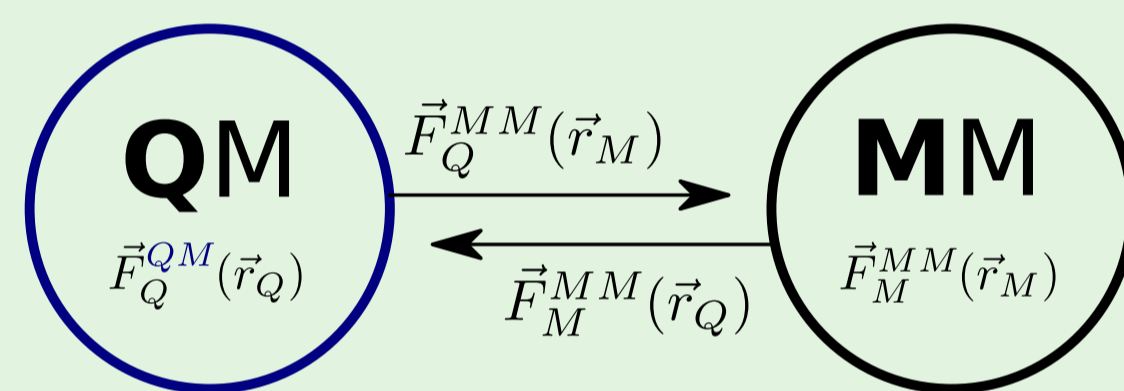
Los **cristales de p-terfenilo dopados con pentaceno** son sistemas anfitrión-huésped muy estudiados por ser un **componente clave para dispositivos MASER** capaces de operar a **temperatura ambiente**<sup>[2]</sup>.



La presente tabla muestra de forma comparativa los resultados obtenidos a partir de la estructura de mínimo lograda con cada esquema.

### Optimización ONIOM

El esquema tradicional ONIOM considera una capa interna (región QM) y una capa externa (región MM). Es un **esquema de acople mecánico**, dado que las interacciones entre las regiones se describe clásicamente. A continuación, se muestra un diagrama de la versión basada en fuerzas del esquema:



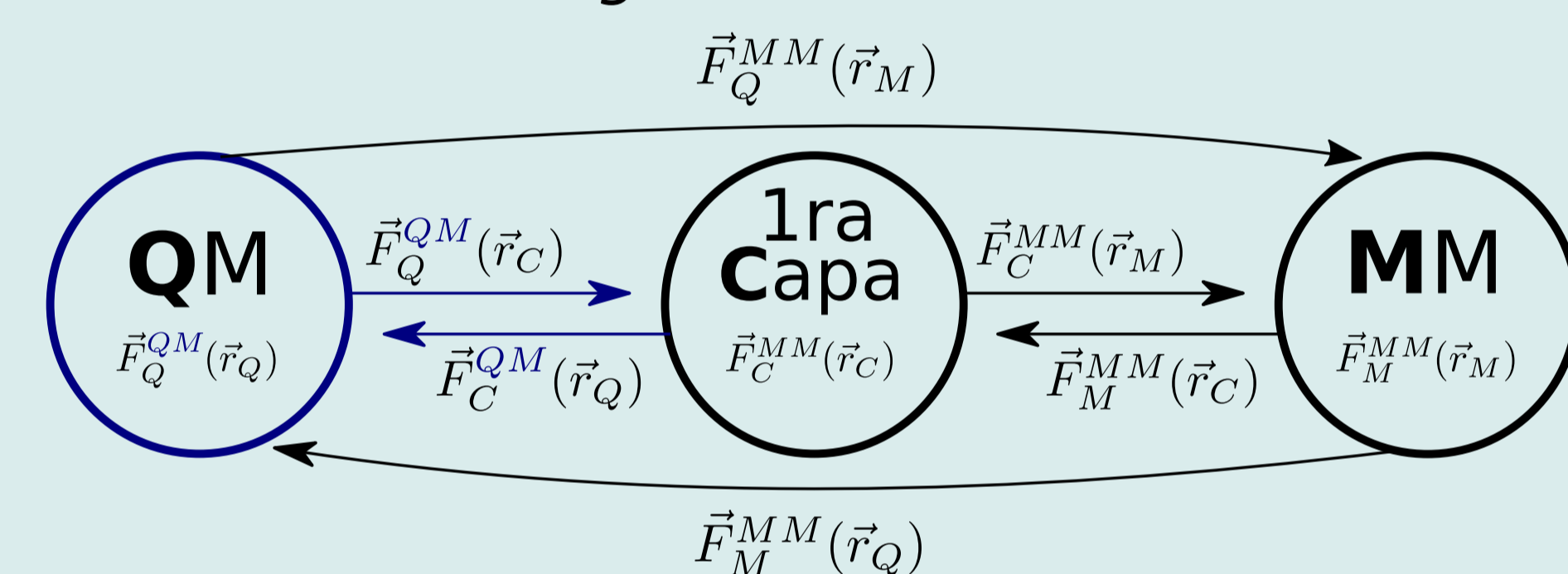
Donde la fuerza total sobre los átomos de cada una de las dos regiones queda como sigue:

$$\vec{F}(\vec{r}_Q) = \vec{F}_Q^{QM} + \vec{F}_M^{MM}$$

$$\vec{F}(\vec{r}_M) = \vec{F}_Q^{MM} + \vec{F}_M^{MM}$$

### Optimización QC-QM/MM

En el **esquema de acople cuántico**, se considera una región intermedia (1ra Capa), que interactúa cuánticamente con la región QM y clásicamente con la región MM; tal como se muestra en el diagrama a continuación:



Así queda la fuerza neta sobre los átomos de cada región:

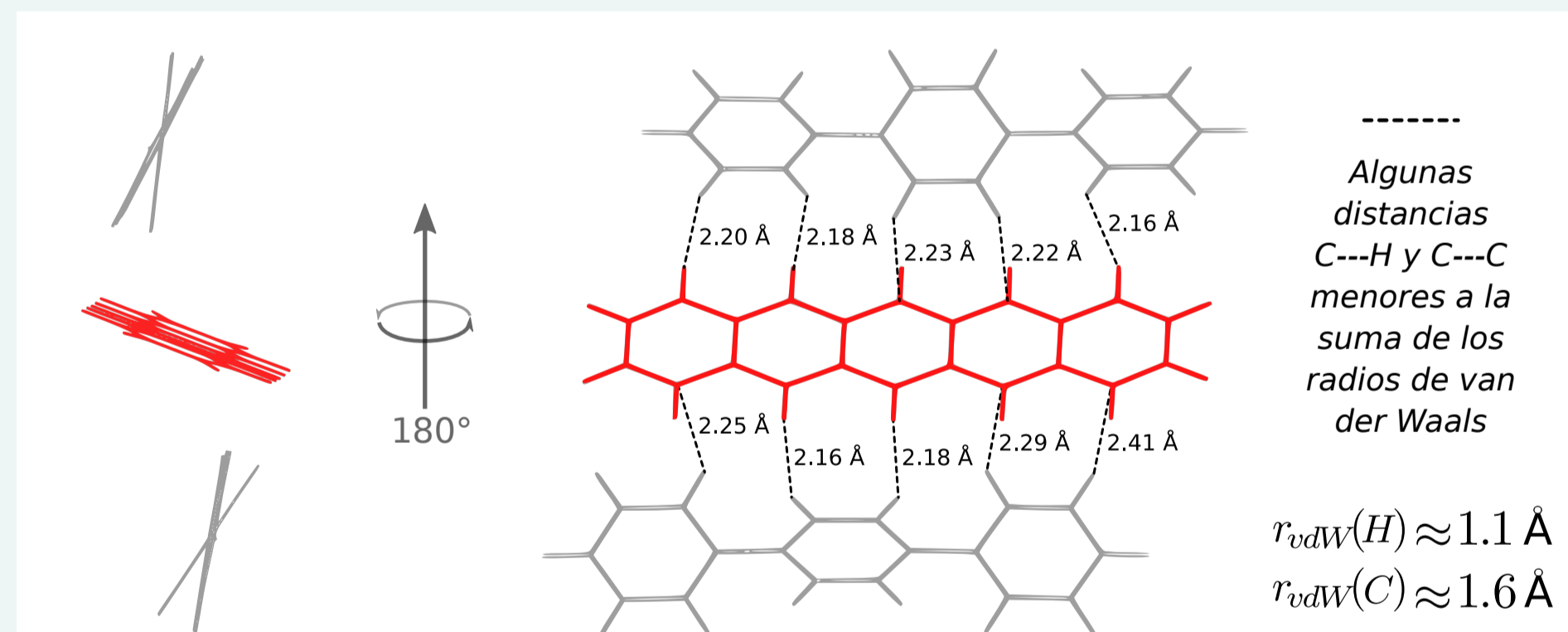
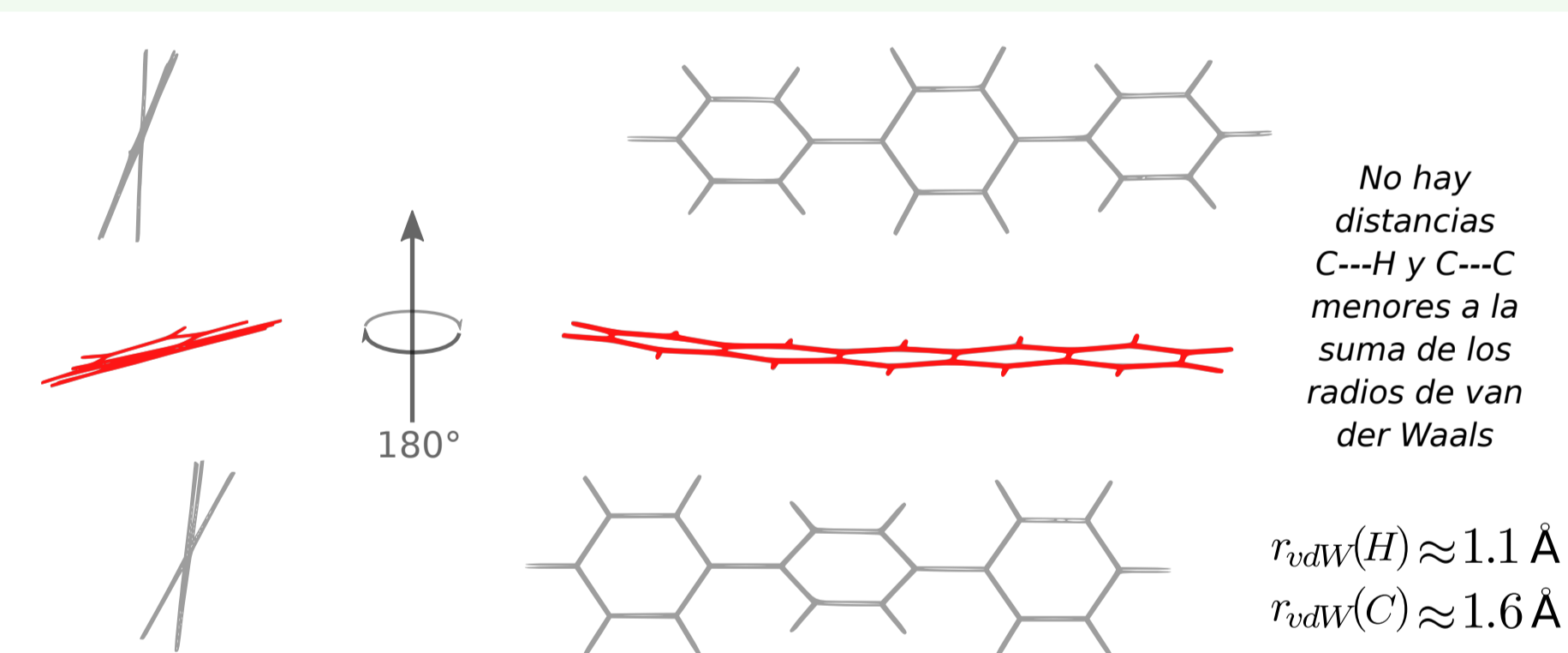
$$\vec{F}(\vec{r}_Q) = \vec{F}_Q^{QM} + \vec{F}_C^{QM} + \vec{F}_M^{MM}$$

$$\vec{F}(\vec{r}_C) = \vec{F}_Q^{QM} + \vec{F}_C^{MM} + \vec{F}_M^{MM}$$

$$\vec{F}(\vec{r}_M) = \vec{F}_Q^{MM} + \vec{F}_C^{MM} + \vec{F}_M^{MM}$$

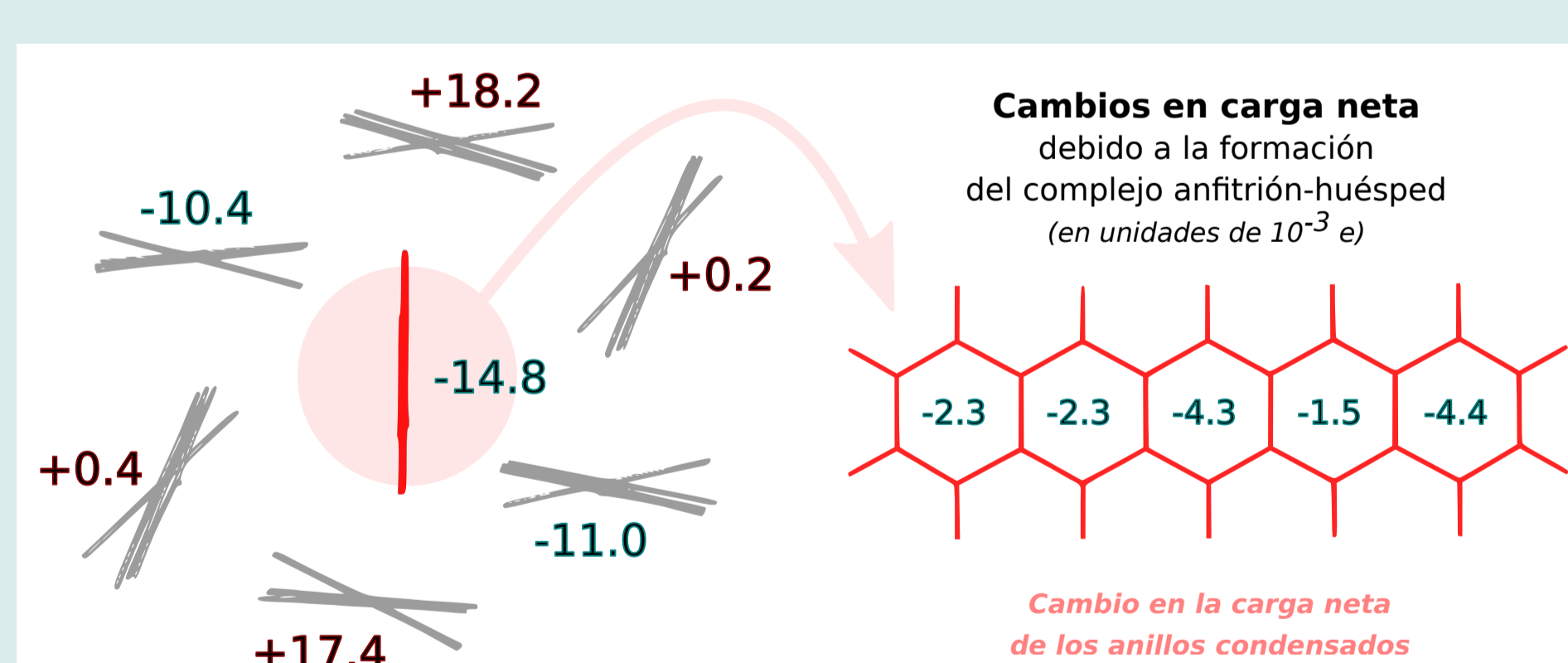
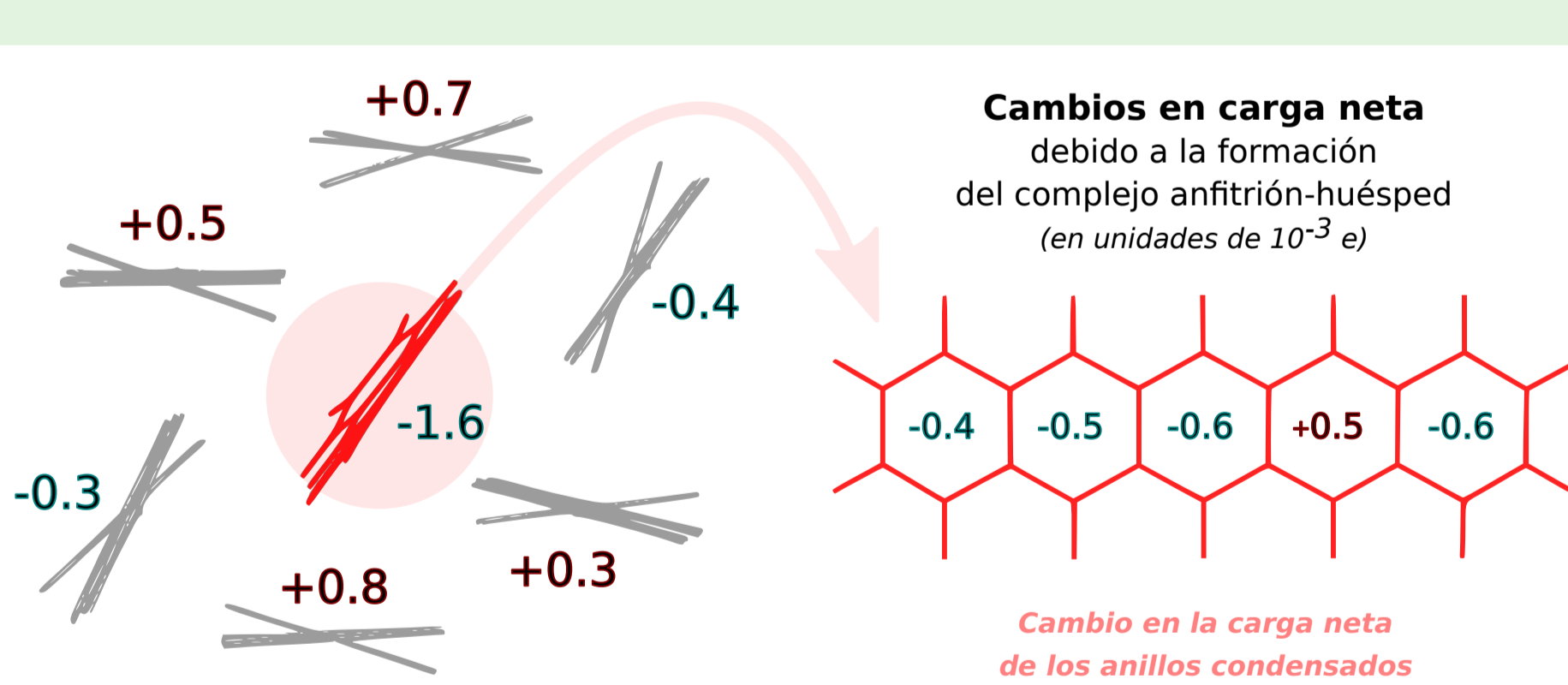
### Resultado 1: Distancias interatómicas

A diferencia de lo que se observa para ONIOM, la estructura optimizada por el esquema propuesto exhibe distancias interatómicas que son menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos involucrados. Esto sugiere la existencia de interacciones enlazantes entre las regiones.



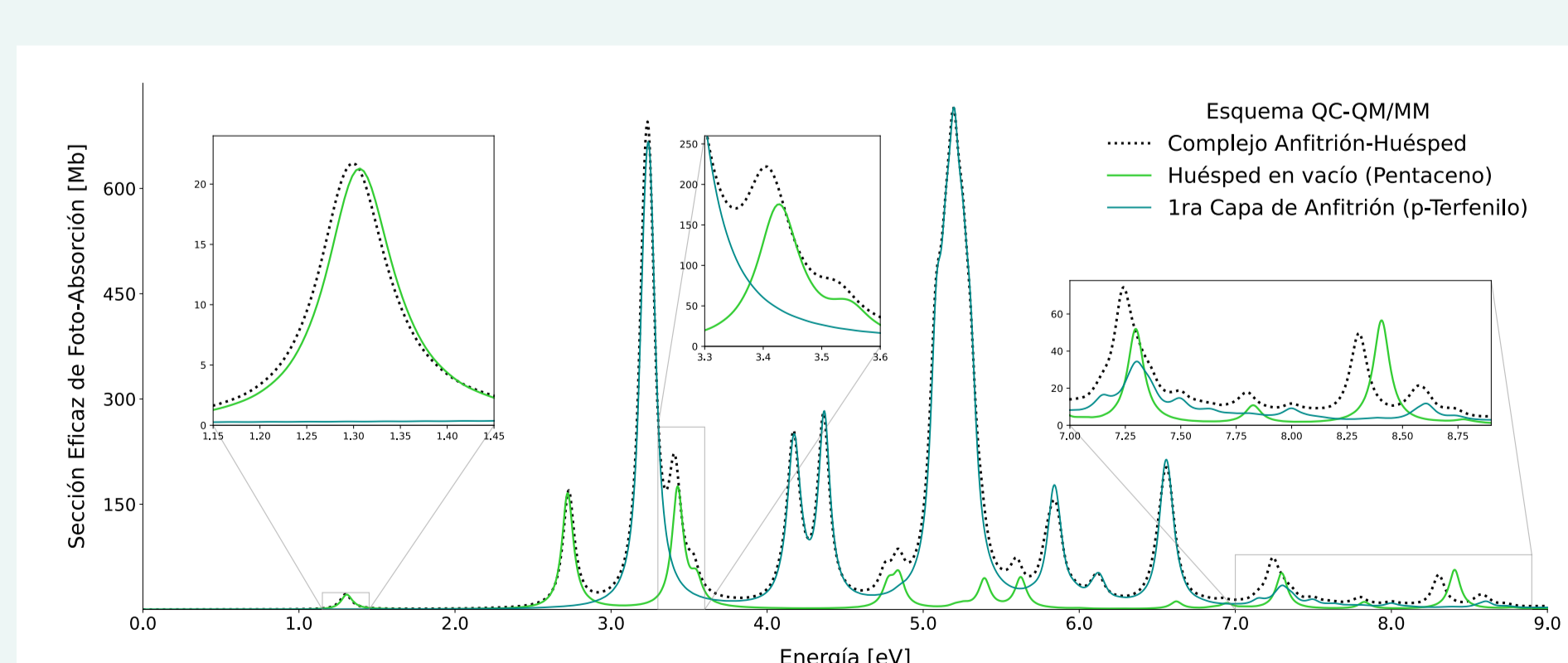
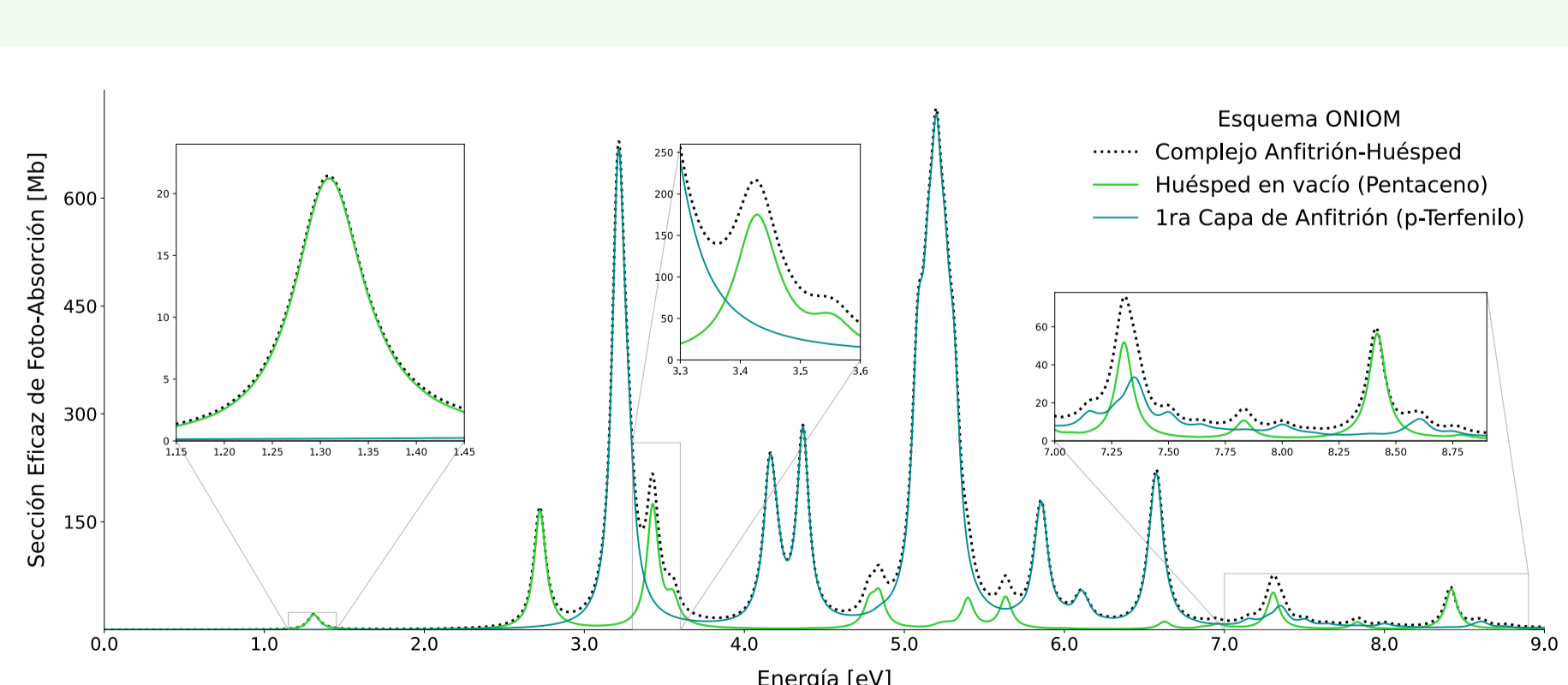
### Resultado 2: Cargas moleculares netas

La formación del complejo genera cambios significativos en la carga neta de los anillos interactuantes, sólo para la estructura lograda vía QC-QM/MM. Creemos que se debe a interacciones anfitrión-huésped que implican el intercambio de electrones a través de la región intermolecular.



### Resultado 3: Espectro de foto-absorción

La extensión de la nube electrónica del huésped hacia la región intermolecular explicaría el corrimiento al rojo que se observa para algunos picos del espectro de foto-absorción simulado. Ésto sólo se observa para la configuración que exhibe interacciones anfitrión-huésped (QC-QM/MM).



## Referencias

- [1] R. Charlton, R. Fogarty, S. Bogatko, T. Zuehlsdorff, N. Hine, M. Heeney, A. Horsfield, P. Haynes. The Journal of Chemical Physics 148, 104108, 2018.
- [2] M. Oxborrow, J. Breeze, N. Alford. Nature 488, 353, 2012.
- [3] A. Horsfield. Physical Review B 56, 6594, 1997.
- [4] S. Kenny, A. Horsfield. Computer Physics Communications 180, 2616, 2009.
- [5] W. Jorgensen, D. Maxwell, J. Tirado-Rives. The Journal of the American Chemical Society 118, 11225, 1996.
- [6] M. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. Smith, B. Hess, E. Lindahl. SoftwareX 1-2, 19, 2015.

## Conclusiones

El esquema propuesto resulta de interés en sistemas moleculares anfitrión-huésped donde la mejor descripción del anfitrión se logra mediante campo de fuerzas clásico, pero aún así se requiere un acople cuántico entre las regiones. En el caso particular, el efecto del anfitrión explícito en los excitones del huésped sólo se observa para la configuración optimizada por el esquema de acople cuántico y no para la estructura de mínimo que genera el esquema ONIOM.