

Diego Anderson Hoff

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
QUÂNTICO/CLÁSSICO HÍBRIDO PARA O ESTUDO DOS
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E ENERGIA
EM ESTRUTURAS MOLECULARES**

Tese submetida ao Programa de Física
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Física
Orientador: Prof. Dr. Luis Guilherme
de Carvalho Rego

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Hoff, Diego Anderson

Desenvolvimento de um Método Quântico/Clássico Híbrido
para o Estudo dos Processos de Transferência de Carga e
Energia em Estruturas Moleculares / Diego Anderson Hoff ;
orientador, Luis Guilherme de Carvalho Rego -
Florianópolis, SC, 2014.
158 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Dinâmica eletrônica. 3. Mecânica molecular.
4. Acoplamento elétron-buraco. 5. Acoplamento elétron-
núcleo. I. de Carvalho Rego, Luis Guilherme. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Geralmente, pelo fato de estarmos inclusos no meio acadêmico, onde boa parte das pessoas tem elevado nível de formação, acabamos não dando a devida importância à defesa do título de Doutor. Porém, diferente do que fiz em minha dissertação, irei, com menos formalidade, me estender um pouco mais nestes agradecimentos, pois sei da expectativa que várias pessoas depositaram em mim ao longo destes anos, principalmente por parte de meus familiares.

Primeiramente gostaria de agradecer a todos os meus professores pelo conhecimento transmitido ao longo destes anos, destacando alguns, como a minha tia Roselene, responsável pela minha alfabetização e pelos primeiros castigos em sala de aula. Agradeço também à minha mãe, minha professora de quarta série que, por ser mãe além de professora, cobrava mais de mim e dos meus irmãos do que dos demais alunos. Agradeço ao professor Carlos Alberto Bublitz por despertar, ainda no ensino fundamental, meu interesse pela Física e Matemática, sendo, talvez, o principal ou primeiro responsável por eu ter escolhido fazer a graduação em Física. Agradeço ao professor Paulo Cesar Tettamanzy D'Ajello por me ensinar a gostar do curso de Física e me aconselhar a trabalhar com o professor Luis Guilherme de Carvalho Rego, meu orientador de iniciação científica, mestrado e doutorado. Também agradeço ao professor e meu orientador, Luis Guilherme por todo o aprendizado adquirido ao longo destes quase sete anos de trabalho, iniciados durante a graduação.

Agradeço também aos meus pais, Irineu e Adelaide por todo o sacrifício e privações que passaram para eu estar aqui e pelo verdadeiro exemplo de vida que me deram. Para demonstrar o quão consciente eu sou da importância de meus pais em minha formação, irei relatar um pouco mais sobre eles. Quando penso em meu pai, sempre me lembro de uma história... Como eu cresci no interior, sempre tive que ajudar em casa. Na minha adolescência era comum eu ouvir um sermão do meu pai dizendo que quando ele tinha a minha idade não conseguia abrir as mãos de tanto trabalhar. Eu não dava importância, provavelmente achava um exagero da parte dele. Porém, certa vez, conversando com minha falecida avó paterna, ela contou que, como o meu avô faleceu quando meu pai tinha 15 anos de idade, ele teve que sair da escola para ajudar em casa. Além disto, me contou a mesma história que eu ouvia do meu

pai, que no fim do dia ele não conseguia abrir as mãos de tanto trabalhar e ainda me disse, com a voz um pouco tremula, que a sua maior dor era o fato do meu pai ter parado de estudar pela necessidade de ajudar em casa. Quanto à minha mãe, quando ouço alguém dizer que tem ou teve jornada de trabalho dupla, lembro-me da dona Adelaide, pois imagino o que a minha mãe passou durante muitos anos: lecionava 40 horas/semanais, quando chegava em casa, era dona de casa, mãe de três filhos e ainda não suficiente, a noite fazia pós-graduação na cidade vizinha. Enfim, fiz questão de relatar um pouco da vida dos meus pais para demonstrar a minha consciência de que, se estou aqui hoje, é devido a eles. Eu nunca me deixei abater devido ao exemplo que tive em casa, pois sempre soube de que o meu cansaço físico e mental nunca se comparou ao que meus pais passaram. Enfim, obrigado aos meus pais por serem as pessoas nas quais eu me espelho.

Eu não poderia deixar de mencionar meus irmãos, Glauca e Deyvid. Morando no interior, todos os dias nós ficávamos horas em ônibus para cursar o ensino médio, sem biblioteca, internet, computador... Mas apesar de tudo, estamos aqui. Enfim, meus irmãos são as pessoas mais conscientes do quão difícil foi chegarmos onde estamos. Gostaria de agradecê-los, pois sempre soube que, apesar da distância, sempre pude contar com eles.

Também gostaria de agradecer a todos os meus tios e tias, pela amizade, bons exemplos e conselhos. Gostaria de visitá-los com maior frequência, mas poxa, são 30 tios e tias. Quero agradecer especialmente ao tio Délcio, sempre presente em minha criação, ao tio Paulo por todo o companheirismo durante os anos que morei em Florianópolis, à tia Ivone pelo carinho incondicional e ao tio Aldoir por todo o apoio. Agradeço também à minha avó materna, Agnes Elizabeth Bösing, e à minha falecida avó paterna, Isolina Biassi, por todas as suas orações. Enfim, obrigado às minhas avós, tios e tias pelo ambiente familiar sadio e pelo exemplo de trabalho e honestidade que cada um me deu.

Obrigado a todos os meus amigos, e aqui incluo meus primos e primas, pelo incentivo e momentos de descontração, especialmente ao meu amigo José Nieves por todo o companheirismo, ao Agleisson por todas as discussões sobre os mais diversos temas possíveis que tivemos desde o início da graduação.

Aos meus colegas de trabalho por toda ajuda e apoio. Principalmente ao Robson, com o qual trabalho desde o início da iniciação científica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de minha bolsa de estudos.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina por todo o apoio dado ao projeto. Em especial ao servidor Antônio Marcos Machado, chefe de expediente, por sempre me atender da melhor maneira possível.

E por último eu deixo meu principal agradecimento, agradeço a Deus por todas as bênçãos concedidas e por sempre me amparar nos momentos que estive perto de fraquejar, pois sem suas bênçãos não estaria aqui escrevendo estes agradecimentos. Enfim, o meu mais sincero muito obrigado a todos.

RESUMO

Desenvolvimento de um método teórico/computacional capaz de descrever processos de transferência de carga e energia em sistemas moleculares. O método, denominado QMMM/DinEMol, descreve as dinâmicas eletrônica e nuclear de formas diferentes: a dinâmica eletrônica de todo o sistema é calculada através de um formalismo quântico baseado na teoria estendida de Hückel (TEH) onde são adicionadas interações não consideradas originalmente pela TEH, mas que estão presentes em sistemas moleculares fotoexcitados, enquanto que a dinâmica nuclear é calculada através de mecânica molecular. O método QMMM/DinEMol permite calcular a dinâmica do sistema de duas maneiras, denominadas dinâmicas sequencial e paralela. Na dinâmica sequencial primeiramente é calculada a mecânica molecular considerando a estrutura eletrônica no estado fundamental e em seguida, utilizando as trajetórias nucleares calculadas previamente, é calculada a dinâmica eletrônica. Já na dinâmica paralela, ambas dinâmicas nuclear e eletrônica são calculadas simultaneamente, considerando a distribuição eletrônica do sistema durante a mecânica molecular. Desta forma, é considerado o acoplamento entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares. O método QMMM/DinEMol foi utilizado para investigar o processo de transferência de carga eletrônica em um sistema formado por um semicondutor de TiO_2 sensibilizado por corantes do tipo doador-ponte-aceitador (D- π -A), onde foi estudado, principalmente, a relevância do movimento nuclear e da interação coulombiana durante o processo de injeção de carga no semicondutor e também, o efeito de solvatação no sistema. Além disto, foi investigado a relevância do acoplamento entre os graus de liberdades nucleares e eletrônicos em sistemas moleculares fotoexcitados.

Palavras-chave: Dinâmica eletrônica. Mecânica Molecular. Acoplamento elétron-núcleo. Acoplamento elétron-buraco.

ABSTRACT

We developed of a theoretical/computational method to describe processes of charge and energy transfers in molecular systems. The method, called QMMM/DinEMol, describes the electronic and nuclear dynamics of different modes: The electronic dynamics of the entire system is calculated using a quantum formalism, which is based in the extended Hückel theory (EHT) where is added interactions not originally considered by EHT, but which are presents in photoexcited molecular systems, whereas the nuclear dynamics is calculated by molecular mechanics. The QMMM/DinEMol method allows to calculate the dynamics of the system in two forms, called sequential and parallel dynamics. In the sequential dynamics, the molecular mechanics is calculated considering the electronic structure in the ground state and posteriorly, using the nuclear trajectories previously obtained, the electronic dynamics is calculated. Already in the parallel dynamics, both the electronic and nuclear dynamics are calculated simultaneously considering the electronic distribution of the system during the molecular mechanic. Thus, it is considered the coupling between the nuclei and electronics degrees of freedom.

The QMMM/DinEMol method was used to investigate the process of electronic transfer in a system formed by a TiO_2 semiconductor sensitized by dyes of the type donor-bridge-acceptor (D- π -A), where it was studied mainly the significance of the nuclear motion and the Coulomb interaction during the process of charge injection in the semiconductor and also the effect of solvation on the system. Furthermore, we investigated the relevance of the coupling between the nuclei and electronics degrees of freedom in photoexcited molecular systems.

Keywords: Electronic dynamics. Molecular mechanics. Electron-nucleus coupling. Electron-hole coupling.

LISTA DE FIGURAS

- 3.1 Esquema da evolução temporal do sistema no método combinado AO/MO. A evolução temporal é feita na base dos orbitais moleculares e a aproximação adiabática, na base dos orbitais atômicos. 49
- 3.2 Esquema da evolução do sistema por Chebyshev, como pode ser visto, a aproximação adiabática é feita na base localizada. 51
- 3.3 Propagação feita por Chebyshev e por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais atômicos (ver Figs. (3.1) e (3.2)). 52
- 3.4 Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando o método de projeção em MO. 53
- 4.1 Sistema composto por cinco átomos de hidrogênio alinhados e com 1 Å de espaçamento entre os mesmos. 62
- 4.2 Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. 63
- 4.3 Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs. 63
- 4.4 Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. 64
- 4.5 Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs. 64
- 4.6 Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. 65
- 4.7 Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs. 66

- 4.8 Ocupação eletrônica no sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. 67
- 4.9 Ocupação de buraco no sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. 67
- 4.10 Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs. 68
- 4.11 Coordenadas utilizadas no cálculo do potencial elétrico no ponto \vec{r} causado por um momento de dipolo $\vec{\mu}$ em \vec{R}_k (Eq. (4.16)). 69
- 4.12 Esquema de propagação temporal quando o hamiltoniano do sistema molecular possui dependência com a distribuição de carga. O sistema é propagado por um intervalo de tempo intermediário ($t \rightarrow t + \delta t/2$) para então recalculer o hamiltoniano do sistema com a distribuição eletrônica encontrada neste passo intermediário. Em seguida, com o novo hamiltoniano, é feita a propagação temporal por um intervalo de tempo δt ($t \rightarrow t + \delta t/2$). 73
- 4.13 Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, composto por três bipyridinas (bpy) ligadas ao íon Ru(II). À direita é esquematizado os fragmentos BP1, BP2 e BP3. 74
- 4.14 População eletrônica no ligante BP1 ao longo da dinâmica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilizando o método de leapfrog. 75
- 4.15 População do buraco no ligante BP1 ao longo da dinâmica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilizando o método de leapfrog. 75
- 5.1 (a) Estruturas D – π – A analisadas neste trabalho: TPA n ($n = 1, 2, \text{ e } 3$). Foram estudadas duas configurações do ligante TPA1: Configuração E (b) e configuração Z (c). 78
- 5.2 Adsorção dos ligantes TPA n no cluster $[\text{TiO}_2]_{512}$ (anatase). Observe a geometria das configurações TPA1-E e TPA1-Z. 79
- 5.3 Diferenças de energia, em eV, entre os orbitais moleculares 80

- de fronteira e momento de dipolo elétrico, em Debyes, dos corantes TPA_n em vácuo e no estado fundamental, utilizando para comparação dados obtidos pelo Gaussian (g03 → DFT/B3LYP e base 6-31G(d,p)). Todos os corantes foram descritos pelo mesmo conjunto de parâmetros.
- 5.4 Orbitais moleculares de fronteira dos ligantes TPA1/E, TPA2 e TPA3. 82
- 5.5 Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA1/E. 82
- 5.6 Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA2. 83
- 5.7 Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA3. 83
- 5.8 Espectros de fotoabsorção. No painel (a) são mostrados os espectros dos ligantes TPA_n isolados e em baixo, no painel (b), os espectros dos ligantes TPA_n ligados ao semicondutor TiO₂, sendo que a curva tracejada corresponde ao ligante TPA1-Z. 84
- 5.9 Espectro de fotoabsorção do sistema TPA_n/TiO₂/acetonitrila. 85
- 5.10 Densidade de estados para a interface TiO₂/TPA_n/acetonitrila, calculada a partir de 100 configurações não correlacionadas. No topo do painel são mostradas as bandas ocupadas (esquerda) e desocupadas (direita) do TiO₂ e acetonitrila. Os demais painéis mostram a densidade de estados dos ligantes TPA_n (curva azul) ao redor do gap do semicondutor. A curva na cor laranja é a densidade de estados para a configuração Z do ligante TPA1. 86
- 5.11 Esquema do processo de fotoexcitação. Inicialmente o elétron do orbital HOMO do corante é fotoexcitado para o orbital LUMO e em seguida é injetado para a banda de condução do semicondutor. Outra transição, menos provável de ocorrer, é aquela em que um elétron do corante é excitado diretamente para a banda de condução do semicondutor. 87
- 5.12 Ocupação eletrônica e do buraco nos ligantes TPA_n ao longo

- da dinâmica do sistema. A curva em azul e em traço/ponto descreve a injeção eletrônica desconsiderando a interação coulombiana elétron-buraco e considerando a dinâmica nuclear do sistema. Em preto e vermelho, são mostradas as injeções eletrônicas considerando a interação coulombiana elétron buraco com (preto) e sem (vermelho) consideração do movimento nuclear. Ao longo de toda a dinâmica o buraco (curvas tracejadas em vermelho e preto) permaneceu localizado nos ligantes. 88
- 5.13 Sistema TPAn/TiO₂ em solvatação de acetonitrila obtida de simulações de mecânica molecular com temperatura $T = 298$ K no ensemble NVT. A solvatação de acetonitrila foi feita considerando 450 moléculas. Além disto, é mostrado o orbital LUMO de cada um dos corantes. 89
- 5.14 Esquema da estrutura química da acetonitrila. A molécula é composta por dois carbonos ligados, sendo que nestes estão ligados, respectivamente, um átomo de nitrogênio e três de hidrogênio. À direita são mostrados os tipos de átomos considerados no cálculo de mecânica molecular. 90
- 5.15 Ocupação de elétron e buraco no sistema TPAn/TiO₂/acetonitrila. A curva em preto descreve a dinâmica considerando a interação dipolar do sistema e a curva em vermelho descreve a dinâmica desconsiderando os efeitos de polarização. Ao longo de toda a dinâmica o buraco (curvas tracejadas em vermelho e preto) permaneceu localizado nos ligantes. 91
- 6.1 Potenciais ligantes utilizados na mecânica molecular. A figura (a) corresponde ao potencial de ligação, (b) ao potencial de deformação angular e (c) ao potencial de torção. 97
- 6.2 Comportamento dos potenciais não ligantes em relação à distância entre os átomos i e j . No gráfico à esquerda é mostrado o comportamento do potencial de Lennard-Jones e à direita, o potencial eletrostático. 100
- 6.3 Potenciais de Lennard-Jones e eletrostático aplicados para ligações do tipo 1–4, sendo que δ_{LJ} e δ_{elet} são os fatores

- minoradores das interações de Lennard-Jones e eletrostática, respectivamente. 101
- 6.4 Evolução do sistema feita através da dinâmica sequencial. Primeiramente é feita a mecânica molecular (seta verde) considerando a estrutura eletrônica no estado fundamental e em seguida, a partir da trajetória nuclear encontrada, é feita a dinâmica eletrônica (seta vermelha). 103
- 6.5 Evolução do sistema feita através da dinâmica MM/QM paralela. As dinâmicas nuclear (seta verde) e eletrônica (seta vermelha) são calculadas simultaneamente, atualizando, a cada intervalo de tempo δt , as coordenadas e cargas nas dinâmicas eletrônica e nuclear, respectivamente. 107
- 6.6 Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As cores vermelha, cinza, azul e branca representam os fragmentos de rutênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Quanto à figura à direita, o triângulo no centro do Ru representa o eixo de simetria tripla de rotação C_3 (perpendicular ao plano da folha) e C_2 representa os eixos de simetria dupla de rotação do complexo, perpendiculares a C_3 (figura retirada da referência (48)). 108
- 6.7 Espectro de absorção calculado para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo. Das linhas de transições, em vermelho, é ajustada a gaussiana, em preto. 109
- 6.8 Esquema representativo dos ligantes do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. BP1 é definido como sendo o ligante com a menor energia do orbital LUMO, enquanto que BP3 é definido como sendo o ligante com a maior energia do orbital LUMO. 109
- 6.9 Da esquerda para a direita: Orbital HOMO do ligante BP1 (estado inicial do buraco); Orbital LUMO do ligante BP1 (estado inicial do elétron). 110
- 6.10 Evolução temporal da temperatura e pressão do sistema ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila) durante o processo de termalização feito considerando o banho com temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. 112

- 6.11 Parte real (painel superior) e imaginária (painel inferior) do pacote de onda eletrônico. Observe que a parte imaginária é maior para intervalos de tempo maiores. 114
- 6.12 Energias cinética K (curva em azul), potencial U (curva em vermelho) e mecânica E (curva em preto) durante a mecânica molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo no ensemble microcanônico. Os desvios padrões encontrados foram: $\sigma_K = 0,06459$ eV, $\sigma_U = 06462$ eV e $\sigma_E = 0,00495$ eV. 115
- 6.13 Energias cinética K (curva em azul), potencial U (curva em vermelho) e mecânica E (curva em preto) durante a mecânica molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila (469 moléculas) no ensemble microcanônico. Os desvios padrões encontrados foram: $\sigma_K = 0,002589$ eV, $\sigma_U = 002593$ eV e $\sigma_E = 8.10^{-5}$ eV. 116
- 6.14 Dinâmica da excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As curvas representadas por linha contínua foram calculadas com $\delta t = 0,25$ fs e as curvas com pontos com $\delta t = 0,50$ fs. 117
- 6.15 Ocupação eletrônica nos ligantes $\text{BP}\alpha$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada através da dinâmica sequencial e as curvas em vermelho e azul através da dinâmica paralela, considerando excitação LC e MLCT, respectivamente. 118
- 6.16 No painel superior são mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupação eletrônica no ligante BP1 desconsiderando e considerando o acoplamento elétron-núcleo, respectivamente. No painel inferior, é mostrada a curva de correlação entre as duas ocupações eletrônicas mostradas no painel superior. 119
- 6.17 No painel superior são mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupação eletrônica no ligante BP2 desconsiderando e considerando o acoplamento elétron-núcleo, respectivamente. No painel inferior, é mostrada a curva de correlação entre as duas ocupações eletrônicas mostradas no painel superior. 120
- 6.18 No painel superior são mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupação eletrônica no ligante BP3 desconsiderando e

- considerando o acoplamento elétron-núcleo, respectivamente. No painel inferior, é mostrada a curva de correlação entre as duas ocupações eletrônicas mostradas no painel superior. 121
- 6.19 Média de nove curvas de correlação eletrônica (3 curvas para cada ligante) calculadas entre as dinâmicas eletrônicas desacoplada e a calculada considerando o acoplamento elétron-núcleo da excitação LC. O desvio padrão é representado pelas barras verticais. O “zoom” apresentado em cada painel mostra a curva de correlação nos primeiros instantes da dinâmica. 122
- 6.20 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP1, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta). 123
- 6.21 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP2, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta). 124
- 6.22 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP3, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores

- vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta). 125
- 6.23 Da esquerda para a direita: Pacote de ondas da Eq. (6.32) (estado inicial do buraco na excitação MLCT); Orbital LUMO do ligante BP1 (estado inicial do elétron). 126
- 6.24 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP1, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP. 127
- 6.25 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP2, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP. 128
- 6.26 Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP3, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP. 129

- 6.27 Ocupações de buraco nos ligantes bupiridina e no íon central para as excitações LC e MLCT, ambas calculadas com acoplamento elétron-núcleo. Em cada painel é apresentado o desvio padrão das ocupações em cada fragmento do complexo nos primeiros 100 fs iniciais de dinâmica (σ_{in}). 130
- A.1 Esquema da superfície de energia potencial do movimento nuclear. 144

LISTA DE ABREVIATURAS

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ – Complexo Ru(II)-tris(2,2'-bipiridina)

CH_3CN – Acetonitrila

H_2O – Água

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ILET – Inter-Ligand Eletron Transfer

GS – Ground State

MLCT – Metal-to-Ligand Charge Transfer

LC – Ligand Center

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals

AO – Atomic Orbital

MO – Molecular Orbital

QM – Quantum Mechanics

MM – Molecular Mechanics

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	29
2	MÉTODO QUÂNTICO SEMIEMPÍRICO	37
2.1	MÉTODO DE HÜCKEL ESTENDIDO	37
2.1.1	MUDANÇA DE BASE.....	42
3	EVOLUÇÃO TEMPORAL DO PACOTE DE ONDAS ELETRÔNICO.....	45
3.1	ESTADO INICIAL	45
3.2	HAMILTONIANO DEPENDENTE DO TEMPO.....	46
3.3	MÉTODO COMBINADO AO/MO	47
3.4	MÉTODO DE CHEBYSHEV	49
3.5	DISCRETIZAÇÃO TEMPORAL DO HAMILTONIANO .	53
4	POTENCIAIS DE INTERAÇÃO	55
4.1	INTERAÇÃO COULOMBIANA	55
4.1.1	TEORIA DE PERTURBAÇÃO.....	61
4.2	CADEIA DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO.....	62
4.2.1	PRIMEIRO CASO	62
4.2.2	SEGUNDO CASO	64
4.2.3	TERCEIRO CASO.....	65
4.2.4	QUARTO CASO.....	66
4.3	POTENCIAL DIPOLAR.....	68
4.4	POLARIZAÇÃO INDUZIDA	70
4.5	MÉTODO LEAPFROG	72

5	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E DINÂMICAS EM SEMICONDUTORES SENSIBILIZADOS POR CORANTES	77
5.1	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES	77
5.2	PARAMETRIZAÇÃO DOS CORANTES	80
5.3	ESPECTRO DE ABSORÇÃO	83
5.4	SEPARAÇÃO DE CARGA E INJEÇÃO ELETRÔNICA NO SEMICONDUTOR.....	85
5.5	CONCLUSÕES.....	91
6	MECÂNICA MOLECULAR E ACOMPLAMENTO QM/MM	93
6.1	MECÂNICA MOLECULAR.....	96
6.2	DINÂMICA MM/QM SEQUENCIAL.....	102
6.3	DINÂMICA MM/QM SIMULTÂNEA	103
6.4	TRANSFERÊNCIA DE CARGA NO COMPLEXO [RU(BPY) ₃] ²⁺ : APLICAÇÃO DA DINÂMICA MM/QM SIMULTÂNEA	107
6.4.1	ACOPLAMENTO COM O BANHO	110
6.4.2	TESTE NO MÉTODO QMMM/DINEMOL SIMULTÂNEO	113
6.4.3	TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERLIGANTES	117
6.4.4	INTERAÇÃO DIPOLAR NO ACOPLAMENTO ELÉTRON-NÚCLEO	122
7	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	131
7.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	133

8	REFERÊNCIAS	135
A	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	143
B	TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN	147
B.1	FORÇA MOLECULAR	149
C	TEOREMA DE EHRENFEST	153
C.1	CONEXÃO COM AS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO SEMICLÁSSICAS.....	154

1 INTRODUÇÃO

Processos de transferência eletrônica são fundamentais para vários processos em Física, Química e Biologia, além de serem de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia⁽¹⁻³⁾. Inúmeros processos biológicos envolvem processos de transferência eletrônica, tais como a fotossíntese, responsável pela conversão, em células vegetais, de energia solar em eletroquímica, a respiração, responsável pela obtenção de energia em organismos vivos e a oxidação celular causada pelos radicais livres e responsável pelo envelhecimento das células.

Do ponto de vista tecnológico, os processos de transferência eletrônica podem ser utilizados para construir dispositivos capazes de realizar conversão de energia, como por exemplo, células fotovoltaicas, onde a energia solar é convertida em energia elétrica e células fotoeletroquímicas, onde a energia solar é convertida em combustível. Além disso, os processos de transferência eletrônica em nanoescala são de grande importância em eletrônica molecular, sensores fotônicos, eletrocatalise, entre outros⁽⁴⁻⁶⁾.

Desta forma, grande esforço científico vem sendo empregado nas últimas décadas para compreender os processos de transferência eletrônica que ocorrem a nível molecular. O transporte de carga eletrônica em um sistema molecular depende, basicamente, de dois fatores: do acoplamento eletrônico e da energia térmica do sistema⁽⁴⁾. Os mecanismos derivados destas duas formas de interação determinarão como o sistema será descrito teoricamente. Se o acoplamento eletrônico é forte frente ao efeito térmico, é preciso descrever o sistema através de um formalismo quântico. Um exemplo disto seria o estudo do processo de injeção de carga no semicondutor de uma célula solar sensibilizada por corante, pois em tal dispositivo, os níveis de energia do corante e do semicondutor estão fortemente acoplados, fazendo com que os efeitos térmicos tenham papel secundário no processo.

Por outro lado, quando o acoplamento eletrônico é fraco frente aos efeitos térmicos, é mais conveniente descrever a transferência eletrônica através de um formalismo semiclassico, por exemplo, pela teoria de Marcus^(4,7). Tal teoria pode ser utilizada quando a transferência eletrônica precisa de flutuações térmicas no sistema para ser iniciada. Simplificadamente, nos processos de transferência de carga ultrarrápidos (centenas de femtossegundos), os efeitos térmicos podem

ser ignorados, porém, à medida que o processo de transferência ocorre em tempos mais longos, é preciso considerar o efeito térmico durante o processo.

Porém, nosso objetivo é desenvolver um método teórico computacional capaz de descrever processos eletrônicos em que, tanto os efeitos térmicos quanto os de acoplamento eletrônico sejam relevantes. Tais processos ocorrem em escalas temporais intermediárias (picossegundos), onde o acoplamento eletrônico é forte o suficiente para impossibilitar o uso com eficiência da teoria de Marcus e a escala temporal em que o processo ocorre é longa de forma que os efeitos térmicos começam a ter relevância, impossibilitando, por exemplo, considerar a estrutura do sistema rígida durante o cálculo da dinâmica quântica eletrônica⁽⁸⁻¹³⁾.

O estudo de sistemas moleculares pode ser feito de diferentes maneiras, a depender dos recursos computacionais disponíveis, das propriedades que se deseja investigar e das características do sistema, tais como o grau de complexidade química e sua geometria. Uma maneira de descrever o sistema é por meio da mecânica molecular, sendo esta atualmente utilizada em várias áreas da ciência, tais como física, química, biologia e ciência dos materiais. Este método consiste em descrever a dinâmica nuclear do sistema através da resolução das equações de movimento da mecânica clássica, com as interações entre átomos descritas através de um campo de forças semiempírico e clássico. Uma de suas principais vantagens é a simplicidade em descrever o sistema e o baixo custo computacional para resolver as equações de movimento. Consequentemente, tais métodos podem ser aplicados no estudo de sistemas moleculares com grande número de átomos (mais de 10^5 átomos). Por outro lado, a descrição clássica do sistema não fornece informação sobre a estrutura eletrônica, tornando esta forma de trabalho inadequada quando se deseja estudar processos de transferência de carga^(15,16).

Outra maneira de descrever a dinâmica em sistemas moleculares é por meio de métodos de dinâmica quântica, nos quais todo o sistema é descrito por um formalismo quântico e, assim, pode-se estudar processos de transferência de carga e energia eletrônicas. A utilização desses métodos baseados nos formalismos de Hartree-Fock, teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) ou DFTB (*Density Functional based Tight binding*), implica em um relevante aumento do custo computacional. Devido à dificuldade de descrever o

sistema pelo formalismo quântico, a utilização destes métodos fica limitada a sistemas moleculares com número reduzido de átomos^(15,16), geralmente com menos de 10^3 átomos para cálculos de estruturas eletrônicas e com menos de 10^2 átomos para cálculo da dinâmica eletrônica.

Por fim, uma terceira maneira de estudar sistemas moleculares consiste em utilizar métodos híbridos do tipo QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*), nos quais o sistema molecular é descrito tanto por mecânica quântica quanto por mecânica molecular. Basicamente, um formalismo quântico é utilizado para descrever a região do sistema onde se deseja obter informações relativas à sua estrutura eletrônica como, por exemplo, efeitos de transferência de carga e polarização que ocorrem no centro de reação. O restante do sistema é descrito por meio de mecânica molecular^(15,16). Desta forma, aplica-se mecânica quântica somente à região onde há interesse em obter informação da distribuição eletrônica, o que reduz o custo computacional comparado ao custo de descrever todo o sistema com um formalismo de mecânica quântica. Porém, a grande dificuldade destes métodos é tratar adequadamente a interface entre as regiões descritas por mecânica molecular e mecânica quântica, fazendo com que cada sistema estudado seja tratado particularmente.

Existem diversos métodos capazes de descrever a estrutura e dinâmica eletrônica de sistemas moleculares, tais como os métodos de CarParinello e de Born-Oppenheimer. Porém, como mencionado anteriormente, todos são limitados a sistemas com poucos números de átomos, independente do nível de teoria utilizado. Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver um método capaz de descrever a dinâmica eletrônica de sistemas com grande número de átomos ($> 10^3$). Por ter sido desenvolvido no grupo de pesquisas DinEMol (Dinâmica de Elétrons em Moléculas), do Departamento de Física da UFSC, e por ter uma estrutura híbrida diferente dos métodos QM/MM tradicionais, o método desenvolvido e apresentado neste trabalho será referenciado como método QMMM/DinEMol. A proposta é desenvolver um método teórico/computacional para estudar, de forma robusta e eficiente, os processos de transferência de carga e energia que ocorrem em sistemas moleculares e supramoleculares, dando continuidade ao que foi desenvolvido na dissertação mestrado^(8,9). Com este intuito, foi desenvolvido uma forma de trabalho um pouco diferente dos métodos QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) geralmente

utilizados⁽¹¹⁾. Por ter sido desenvolvido no grupo de pesquisas DinEMol (Dinâmica de Elétrons em Moléculas), do Departamento de Física da UFSC, e por ter uma estrutura híbrida diferente dos métodos QM/MM tradicionais, o método desenvolvido e apresentado neste trabalho será referenciado como método QMMM/DinEMol.

A ideia básica do método QMMM/DinEMol é, partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, separar os graus de liberdade nuclear e eletrônico e então descrever ambos com formalismos diferentes: a dinâmica nuclear de todos os átomos é descrita por mecânica molecular e a dinâmica eletrônica por mecânica quântica, sendo esta última aplicada aos graus de liberdade eletrônicos de todo o sistema molecular. Assim, a estrutura eletrônica de todos os átomos do sistema é considerada, o que permite descrever a estrutura eletrônica e a transferência de carga eletrônica em toda a estrutura. Seguindo este critério, dois procedimentos podem ser adotados: no mais simples, que denominamos dinâmica MM/QM sequencial, as dinâmicas eletrônica e nuclear são calculadas separadamente^(9,10): primeiramente é calculada a dinâmica nuclear do sistema para todo o intervalo de tempo em que se realizará a simulação e, em seguida, a partir da trajetória nuclear obtida sem a influência das excitações eletrônicas, ou seja, no estado fundamental, a dinâmica eletrônica do sistema é calculada. Desta forma, para o procedimento sequencial, são ignorados os efeitos da dinâmica eletrônica na dinâmica molecular. Esta aproximação mostra-se válida, como será evidenciado adiante, na simulação de processos de transferência de carga que ocorrem em uma escala temporal menor que um picossegundo, isto é, menor que o tempo característico dos movimentos nucleares que é da ordem de frequência THz. Sendo assim, a aproximação MM/QM sequencial é mais rigorosa para processos de transferência eletrônica ultrarrápidos.

A segunda forma de trabalho, denominada aqui de dinâmica MM/QM simultânea⁽¹³⁾, consiste em realizar as dinâmicas eletrônica e nuclear simultaneamente, considerando em tempo real o acoplamento entre ambos os graus de liberdade. Para isto, durante a dinâmica quântica eletrônica, a distribuição de carga eletrônica nos sítios do sistema é calculada para cada instante de tempo e esta informação é utilizada na descrição do campo de forças da mecânica molecular. Isto permite realizar de forma aproximada a simulação da dinâmica nuclear quando que a estrutura eletrônica do sistema não se encontra no estado fundamental. Através da dinâmica MM/QM simultânea é possível

avaliar a relevância da coerência no acoplamento elétron-núcleo e a validade da dinâmica sequencial, pois esta última não considera a coerência entre o movimento dos elétrons e dos núcleos.

No método de simulação para dinâmica quântica eletrônica em sistemas moleculares desenvolvido pelo grupo DinEMol, a teoria de Hückel estendida⁽¹⁷⁾ (THE) é utilizada como ponto de partida por descrever bem as ligações químicas e então, são incluídas interações que podem estar presentes em sistemas moleculares, mas que, originalmente, não são consideradas pela THE, tais como, interação coulombiana^(10,19) e efeitos de polarização inter^(9,10) e intramolecular^(12,20-22), entre outras. Ao longo desta monografia será detalhado o método QMMM/DinEMol e por fim, serão apresentados alguns resultados obtidos utilizando as dinâmicas MM/QM sequencial e simultânea.

O desenvolvimento do método MM/QM sequencial teve início em minha dissertação de mestrado^(8,9). O intuito desta tese de doutorado é testar e aprimorar este método. Sendo assim, foram estabelecidas duas metas bem definidas para esta tese. A primeira é a inclusão da interação coulombiana que há entre os pacotes de ondas de elétron e de buraco. Quando são estudados sistemas onde ocorre a criação de pares elétron-buraco, a interação coulombiana entre o elétron e o buraco pode desempenhar papel importante no processo de transferência de carga eletrônica. Este efeito é mais importante em sistemas moleculares pequenos, em ambientes de baixa susceptibilidade elétrica. Em sistemas extensos e de alta constante dielétrica ($\epsilon > 10\epsilon_0$), a influência da ligação elétron buraco diminui. Portanto, um dos objetivos foi desenvolver um formalismo capaz de incluir os efeitos da interação coulombiana no método. Tais efeitos são importantes em sistemas moleculares no estado excitado, como por exemplo, os corantes utilizados em células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs), estruturas supramoleculares coletoras de luz e heterojunções.

A segunda etapa consiste em desenvolver um método teórico computacional capaz de descrever o acoplamento coerente entre as dinâmicas nuclear e eletrônica do sistema. Assim, a proposta deste trabalho também visa tornar o método mais rigoroso para utilizá-lo no estudo de processos de transferência eletrônica que ocorrem em escalas temporais maiores.

No segundo capítulo desta tese apresentamos o formalismo quântico semiempírico que é utilizado no método QMMM/DinEMol, baseado na teoria estendida de Hückel. Neste capítulo também será

apresentada uma discussão acerca das bases de estados quânticos atômica, molecular e dual e como são construídos projetores para mudar a representação de um pacote de ondas eletrônico de uma destas bases para outra.

No Cap. (3) revisaremos como a dinâmica quântica eletrônica do sistema é descrita. Serão apresentadas as duas maneiras de fazer a propagação temporal quântica do sistema: através do método de Chebyshev, onde o pacote de ondas eletrônico é propagado na base dos orbitais atômicos (base localizada) ou, através do método combinado AO/MO, onde o pacote é propagado na base dos orbitais moleculares (base deslocalizada). Para finalizar o capítulo, é discutida a validade da aproximação adiabática considerada durante a propagação do sistema.

No quarto capítulo serão derivados os termos de interação dipolar e coulombiana que não são considerados originalmente pela TEH e descrito como estas interações são incorporadas em nosso modelo. Tais potenciais são essenciais para descrever a transferência de carga em processos fotoquímicos presentes em sistemas orgânicos onde ocorre transdução de energia luminosa em energia química ou elétrica.

No quinto capítulo serão apresentados os resultados mais relevantes obtidos da implementação da interação coulombiana, onde o método QMMM/DinEMol foi utilizado para investigar o processo de transferência de carga eletrônica em um sistema formado por um semicondutor de TiO_2 sensibilizado por corantes do tipo doador-ponte-aceitador (D – π – A).

No Cap. (6) apresentamos uma descrição do método de mecânica molecular que utilizamos para fazer a dinâmica nuclear do sistema. Também apresentamos uma descrição de como é feita a simulação do sistema através das dinâmicas sequencial e paralela e analisamos a relevância do acoplamento entre as dinâmicas nuclear e eletrônica do sistema.

No último capítulo é exposto, além das conclusões, os principais pontos a serem trabalhados futuramente a fim de melhorar o método QMMM/DinEMol.

São incluídos três apêndices para dar suporte a este trabalho. O primeiro deles trata do movimento nuclear na aproximação de Born-Oppenheimer, que é amplamente utilizada em física e química teóricas. No segundo apêndice é apresentado o teorema de Hellmann-Feynman, que é muito utilizado em Física Teórica e Molecular para calcular forças em moléculas, bem como para encontrar o valor esperado de

determinada propriedade. No último apêndice é apresentado o teorema de Ehrenfest, o qual pode ser evocado para fazer a ligação da mecânica quântica com a clássica, podendo ser utilizado para justificar o tratamento clássico da dinâmica nuclear do sistema.

2 MÉTODO QUÂNTICO SEMIEMPÍRICO

No método QMMM/DinEMol⁽¹¹⁾, todos os elétrons do sistema são descritos por um formalismo quântico e a dinâmica eletrônica é obtida através da resolução da equação de Schrödinger que pode ser calculada, em nosso método, de duas formas diferentes: pela diagonalização do hamiltoniano, para representar o pacote de ondas em termos dos orbitais moleculares, ou expandindo o operador de evolução temporal em polinômios de Chebyshev^(23,24).

Neste capítulo descreveremos a teoria de Hückel estendida (EHT – *Extended Hückel Theory*) que é utilizada para descrever o sistema eletrônico no método QMMM/DinEMol. Também mostraremos como são construídas as bases atômica, molecular e dual para o sistema, bem como, os operadores de projeção utilizados para transformar um pacote de ondas eletrônico de uma base para outra. Mais adiante detalharemos como são incluídas no formalismo algumas interações que podem estar presentes em sistemas moleculares, as quais o método de Hückel estendido não considera: Interação coulombiana, Potencial dipolar e Polarização induzida.

Ao fim do capítulo será discutido rapidamente a aproximação adiabática que é considerada ao longo da dinâmica eletrônica do sistema e algumas consequências na convergência das dinâmicas quando consideramos interações que possuem dependência com a distribuição de carga, ou seja, tornando a equação de Schrödinger não linear.

2.1 MÉTODO DE HÜCKEL ESTENDIDO

Nosso método computacional para o estudo de sistemas moleculares é baseado na Teoria Estendida de Hückel^(11,17,18,26). A teoria de Hückel original foi desenvolvida por Erich Hückel (1896 - 1980) para descrever propriedades eletrônicas de sistemas com geometria planar e com ligações π . Entre alguns resultados, Erich Hückel previu algumas propriedades gerais e importantes sobre a aromaticidade de ciclocarbonos, tais como a regra de estabilidade $4n + 2$.

Posteriormente, em 1963, Roald Hoffmann e colaboradores adicionaram mais detalhes sobre as ligações químicas¹ e a geometria² ao método de Hückel, estendendo-o a todos os orbitais de valência^(17,25). A teoria de Hückel estendida permitiu descrever moléculas com ligações do tipo σ e π e o estudo de etapas de reações químicas através da análise das simetrias e sobreposições dos orbitais atômicos³. A pesquisa desenvolvida por Hoffmann sobre reações químicas utilizando este novo método, foi premiada com o Nobel em Química em 1981.

No método estendido de Hückel, o hamiltoniano é construído em termos dos orbitais atômicos de valência, comumente descritos por funções do tipo Slater (STO – *Slater Types Orbitals*)⁽²⁶⁾, e seus respectivos potenciais de ionização. Já os orbitais moleculares possuem contribuição de todos os orbitais atômicos, como será detalhado mais adiante.

O método proporciona um esquema computacional simples, versátil e eficiente. Portanto, é utilizado para o estudo de moléculas complexas e de estruturas poliméricas e de estado sólido. Além disto, como o método é semiempírico e depende de poucos parâmetros para descrever o sistema, tais como os potenciais de ionização dos orbitais atômicos de valência, uma das principais vantagens do método é sua aplicabilidade a sistemas de grande porte e com qualquer elemento químico⁽²⁶⁾, pois geralmente tais parâmetros são disponíveis na literatura.

Porém, em sua formulação básica, o método não considera o spin dos elétrons e tampouco a interação coulombiana e a polarização intra e intermolecular^(17,25,26). Porém, frente a isto, são feitas considerações em nosso método a fim de levar em conta tais efeitos. Desta forma, após a descrição do método de Hückel estendido, descreveremos como

¹ O método de Hückel original considera apenas os orbitais π , enquanto que no método estendido, todos os orbitais de valência são considerados.

² No método de Hückel estendido são consideradas as interações entre os elétrons do sistema e também os efeitos da geometria molecular. Isto pode ser visto facilmente na forma como é construído o hamiltoniano do sistema, pois o mesmo possui dependência com a função de sobreposição dos orbitais atômicos (Eq. (2.5)).

³ Analisando a simetria dos orbitais atômicos, pode-se prever como será a ligação química na molécula.

incorporamos ao nosso método as interações que o método de Hückel estendido não considera originalmente e que podem ser relevantes na descrição do sistema molecular.

Antes de iniciarmos a descrição do nosso método, definimos, no quadro abaixo, a notação utilizada ao longo do texto.

Letras romanas minúsculas	Orbitais atômicos (i, j , etc.)
Letras gregas minúsculas	Orbitais moleculares (ϕ, ψ , etc.)
Letras gregas maiúsculas	Pacotes de ondas eletrônicos (Φ, Ψ , etc.)

Os orbitais atômicos de uma partícula são descritos por funções do tipo Slater,

$$I_{nlm} = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.1)$$

onde ξ é um parâmetro semiempírico relacionado à distribuição de carga eletrônica do átomo; n, l, m são os números quânticos principal, secundário e magnético, respectivamente, e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. Algumas vantagens da utilização de funções de Slater para descrever os orbitais atômicos são que a parte radial delas possui decaimento correto em relação à distância ao centro atômico e sua parte angular é do tipo hidrogenóide⁴.

Há caso, como por exemplo, na inclusão de efeitos de polarização atômica e na representação de orbitais d de metais de transição, em que um orbital atômico é mais bem descrito por uma combinação linear de funções de Slater,

$$\chi_i = k_1 I_{nlm}(\vec{r}, \xi_1) + k_2 I_{nlm}(\vec{r}, \xi_2). \quad (2.2)$$

Os orbitais atômicos s e p são comumente descritos com $k_1 = 1$ e $k_2 = 0$, enquanto que o orbital d é melhor descrito com $k_1 \neq k_2 \neq 0$.

⁴ É possível também descrever os orbitais atômicos de outras formas, como por exemplo, combinações lineares de gaussianas.

Quando um orbital atômico é descrito com $k_1 \neq k_2 \neq 0$, a normalização do mesmo é dada por⁵

$$k_1^2 + k_2^2 + 2k_1k_2 \frac{N_1N_2}{N} = 1 \quad (2.3)$$

com

$$N_i = (2\xi_i)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} \quad \text{e} \quad N_i = (\xi_1 + \xi_2)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} \quad (2.4)$$

onde N_i é a constante de normalização do orbital atômico da Eq. (2.1).

O hamiltoniano de Hückel estendido é do tipo *tight-binding* e é definido em termos de um conjunto de parâmetros semiempíricos⁶:

$$H_{ij} = \frac{E_i + E_j}{2} K_{ij} S_{ij} \quad (2.5)$$

onde E_i está associado ao módulo do potencial de ionização do i -ésimo orbital atômico e K_{ij} é um parâmetro de acoplamento entre orbitais atômicos, também conhecido como parâmetro de Wolfsberg-Helmholz⁷. S_{ij} é o elemento da matriz de superposição dos orbitais atômicos não ortogonais i e j ,

$$S_{ij} = \langle i|j \rangle \neq \delta_{ij} \quad (2.6)$$

Observe que o hamiltoniano do sistema possui dependência com a matriz de sobreposição entre orbitais atômicos. Isto torna o método sensível a modificações na geometria e simetria da estrutura molecular.

Os orbitais moleculares são descritos por autofunções de um hamiltoniano efetivo de um elétron,

⁵ A Eq. (2.3) é obtida a partir da relação $\langle d|d \rangle = 1$.

⁶ O hamiltoniano descrito pela Eq. (2.5) é chamado de hamiltoniano de Wolfsberg-Helmholz e é baseado na aproximação de Mülliken.

⁷ Algumas vezes o parâmetro de Wolfsberg-Helmholz é escrito como

$$H_{ij} = \kappa + \left[\frac{E_i - E_j}{E_i + E_j} \right]^2 + \left[\frac{E_i - E_j}{E_i + E_j} \right]^4 (1 - \kappa).$$

com $\kappa = 1,75$.

$$H|\phi\rangle = \varepsilon_\phi|\phi\rangle \quad (2.7)$$

sendo que $|\phi\rangle$ designa o orbital molecular e ε_ϕ sua respectiva energia. Por ser um hamiltoniano do tipo *tight-binding*, os orbitais moleculares do sistema são escritos na forma de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*),

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\phi}|\phi\rangle \quad (2.8)$$

onde N é o número total de orbitais de valência no sistema. Os coeficientes $C_{i\phi}$ são obtidos através da resolução de uma equação de autovalores generalizada. Substituindo o orbital da Eq. (2.8) na Eq. (2.7) e multiplicando pela esquerda a equação resultante por $\langle j|$, tem-se

$$\sum_k (H_{jk}C_{k\phi} - \varepsilon_\phi S_{jk}C_{k\phi}) = 0, \quad (2.9)$$

com $H_{jk} = \langle j|H|k\rangle$ dado pela equação (2.5). Quando os orbitais moleculares são projetados na base dos orbitais atômicos (base dos orbitais de Slater), encontramos a equação de autovalores generalizada que fornecerá os coeficientes $C_{i\phi}$,

$$HC = SCdiag(E) \quad (2.10)$$

onde C é a matriz com os coeficientes $C_{i\phi}$ armazenados em colunas e $diag(E)$ é a matriz diagonal com as energias dos orbitais moleculares. Em comparação com a Eq. (2.7), a presença da matriz S na equação acima é devida a não ortogonalidade da base de Slater. A normalização da matriz C satisfaz a relação

$$C^T SC = I \quad (2.11)$$

Em resumo, o hamiltoniano de Hückel estendido carrega a informação geométrica do sistema através da matriz de sobreposição S e é construído na base dos orbitais atômicos de Slater (localizada e não

ortogonal). Com isto, os orbitais moleculares $|\phi\rangle$ podem ser obtidos pela solução da equação de autovalores generalizada, Eq. (2.10), sendo que o conjunto de orbitais moleculares $\{\phi\}$ forma uma base de estados ortogonais deslocalizados.

Como mencionado anteriormente, para descrever o sistema molecular, o método estendido de Hückel necessita de alguns parâmetros semiempíricos, geralmente disponíveis na literatura. Porém, muitas vezes os parâmetros disponíveis não são adequados para descrever adequadamente o sistema. Diante disto, nos fazemos um processo de parametrização no sistema para definir os valores mais adequados a serem utilizados durante a simulação.

Tal processo consiste basicamente em otimizar algumas propriedades conhecidas do sistema, tais como o momento de dipolo, as populações de Mülliken e as diferenças entre as energias dos orbitais moleculares de fronteira. Mais especificamente, os parâmetros de cada fragmento do sistema são otimizados com a sua respectiva estrutura em vácuo e posteriormente, para descrever o sistema completo, utilizamos os parâmetros encontrados durante este processo de otimização.

Em nosso método não aplicamos o método autoconsistente para obter os orbitais moleculares e suas energias, pois assumimos que os parâmetros semiempíricos introduzem a informação no formalismo.

2.1.1 MUDANÇA DE BASE

Como vimos na seção anterior, o sistema pode ser descrito por dois conjuntos de estados de base: uma base de estados deslocalizados e ortogonais, formada pelos orbitais moleculares $|\phi\rangle$ e a outra base de estados, localizados e não ortogonais, formada pelos orbitais atômicos STOs $|i\rangle$. Para o estudo da distribuição eletrônica no sistema, são construídos operadores que transformam um estado escrito na base atômica para a base molecular, e também, para a transformação inversa. Mais adiante, estes operadores se mostrarão de grande utilidade na propagação do sistema quântico.

Para transformar um estado eletrônico da base molecular (deslocalizada) para a base atômica (localizada), utiliza-se o operador de projeção

$$\hat{P} = \sum_{i,\phi} |i\rangle (C_{\phi i}^{\mathfrak{L}})^T \langle \phi| \quad (2.12)$$

e, para a operação inversa, o operador \hat{P}^T ,

$$\hat{P}^T = \sum_{i,\phi} |\phi\rangle C_{\phi i}^{\mathfrak{L}} \langle i| \quad (2.13)$$

onde definimos⁸

$$C^{\mathfrak{L}} = C^T \quad \text{e} \quad C^{\mathfrak{R}} = SC. \quad (2.14)$$

Desta forma, a representação de um pacote de ondas eletrônico $|\Psi\rangle$ pode ser transformada da base localizada para a base deslocalizada através da operação

$$|\Psi\rangle = \hat{P}^T \sum_i A_i |i\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle \quad \text{com} \quad \vec{B} = (C^{\mathfrak{R}})^T \vec{A} \quad (2.15)$$

e para a transformação inversa, através da operação

$$|\Psi\rangle = \hat{P} \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle = \sum_i A_i |i\rangle \quad \text{com} \quad \vec{A} = (C^{\mathfrak{L}})^T \vec{B} \quad (2.16)$$

onde $\{A\}$ e $\{B\}$ são os coeficientes do pacote de ondas eletrônico, escrito nas bases atômica ($|\Psi\rangle = \sum_i A_i |i\rangle$) e molecular ($|\Psi\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle$), respectivamente, sendo que $|\vec{B}|^2 = 1$ e $\vec{A}\vec{S}\vec{A} = I$.

2.1.1.1 BASE DUAL LOCALIZADA

É computacionalmente mais eficiente calcular algumas propriedades do sistema, tais como a probabilidade de ocupação eletrônica e o momento de dipolo molecular, utilizando a base dual localizada⁽²⁷⁾, definida como

⁸ Pode-se mostrar que $\hat{P}^T \hat{P} = I$ e $\hat{P}^T = \hat{P}^{-1}$.

$$|k_i\rangle = |i\rangle \quad \text{e} \quad \langle k_i| = \sum_j S_{ij}^{-1} \langle j|. \quad (2.17)$$

Desta forma, tem-se $\langle k_i|k_i\rangle = \delta_{ij}$ e $\sum_i |k_i\rangle\langle k_i| = I$. Nesta base, o pacote de ondas eletrônico é descrito por

$$|\Psi\rangle = \sum_i \mathbb{A}_i^{\Omega} |k_i\rangle \quad \text{e} \quad \langle\Psi| = \sum_i A_i^{\mathfrak{R}} \langle k_i| \quad (2.18)$$

onde os coeficientes do pacote de ondas são dados por

$$\vec{\mathbb{A}}^{\Omega} = (C^{\Omega})^T \vec{B} \quad \text{e} \quad \vec{\mathbb{A}}^{\mathfrak{R}} = C^{\mathfrak{R}} \vec{B} \quad (2.19)$$

com $\vec{\mathbb{A}}^{\Omega} \vec{\mathbb{A}}^{\mathfrak{R}} = 1$.

Portanto, a probabilidade de ocupação eletrônica $P(t)$, na aproximação de Mülliken, em um determinado fragmento *frag* do sistema, no tempo t , é dada por

$$P_{frag}(t) = \text{Real} \sum_l^{frag} \mathbb{A}_l^{\Omega}(t) \mathbb{A}_l^{\mathfrak{R}}(t) \quad (2.20)$$

onde a soma é feita sobre todo o fragmento *frag*.

Há diversas formas de calcular a carga atômica do sistema, tais como: Método de Mülliken, Método de Löwdin, Análise de Lewis, entre outros⁽²⁶⁾. Nós utilizamos a aproximação de Mülliken que consiste em dividir igualmente a carga eletrônica proveniente da ligação química para os átomos envolvidos. No esquema de Mülliken, a contribuição para a ligação química é igualmente partilhada pelos dois átomos envolvidos. Embora esta seja uma aproximação simples, é amplamente utilizada e fornece bons resultados para a maioria dos casos.

3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO PACOTE DE ONDAS ELETRÔNICO

Como estamos interessados em processos de transferência de carga e energia eletrônicas, devemos descrever a dinâmica das excitações eletrônicas no sistema molecular e obtermos assim, a ocupação eletrônica em função do tempo. Com isto, podemos investigar processos tais como, transferência eletrônica interfacial, difusão de éxcitons e separação de carga, entre outros.

Descreveremos neste capítulo os métodos desenvolvidos para fazer a propagação quântica do sistema eletrônico: o método de Chebyshev^(23,24) e o método combinado AO/MO⁽¹¹⁾. A principal diferença entre ambos é que no método de Chebyshev o sistema evolui na base dos orbitais atômicos, enquanto que na evolução temporal pelo método combinado AO/MO, a propagação é feita na base dos orbitais moleculares, que são os autoestados do operador \hat{H} do sistema completo.

Estes métodos de propagação temporal estão em contínuo processo de aperfeiçoamento. O desenvolvimento dos mesmos teve início no trabalho de mestrado e durante o doutorado trabalhamos para aprimorá-los para torná-los mais estáveis, eficientes e gerais.

Para tornar a apresentação dos resultados mais clara, vamos descrever resumidamente os fundamentos de ambos os métodos e, no fim do capítulo, serão comparados resultados obtidos por estes dois métodos a fim de mostrar a completa equivalência entre ambos.

3.1 ESTADO INICIAL

O pacote de ondas eletrônico inicial, $\Psi(t = 0)$, pode ser definido de várias formas, a depender do sistema em estudo e do mecanismo utilizado para excitar o sistema. Por exemplo, a forma mais simples e direta é utilizar o orbital LUMO de algum fragmento molecular da estrutura. Também é possível considerar uma combinação linear de estados excitados. Aqui iremos definir o pacote de ondas inicial genericamente para prosseguir com a apresentação do formalismo e, mais adiante, na apresentação dos resultados, será especificada a definição do estado inicial para cada caso estudado. Portanto, definimos o pacote de ondas eletrônico inicial como

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{FMO} A_i(0)|i\rangle \quad (3.1)$$

onde *FMO* (*fragment molecular orbital*) designa os átomos que compõem o fragmento doador onde a excitação eletrônica está localizada inicialmente. O vetor de estado \vec{A} é obtido pela resolução da equação de autovalores para o sistema composto pelo fragmento doador,

$$H_{FMO}\vec{A} = \varepsilon\vec{A} \quad (3.2)$$

onde H_{FMO} é o hamiltoniano do sistema composto exclusivamente pelo fragmento doador. Como o fragmento doador é separado do resto do sistema molecular, este procedimento torna-se mais rigoroso na medida em que FMO aumenta, minimizando efeitos espúrios provocados pela quebra de ligação.

3.2 HAMILTONIANO DEPENDENTE DO TEMPO

Os átomos do sistema molecular não são estáticos em um sistema físico real, pois vibram em torno de suas posições de equilíbrio e, em um período de tempo mais longo, transladam. Este movimento atômico resulta em uma dependência temporal dos estados de base atômicos e moleculares e conseqüentemente, do hamiltoniano que descreve o sistema quântico. Além disto, se o hamiltoniano possui dependência com a configuração eletrônica do sistema, haverá dependência temporal no hamiltoniano devido a constante.

Desenvolvemos dois métodos para fazer a simulação da dinâmica eletrônica quântica do sistema molecular⁽¹¹⁾. No primeiro, utilizamos as configurações moleculares obtidas previamente por uma simulação de dinâmica molecular, com o sistema no estado fundamental. Com essas posições nucleares, construímos um hamiltoniano eletrônico dependente do tempo que é utilizado para propagar o pacote de ondas eletrônico. Denominamos este método de dinâmica sequencial. Outra maneira, mais rigorosa, consiste em calcular as dinâmicas eletrônica e nuclear simultaneamente, de forma acoplada.

Mais adiante será descrito o método que acopla simultaneamente as dinâmicas nuclear e eletrônica no sistema. Por enquanto, iremos

descrever a dinâmica eletrônica do sistema através dos métodos combinado AO/MO e de Chebyshev.

3.3 MÉTODO COMBINADO AO/MO

A propagação do pacote de ondas eletrônico $|\Psi(t)\rangle$ é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\frac{i}{\hbar} \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (3.3)$$

Discretizando o hamiltoniano, escrevendo o pacote de ondas em termos dos orbitais moleculares ($|\Psi(t)\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi}(t) |\phi(t)\rangle$) e usando a ortogonalizada da base dos orbitais moleculares, encontramos

$$\dot{B}_{\phi} + \sum_{\psi} B_{\psi} \langle \phi | \dot{\psi} \rangle + \frac{i}{\hbar} B_{\phi} E_{\phi} = 0 \quad (3.4)$$

Se a estrutura for estática ($\delta t \rightarrow 0$) e se assumirmos que a maior frequência de vibração nuclear for muito menor que a menor frequência de vibração eletrônica, ou seja, se ignorarmos os efeitos adiabáticos ($\langle \phi | \dot{\psi} \rangle = 0$), a solução da Eq. (3.4) é dada por $B_{\phi}(\delta t) = B_{\phi}(0) \exp(-iE_{\phi}\delta t/\hbar)$, onde E_{ϕ} é a energia do orbital molecular $|\phi\rangle$. Desta forma, o método combinado AO/MO consiste em aplicar o operador de evolução temporal⁽²⁸⁾ $\hat{U} = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ ao pacote de ondas eletrônico escrito na base dos orbitais moleculares (deslocalizados), que são as autofunções do hamiltoniano do sistema molecular completo, isto é, autofunções de \hat{H} .

Definindo o pacote de ondas inicial na base atômica como

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(0) |i^{(0)}\rangle, \quad (3.5)$$

projetamos $|\Psi\rangle$ na base molecular⁹ para aplicar o operador de evolução temporal, pois os orbitais moleculares são autofunções deste operador:

$$|\Psi(0)\rangle = \hat{P}^T \sum_i A_i^{(0)}(0) |i^{(0)}\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi}^{(0)}(0) |\phi^{(0)}\rangle \quad (3.6)$$

com

$$\vec{B}_{\phi}^{(0)}(0) = (C_0^{\eta})^T \vec{A}^{(1)}(0) \quad (3.7)$$

Em seguida propagamos o pacote de ondas eletrônico aplicando o operador de evolução temporal escrito em termos do hamiltoniano $H^{(0)}$, correspondente à geometria inicial da molécula:

$$\begin{aligned} |\Psi(\delta t)\rangle &= \hat{U}(\delta t) |\Psi(0)\rangle = e^{-i\hat{H}^{(0)}\delta t/\hbar} \sum_{\phi} B_{\phi}^{(0)}(0) |\phi^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{\phi} B_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\phi^{(0)}\rangle, \end{aligned} \quad (3.8)$$

com

$$\vec{B}_{\phi}^{(0)}(\delta t) = B_{\phi}^{(0)}(0) e^{-iE_{\phi}^{(0)}\delta t/\hbar}. \quad (3.9)$$

Projetando o estado $\Psi(\delta t)$ da Eq. (3.8) na base atômica, obtemos

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(\delta t) |i^{(0)}\rangle \quad \text{com} \quad \vec{A}^{(0)}(\delta t) = (C_{(0)}^{\eta})^T \vec{B}^{(0)}(\delta t) \quad (3.10)$$

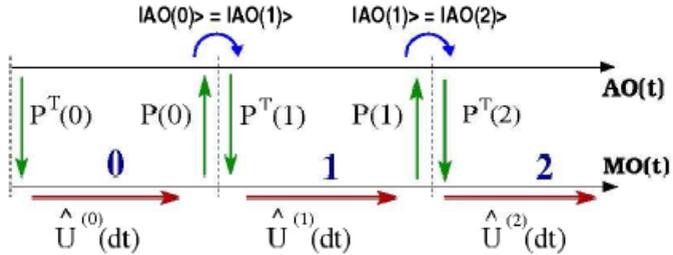
Quando o hamiltoniano do sistema quântico avança para a próxima configuração molecular, aplica-se a aproximação adiabática no pacote de ondas escrito na base localizada, ou seja,

⁹ Os superíndice (0) significa que os operadores de projeção são construídos de acordo com a configuração que o sistema se encontra no instante inicial, (1) estão construídos de acordo com a configuração que o sistema no instante seguinte, e assim sucessivamente.

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(\delta t) |i^{(0)}\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(\delta t) |i^{(1)}\rangle \quad (3.11)$$

Os coeficientes do pacote de ondas são transferidos adiabaticamente para a representação da nova configuração molecular. Na Fig. (3.1) está esquematizado como a aproximação adiabática é feita no método combinado AO/MO.

Figura 3.1. Esquema da evolução temporal do sistema no método combinado AO/MO. A evolução temporal é feita na base dos orbitais moleculares e a aproximação adiabática é feita na base dos orbitais atômicos.



3.4 MÉTODO DE CHEBYSHEV

No método de Chebyshev a dinâmica eletrônica do sistema é feita na base localizada dos orbitais atômicos (AO). O método é baseado na expansão do operador de evolução temporal em série de polinômios de Chebyshev^(23,24,29-31),

$$\hat{U}(\delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\hat{\mathcal{H}}), \quad (3.12)$$

onde T_n são os polinômios de Chebyshev e $\hat{\mathcal{H}}$ é o hamiltoniano, modificado da seguinte forma

$$\hat{\mathcal{H}} = 2 \frac{\hat{H} - E_{min} \hat{I}}{E_{max} - E_{min}} - \hat{I}, \quad (3.13)$$

onde E_{min} e E_{max} são os autovalores mínimo e máximo do hamiltoniano \widehat{H} , respectivamente¹⁰. Os polinômios T_n , de ordem n , são ortogonais e facilmente calculados de maneira recursiva por meio da relação

$$T_n = 2\widehat{\mathcal{H}}T_{n-1} - T_{n-2}, \quad (3.14)$$

com $T_0 = \hat{1}$ e $T_1 = \widehat{\mathcal{H}}$. Os coeficientes b_n da Eq. (3.12) são dados por

$$b_n = b_n(\tau) = (2 - \delta_n)(-i)^n T_n(\tau), \quad (3.15)$$

sendo J_n as funções de Bessel de primeiro tipo e $\tau = t\Delta E/2\hbar$, com $\Delta E = E_{max} - E_{min}$. Devido ao reescalonamento do hamiltoniano feito através da Eq. (3.13), é necessário incluir um fator de fase $\Phi = \exp\{-i(\Delta E/2 + E_{min})t/\hbar\}$ no estado propagado. Assim, tem-se

$$\Psi(t + \delta t) = e^{-\frac{i(\frac{\Delta E}{2} + E_{min})\delta t}{\hbar}} \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\widehat{\mathcal{H}}) \Psi(t) \quad (3.16)$$

Desta forma, o operador de evolução temporal é escrito como

$$\widehat{U}(\delta t) = e^{-\frac{i(\frac{\Delta E}{2} + E_{min})\delta t}{\hbar}} \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\widehat{\mathcal{H}}) \quad (3.17)$$

O valor de N é escolhido de forma a satisfazer um critério de convergência predefinido. Caso a norma não se conserve até N_{lim} , o valor de τ é redefinido de forma que o passo δt seja pequeno o suficiente para a evolução manter o estado normalizado. Como os polinômios de Chebyshev fornecem a melhor aproximação de uma função contínua, a convergência do método é garantida para N suficientemente grande ou τ suficientemente pequeno.

O reescalonamento do hamiltoniano (Eq. (3.13)) não é rigorosamente necessário, mas se o reescalonamento for feito, a

¹⁰ Existem técnicas, tais como o método de Lanczos, que permitem encontrar os autovalores E_{min} e E_{max} sem necessitar resolver a equação de autovalores generalizados (Eq. (2.10)).

convergência do método é garantida para um valor de N suficientemente grande.

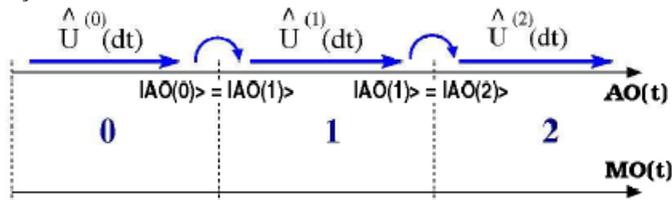
Para evoluir o estado $|\Psi\rangle$, o operador é aplicado sucessivamente à Eq. (3.16), onde tomamos o estado resultante de uma propagação por um intervalo de tempo δt como o estado inicial para a próxima propagação. O processo é apresentado esquematicamente na Fig. (3.2).

Quando as posições dos átomos mudam, em consequência da mudança do sistema de coordenadas adotado para os orbitais atômicos¹¹, o hamiltoniano também muda¹². Considerando que esta mudança das coordenadas é muito pequena, ou seja, que os átomos se encontram muito próximos de suas posições iniciais, faz-se a seguinte aproximação:

$$|i^{(0)}\rangle \approx |i^{(1)}\rangle \quad (3.18)$$

Esta aproximação é adiabática do ponto de vista da dinâmica eletrônica, mas é não adiabática do ponto de vista da energia e é válida se $\delta t \ll \omega_{nuclear}^{-1}$. O método de Chebyshev está esquematizado na Fig. (3.2).

Figura 3.2. Esquema da evolução do sistema por Chebyshev, como pode ser visto, a aproximação adiabática é feita na base localizada.



¹¹ Orbitais do tipo Slater possuem origem das coordenadas na posição do núcleo atômico.

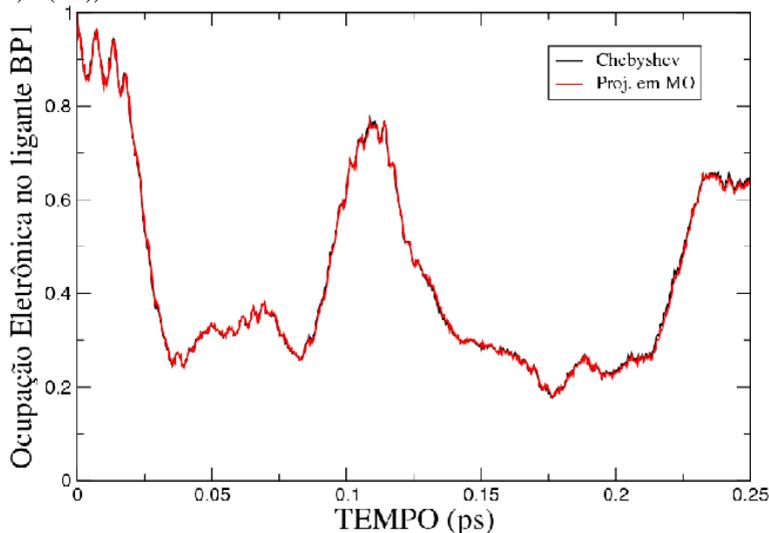
¹² Isto também ocorre quando a configuração eletrônica do sistema muda, pois há uma nova configuração energética dos estados da base molecular do sistema. Uma mudança na configuração geométrica do sistema reflete diretamente na base atômica, enquanto que uma mudança na configuração eletrônica afeta diretamente a base molecular. Isto pode ser visto mais claramente através das Eqs. (4.14).

Assim, pode-se escrever o estado propagado como¹³

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(\delta t) |i^{(0)}\rangle = \sum_i A_i^{(0)}(\delta t) |i^{(1)}\rangle$$

Como fazemos a aproximação adiabática na base dos orbitais atômicos, os coeficientes A_i continuam os mesmos quando o hamiltoniano é atualizado para a próxima configuração molecular.

Figura 3.3. Propagação feita por Chebyshev e por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais atômicos (ver Figs. (3.1) e (3.2)).



Para mostrarmos a completa equivalência dos métodos, na Fig. (3.3) apresentaremos o resultado da propagação do estado LUMO do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo, à temperatura ambiente, feita pelo método de Chebyshev e pelo método combinado AO/MO. Em ambos os métodos foi considerada a variação temporal do hamiltoniano, causada

¹³ Em nossa notação:

$$|i^{(0)}\rangle = |i(t)\rangle \quad \text{e} \quad |i^{(1)}\rangle = |i(t + \delta t)\rangle. \quad (3.19)$$

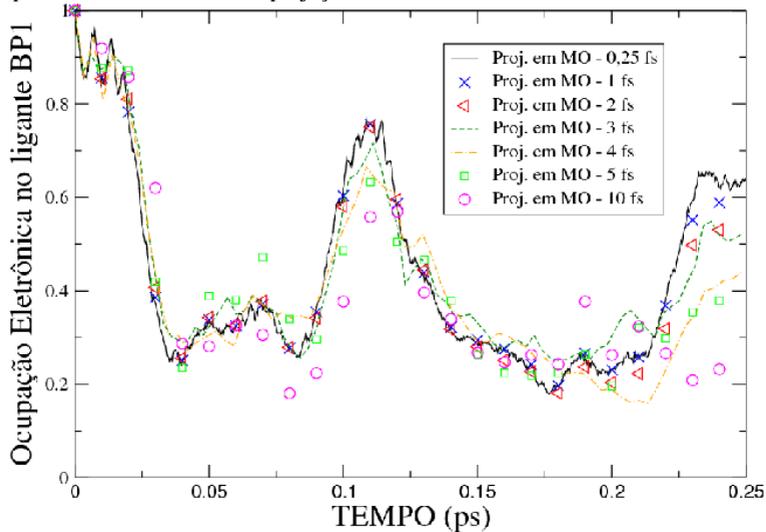
pele movimento nuclear no método sequencial (dinâmica nuclear calculada previamente por meio de mecânica molecular).

3.5 DISCRETIZAÇÃO TEMPORAL DO HAMILTONIANO

Como visto acima, tanto no método de Chebyshev quanto no método combinado AO/MO, ao evoluirmos de maneira discreta o hamiltoniano do sistema, fazemos a aproximação adiabática no pacote de ondas eletrônico. Esta consiste em escrever o pacote de ondas na nova base de Hilbert do sistema utilizando os mesmos coeficientes da base antiga (configuração anterior).

Porém, para validar esta aproximação, devemos utilizar um intervalo de tempo δt suficientemente pequeno. Portanto, a propagação do sistema será analisada como função do parâmetro δt .

Figura 3.4. Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando o método de projeção em MO.



Utilizamos como exemplo a evolução temporal do estado LUMO da molécula $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo, à temperatura ambiente. Foram calculadas várias dinâmicas para estudar a convergência da dinâmica eletrônica do sistema, com diferentes intervalos de tempo δt : 0,25, 1, 2, 3, 4 e 5 fs, mostradas na Fig. (3.4). Como pode ser visto, as dinâmicas

obtidas com intervalos de tempo de 0,25 fs e 1 fs são praticamente idênticas, mostrando a convergência da dinâmica eletrônica do sistema para intervalos de tempos menores que um fentossegundo e evidenciando, para este caso, a validade da discretização temporal que é feita nos métodos de propagação temporal.

4 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO

O método de Hückel estendido^(17,25) descreve bem as ligações químicas do sistema molecular. Na sua forma original, não considera algumas interações que podem ocorrer no sistema, tais como efeitos de interação coulombiana, efeitos de polarização intra e intermolecular e acoplamento spin-órbita. Porém, há sistemas onde estas interações estão presentes e que desempenham um papel importante na dinâmica eletrônica do sistema, tais como em processos de transferência e separação de carga e relaxação eletrônica. Desta forma, podemos criar potenciais específicos para considerar tais interações.

Ao longo deste capítulo demonstraremos como os efeitos de interação coulombiana e polarização intra e intermolecular são considerados no método QMMM/DinEMol. Primeiramente, na Seç. (4.1), será considerada a interação coulombiana, em seguida, na Seç. (4.3), trataremos a interação devida à polaridade das moléculas do sistema e por último, na Seç. (4.4), serão abordados os efeitos de polarização induzida.

4.1 INTERAÇÃO COULOMBIANA

Quando ocorre absorção de um fóton em um sistema molecular, a excitação eletrônica resultante consiste de um par elétron-buraco ligado, também denominado éxciton. O par elétron-buraco possui uma energia de ligação proveniente do potencial coulombiano atrativo que atua entre os dois. Após a criação do par elétron-buraco, vários processos eletrônicos podem ocorrer no sistema, tais como, recombinação, transporte de energia e separação de carga^(4-6,19).

O processo de recombinação consiste na aniquilação do par elétron-buraco, que podem ocorrer por processos radiativos ou dissipativos, e é um dos fatores que mais contribui para a diminuição da eficiência de células solares e demais dispositivos fotovoltaicos. Este processo de recombinação não é abordado pelo método QMMM/DinEMol porque ocorre em escalas de tempo muito longas (10^{-10} – 10^{-9} ns) em comparação com o tempo de transferência de carga. No transporte de energia eletrônica, o par elétron-buraco permanece ligado e ocorre assim, o transporte do éxciton no sistema. A separação de carga ocorre quando a interação coulombiana entre o elétron e o buraco não é forte o suficiente para mantê-los ligados,

comparada a efeitos externos como temperatura, campos eletromagnéticos, entre outros. Este processo dificulta a recombinação e é de extrema importância em dispositivos fotovoltaicos, pois o funcionamento dos mesmos está ligado diretamente à separação do par elétron-buraco.

Portanto, para uma descrição mais realista de sistemas onde ocorram excitações eletrônicas (presença de pares elétron-buraco) e processos de separação de carga, é importante considerar no formalismo a interação coulombiana entre os pacotes de ondas eletrônico e de buraco¹⁴. A seguir, descreveremos como este efeito é incluído no formalismo quântico de nosso método.

O operador de interação coulombiana é dado por

$$V_{coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.1)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e \vec{r} e \vec{r}' designam as posições relativas ao elétron e ao buraco, respectivamente. Assim, a energia de interação coulombiana direta entre o pacote de ondas do elétron e do buraco é dada por

$$E_C = \langle \Psi^{el}(\vec{r}), \Psi^{hl}(\vec{r}') | V_{coul} | \Psi^{hl}(\vec{r}'), \Psi^{el}(\vec{r}) \rangle, \quad (4.2)$$

onde Ψ^{el} e Ψ^{hl} são os pacotes de ondas do elétron e do buraco. Estes podem ser escritos como de uma combinação linear de orbitais atômicos,

$$|\Psi^{el}\rangle = \sum_i C_i^{el} |i\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi^{hl}\rangle = \sum_k C_k^{kl} |k\rangle \quad (4.3)$$

onde $|i\rangle$ e $|k\rangle$ são orbitais atômicos do tipo Slater. Note que C_i^{el} e C_k^{kl} podem ser complexos, pois descrevem a dinâmica dos pacotes de ondas.

¹⁴ Em sistemas moleculares que possuem constante dielétrica elevada, quando o par elétron-buraco é criado, as cargas do meio se rearranjarão blindando o elétron e o buraco. Desta forma, em tais sistemas a interação coulombiana pode ser desconsiderada.

Desta forma, utilizando a Eq. (4.3) na Eq. (4.2), a energia coulombiana direta do par elétron-buraco, torna-se

$$\begin{aligned}
 E_C &= \left\{ \sum_i C_i^{el*} \langle i | \sum_k C_k^{hl*} \langle k | \right\} V_{coul} \left\{ \sum_l C_l^{hl} | l \rangle \sum_j C_j^{el} | j \rangle \right\} \\
 &= \sum_{i,j} C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} C_k^{hl*} C_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

onde $\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle$ são elementos de matriz reais obtidos das integrais coulombianas bieletrônicas⁽³²⁻³⁷⁾ de 2, 3 e 4 centros¹⁵, dadas por

$$\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle = \int d\vec{r}^i \int d\vec{r} \chi_i^*(\vec{r}) \chi_k^*(\vec{r}^i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^i|} \chi_l(\vec{r}^i) \chi_j(\vec{r}) \quad (4.5)$$

em que $\chi_i = \langle \vec{r} | i \rangle$ são funções de ondas reais e os elementos de matriz $\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle$ possuem as seguintes propriedades de simetria¹⁶:

¹⁵ Integrais coulombianas bieletrônicas de n termos, com $n = 2, 3$ e 4 , são as integrais dadas pela Eq. (4.5) que envolvam orbitais atômicos de n átomos diferentes.

¹⁶ É mais fácil visualizar as propriedades de simetria escrevendo as equações na forma integral:

$$\begin{aligned}
\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle &= \langle i, l | V_{coul} | k, j \rangle \\
&= \langle j, k | V_{coul} | l, i \rangle \\
&= \langle j, l | V_{coul} | k, i \rangle
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Na Eq. (4.5) somente as integrais de 2 centros são calculadas, pois as contribuições dos termos de 3 e 4 centros são muito pequenas frente às integrais de 2 centros, podendo ser desprezadas na grande maioria dos casos. Portanto, na Eq. (4.4), os orbitais i e j pertencem ao mesmo átomo, centrado em \vec{r} e analogamente, os orbitais k e l pertencem ao outro átomo, localizado em \vec{r}' .

Como a soma é feita sobre todos os orbitais atômicos, podemos reescrever a Eq. (4.4) como

$$\begin{aligned}
E_C &= \sum_{i,j} C_i^{el*} C_j^{el} \\
&\quad \sum_{k,l} \frac{C_k^{hl*} C_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + C_l^{hl*} C_k^{hl} \langle i, l | V_{coul} | k, j \rangle}{2}
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Utilizando as propriedades de simetria das integrais coulombianas (Eq. (4.6)),

$$\begin{aligned}
\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle &\propto \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} r'^{n_k+n_l-2} e^{-(\xi_k-\xi_l)r'} r^{n_i+n_j-2} e^{-(\xi_i-\xi_j)r} \\
&= \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} r'^{n_l+n_k-2} e^{-(\xi_l-\xi_k)r'} r^{n_i+n_j-2} e^{-(\xi_i-\xi_j)r} = \langle i, l | V_{coul} | k, j \rangle \\
&= \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} r'^{n_k+n_l-2} e^{-(\xi_k-\xi_l)r'} r^{n_j+n_i-2} e^{-(\xi_j-\xi_i)r} = \langle j, k | V_{coul} | l, i \rangle \\
&= \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} r'^{n_l+n_k-2} e^{-(\xi_l-\xi_k)r'} r^{n_j+n_i-2} e^{-(\xi_j-\xi_i)r} = \langle j, l | V_{coul} | k, i \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_C &= \sum_{i,j} C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} \frac{C_k^{hl*} C_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + C_l^{hl*} C_k^{hl} \langle i, l | V_{coul} | k, j \rangle}{2} \\
&= \sum_{i,j} C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \\
&= \sum_{k,l} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \sum_{i,j} C_i^{el*} C_j^{el} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \\
&= \sum_{k,l} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \sum_{i,j} \frac{C_i^{el*} C_j^{el} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + C_j^{el*} C_i^{el} \langle j, k | V_{coul} | l, i \rangle}{2}
\end{aligned}$$

Utilizando novamente as propriedades de simetria, encontramos

$$E_C = \sum_{i,j} \text{Re}[C_i^{el*} C_j^{el}] \sum_{k,l} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \quad (4.8)$$

O elemento de matriz da interação coulombiana do elétron com o buraco, na aproximação de Hartree e utilizando a Eq. (4.6), é dado por

$$\begin{aligned}
V_{ij}^{el} &= C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} C_k^{hl*} C_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \\
&= C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} \frac{C_k^{hl*} C_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + C_l^{hl*} C_k^{hl} \langle i, l | V_{coul} | k, j \rangle}{2} \\
&= C_i^{el*} C_j^{el} \sum_{k,l} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle
\end{aligned}$$

Abrindo a soma do índice k , encontramos

$$\begin{aligned}
V_{ij}^{el} &= C_i^{el*} C_j^{el} \left\{ \sum_k |C_k^{hl}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \right. \\
&\quad \sum_k \sum_{l < k} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \\
&\quad \left. \sum_k \sum_{l > k} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right\} \\
&= C_i^{el*} C_j^{el} \left\{ \sum_k |C_k^{hl}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \right. \\
&\quad \left. 2 \sum_k \sum_{l > k} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right\} \quad (4.9)
\end{aligned}$$

Os termos dentro das chaves são reais e $C_i^{el*} C_j^{el} = [C_j^{el*} C_i^{el}]^*$. Portanto, conclui-se que o elemento de matriz V_{ij}^{el} atuando entre os orbitais atômicos i e j é hermitiano. Para os elementos diagonais de V^{el} temos

$$\begin{aligned}
V_{ii}^{el} &= |C_i^{el}|^2 \left\{ \sum_k |C_k^{hl}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \right. \\
&\quad \left. 2 \sum_k \sum_{l > k} \text{Re}[C_k^{hl*} C_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right\} \quad (4.10)
\end{aligned}$$

Fazendo para o buraco o mesmo procedimento descrito acima para o elétron, obtemos

$$V_{ij}^{hl} = C_i^{hl*} C_j^{hl} \left\{ \sum_k |C_k^{el}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \right. \quad (4.11)$$

$$2 \sum_k \sum_{l>k} \text{Re}[C_k^{el*} C_l^{el}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \Big\}$$

e

$$V_{ii}^{hl} = |C_i^{hl}|^2 \left\{ \sum_k |C_k^{el}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + \right. \\ \left. 2 \sum_k \sum_{l>k} \text{Re}[C_k^{el*} C_l^{el}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right\} \quad (4.12)$$

Assim, pode-se ver que

$$V^{el} \neq V^{hl}. \quad (4.13)$$

Pelo fato das matrizes de interação coulombiana para o elétron e o buraco serem diferentes, ocorre um relevante aumento no custo computacional quando esta interação é incorporada ao método, pois há dois hamiltonianos para descrever a transferência de carga no sistema, dobrando o número de diagonalizações necessárias durante a simulação. Além disto, é computacionalmente difícil calcular as integrais coulombianas, o que contribui consideravelmente para o aumento da dificuldade envolvida em estudar sistemas onde há interação coulombiana.

4.1.1 TEORIA DE PERTURBAÇÃO

Quando a interação coulombiana é incluída na descrição do sistema, o hamiltoniano do mesmo é composto pelos termos de Hückel estendido e de interação coulombiana,

$$H = H^o + V^c, \quad (4.14)$$

com

$$V^c = \begin{cases} V^{el} & \text{para o elétron} \\ V^{hl} & \text{para o buraco} \end{cases} \quad (4.15)$$

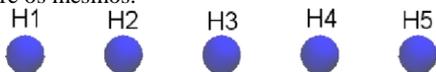
e H^o é o hamiltoniano de Hückel estendido. V^{el} é o potencial coulombiano atuando sobre o elétron e V^{hl} é o potencial coulombiano atuando sobre o buraco.

Analisando os elementos de matriz de interação coulombiana para o elétron e para o buraco, observamos que os termos da diagonal principal são muito maiores que os termos fora da diagonal. Com isto, aplicamos teoria de perturbação^(28,38) de primeira ordem a fim de reduzir o custo computacional envolvido no cálculo da autoenergia. Como os novos autovetores, obtidos da aplicação de teoria de perturbação, são não ortogonais, aplicamos a perturbação apenas na energia, mantendo os autovetores originais.

4.2 CADEIA DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO

Em 2012 investigamos⁽¹⁰⁾ a transferência interfacial de carga em um sistema formado pelo semicondutor TiO_2 sensibilizado por corantes do tipo doador-ponte-aceitador em solvatação e observamos que o efeito de interação coulombiana desempenha papel importante no processo de transferência eletrônica⁽³⁹⁻⁴⁶⁾. Para exemplificar o papel da interação coulombiana nos processos de transferência eletrônica, utilizaremos um sistema simplificado composto por cinco átomos de hidrogênio alinhados e com 1 Å de espaçamento entre os mesmos, como mostrado na figura abaixo.

Figura 4.1. Sistema composto por cinco átomos de hidrogênio alinhados e com 1 Å de espaçamento entre os mesmos.



A seguir serão apresentados alguns casos específicos que foram considerados para analisar a interação coulombiana.

4.2.1 PRIMEIRO CASO

O primeiro caso estudado foi considerando o elétron e o buraco ocupando inicialmente os estados fundamentais dos átomos H1 e H5, respectivamente. Na Fig. (4.2) são mostradas as ocupações eletrônicas em cada átomo do sistema. Observe que, de acordo com o painel superior, onde a interação coulombiana foi desconsiderada, a carga

permanece em movimento por toda a cadeia atômica ao longo da dinâmica. Já quando a interação coulombiana é considerada (painel inferior), a carga eletrônica se estabiliza como já esperado, no centro da cadeia.

Figura 4.2. Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco.

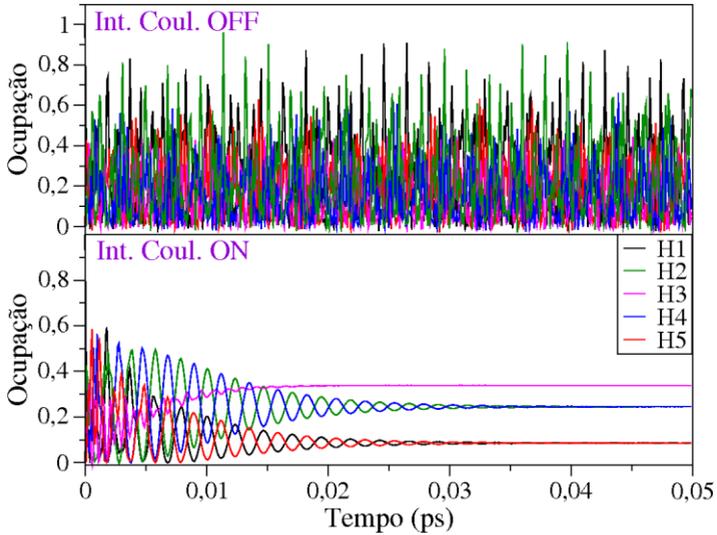
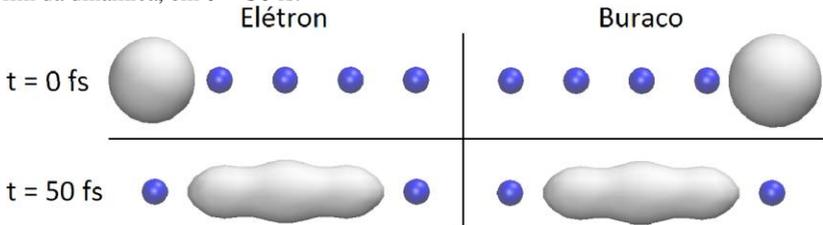


Figura 4.3. Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs.



Para visualizar melhor a localização da carga eletrônica no sistema, na Fig. (4.3) é mostrada a distribuição do elétron no início (imagem superior) e no fim (imagem inferior) da dinâmica, ou seja, para $t = 0$ e $t = 50$ fs, respectivamente.

Devido à simetria dos estados iniciais, pode-se ver que o comportamento do elétron e o buraco são completamente análogos.

4.2.2 SEGUNDO CASO

Figura 4.4. Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco.

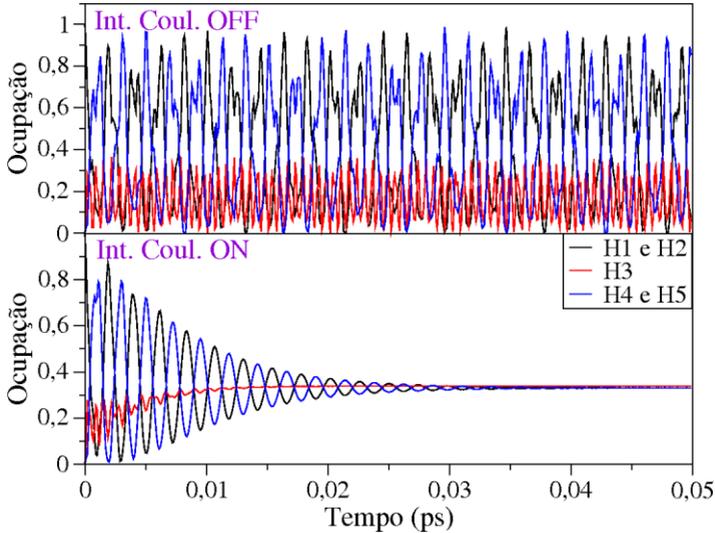
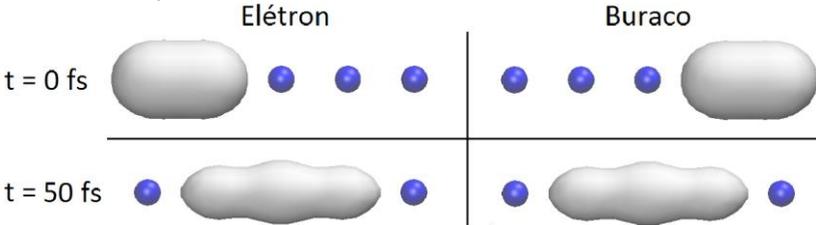


Figura 4.5. Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs.



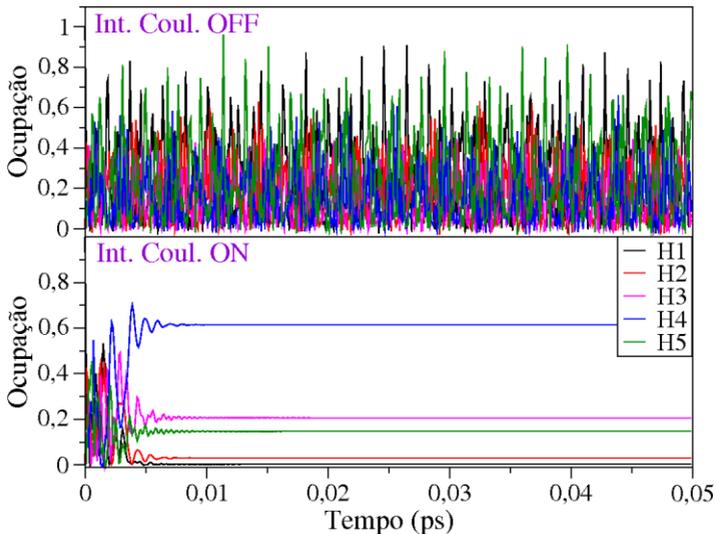
Aqui será considerado o elétron e o buraco ocupando inicialmente os estados fundamentais dos fragmentos compostos pelos

dois átomos das extremidades da cadeia, ou seja, H1 e H2 e, H4 e H5, respectivamente. Na Fig. (4.4) são mostradas as ocupações eletrônicas nos dois átomos das extremidades da cadeia e no hidrogênio central. Novamente observamos que, quando a interação coulombiana é desconsiderada, a carga permanece em movimento por toda a cadeia atômica. Já quando a interação coulombiana é considerada, a carga se estabiliza no centro da cadeia, assim como visto no primeiro caso estudado.

Na Fig. (4.5) é mostrada a distribuição do elétron e do buraco no início (imagem superior) e no fim (imagem inferior) da dinâmica.

4.2.3 TERCEIRO CASO

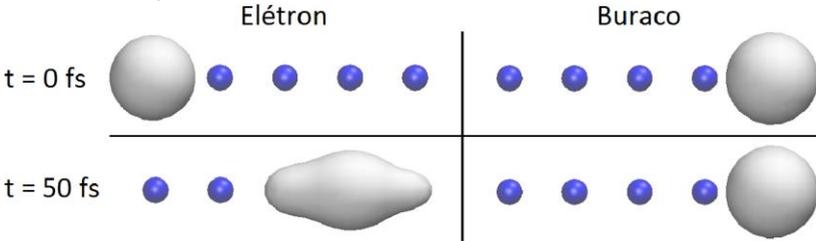
Figura 4.6. Ocupação eletrônica em cada átomo do sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco.



Aqui serão apresentados os resultados obtidos do primeiro caso. Porém, considerando o pacote de ondas no buraco estático, ou seja, o buraco permanece localizado na extremidade da cadeia. Na Fig. (4.6) são mostradas as ocupações eletrônicas nos dois átomos das extremidades da cadeia e no hidrogênio central. Observamos novamente, através do painel superior, que quando a interação

coulombiana é desconsiderada, a carga permanece em movimento por toda a cadeia atômica ao longo da dinâmica. Contudo, quando a interação coulombiana é considerada (painel inferior), devido à atração entre o elétron e o buraco, a carga eletrônica se estabiliza na extremidade da cadeia, próximo ao buraco.

Figura 4.7. Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs.



Na Fig. (4.7) pode-se ver a distribuição do elétron e do buraco no início e no fim da dinâmica. Como o buraco permaneceu parado ao longo de toda a dinâmica, o elétron se localizou na mesma extremidade do buraco.

Observe que neste caso o elétron não se localizou sobre o hidrogênio H5. Isto ocorre porque não foram consideradas as integrais coulombianas de um centro, ou seja, não há, neste modelo, interação coulombiana entre as cargas de elétron e buraco localizadas em um mesmo átomo.

4.2.4 QUARTO CASO

Aqui, diferente dos casos anteriores, os pacotes de ondas iniciais do elétron e do buraco não são simétricos. O estado fundamental do fragmento composto pelos átomos H4 e H5 foi definido como o pacote de ondas inicial do buraco, e para o elétron, foi definido como sendo o estado excitado do fragmento composto pelos átomos H1 e H2.

Nas Figs. (4.8) e (4.9) são mostradas as ocupações de elétron e buraco nos dois átomos das extremidades da cadeia e no hidrogênio central.

Figura 4.8. Ocupação eletrônica no sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco.

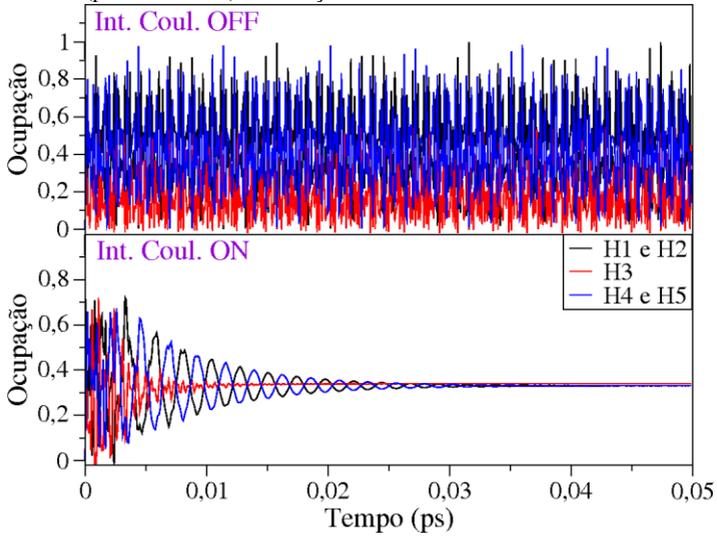
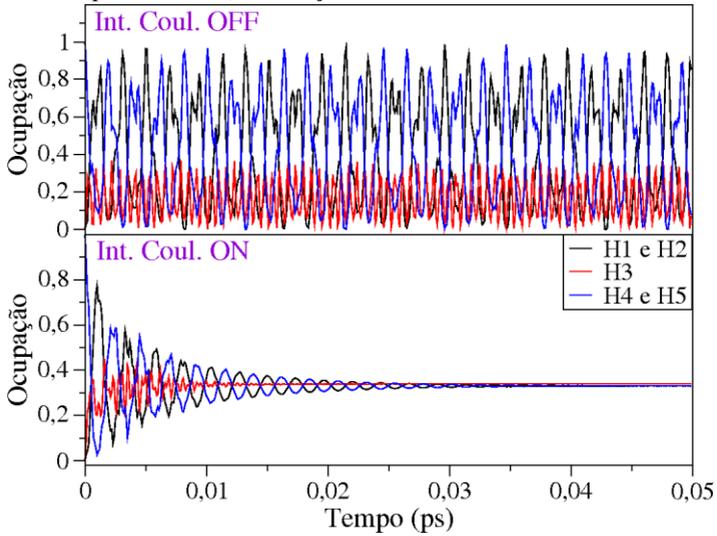
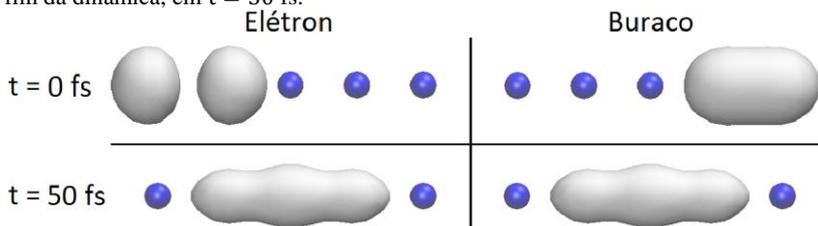


Figura 4.9. Ocupação de buraco no sistema, desconsiderando (painel superior) e considerando (painel inferior) a interação coulombiana entre o elétron e o buraco.



Na Fig. (4.10) pode-se ver a distribuição do elétron e do buraco no início e no fim da dinâmica. Observamos que novamente o elétron e o buraco se estabilizam no centro da cadeia atômica. Através deste estudo e dos exemplos anteriores, pode-se ver que a distribuição de carga final no sistema não é afetada pelo estado inicial do elétron e do buraco.

Figura 4.10. Distribuição dos pacotes de ondas do elétron (esquerda) e do buraco (direita). A figura de cima é a distribuição inicial, em $t = 0$ e a figura de baixo, no fim da dinâmica, em $t = 50$ fs.



4.3 POTENCIAL DIPOLAR

Quando são estudados sistemas moleculares em solução, proteínas ou interfaces é comum a ocorrência de moléculas com momento de dipolo não nulo. Além disto, geralmente as moléculas que são estudadas em processos de transferência eletrônica, por exemplo, corantes, também apresentam momentos de dipolo não nulos. Como consequência da presença desses momentos de dipolo no meio, ocorre a interação coulombiana do tipo carga-dipolo entre as moléculas do sistema. Há também o efeito de polarização induzida que produz interações do tipo carga-dipolo induzido, a qual discutiremos na seção seguinte.

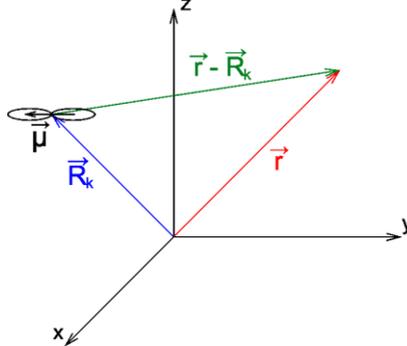
A interação dipolar está bem estabelecida em nosso método⁽⁸⁻¹⁰⁾, tendo sido tratada detalhadamente por D. A. Hoff em sua dissertação de mestrado⁽⁸⁾, onde foi evidenciado o efeito da interação dipolar no processo de transferência eletrônica no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução aquosa e em solução de acetonitrila⁽⁴⁷⁻⁵⁵⁾. Porém, até o momento, tal interação era considerada de maneira simplificada. Neste trabalho refinamos o formalismo original, considerando o termo de primeira ordem no cálculo dos elementos de matrizes. Detalharemos rapidamente o procedimento utilizado para considerar tal efeito.

O potencial elétrico gerado pelos momentos de dipolo elétrico, em relação à origem do sistema de coordenadas, é dado por

$$V^{DP}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r} - \vec{R}_k)}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3} \quad (4.16)$$

sendo que a soma em k é feita sobre todas as moléculas polares do sistema, $\vec{\mu}_k$ é o momento de dipolo elétrico da molécula k , \vec{R}_k é o baricentro da carga nuclear da k -ésima molécula e $\vec{r} - \vec{R}_k$ designa sua posição em relação ao ponto de observação, conforme o esquema da Fig. (4.11).

Figura 4.11. Coordenadas utilizadas no cálculo do potencial elétrico no ponto \vec{r} causado por um momento de dipolo $\vec{\mu}$ em \vec{R}_k (Eq. (4.16)).



O elemento de matriz para o potencial de dipolo elétrico $V^{DP}(\vec{r})$, calculado entre dois orbitais atômicos i e j , é dado por

$$V_{ij}^{DP} = \langle i | V^{DP}(\vec{r}) | i \rangle \quad (4.17)$$

Expandindo $V^{DP}(\vec{r})$ até a primeira ordem em torno do ponto médio entre os centros atômicos i e j , obtemos

$$\begin{aligned} V_{ij}^{DP} &\approx \langle i | [V^{DP}(\vec{r}_o) + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_o) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_o)] | i \rangle \\ &= V^{DP}(\vec{r}_o) S_{ij} + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_o) \cdot \left[\frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - \vec{r}_o S_{ij} \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde \vec{r}_o é definido como o ponto médio entre os orbitais atômicos i e j , ou seja,

$$\vec{r}_o = \frac{\vec{r}_i + \vec{r}_j}{2} \quad (4.19)$$

Calculando o gradiente do potencial dipolar, temos

$$\vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} 2 \sum_k \frac{\vec{\mu}_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3} \quad (4.20)$$

Substituindo o resultado da Eq. (4.20) na Eq. (4.18), encontramos

$$V_{ij}^{DP} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \left[\sum_k S_{ij} \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r}_o - \vec{R}_k)}{|\vec{r}_o - \vec{R}_k|^3} - 2 \left(\frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - S_{ij} \vec{r}_o \right) \frac{\vec{\mu}_k}{|\vec{r}_o - \vec{R}_k|^3} \right] \quad (4.21)$$

onde $\vec{\mu}_{ij}$ é o elemento de matriz da transição dipolar entre orbitais atômicos i e j , com

$$\vec{\mu}_{ij} = e \int \chi_i(\vec{r}_i) \vec{r} \chi_j(\vec{r}_j) d^2\vec{r}. \quad (4.22)$$

Desta forma, incluímos o potencial de interação dipolar, os elementos de matriz para o hamiltoniano do sistema são dados por

$$H_{ij} = H_{ij}^o - eV_{ij}^{DP}. \quad (4.23)$$

Com isto, podemos considerar efeitos de polarização que são importantes quando há a presença de solventes polares no sistema molecular.

4.4 POLARIZAÇÃO INDUZIDA

Em sistemas moleculares que contenham regiões (fragmentos) com carga local não nula, produzidas pela fotoexcitação de um par elétron-buraco ou pela transferência de um elétron para dentro (ou fora) de um fragmento molecular, pode ocorrer o surgimento de campos elétricos que causam deformação na nuvem eletrônica dos orbitais atômicos vizinhos^(20-22,56). Este efeito é mais relevante em sistemas

moleculares extensos, como estruturas supramoleculares, proteínas e polímeros. Esta interação foi estudada na tríade molecular coletora de luz CPC⁽¹²⁾, por Bruno C. Hames, em sua dissertação de mestrado⁽¹⁴⁾. No entanto, estamos estudando seu efeito na dinâmica do par elétron-buraco, assim sendo, iremos descrever este efeito resumidamente nesta seção, e também para apresentar o nosso método de forma mais completa.

Para considerarmos os efeitos de polarização induzida no sistema, calculamos o campo elétrico gerado pelas cargas líquidas do sistema, as quais causarão polarização dos orbitais atômicos. O campo elétrico gerado no átomo k , devido à carga líquida no átomo l , é dado por

$$\vec{E}_{kl} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_l(\vec{r}_k - \vec{r}_l)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|^3}, \quad (4.24)$$

onde q_l é a carga líquida no átomo l , calculada na aproximação de Mülliken, e \vec{r}_l designa a posição do orbital atômico l .

O momento de dipolo induzido no átomo k , devido à distribuição de carga líquida em todo o sistema, é descrito pela resposta linear ao campo elétrico,

$$\vec{p}_k = \sum_{l \neq k} \alpha_{kl} \vec{E}_{kl}, \quad (4.25)$$

onde α_{kl} é a polarizabilidade atômica efetiva, definida como

$$\alpha_{kl} = \alpha_k^0 \int_0^{r_l} R_n^2(r) r^2 dr, \quad (4.26)$$

sendo que α_k^0 designa a polarizabilidade atômica escalar⁽⁵⁷⁾ do elemento químico k . Além disto, $R_n(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r}$ é a parte radial do orbital de Slater mais externo e r_l é a distância entre os centros dos orbitais atômicos l e k . Desta forma, através das equações acima, o momento de dipolo induzido no átomo k pode ser obtido por

$$\vec{p}_k = \sum_{l \neq k} q_l \left[\alpha_k^0 \int_0^{r_l} R_n^2(r) r^2 dr \right] \frac{q_l (\vec{r}_k - \vec{r}_l)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|^2} \quad (4.27)$$

Trocando $\vec{\mu}_k$ por \vec{p}_k na Eq. (4.21), encontramos o elemento de matriz para o potencial gerado pelos momentos de dipolos elétricos induzidos,

$$V_{ij}^{IND} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_k S_{ij} \frac{\vec{p}_k \cdot (\vec{r}_o - \vec{R}_k)}{|\vec{r}_o - \vec{R}_k|^3} - 2 \left(\frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - S_{ij} \vec{r}_o \right) \frac{\vec{p}_k}{|\vec{r}_o - \vec{R}_k|^3} \right] \quad (4.28)$$

com

$$\vec{r}_o = \frac{\vec{r}_i + \vec{r}_j}{2} \quad (4.29)$$

Desta forma, pode-se ver que este potencial decai com (distância)⁻⁴, ou seja, o efeito de polarização induzida é de curto alcance. Adicionando os elementos de matriz acima ao hamiltoniano de Hückel, tais efeitos podem ser considerados no estudo da dinâmica eletrônica do sistema.

4.5 MÉTODO LEAPFROG

Quando o sistema é descrito pelo hamiltoniano de Hückel estendido e pelo termo de interação dipolar, a dependência temporal do hamiltoniano é devida ao movimento nuclear do sistema, ou seja, $H = H(R(t))$, onde R representa o movimento nuclear. Porém, quando há interação coulombiana (Seç. (4.1)) ou dipolar induzida (Seç. (4.4)) no sistema, a dependência temporal do hamiltoniano não se dá exclusivamente devido ao movimento nuclear, mas também devido à dinâmica eletrônica do sistema, ou seja, $H = H(R(t), \Psi(t))$, onde Ψ representa a distribuição de carga no sistema.

Um problema encontrado na dinâmica eletrônica de sistemas moleculares em que o hamiltoniano apresenta dependência com a distribuição de carga, como ocorre quando há interação coulombiana ou interação dipolar induzida, é que a dinâmica eletrônica não converge com boa eficiência, diferentemente do observado quando $H = H(R(t))$.

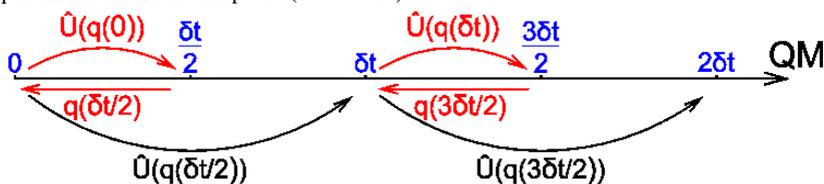
Diante disto, estudamos a utilização do método Leapfrog no cálculo da dinâmica eletrônica do sistema. O método Leapfrog⁽⁵⁸⁾ é normalmente utilizado para a resolução de equações diferenciais de segunda ordem, como por exemplo, a equação clássica de movimento. No caso das equações de movimento, a ideia do método é atualizar a posição $x(t)$ e a velocidade $v(t)$ em pontos de tempo intercalados, de tal forma que elas “saltem” uma sobre a outra. Desta forma, a solução dessas equações é obtida por

$$x_i = x_{i-1} + v_{i-1/2} \delta t \quad (4.30)$$

$$v_{i+1/2} = v_{i-1/2} + a_i \delta t \quad (4.31)$$

A ideia, esquematizada na Figura (4.12), consiste em propagar, em uma primeira etapa, o sistema por um intervalo de tempo intermediário $\delta t/2$. Com a configuração de cargas obtida após esta propagação, recalcula o hamiltoniano do sistema e então fazer a propagação temporal pelo intervalo de tempo δt .

Figura 4.12. Esquema de propagação temporal quando o hamiltoniano do sistema molecular possui dependência com a distribuição de carga. O sistema é propagado por um intervalo de tempo intermediário ($t \rightarrow t + \delta t/2$) para então recalcula o hamiltoniano do sistema com a distribuição eletrônica encontrada neste passo intermediário. Em seguida, com o novo hamiltoniano, é feita a propagação temporal por um intervalo de tempo δt ($t \rightarrow t + \delta t$).

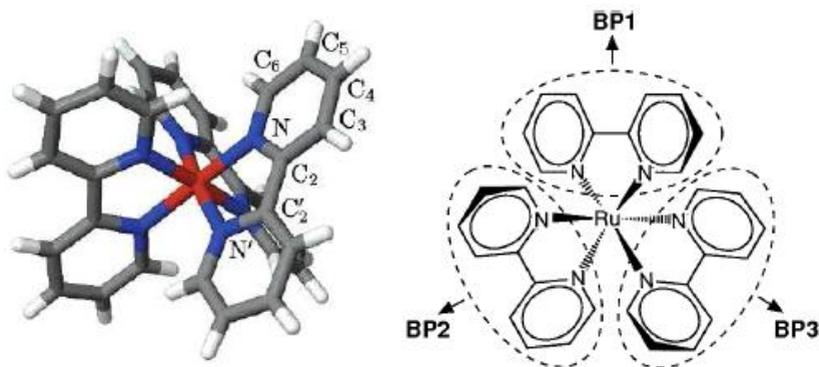


Na Fig. (4.13) é mostrado o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ onde foi aplicado o método Leapfrog. Neste estudo foi considerada a estrutura do complexo rígida para analisarmos somente os efeitos da dinâmica eletrônica. Desta forma, a dependência temporal do hamiltoniano é gerada pelo termo de interação coulombiana, devido ao processo de transferência de carga que ocorre no complexo:

$$H_{ij}^{el,hl} = H_{ij}^o + V_{ij}^{el,hl} (A^{el}(t), A^{hl}(t)) \quad (4.32)$$

onde H^o é o hamiltoniano de Hückel estendido (Eq. (2.5)), constante e idêntico para o elétron e o buraco, $V^{el,hl}$ é o termo de interação coulombiana (Eqs. (4.8) a (4.11)) e os termos A^{el} e A^{hl} são os coeficientes do pacote de ondas do elétron e do buraco, respectivamente.

Figura 4.13. Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, composto por três biperidinas (bpy) ligadas ao íon Ru(II). À direita é esquematizado os fragmentos BP1, BP2 e BP3.



Nas Figs. (4.14) e (4.15) são mostradas as dinâmicas do elétron e do buraco, respectivamente, no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, utilizando o método leapfrog. Os pacotes de ondas do buraco e do elétron foram definidos como os orbitais moleculares HOMO e LUMO, respectivamente, de um dos ligantes biperidinas, neste caso, o BP1¹⁷.

¹⁷ Na verdade quando o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é fotoexcitado, cria-se um par elétron-buraco, onde um elétron do íon Ru(II) é transferido para o orbital LUMO de uma biperidina, sendo este processo conhecido como MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*). Porém, neste caso, para fins de testes, definimos o buraco como o orbital molecular HOMO do ligante BP1, diferente do que ocorre com maior frequência no complexo.

Figura 4.14. População eletrônica no ligante BP1 ao longo da dinâmica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilizando o método de leapfrog.

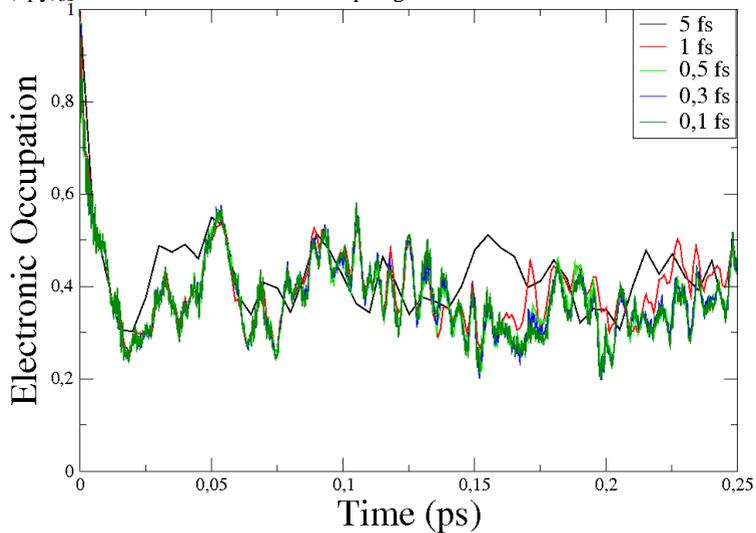
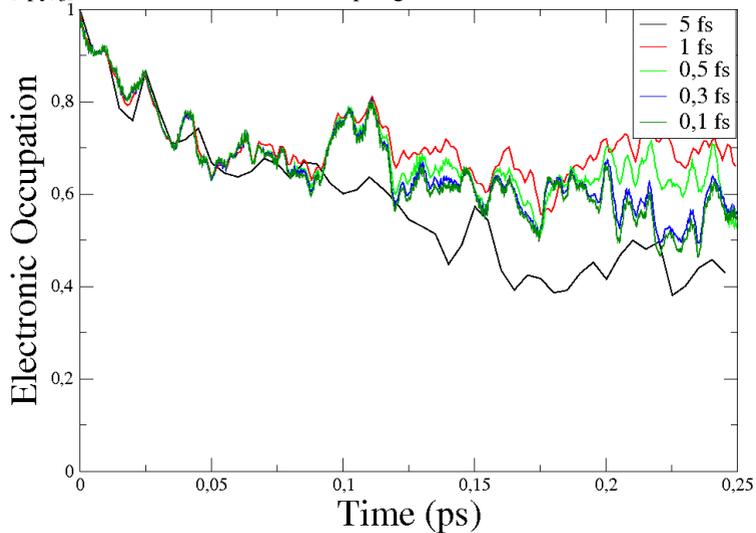


Figura 4.15. População do buraco no ligante BP1 ao longo da dinâmica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilizando o método de leapfrog.



Até o momento ainda não utilizamos o método Leapfrog em todos os estudos que realizamos. Futuramente decidiremos se o mesmo será adotado como padrão no pacote QMMM/DinEMol.

5 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E DINÂMICAS EM SEMICONDUTORES SENSIBILIZADOS POR CORANTES

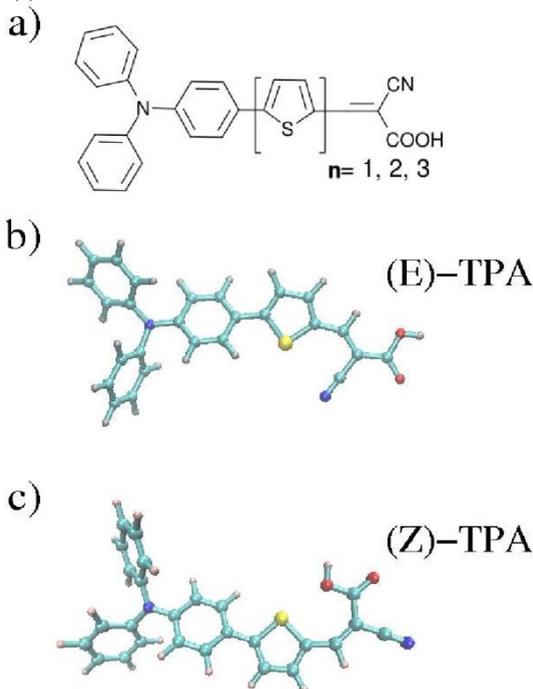
Neste capítulo apresentaremos uma descrição do processo de separação de carga elétron-buraco e da injeção eletrônica interfacial para uma classe de corantes orgânicos considerando o movimento nuclear e efeitos de solvatação. Os corantes utilizados neste trabalho como sensibilizadores do semicondutor (TiO_2 /anatase) são compostos por três fragmentos: Um fragmento doador D (trifenilamina), que possui boa capacidade para doar elétrons e é responsável pela absorção fotônica; um fragmento aceitador A de elétrons (cianoacrílico), responsável pela ancoragem do corante no semicondutor e, uma ponte (π) ligando estes dois primeiros, composta por n tiofenos ($n = 1, 2$ e 3). Através de uma análise comparativa, demonstraremos que a relevância dos efeitos térmicos, neste caso, é secundária em relação ao acoplamento elétron-buraco durante a transferência eletrônica nos corantes $D - \pi - d - A$ ⁽⁹⁻¹¹⁾.

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando a dinâmica QM/MM sequencial. No Cap. (6) descreveremos a implementação da dinâmica QM/MM simultânea, por meio da qual as equações para a dinâmica eletrônica e nuclear são resolvidas simultaneamente. Assim, os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos calculando-se primeiramente a dinâmica nuclear, considerando a estrutura no estado fundamental, e posteriormente, a dinâmica quântica eletrônica.

5.1 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES

Células solares fotovoltaicas e fotoeletroquímicas, tais como células solares sensibilizadas por corantes e dispositivos orgânicos fotovoltaicos, são consideradas uma alternativa promissora para a produção de energia elétrica em pequena escala, devido ao baixo custo de produção, flexibilidade (no caso das células orgânicas) e durabilidade (no caso de células sensibilizadas por corantes)⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾.

Figura 5.1. (a) Estruturas D – π - d – A analisadas neste trabalho: TPA_n (n = 1, 2, e 3). Foram estudadas duas configurações do ligante TPA1: Configuração E (b) e configuração Z (c).



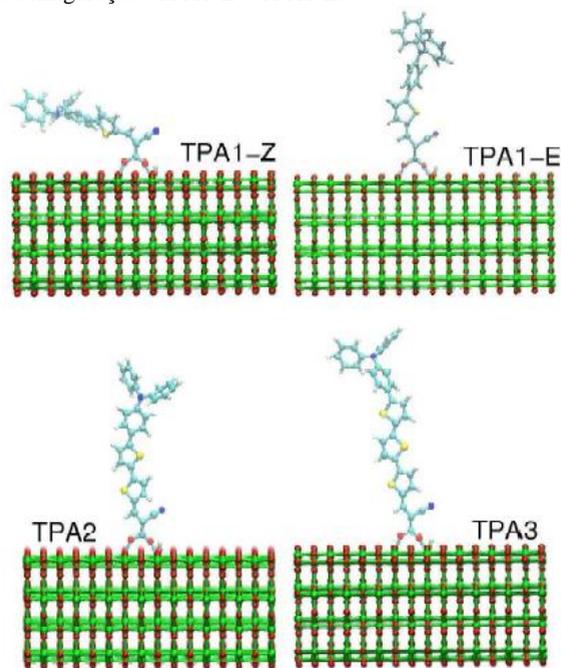
Pesquisas recentes sobre a utilização de corantes orgânicos em células solares revelam a eficácia de cromóforos moleculares compostos por um grupo doador de elétrons (D), um grupo aceitador de elétrons (A) e uma estrutura molecular π – conjugada que une os grupos D e A. Portanto, tais cromóforos são designados pela sigla D – π - d – A⁽³⁹⁻⁴⁶⁾. Apresentaremos cálculos para as propriedades eletrônicas, estruturais e dinâmicas realizadas para uma estrutura composta por corantes D – π - d – A adsorvidos na superfície (101) do semiconductor de TiO₂ na forma cristalina anatase. As estruturas D – π - d – A utilizadas são compostas pelo fragmento trifetilamina¹⁸ (doador de elétrons), pelo fragmento cianoacrílico (aceitador de elétrons) e *n* unidades de tiofeno ligando o

¹⁸ Trifenilaminas têm sido amplamente utilizadas em sensibilizadores orgânicos devido à sua capacidade de doar elétrons.

doador ao aceitador, como mostrado na Fig. (5.1a). O grupo cianoacrílico, além de ser um bom aceitador de carga, atua como âncora, pois se fixa à superfície do TiO_2 com grande energia de adsorção. Neste estudo, consideramos apenas o modo de adsorção bidentado, vide Fig. (5.2), que é um dos mais estáveis e que produz energia de absorção de ~ 1 eV. Portanto, mantém o corante ligado à superfície com grande estabilidade e rigidez. Tais corantes serão designados pela sigla TPA n e a distância entre doador e aceitador é controlada pelo número n de tiofenos da ponte. A ponte, formada pelos tiofenos, e o grupo aceitador cianoacrílico formam uma estrutura coplanar, facilitando assim a transferência eletrônica através do corante.

Além das estruturas apresentadas na Fig. (5.1a), também estudamos a forma de adsorção para dois isótopos do corante TP1 (TPA1-Z e TPA1-E) no semicondutor⁽⁶²⁾, como pode ser visto na Fig. (5.2).

Figura 5.2. Adsorção dos ligantes TPA n no cluster $[\text{TiO}_2]_{512}$ (anatase). Observe a geometria das configurações TPA1-E e TPA1-Z.

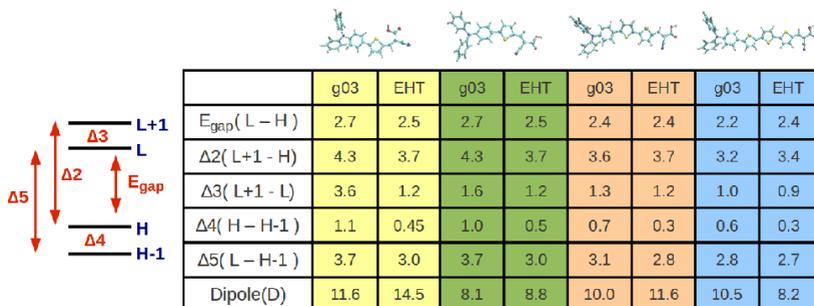


A dinâmica nuclear do sistema foi obtida por mecânica molecular^(15,63,64) e foi realizada com duas finalidades. Inicialmente, foi realizada uma dinâmica nuclear longa, da ordem de dois nanossegundos, para obtermos configurações não correlacionadas do sistema corante/TiO₂ e do corante em vácuo, para calcularmos a densidade de estados e o espectro de absorção do sistema. Em seguida, uma dinâmica curta, da ordem de um picossegundo, para obtermos a trajetória nuclear a ser utilizada na simulação da dinâmica eletrônica do sistema. Neste último caso, desconsideramos como já dito anteriormente, o acoplamento simultâneo entre os graus de liberdades eletrônicos e nucleares. Além disto, todos os cálculos, tanto na dinâmica nuclear quanto na eletrônica, foram feitos considerando condições periódicas de contorno.

5.2 PARAMETRIZAÇÃO DOS CORANTES

Como o método estendido de Hückel é semiempírico, muitas vezes os parâmetros disponíveis na literatura não são suficientes para descrever adequadamente um sistema molecular. Portanto, fazemos um processo de parametrização que consiste em encontrar o melhor conjunto de parâmetros, para os quais algumas propriedades do sistema sejam otimizadas.

Figura 5.3. Diferenças de energia, em eV, entre os orbitais moleculares de fronteira e momento de dipolo elétrico, em Debyes, dos corantes TPA_n em vácuo e no estado fundamental, utilizando para comparação dados obtidos pelo Gaussian (g03 → DFT/B3LYP e base 6-31G(d,p)). Todos os corantes foram descritos pelo mesmo conjunto de parâmetros.



Para fazer a parametrização do sistema, foi utilizado um procedimento baseado em algoritmo genético que desenvolvemos no trabalho de mestrado^(8,65). A parametrização do sistema consiste em otimizar a estrutura eletrônica dos corantes isolados em vácuo e no estado fundamental com base em dados experimentais e em cálculos de primeiros princípios. Para isto, o algoritmo genético busca um conjunto de parâmetros de forma a otimizar propriedades pré-estabelecidas, tais como, população de Mülliken⁽²⁶⁾, diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira e o momento de dipolo elétrico, entre outros. Para fazer a parametrização dos corantes TPAn, foram considerados todos os corantes, assim, encontramos um único conjunto de parâmetros¹⁹ para descrever o sistema TPAn/TiO₂/acetonitrila, com $n = 1, 2$ ou 3 . Na Fig. (5.3) são mostradas as diferenças de energia entre os orbitais moleculares de fronteira e o momento de dipolo elétrico encontrado para os diferentes corantes, utilizando o nosso método e o pacote Gaussian 3⁽⁶⁶⁾, este último, utilizando o método DFT/B3LYP com a base 6-31G(d,p).

Na Fig. (5.4) mostramos os orbitais moleculares de fronteira dos ligantes TPAn e nas Figs. (5.5), (5.6) e (5.7) são mostrados os orbitais de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1, respectivamente, dos corantes TPA1/E, TPA2 e TPA3, calculados pelo GAUSSIAN. Observe que os orbitais moleculares calculados pelo nosso método e pelo GAUSSIAN são semelhantes.

¹⁹ Os parâmetros utilizados pelo algoritmo genético para otimizar a estrutura eletrônica são: Os parâmetros $\{\xi\}$ da Eq. (2.1); os coeficientes $\{k\}$ da Eq. (2.2) e o módulo dos potenciais de ionização $\{E\}$ e os parâmetros de acoplamento $\{K\}$ da Eq. (2.2).

Figura 5.4. Orbitais moleculares de fronteira dos ligantes TPA1/E, TPA2 e TPA3.

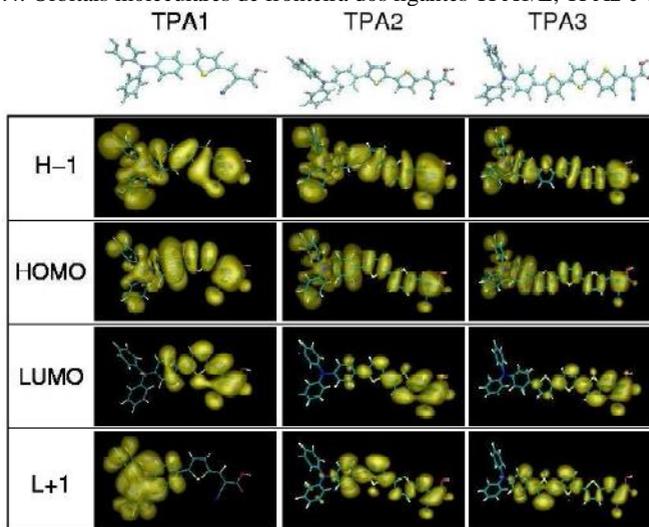


Figura 5.5. Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA1/E.

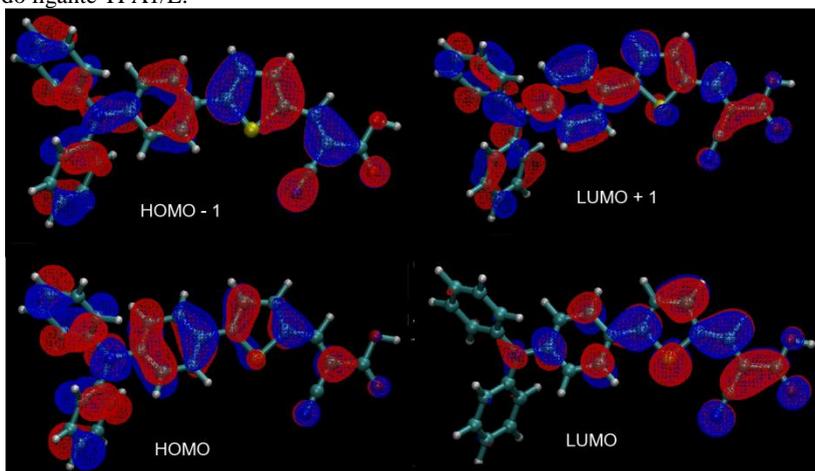


Figura 5.6. Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA2.

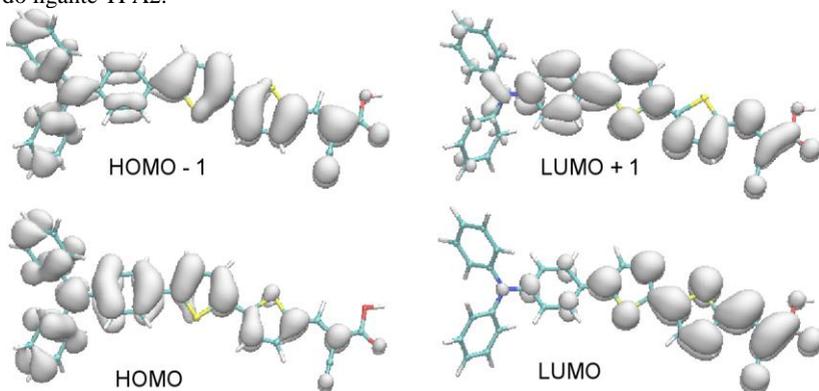
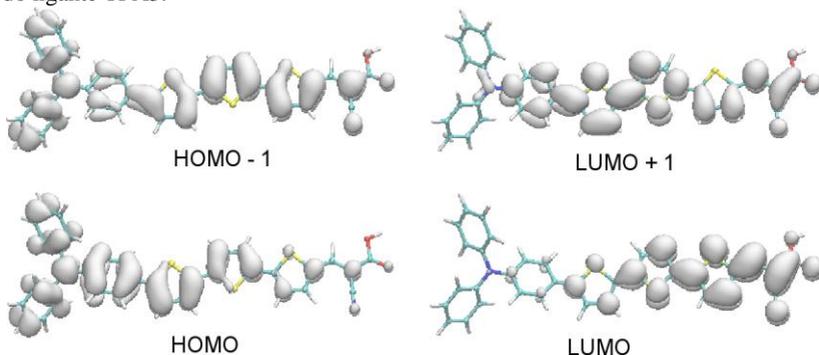


Figura 5.7. Orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do ligante TPA3.



5.3 ESPECTRO DE ABSORÇÃO

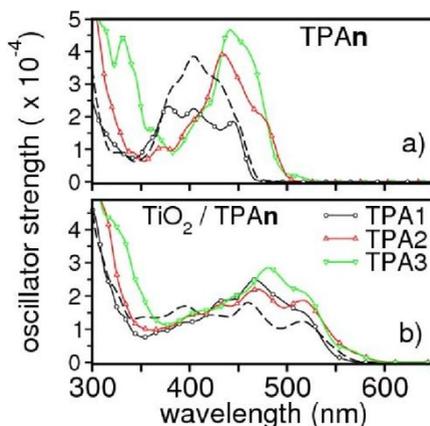
O espectro de fotoabsorção do sistema foi estimado pelo cálculo da força de oscilador na aproximação de dipolo⁽⁶⁷⁾,

$$f_{\phi\psi} = \frac{8\pi^2 k c m_e}{3 h e^2} |\vec{\mu}_{\phi\psi}|^2, \quad (5.1)$$

onde k , c , m_e , h e $\vec{\mu}_{\phi\psi}$ são o número de onda da transição, a velocidade da luz, a massa do elétron, h é a constante de Planck e o momento de

dipolo de transição eletrônica entre os orbitais ϕ e ψ ($\vec{\mu}_{\phi\psi} = \langle \phi | e\vec{r} | \psi \rangle$), respectivamente.

Figura 5.8. Espectros de fotoabsorção. No painel (a) são mostrados os espectros dos ligantes TPAn isolados e em baixo, no painel (b), os espectros dos ligantes TPAn ligados ao semiconductor TiO_2 , sendo que a curva tracejada corresponde ao ligante TPA1-Z.

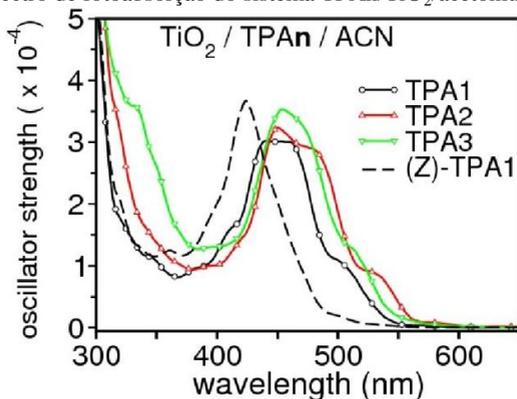


Foram utilizadas 100 configurações descorrelacionadas para calcular o espectro de fotoabsorção do sistema. Portanto, não é necessário fazer a convolução dos picos de fotoabsorção com gaussianas para alargá-las artificialmente. Nas Figs. (5.8a) e (5.8b) são mostrados os espectros calculados para os ligantes TPAn em vácuo e na estrutura TPAn/ TiO_2 , também em vácuo. A curva de fotoabsorção para a configuração Z do ligante TPA1 é representada pela linha tracejada. Podemos observar que a presença do semiconductor alarga os picos de absorção dos corantes e causa-lhes também um pequeno desvio para o vermelho. O efeito é produzido pela complexação (acoplamento eletrônico) entre o corante e a superfície do semiconductor.

Na Fig. (5.9) mostramos o espectro de fotoabsorção para o sistema TPAn/ TiO_2 solvatado por solução de acetonitrila. Observa-se que a solvatação, em comparação com o espectro da Fig. (5.8b), realça os picos de absorção dos corantes. Isto ocorre porque o solvente polar blindia parcialmente o efeito da complexação entre corante e superfície. Além disto, observa-se também que a influência da solvatação é mais pronunciada no ligante TPA1-Z. Isto ocorre possivelmente devido a este

corante estar adsorvido mais paralelamente ao semicondutor, aumentando a interação do corante com as camadas de solvatação da acetonitrila.

Figura 5.9. Espectro de fotoabsorção do sistema TPA_n/TiO₂/acetonitrila.



5.4 SEPARAÇÃO DE CARGA E INJEÇÃO ELETRÔNICA NO SEMICONDUTOR

Para descrever a dinâmica eletrônica no sistema, o hamiltoniano do sistema foi construído como a soma de três termos:

$$H = H^o + H^{el} + H^{DP}, \quad (5.2)$$

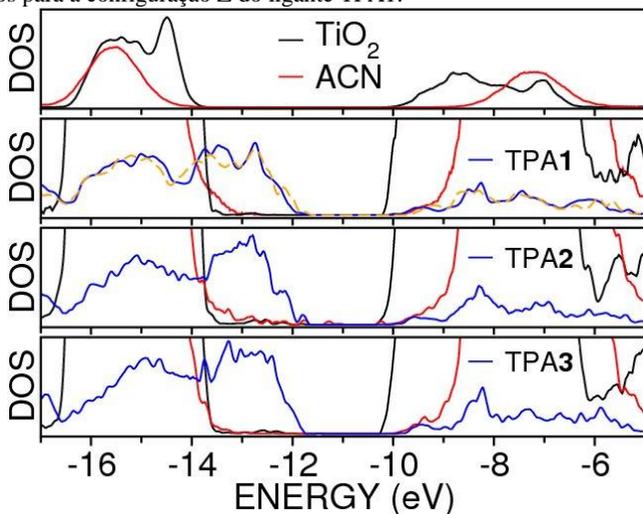
onde H^o é o hamiltoniano de Hückel estendido⁽²⁵⁾, H^{el} considera a interação coulombiana entre o pacote de ondas do elétron e do buraco e H^{DP} considera a interação dipolar no sistema (somente quando o sistema está solvatado).

Os pacotes de ondas iniciais, para o elétron e o buraco, foram descritos como os estados LUMO e HOMO, respectivamente, dos corantes TPA_n isolados. Assim, os coeficientes dos pacotes de ondas foram obtidos da equação generalizada de autovalores

$$H_{TPA}^o C = \varepsilon S_{TPA} C, \quad (5.3)$$

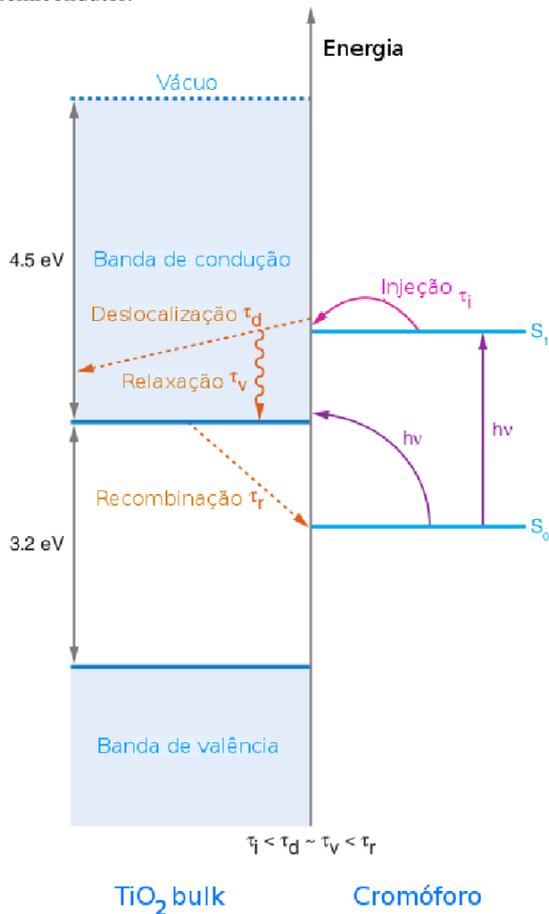
onde H_{TPA}^o é o hamiltoniano de Hückel estendido para o corante TPA_n isolado.

Figura 5.10. Densidade de estados para a interface $\text{TiO}_2/\text{TPAn}/\text{acetoneitrila}$, calculada a partir de 100 configurações não correlacionadas. No topo do painel são mostradas as bandas ocupadas (esquerda) e desocupadas (direita) do TiO_2 e acetoneitrila. Os demais painéis mostram a densidade de estados dos ligantes TPAn (curva azul) ao redor do gap do semicondutor. A curva na cor laranja é a densidade de estados para a configuração Z do ligante TPA1.



Na Fig. (5.10), onde é mostrada a densidade de estados projetada nos fragmentos do sistema, pode-se ver que os orbitais de fronteira dos ligantes TPAn estão localizados nas regiões do gap (HOMO) e na banda de condução (LUMO) do semicondutor, indicando que há condições favoráveis para o elétron ser injetado na banda de condução do semicondutor. No esquema apresentado na Fig. (5.11) pode-se compreender melhor o processo de fotoexcitação que ocorre no sistema. Inicialmente o elétron do orbital HOMO do corante é fotoexcitado para o orbital LUMO e em seguida é injetado para a banda de condução do semicondutor. Outra transição, menos provável de ocorrer e também representada no esquema, é aquela em que um elétron do corante é excitado diretamente para a banda de condução do semicondutor. Neste trabalho estudamos a transição mais provável, onde o elétron é fotoexcitado no próprio corante e em seguida ocorre a injeção eletrônica.

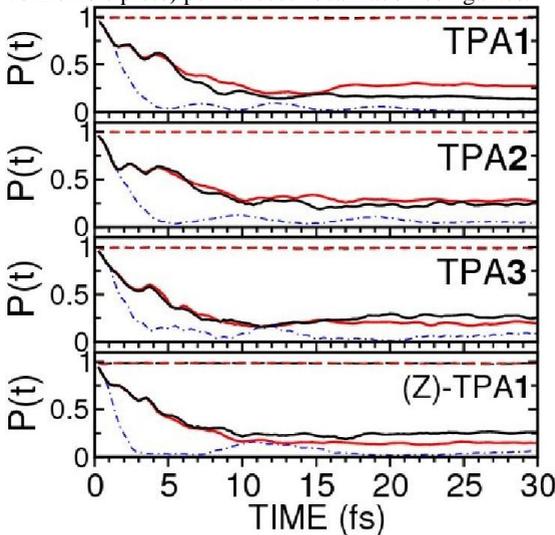
Figura 5.11. Esquema do processo de fotoexcitação. Inicialmente o elétron do orbital HOMO do corante é fotoexcitado para o orbital LUMO e em seguida é injetado para a banda de condução do semiconductor. Outra transição, menos provável de ocorrer, é aquela em que um elétron do corante é excitado diretamente para a banda de condução do semiconductor.



Na Fig. (5.12) são apresentados resultados de simulações da transferência eletrônica interfacial. Os gráficos descrevem as ocupações eletrônicas nos ligantes TPAn ($n = 1, 2$ e 3) ao longo do tempo, também denominados probabilidades de sobrevivência. Foram consideradas três situações diferentes. A curva azul, em traço/ponto, descreve a injeção eletrônica sem considerar a interação elétron-buraco

e considerando apenas o movimento nuclear no sistema. Como não é considerada a interação coulombiana, a injeção eletrônica é bastante eficiente, e a mesma ocorre em aproximadamente 5 fs. As demais curvas, em vermelho e preto, descrevem a injeção eletrônica considerando a interação coulombiana entre os pacotes de ondas de elétron e buraco. Porém, a dinâmica nuclear é desconsiderada na dinâmica descrita pela curva vermelha. Nestas últimas, pode-se ver, como esperado, que a injeção eletrônica é mais lenta comparada ao caso em que não foi considerada a interação coulombiana, ocorrendo dentro de 10 fs. Já para o buraco, observa-se que o mesmo permanece localizado nos ligantes TPA_n ao longo de toda a dinâmica, com $P(t) \cong 1$ (linhas tracejadas vermelha e preta).

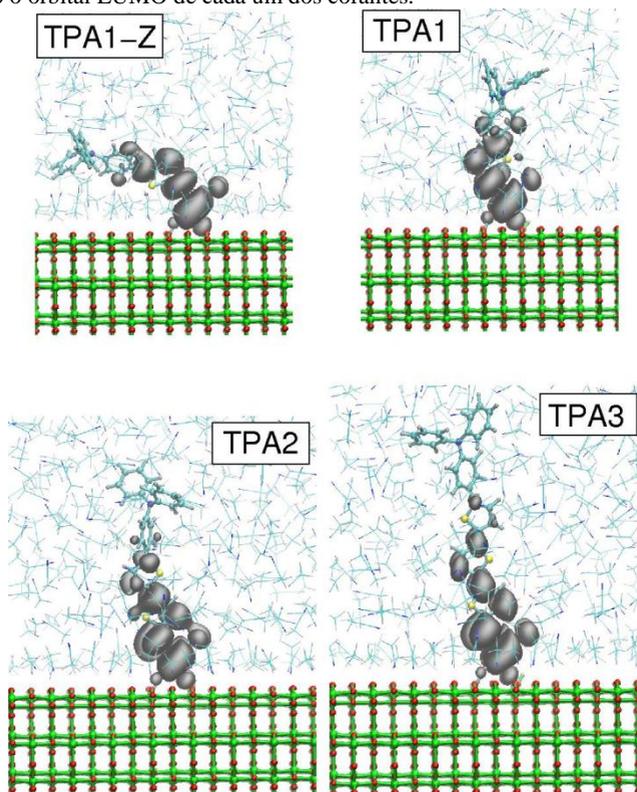
Figura 5.12. Ocupação eletrônica e do buraco nos ligantes TPA_n ao longo da dinâmica do sistema. A curva em azul e em traço/ponto descreve a injeção eletrônica desconsiderando a interação coulombiana elétron-buraco e considerando a dinâmica nuclear do sistema. Em preto e vermelho, são mostradas as injeções eletrônicas considerando a interação coulombiana elétron buraco com (preto) e sem (vermelho) consideração do movimento nuclear. Ao longo de toda a dinâmica o buraco (curvas tracejadas em vermelho e preto) permaneceu localizado nos ligantes.



Comparando as injeções eletrônicas calculadas para diferentes ligantes, observa-se um tempo de injeção semelhante, mostrando que a transferência interfacial de carga para o cluster $[\text{TiO}_2]_{512}$ é pouco afetada

pelas diferenças estruturais entre os ligantes TPA1, TPA2 e TPA3. Também podemos observar, devido à semelhança das curvas pretas e vermelhas, que o movimento nuclear desempenha um papel secundário no processo de injeção eletrônica. Assim, o que governa a injeção eletrônica é o forte acoplamento eletrônico entre os níveis de energia do corante e do semiconductor.

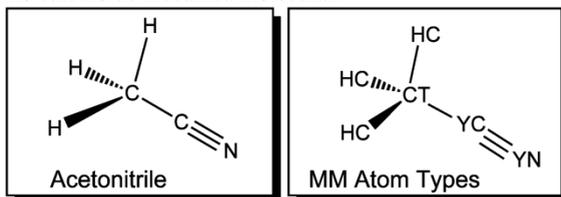
Figura 5.13. Sistema TPA_n/TiO₂ em solvatação de acetonitrila obtida de simulações de mecânica molecular com temperatura $T = 298$ K no ensemble NVT. A solvatação de acetonitrila foi feita considerando 450 moléculas. Além disto, é mostrado o orbital LUMO de cada um dos corantes.



Solventes são utilizados em células solares sensibilizadas por corantes para fazer o transporte iônico dentro da célula fotoeletroquímica, tornando possível a regeneração do corante. Por isso,

também estudamos a influência da solvatação por solução de acetonitrila⁽⁶⁸⁾ no processo de injeção de carga²⁰. Na Fig. (5.13) mostramos a estrutura TPA_n/TiO₂/acetonitrila otimizada e, na Fig. (5.14), apresentamos um esquema da estrutura química da acetonitrila. Pode-se observar, na Fig. (5.13), a formação de duas camadas de solvatação na região da interface TiO₂/acetonitrila. A primeira e mais forte, localiza-se aproximadamente entre 1 e 5 Å e a segunda camada, mais fraca, entre 5 e 8 Å.

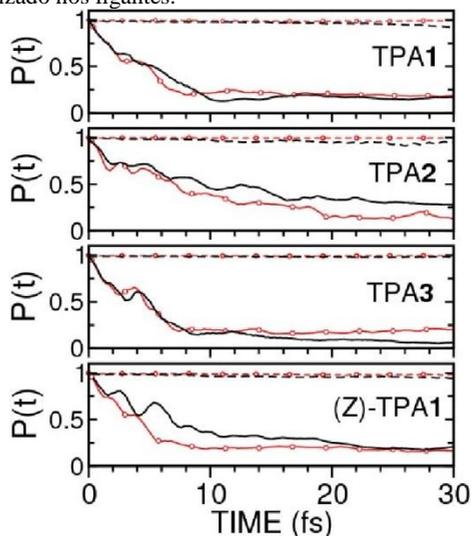
Figura 5.14. Esquema da estrutura química da acetonitrila. A molécula é composta por dois carbonos ligados, sendo que nestes estão ligados, respectivamente, um átomo de nitrogênio e três de hidrogênio. À direita são mostrados os tipos de átomos considerados no cálculo de mecânica molecular.



Na Fig. (5.15) são apresentados resultados para a simulação da transferência eletrônica interfacial no sistema TPA_n/TiO₂/acetonitrila. Para estudar o efeito da solvatação no processo de injeção eletrônica no semiconductor foram feitas simulações para dois tipos de sistemas. Na primeira, descrita pela curva preta, foi considerado o efeito da solvatação, ou seja, foram consideradas as interações soluto-solvente e solvente-solvente, ambas de natureza dipolar, que ocorrem entre as moléculas do sistema, por meio da Eq. (4.23). Na segunda situação, descrita pela curva vermelha, a interação dipolar foi desconsiderada nos cálculos. Com isto, observa-se que a interação dipolar intermolecular tem papel secundário no processo de injeção de carga, evidenciando novamente que a interação coulombiana possui maior relevância nos processos. A probabilidade de sobrevivência para o elétron é representada pela linha contínua e para o buraco pela linha tracejada. Observe que, novamente, o buraco permanece localizado no ligante durante toda a dinâmica, com $P(t) \cong 1$.

²⁰ Acetonitrila é um solvente polar aprótico utilizado na produção da maioria das células solares sensibilizadas por corantes.}

Figura 5.15. Ocupação de elétron e buraco no sistema TPA_n/TiO₂/acetonitrila. A curva em preto descreve a dinâmica considerando a interação dipolar do sistema e a curva em vermelho descreve a dinâmica desconsiderando os efeitos de polarização. Ao longo de toda a dinâmica o buraco (curvas tracejadas em vermelho e preto) permaneceu localizado nos ligantes.



5.5 CONCLUSÕES

Com isto, utilizando o método teórico computacional desenvolvido por nosso grupo e detalhado nos capítulos anteriores, estudamos a dinâmica eletrônica e as propriedades estruturais de ligantes $D - \pi - A$ sensibilizando um cluster de TiO_2 (fase cristalina anatase), sendo que os resultados apresentados neste capítulo junto a outros foram publicados na referência (10).

Ao longo de todas as dinâmicas, o buraco ficou localizado no ligante, enquanto o elétron foi efetivamente transferido para o semiconductor em um processo ultrarrápido de injeção, que ocorreu dentro dos primeiros 15 fs de simulação. Observaram-se tempos de injeção eletrônica semelhantes para todos os corantes estudados, evidenciando que a distância entre o fragmento doador e aceitador não afeta a dinâmica eletrônica do sistema.

Quanto à interação dos ligantes com o solvente, observamos que os efeitos de solvatação são mais relevantes no ligante TPA1-Z, devido à sua maior interação com as camadas de solvatação da acetonitrila.

Os espectros de absorção descritos através da força de oscilador (Eq. (5.1)) e apresentados nas Figs. (5.8) e (5.9) mostram bom acordo com resultados experimentais^(39,44,45,69,70) e também reforçam o efeito mais pronunciado da interação dipolar entre a solução de acetonitrila e o corante TPA1-Z.

Por fim, devido ao fato do buraco permanecer localizado nos ligantes ao longo de todo o processo de injeção eletrônica no semicondutor, verificamos que uma boa aproximação seria considerar o pacote de ondas do buraco estático e propagar apenas o pacote de ondas do elétron.

Desta forma, o método QMMM sequencial mostrou ser eficiente no estudo de processos de transferência de carga eletrônica em sistemas moleculares e supramoleculares, especialmente em sistemas que possuem solvatação e interfaces ligante/semicondutor.

6 MECÂNICA MOLECULAR E ACOMPLAMENTO QM/MM

Para aplicar o formalismo quântico no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares muito grandes, tais como proteínas e grandes moléculas em solução, os métodos híbridos do tipo QM/MM podem ser utilizados com grande eficiência^(15,16,64,71). Inicialmente vamos descrever o método QM/MM tradicional, que divide o sistema em duas regiões espaciais: uma delas descrita pela mecânica molecular e a outra, por um formalismo quântico. A região descrita pelo formalismo quântico é aquela onde ocorrem os processos eletrônicos de interesse. Por exemplo, um sistema formado por uma molécula fotoexcitada em solução pode ser estudado pelo método híbrido QM/MM, onde a parte quântica é geralmente composta pela molécula (soluto) e as moléculas da primeira camada de solvatação e, o restante do solvente é descrito classicamente. Desta forma, o custo computacional é reduzido, pois a parte do sistema descrita pela mecânica quântica é pequena, limitada à região onde ocorre a dinâmica eletrônica de interesse. As demais moléculas do meio são descritas classicamente. Assim, é possível estudar processos de transferência de carga em sistemas moleculares com grande número de átomos.

Todos os métodos QM/MM utilizam uma combinação de formalismos quânticos e clássicos para descrever estas duas regiões, podendo apresentar variações na descrição do acoplamento da fronteira QM/MM. De maneira genérica, nos métodos QMMM, o hamiltoniano do sistema é composto pela soma de três termos, correspondentes às regiões clássica e quântica e à fronteira QM/MM,

$$H = H_{MM} + H_{QM} + H_{QM/MM}, \quad (6.1)$$

onde H_{MM} representa as interações entre as partículas tratadas classicamente, H_{QM} descreve as interações entre as partículas descritas quanticamente e $H_{QM/MM}$ descreve as interações entre as partículas da região MM e as da região QM. Uma vez que já existem métodos bem estabelecidos e robustos desenvolvidos na literatura para o estudo da dinâmica quântica e mecânica molecular, a descrição dos termos H_{MM} e H_{QM} segue os procedimentos usuais. Assim, o termo $H_{QM/MM}$ é o mais difícil de ser calculado devido à dificuldade de representar com facilidade as interações na interface QM/MM e pela dificuldade de generalizar o formalismo a vários sistemas moleculares diferentes.

Diferentemente dos métodos QM/MM tradicionais, em nosso método todos os átomos do sistema são descritos com o mesmo nível teórico. A ideia básica, no entanto, é separar as dinâmicas eletrônica e nuclear do sistema, calculando a dinâmica nuclear através de mecânica molecular e a dinâmica eletrônica através de um formalismo quântico. Uma importante vantagem de descrever todo o sistema com o mesmo formalismo é a ausência do termo responsável pelas interações de fronteira e a possibilidade de estudar processos eletrônicos que ocorrem ao longo de toda a estrutura ou em grande parte dela. Por outro lado, o tratamento de toda a estrutura eletrônica por um formalismo quântico implica em um custo computacional maior comparado aos métodos QM/MM tradicionais.

Destacamos três maneiras, dentre várias, de tratar a dinâmica nuclear em um sistema molecular. Através de um formalismo quântico, onde o sistema é descrito por meio de um hamiltoniano, o qual considera em primeiros princípios todas as interações no sistema; Utilizando um formalismo semiclássico, onde são utilizadas as equações de mecânica clássica para propagar o sistema, mas utilizando potenciais calculados através de um formalismo quântico, usando as equações de Hartree-Fock. Por último, o método utilizado em nossos cálculos: mecânica molecular, onde o sistema é propagado através das equações de movimento de mecânica clássica, mas os potenciais utilizados também são clássicos, gerados por um campo de forças semiempírico.

A separação das dinâmicas eletrônica e nuclear baseia-se na aproximação de Born-Oppenheimer (Apêndice A)^(72,77). Tal aproximação é de grande utilidade na física molecular e na física do estado sólido, sendo justificada pelo fato da frequência eletrônica (ω_e) ser muito maior que a frequência dos graus de liberdade nucleares ($\omega_e \gg \omega_N$). Além da separação dos graus de liberdade nuclear e eletrônico, a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser evocada para justificar um tratamento semiclássico para os núcleos²¹.

²¹ Embora amplamente utilizada, há casos em que a aproximação de Born-Oppenheimer não é válida^(75,78,79), como em alguns processos de tunelamento por transições virtuais⁽⁷⁵⁾ e quando há interação cônica, que dá origem a efeitos não adiabáticos na dinâmica nuclear. Além disto, há estudos que consideram explicitamente o acoplamento entre os graus de liberdades eletrônicos e nucleares, como estudos de acoplamento vibrônico^(80,81).

Fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos separar as dinâmicas nuclear e eletrônica escrevendo a função de onda do sistema como o produto da função de onda nuclear com a função de onda eletrônica,

$$\Phi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Phi_{electr}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})\Phi_{nucl}(\{\vec{R}\}). \quad (6.2)$$

Assim, a dinâmica eletrônica do sistema pode ser calculada através do formalismo quântico apresentado nos capítulos anteriores. Quanto à dinâmica nuclear, como a massa dos elétrons é muito menor que a massa dos núcleos e, portanto, os elétrons respondem e adaptam-se quase que instantaneamente ao movimento nuclear, a dinâmica nuclear pode ser tratada por formalismos semiclássicos. Em nosso método, os núcleos são tratados classicamente e suas dinâmicas são tratadas através de mecânica molecular.

Utilizamos mecânica molecular para calcular as trajetórias nucleares pelo fato dela fornecer um esquema computacional bastante simples e eficiente. A principal vantagem na utilização deste método é o baixo custo computacional, possibilitando o estudo de sistemas moleculares com elevado número de átomos ($> 10^5$).

Em relação ao custo computacional, a separação das dinâmicas eletrônica e nuclear resulta em uma relevante economia de tempo de máquina. Alguns métodos de diagonalização possuem custo computacional f proporcional ao cubo da ordem da matriz a ser diagonalizada, $f \propto N^3$. Se o número de elétrons do sistema é n e o número de núcleos é N , a ordem da matriz será $N + n$ e o custo de diagonalização será $f \propto (N + n)^3 = N^3 + n^3 + 3Nn(N + n)$. Com a separação das dinâmicas nuclear e eletrônica, em vez de diagonalizarmos uma matriz de ordem $N + n$, teremos duas diagonalizações de ordens N e n , cujo custo total será $f \propto N^3 + n^3$. Desta forma, ao separarmos o movimento nuclear e eletrônico, teremos uma economia de custo computacional estimada em $3Nn(N + n)$.

Como o movimento nuclear é tratado classicamente, o custo computacional para diagonalizar o sistema é dado por n^3 . Desta forma, a consideração da aproximação de Born-Oppenheimer combinada ao formalismo clássico aplicado aos núcleos fornece uma redução do custo computacional estimada em $[N^3 + 3Nn(N + n) - \text{custo computacional da dinâmica clássica nuclear}]$.

6.1 MECÂNICA MOLECULAR

Nos métodos de mecânica molecular, a descrição do sistema é feita através das equações da mecânica clássica, utilizando campos de forças semiempíricos para calcular a energia potencial dos átomos do sistema^(15,16,64,71). Os campos de força não são universais, existem diferentes formulações para descrever o mesmo tipo de potencial. As maiores variações ocorrem para os termos de energia de torção de diedro, no caso do potencial ligante, e para a expressão das energias de polarização. Alguns exemplos de campos de força frequentemente encontrados na literatura são AMBER⁽⁸²⁾ e OPLS⁽⁸³⁾. Dependendo do sistema em estudo, alguns campos de força são mais adequados do que outros, pois alguns campos foram construídos para o estudo de sólidos, outros para o estudo de líquidos e outros ainda, especificamente para um determinado sistema ou molécula.

Em mecânica molecular, os átomos do sistema são tratados como partículas clássicas e suas dinâmicas descritas pela equação de movimento de Newton,

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\vec{\nabla} V_i. \quad (6.3)$$

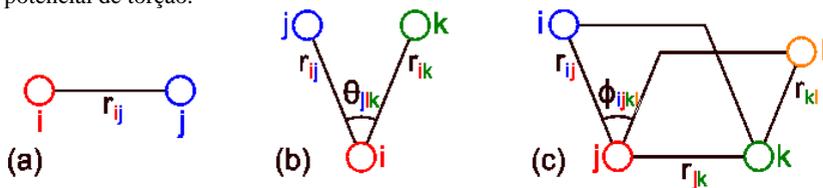
O potencial resultante para o átomo i é obtido da soma dos potenciais de ligantes V^l e não ligantes V^n . O potencial que contém os termos ligantes descreve as interações intramoleculares que ocorrem no sistema e pode ser escrito como

$$\begin{aligned} V_i^l &= V_i^{lig} + V_i^{ang} + V_i^{dihed} \\ &= \sum_j K_{ij}^{lig} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{j,k} K_{ijk}^{ang} (\theta_{jik} - \theta_o)^2 + \\ &\quad \sum_{j,k,l} \sum_{n=0}^5 C_{nijkl} \cos^n \phi_{ijkl} \end{aligned} \quad (6.4)$$

onde os parâmetros r_{ij} , θ_{jik} e ϕ_{ijkl} são a distância entre os átomos i e j (Fig. (6.1a)), a deformação angular (Fig. (6.2b)) e o ângulo de torção (Fig. (6.3c)), respectivamente. O primeiro termo na equação acima,

V_i^{lig} , é o potencial de ligação (de estiramento). O segundo termo, V_i^{ang} , é o potencial de deformação angular, onde a soma é feita sobre todos os conjuntos de três átomos ligados para os quais o núcleo i está no vértice. O último termo, V_i^{dihed} , é o potencial de torção e a soma é feita sobre todos os conjuntos de quatro átomos ligados.

Figura 6.1. Potenciais ligantes utilizados na mecânica molecular. A figura (a) corresponde ao potencial de ligação, (b) ao potencial de deformação angular e (c) ao potencial de torção.



Estes potenciais ligantes mostrados na equação acima podem ser representados de outras formas, dependendo do campo de forças utilizado^(64,84). Portanto, para alguns casos, a forma dos potenciais ligantes pode ser diferente da apresentada na Eq. (6.3), principalmente para os potenciais de deformação angular e de torção.

O potencial não ligante é responsável, principalmente, pelas interações intermoleculares no sistema. Ele é usualmente descrito pela soma dos potenciais de Lennard-Jones e eletrostático,

$$\begin{aligned}
 V_i^n &= V_i^{LJ} + V_i^{elet} \\
 &= 4 \sum_j \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_o} \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (6.5)
 \end{aligned}$$

O potencial coulombiano, último termo da equação acima, é de longo alcance e seu cálculo pode ser problemático. Para diminuir o custo computacional, o potencial é truncado para considerar apenas as interações dentro de certo raio de corte. O método mais utilizado para calcular esta interação em sistemas moleculares é o método de Ewald^(85,88), incluindo suas derivações. No entanto, além de ser complexo para implementar, este método perde eficiência quando o sistema não tem periodicidade, como por exemplo, em sistemas contendo interfaces ou membranas.

A energia eletrostática de N íons com carga q_i , localizadas nas posições \vec{r}_i , é dada por

$$E_T = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (6.6)$$

Impondo uma periodicidade artificial ao sistema, podemos reescrever a equação acima como

$$E_T = \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{n}L|} \quad (6.7)$$

onde a primeira soma é feita sobre todas as réplicas da caixa, sendo que \vec{n} representa um conjunto de três números inteiros (n, l, m) que denotam as imagens periódicas do sistema e L é o tamanho da caixa.

O problema da convergência da interação coulombiana foi originalmente estudado por Ewald para o caso de um cristal infinito. Para isto, Ewald converteu a equação acima, que é condicionalmente convergente para o caso de monopolos e divergente para sistemas não neutros, por duas somas convergentes: uma soma no espaço real e outra no espaço recíproco:

$$\begin{aligned} E_T = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[q_i q_j \left(\sum_n \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi^2}{|\vec{k}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{k}|^2}{\alpha^2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})\right) \right) \right] \\ & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{(2\epsilon_S + 1)L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2, \quad (6.8) \end{aligned}$$

onde α é um parâmetro de amortecimento, $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/L^2$ são os vetores do espaço recíproco, ϵ_S é a constante dielétrica do meio e erfc é a função erro complementar. O primeiro termo da última linha está

compensando o termo de autointeração na primeira soma dentro dos colchetes e o último termo da equação trata da interação dipolar com o meio dielétrico.

Para chegar à Eq. (6.8), Ewald adicionou distribuições de cargas de forma a cancelar exatamente as cargas pontuais, e também, adicionou uma carga de compensação para corrigir a blindagem feita nas cargas pontuais. Devido à soma no espaço recíproco, a utilização do método de Ewald pode se tornar complexa em sistemas com pouca periodicidade. Diante disso, Wolf desenvolveu um método eficaz independentemente da periodicidade do sistema ao observar que a interação eletrostática é, efetivamente, de curto alcance para sistemas condensados e que a neutralização da carga contida dentro de determinada região é crucial para a estabilidade do potencial. No método de Wolf⁽⁸⁶⁻⁹⁰⁾, a interação eletrostática é feita através de duas somas, uma sobre o volume neutro e outra, de correção de neutralização:

$$E_{Wolf} = \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (6.9)$$

A equação acima é essencialmente a forma de um potencial deslocado. Contudo, a neutralização da carga contida dentro de cada esfera de raio de corte R_c requer o deslocamento de uma carga imagem na superfície desta esfera. Este termo na energia potencial total fornece excelentes estimativas da energia de Madelung para diversos cristais.

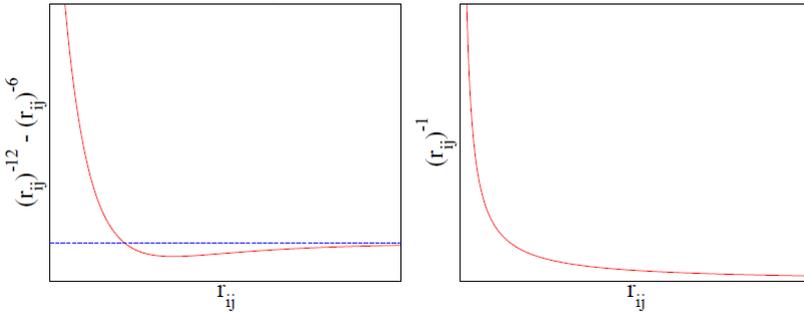
Assim, no método de Wolf é adicionado artificialmente carga ao sistema a fim de deixá-lo neutro e com isto, calcula-se o potencial eletrostático sob o volume neutro e aplica-se uma correção devido a adição artificial de cargas que é feita para neutralizar o sistema. Com isto, os termos calculados pelo método de Wolf possuem rápida convergência, diferentemente da lenta convergência do potencial coulombiano ($\propto r^{-1}$). Sendo assim, em nosso método, o cálculo da interação eletrostática é feito pelo método de Wolf.

Quanto ao potencial de Lennard-Jones, o mesmo é um modelo matemático simples para representar as forças de maior e menor aproximação que há entre dois átomos neutros: uma força atrativa a grandes distâncias (força de van der Waals) e uma força repulsiva em menores distâncias, relacionada ao princípio de exclusão de Pauli. Existem outros potenciais não ligantes para o estudo das interações intermoleculares, tais como o potencial de Morse, muito utilizado no

estudo da estrutura vibracional de moléculas diatômicas e o potencial de Buckingham, este último utilizado para descrever a estrutura cristalina de sólidos⁽⁹¹⁾.

O comportamento qualitativo dos potenciais não ligantes é mostrado na Fig. (6.2). No gráfico à esquerda é mostrado o comportamento do potencial de Lennard-Jones e, à direita, o potencial eletrostático.

Figura 6.2 Comportamento dos potenciais não ligantes em relação a distância entre os átomos i e j . No gráfico à esquerda é mostrado o comportamento do potencial de Lennard-Jones e à direita, o potencial eletrostático.



Utilizando as Eqs. (6.3) e (6.4) na Eq. (6.2), obtemos a equação de movimento que é utilizada para calcular a trajetória do núcleo i do sistema:

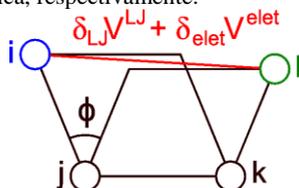
$$\begin{aligned}
 m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = & -\vec{\nabla} \left[\sum_j K_{ij}^{lig} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{j,k} K_{ijk}^{ang} (\theta_{jik} - \theta_o)^2 \right. \\
 & + \sum_{j,k,l} \sum_{n=0}^5 C_{nijkl} \cos^n \phi_{ijkl} \\
 & \left. + 4 \sum_j \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_o} \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \right] \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

Desta forma, para fazer a propagação temporal por um intervalo de tempo δt , a equação acima é resolvida para cada núcleo do sistema através do algoritmo de Verlet, o qual será descrito mais adiante.

Os parâmetros $\{K^{lig}\}$, $\{r_o\}$, $\{K^{ang}\}$, $\{\theta_o\}$, $\{C_n\}$, $\{\varepsilon\}$, $\{\sigma\}$ e $\{q\}$ podem ser obtidos de campos de força encontrados na literatura, em bases de dados do tipo AMBER⁽⁸²⁾, OPLS⁽⁸³⁾, GROMOS⁽⁹²⁾, entre outras. Além disto, os parâmetros também podem ser determinados a partir da análise de dados espectroscópicos ou de cálculos *ab initio*.

Em alguns campos de forças os potenciais não ligantes são utilizados também para calcular as interações intramoleculares do tipo 1 – 4. Desta forma, para os pares atômicos separados por mais de três ligações químicas, conforme esquematizado na Fig. (6.3), são calculados os potenciais de Lennard-Jones e eletrostático. Quando isto ocorre, estes potenciais são multiplicados por um fator minorador, particular do campo de forças.

Figura 6.3. Potenciais de Lennard-Jones e eletrostático aplicados para ligações do tipo 1 – 4, sendo que δ_{LJ} e δ_{elet} são os fatores minoradores das interações de Lennard-Jones e eletrostática, respectivamente.



Uma grande deficiência dos métodos de mecânica molecular está no fato dos parâmetros do campo de forças não evoluírem com o tempo à medida que a distribuição de cargas é modificada. Por esta razão os métodos QM/MM tradicionais descrevem as propriedades do centro de reação por um formalismo quântico, pois os métodos MM tradicionais não podem ser utilizados para descrever reações químicas ou processos de transferência de carga. Além disso, os campos de forças parametrizados para o sistema no estado fundamental devem ser modificados para descrever a dinâmica molecular no estado excitado de forma realista.

No método que desenvolvemos para esta tese, podemos calcular a dinâmica do sistema de duas maneiras diferentes: o primeiro procedimento, que denominamos dinâmica MM/QM sequencial,

consiste em calcular a dinâmica nuclear primeiramente e utilizar essas configurações nucleares para construir um hamiltoniano dependente do tempo, $\hat{H}(t)$, que gera a propagação eletrônica. O segundo procedimento, denominado dinâmica MM/QM simultânea⁽¹³⁾, considera o acoplamento entre as dinâmicas nuclear e eletrônica em tempo real. A seguir detalharemos estas duas formas de calcular a dinâmica do sistema.

6.2 DINÂMICA MM/QM SEQUENCIAL

Quando o sistema é estudado utilizando a dinâmica MM/QM sequencial, a mecânica molecular é feita considerando a estrutura eletrônica em seu estado fundamental, ou seja, no cálculo da trajetória nuclear é desprezado o efeito causado pela mudança da configuração eletrônica do sistema^(8,11).

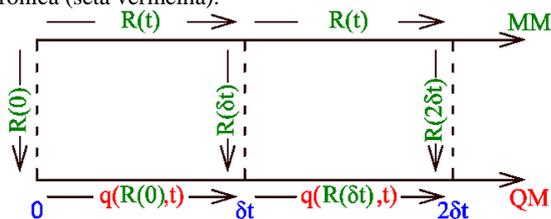
Após calcularmos a trajetória nuclear, construímos o hamiltoniano que descreve a estrutura eletrônica do sistema, como detalhado no Cap. (2):

$$H(t) = H(\{\vec{R}(t)\}) \quad (6.11)$$

onde $\{\vec{R}\}$ representa o conjunto das coordenadas nucleares do sistema. Desta forma, a dependência temporal do hamiltoniano é consequência do movimento nuclear, que é calculado com antecedência para o sistema no estado fundamental.

A figura abaixo mostra o esquema de evolução temporal do sistema utilizando a dinâmica sequencial. Observe que a mecânica molecular, representada pela seta verde, em nenhum momento recebe informação da dinâmica eletrônica, ou seja, ela é realizada independentemente do processo de transferência de carga que ocorre no sistema. Esta aproximação é válida no estudo de processos de transferência de carga que ocorrem em uma escala temporal da ordem de poucos picossegundos, ou seja, menor que o tempo característico dos movimentos nucleares. Sendo assim, a aproximação de dinâmica molecular desacoplada é válida para processos ultrarrápidos de transferência eletrônica.

Figura 6.4. Evolução do sistema feita através da dinâmica sequencial. Primeiramente é feita a mecânica molecular (seta verde) considerando a estrutura eletrônica no estado fundamental e em seguida, a partir da trajetória nuclear encontrada, é feita a dinâmica eletrônica (seta vermelha).



Os resultados apresentados no Cap. (5) foram obtidos utilizando a dinâmica MM/QM sequencial, onde estudamos o processo de injeção eletrônica interfacial em um sistema formado por um semicondutor de TiO_2 sensibilizado por corantes do tipo doador-ponte-aceitador (D – π – A).

6.3 DINÂMICA MM/QM SIMULTÂNEA

Foi mencionado anteriormente que a mecânica molecular é usualmente realizada com campos de força já desenvolvidos e conhecidos na literatura, sendo estes geralmente calculados para o sistema no estado fundamental. Como estudamos processos de transferência de carga e energia eletrônica em sistemas moleculares que não se encontram no estado fundamental^(9,10), a aproximação da mecânica molecular desacoplada (dinâmica MM/QM sequencial) só é rigorosa para processos de transferência eletrônica ultrarrápidos. Desta forma, para estudarmos processos que ocorrem em uma escala temporal mais longa, é necessário levar em conta a dependência temporal dos parâmetros do campo de força.

O ideal seria reescrever os campos de forças como uma função temporal dependente da configuração eletrônica do sistema. Porém, estudar o comportamento dos campos de força em função da distribuição eletrônica é demasiadamente complexo e difícil de realizar para estruturas compostas por um grande número de átomos. Portanto, a ideia é continuar utilizando os campos de forças como se a estrutura estivesse no estado fundamental e adicionar potenciais para descrever a dependência temporal da configuração eletrônica.

Do ponto de vista físico, podemos justificar nosso tratamento matemático lembrando que as ligações químicas do sistema são decorrentes da sobreposição de inúmeros orbitais atômicos, tanto de caroço quanto de fronteira. Quando alguma estrutura está no estado excitado, a grande maioria dos orbitais envolvidos na ligação química não é afetada, apenas a ocupação do orbital LUMO (ou outro qualquer). Desta forma, como grande parte das ligações químicas não são afetadas profundamente pela excitação eletrônica, podemos continuar utilizando o campo de forças usual, mas adicionamos termos de correção para considerar a excitação do elétron de algum orbital de fronteira. Para isto, desenvolvemos o formalismo descrito a seguir.

Os pacotes de ondas do elétron e do buraco, escritos em termos da base localizada, são dados por

$$|\Psi^{el}(t)\rangle = \sum_i A_i^{el} |i\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi^{hl}(t)\rangle = \sum_i A_i^{hl} |i\rangle \quad (6.12)$$

respectivamente²². Com isto, a carga líquida no átomo i , devido à presença dos pacotes de ondas $|\Psi^{el}(t)\rangle$ e $|\Psi^{hl}(t)\rangle$, é dada pela soma das cargas de buraco e de elétron neste mesmo átomo, ou seja,

$$\Delta q_i = -e \left[(A_i^{el})^* \sum_j S_{ij} A_j^{el} - (A_i^{hl})^* \sum_j S_{ij} A_j^{hl} \right] \quad (6.13)$$

onde e é a carga fundamental do elétron e S_{ij} é a sobreposição dos orbitais eletrônicos de valência i e j . O potencial eletrostático V_i sentido pelo átomo i , localizado em \vec{r}_i , devido à carga líquida de excitação nos demais átomos do sistema é dado por

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{\Delta q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{\Delta q_j}{r_{ij}} \quad (6.14)$$

onde Δq_j é a carga líquida do átomo j , localizado em \vec{r}_j , e a soma é feita sobre todos os núcleos do sistema.

²² Lembrando que $\langle \Psi | S | \Psi \rangle = 1$, onde S é a matriz de *overlap*.

Além do potencial carga–carga descrito acima, podemos calcular os demais termos multipolares da interação coulombiana. O campo elétrico na posição em que se encontra o átomo k , devido à carga líquida no átomo l e dada pela equação Eq. (6.13), é

$$\vec{E}_{kl} = \frac{\Delta q_l}{4\pi\epsilon_o} \frac{\vec{r}_l - \vec{r}_k}{|\vec{r}_l - \vec{r}_k|^3} = \frac{\Delta q_l}{4\pi\epsilon_o} \frac{\vec{r}_{lk}}{r_{lk}^3} \quad (6.15)$$

Por sua vez, este campo elétrico induz um momento de dipolo elétrico no átomo k devido a distorção das nuvens eletrônicas do mesmo. Este momento de dipolo induzido no átomo k pode ser obtido através da relação

$$\vec{p}_k^{ind} = \sum_{l \neq k} \alpha_{kl} \vec{E}_{lk} \quad (6.16)$$

com

$$\alpha_{kl} = \alpha_k^0 \int_0^{|\vec{r}_l - \vec{r}_k|} R_n^2(r) r^2 dr, \quad (6.17)$$

onde α_k^0 é a polarizabilidade atômica escalar⁽⁵⁷⁾ do átomo k , obtida de dados experimentais e R_n é a parte radial da função de onda normalizada que descreve o orbital atômico (funções de Slater) da camada mais externa do átomo. Assim, α_{kl} fornece a polarizabilidade do átomo k devido à carga líquida no átomo l . Ela é definida desta forma para produzir uma dependência com a distância de separação entre os átomos em questão, ou seja, polarizabilidade não afeta átomos muito próximos e estabiliza-se no valor α_k^0 à medida que os átomos se afastam. Utilizando as Eqs. (6.15) e (6.17) na Eq. (6.16), encontra-se o momento de dipolo induzido no átomo k :

$$\vec{p}_k^{ind} = \frac{\alpha_k^0}{4\pi\epsilon_o} \sum_{l \neq k} \Delta q_l \left[\int_0^{r_{lk}} R_n^2(r) r^2 dr \right] \frac{\vec{r}_{lk}}{r_{lk}^3} \quad (6.18)$$

Com isto, através da equação acima, é possível calcular o potencial eletrostático na posição do átomo i , devido aos dipolos induzidos,

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq i} \frac{\vec{p}_k^{ind} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ik}^3} \quad (6.19)$$

O campo elétrico na posição do átomo i é dado por

$$\vec{E}_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq i} \left(\frac{3(\vec{p}_k^{ind} \cdot \vec{r}_{ik})\vec{r}_{ik}}{r_{ik}^5} - \frac{\vec{p}_k^{ind}}{r_{ik}^3} \right) \quad (6.20)$$

Desta forma, voltando à Eq. (6.10), temos a equação que descreve o movimento do núcleo i para o sistema no estado excitado,

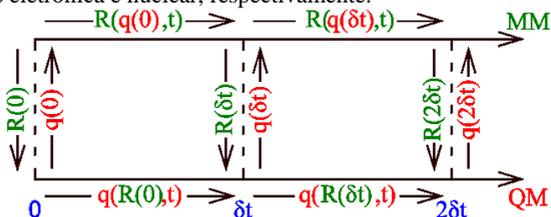
$$\begin{aligned} m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = & -\vec{\nabla} \left[\sum_j K_{ij}^{lig} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{j,k} K_{ijk}^{ang} (\theta_{jik} - \theta_o)^2 \right. \\ & + \sum_{j,k,l} \sum_{n=0}^5 C_{nijkl} \cos^n \phi_{ijkl} \\ & + 4 \sum_j \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \\ & \left. + \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\Delta q_j}{\vec{r}_{ij}} + \frac{\vec{p}_k^{ind} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ik}^3} \right) \right] \quad (6.21) \end{aligned}$$

A última linha da equação é responsável pelo acoplamento entre as dinâmicas eletrônica, dos pacotes de ondas, com o sistema nuclear, sendo que os termos na cor vermelha e azul correspondem às interações carga/carga e carga/dipolo induzido, respectivamente.

A figura abaixo mostra o esquema de evolução temporal da dinâmica MM/QM simultânea. As dinâmicas nuclear e eletrônica são calculadas simultaneamente, considerando o acoplamento entre ambas.

Inicialmente temos as coordenadas nucleares $\{\vec{R}(0)\}$ e a distribuição de carga líquida $q(0)$. Evoluímos temporalmente o sistema por um intervalo de tempo δt e então calculamos $\{\vec{R}(\delta t)\}$ e $q(\delta t)$, os quais serão utilizados para a nova propagação por δt . O procedimento é repetido sucessivamente até evoluirmos temporalmente o sistema pelo intervalo de tempo desejado.

Figura 6.5. Evolução do sistema feita através da dinâmica MM/QM paralela. As dinâmicas nuclear (seta verde) e eletrônica (seta vermelha) são calculadas simultaneamente, atualizando, a cada intervalo de tempo δt , as coordenadas e cargas nas dinâmicas eletrônica e nuclear, respectivamente.



Com a dinâmica MM/QM simultânea podemos considerar o acoplamento mútuo entre os graus de liberdade nucleares e eletrônicos. Assim, as excitações eletrônicas que ocorrem no sistema podem influenciar a dinâmica nuclear, tornando o método mais consistente e realista.

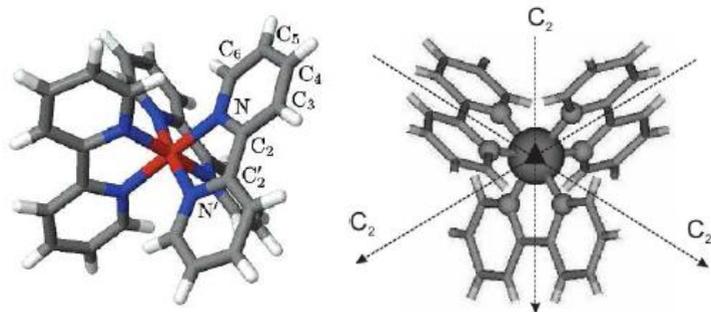
Na próxima seção apresentamos o estudo feito utilizando as dinâmicas sequencial e simultânea para avaliar o efeito do acoplamento entre os graus de liberdade nucleares e eletrônicos no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

6.4 TRANSFERÊNCIA DE CARGA NO COMPLEXO [RU(BPY)3]2+: APLICAÇÃO DA DINÂMICA MM/QM SIMULTÂNEA

Nesta seção utilizaremos o método QMMM simultâneo, desenvolvido no grupo DinEMol, para investigar a transferência eletrônica interligantes no complexo luminescente Ru(II)-tris(2,2'-bipiridina), ou simplesmente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Fig. (6.6)), composto por um íon central Ru^{2+} rodeado por três ligantes bipiridina. Este complexo será

utilizado para analisar o método QMMM - DinEMol pelo fato deste ser um composto muito bem caracterizado na literatura^(9,48,54).

Figura 6.6. Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. As cores vermelha, cinza, azul e branca representam os fragmentos de rutênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Quanto a figura à direita, o triângulo no centro do Ru representa o eixo de simetria tripla de rotação C_3 (perpendicular ao plano da folha) e C_2 representa os eixos de simetria dupla de rotação do complexo, perpendiculares a C_3 (figura retirada da referência (48)).



O espectro de absorção calculado²³ para o complexo é mostrado na Fig. (6.7) onde podemos ver dois picos de absorção bem definidos. O primeiro, centrado em 360 nm (região ultravioleta do espectro), corresponde à uma transição do tipo ligante-para-ligante LC – *Ligand-centered*), em que um elétron localizado em um dos ligantes bipyridina é fotoexcitado para o orbital LUMO deste mesmo ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). O segundo e mais intenso pico de absorção, centrado em 460 nm (região

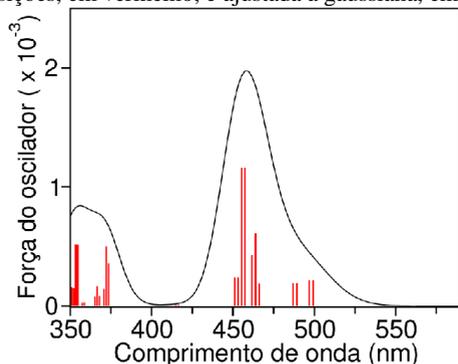
²³ O espectro de absorção é calculado através da aproximação de dipolo⁽⁹³⁾,

$$f_{\phi\phi} = \frac{8\pi^2 k c m_e}{3 h e^2} |\vec{\mu}_{\phi\phi}|^2$$

onde f é a força de oscilador da transição $|\phi\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$, k é o número de onda da transição, c é a velocidade de propagação da luz no vácuo, m_e é a massa do elétron, h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e $\vec{\mu}_{\phi\phi} = \langle \phi | e\vec{r} | \varphi \rangle$ é o momento de dipolo da transição eletrônica entre os orbitais molecular ϕ e φ .

visível do espectro), corresponde a uma transição do tipo metal-para-ligante (MLCT – *Metal-to-ligand charge transfer*), na qual um elétron localizado no íon Ru^{2+} é fotoexcitado para o orbital LUMO de um dos ligantes bipyridina^(48,52).

Figura 6.7. Espectro de absorção calculado para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo. Das linhas de transições, em vermelho, é ajustada a gaussiana, em preto.



Pela facilidade em se descrever elétron e buraco inicialmente no mesmo ligante, iremos estudar o complexo excitado por uma transição LC. Para isto, será considerado que a transição LC é dada pela fotoexcitação de um elétron do orbital HOMO de um dos ligantes bipyridina para o orbital LUMO deste mesmo ligante.

Figura 6.8. Esquema representativo dos ligantes do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. BP1 é definido como sendo o ligante com a menor energia do orbital LUMO, enquanto que BP3 é definido como sendo o ligante com a maior energia do orbital LUMO.

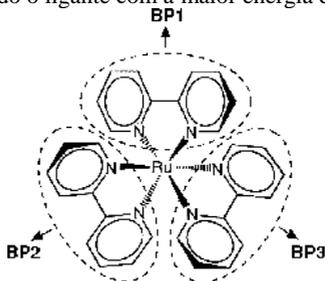
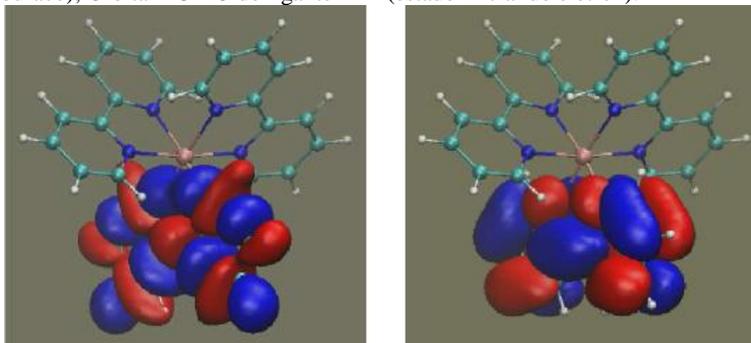


Figura 6.9. Da esquerda para a direita: Orbital HOMO do ligante BP1 (estado inicial do buraco); Orbital LUMO do ligante BP1 (estado inicial do elétron).



Na Fig. (6.9) são mostrados, da esquerda para a direita, os orbitais HOMO e LUMO do ligante bipyridina BP1 para a estrutura em vácuo, respectivamente, sendo que na Fig. (6.8) é esquematizado como são definidos os fragmentos da estrutura. Mais adiante serão apresentados também alguns resultados para a excitação MLCT do complexo e então será detalhado como definimos os pacotes de ondas iniciais para esta excitação.

6.4.1 ACOPLAMENTO COM O BANHO

Antes de apresentarmos os resultados da dinâmica QMMM vamos descrever o acoplamento do sistema com o ambiente, descrito pelo algoritmo de Berendsen^(64,84,94). Para realizar simulações considerando os efeitos da temperatura e da pressão do ambiente, acoplamos as equações de mecânica molecular com termos que descrevem a interação do sistema com um banho térmico e com reservatório de pressão. Supondo que a temperatura do banho seja T_o e o sistema esteja a temperatura T , o algoritmo de Berendsen corrige este desvio de temperatura reescalando as velocidades através do fator

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta T}{\tau_T} \left(\frac{T_o}{T \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.22)$$

onde o parâmetro τ_T é a constante de acoplamento. Repare que a equação acima é calculada com a temperatura T no instante $t - \Delta t/2$. Isto é feito porque para propagar os núcleos pelo intervalo de tempo Δt , a velocidade é calculada em duas etapas:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + a(t) \frac{\Delta t}{2} \quad \text{Etapa 1}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t$$

$$v(t + \Delta t) = \left[v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2} \right] \lambda \quad \text{Etapa 2}$$

onde a , v e r são a aceleração, a velocidade e a posição, respectivamente, sendo que o fator λ só é aplicado na segunda etapa. As etapas acima nada mais são que as equações resolvidas pelo algoritmo de Verlet para evoluir temporalmente o sistema através da resolução da equação de movimento para cada núcleo do sistema.

A temperatura instantânea do sistema é dada pelo teorema da equipartição da energia, que relaciona a energia cinética média por partícula do sistema com a temperatura através da relação

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (6.23)$$

Quanto à pressão, o procedimento para impor certa pressão ao sistema é semelhante ao descrito acima. A pressão do sistema é controlada variando-se o tamanho da caixa que contem o sistema, através do fator

$$\eta = 1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_o - P) \quad (6.24)$$

onde τ_P é a constante de acoplamento e P_o e P são as pressões do banho e do sistema. A pressão instantânea do sistema é obtida através da relação

$$P = \frac{(\mathcal{P}_{xx} + \mathcal{P}_{yy} + \mathcal{P}_{zz})}{3} \quad (6.25)$$

onde \mathcal{P} é o tensor pressão, calculado pela equação do virial:

$$\mathcal{P}_{xy} = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_{xi} \cdot \vec{F}_{yi}^{Int} \right\rangle \quad (6.26)$$

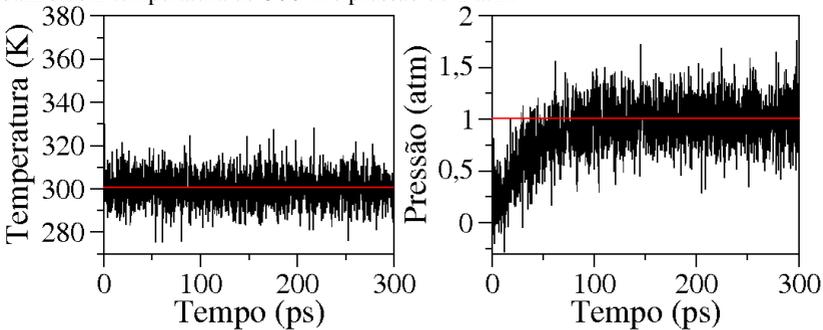
obtida a partir do trabalho total sobre o sistema e utilizando o teorema da equipartição da energia e a definição macroscópica de pressão ($F = PA$). Os parâmetros N , T e V são o número de partículas, a temperatura e o volume do sistema, respectivamente, e k_B é a constante de Boltzmann.

Após calculado o fator η , o tamanho da caixa é corrigido através da expressão

$$\vec{B}(t + \Delta t) = \eta \vec{B}(t) \quad (6.27)$$

sendo que \vec{B} representam os vetores que determinam o tamanho da caixa.

Figura 6.10. Evolução temporal da temperatura e pressão do sistema $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila) durante o processo de termalização feito considerando o banho com temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.



Na Fig. (6.10) são apresentadas as evoluções da temperatura e da pressão para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado por 469 moléculas de acetonitrila, durante a termalização em 300 K e 1 atm. À medida que a

dinâmica avança, a temperatura e a pressão do sistema se estabilizam em torno dos valores do banho, indicados em vermelho.

Na prática, inicialmente é feito um processo de mecânica molecular acoplando o sistema com o banho, que se encontra a determinada pressão e temperatura. Após o sistema termalizar no estado fundamental, a última configuração molecular (posições e velocidades nucleares) calculada é utilizada como ponto de partida para o cálculo da dinâmica eletrônica, geralmente feito considerando o sistema isolado, desacoplado ao banho (ensemble microcanônico).

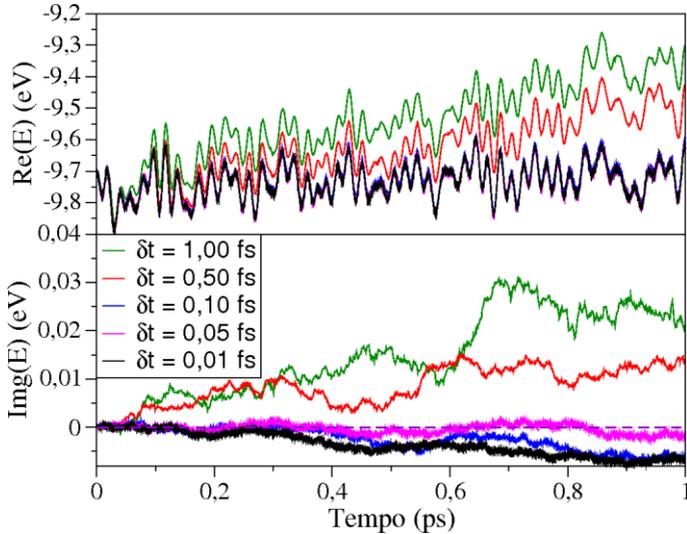
6.4.2 TESTE NO MÉTODO QMMM/DINEMOL SIMULTÂNEO

Há duas maneiras de avaliar a convergência das simulações. A primeira delas, além de avaliar a precisão dos resultados, auxilia na escolha do intervalo de tempo δt que deve ser utilizado para calcular a dinâmica do sistema. Ela consiste em analisar, ao longo da simulação, as partes real e imaginária da energia dos pacotes de ondas do elétron e do buraco. Como a energia do pacote de ondas deve ser real, o tamanho da parte imaginária indica o erro na propagação quântica dos pacotes de onda.

Na Fig. (6.11) são mostradas as partes real (painel superior) e imaginária (painel inferior) da energia durante a dinâmica quântica do pacote de ondas do elétron no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Observe que as flutuações da parte imaginária aumentam com δt , além disso, a componente imaginária cresce à medida que a dinâmica avança. Com isto, concluímos que para estudar processos de transferência eletrônica no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em tempos maiores que 1 picossegundo, considerando o acoplamento mútuo elétron-núcleo, o intervalo de tempo δt utilizado no cálculo da dinâmica deve ser menor ou igual a 0,1 femtossegundos.

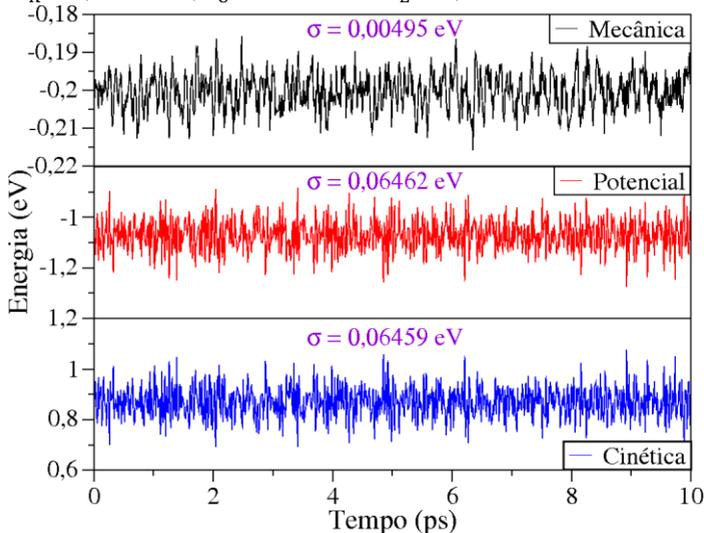
No entanto, se a dinâmica for calculada pela dinâmica MM/QM sequencial, esta sensibilidade ao passo temporal δt diminui consideravelmente e passos $\leq 0,5$ fs podem ser utilizados para este mesmo sistema.

Figura 6.11. Parte real (painel superior) e imaginária (painel inferior) do pacote de onda eletrônico. Observe que a parte imaginária é maior para intervalos de tempo maiores.



Para validar os resultados da dinâmica nuclear, verificamos a conservação da energia mecânica total do sistema nuclear para uma simulação feita no ensemble microcanônico. Com o sistema isolado, sua energia deve ser constante ao longo de toda a dinâmica. Consequentemente, as energias cinética (K) e potencial (U) devem apresentar comportamento completamente inverso, ou seja, se a energia cinética/potencial aumentar, a potencial/cinética deve diminuir pelo mesmo valor. Desta forma, os desvios padrão das energias cinética (σ_K) e potencial (σ_U) devem ser aproximadamente iguais, $\sigma_K \approx \sigma_U$. Ao mesmo tempo, tais desvios devem ser muito maiores que o desvio padrão σ_E da energia mecânica total E ($E = K + U$), $\sigma_E \ll \sigma_K \approx \sigma_U$.

Figura 6.12. Energias cinética K (curva em azul), potencial U (curva em vermelho) e mecânica E (curva em preto) durante a mecânica molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo no ensemble microcanônico. Os desvios padrões encontrados foram: $\sigma_K = 0,06459$ eV, $\sigma_U = 0,06462$ eV e $\sigma_E = 0,00495$ eV.

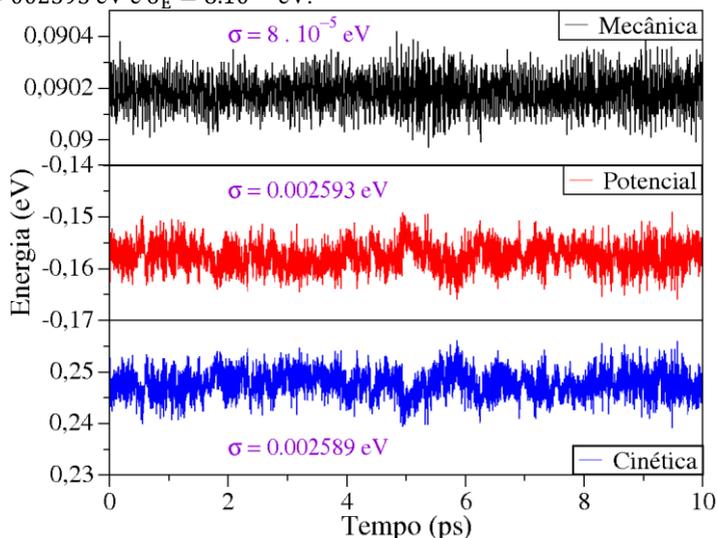


Nas Figs. (6.12) e (6.13) são mostradas as energias mecânica, cinética e potencial para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo e em solução de 469 moléculas de acetonitrila, respectivamente²⁴. Observe que a energia mecânica total, em preto, permanece constante ao longo de toda dinâmica, enquanto que as energias potencial (em vermelho) e cinética (em azul) sofrem maiores variações ao longo do tempo. Para os dados apresentados nas Figs. (6.12) e (6.13), encontramos $\sigma_K \approx \sigma_U$ e $\sigma_E/\sigma_K \approx \sigma_E/\sigma_U \ll 1,0$.

Para os dados das Figs. (6.12) e (6.13) encontramos $\sigma_E/\sigma_K \approx 1/13$ e $\sigma_E/\sigma_U \approx 1/32$, respectivamente. Esta maior precisão observada para a simulação do complexo em solução se deve ao número maior de graus de liberdade do sistema. O ideal seria termos $\sigma_E/\sigma_K \approx 1/100$, para melhorar essa precisão, devemos diminuir o intervalo de tempo δt .

²⁴ A energia cinética do sistema é definida como a soma da energia cinética de todos os átomos do sistema. Já a energia potencial é dada pela soma do potencial sentido por cada átomo (Eq. (6.21)).

Figura 6.13. Energias cinética K (curva em azul), potencial U (curva em vermelho) e mecânica E (curva em preto) durante a mecânica molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila (469 moléculas) no ensemble microcanônico. Os desvios padrões encontrados foram: $\sigma_K = 0,002589$ eV, $\sigma_U = 0,002593$ eV e $\sigma_E = 8 \cdot 10^{-5}$ eV.

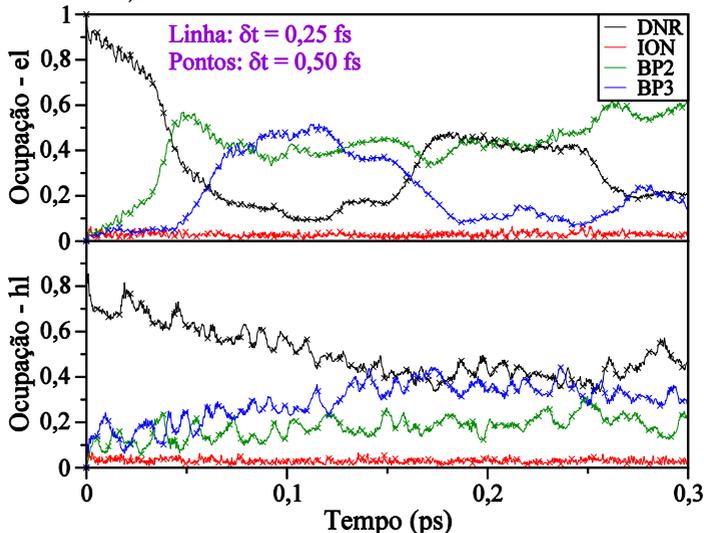


Em resumo, através da análise da energia dos pacotes de ondas eletrônicas podemos avaliar a precisão do cálculo da dinâmica eletrônica, auxiliando na escolha do intervalo de tempo δt que deve ser utilizado e, através da análise da conservação da energia nuclear no ensemble microcanônico durante a mecânica molecular, identificar se o código apresenta algum problema.

Além das análises da energia dos pacotes de ondas e da energia nuclear, também avaliamos a convergência das ocupações eletrônicas no sistema, em função do parâmetro δt . Para isto, fazemos vários cálculos da dinâmica do sistema, com diferentes intervalos de tempos δt e, então, avaliamos a convergência da ocupação eletrônica. Na Fig. (6.14) mostramos resultados de dinâmica quântica para a ocupação dos pacotes eletrônico (el) e de buraco (hl) nos fragmentos DNR=BP1, BP2, BP3 e no íon Ru^{2+} , calculados para a excitação LC para intervalos de tempo δt de 0,25 e 0,50 fs. A simulação foi realizada com o acoplamento QMMM (dinâmica simultânea). Observe que para os intervalos de tempo utilizados, as curvas convergem perfeitamente, indicando que a

adoção de um intervalo temporal $\delta t = 0,25$ fs é suficiente para validar a discretização do hamiltoniano para este sistema e para processos que ocorrem em aproximadamente 0,30 picossegundos. Concluímos, portanto, que a sensibilidade da energia dos pacotes de ondas é muito maior que a da ocupação eletrônica.

Figura 6.14. Dinâmica da excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As curvas representadas por linha contínua foram calculadas com $\delta t = 0,25$ fs e as curvas com pontos com $\delta t = 0,50$ fs.



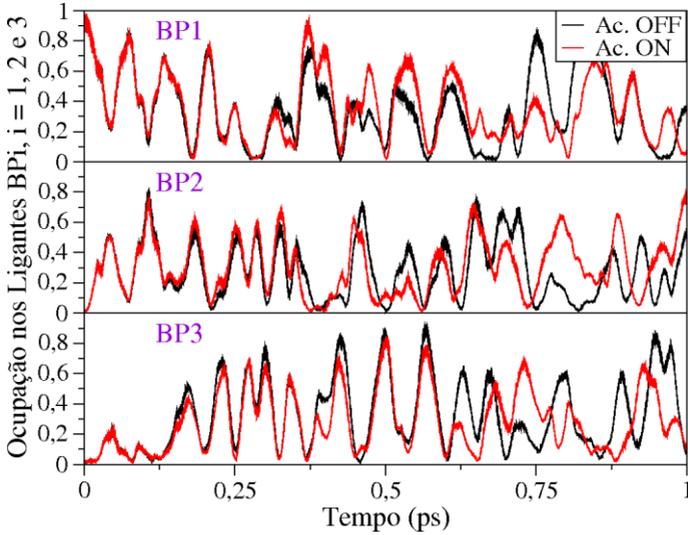
6.4.3 TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERLIGANTES

Na Fig. (6.15) são mostradas as dinâmicas do elétron excitado no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ calculadas através das dinâmicas sequencial e simultânea, sem o acoplamento elétron-buraco, para concentrar a análise apenas no mecanismo de acoplamento elétron-núcleo. A curva de ocupação na cor preta foi calculada através da dinâmica sequencial, enquanto que a curva na cor vermelha foi calculada considerando o acoplamento QMMM.

Podemos ver, das curvas de ocupação, que até aproximadamente 0,5 ps as dinâmicas permanecem correlacionadas, indicando, como esperado, que para esta escala temporal o acoplamento elétron-núcleo não desempenha papel importante na dinâmica eletrônica deste sistema

que possui estrutura molecular rígida. Porém, é difícil obter informação precisa da análise direta dos gráficos apresentados na Fig. (6.15). Para tanto, utilizaremos a função de correlação de pares.

Figura 6.15. Ocupação eletrônica nos ligantes BP α do complexo [Ru(bpy)3]2+. A curva em preto foi calculada através da dinâmica sequencial e as curvas em vermelho e azul através da dinâmica paralela, considerando excitação LC e MLCT, respectivamente.



Definindo as funções f_α e g_α que descrevem a ocupação eletrônica no fragmento α ($\alpha = \text{BP1, BP2 ou BP3}$) com acoplamento elétron-núcleo ligado (ON) e desligado (OFF), respectivamente. A função de correlação temporal $C_{fg}(t)$ entre estas duas funções é dada por

$$C_{fg}(t) = \frac{\langle f_\alpha(t)g_\alpha(t) \rangle - \langle f_\alpha(t) \rangle \langle g_\alpha(t) \rangle}{\sqrt{(\langle f_\alpha^2(t) \rangle - \langle g_\alpha^2(t) \rangle) \cdot (\langle f_\alpha(t) \rangle^2 - \langle g_\alpha(t) \rangle^2)}} \quad (6.28)$$

onde

$$\langle f_{\alpha}(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_{\alpha}(t') dt' \quad (6.29)$$

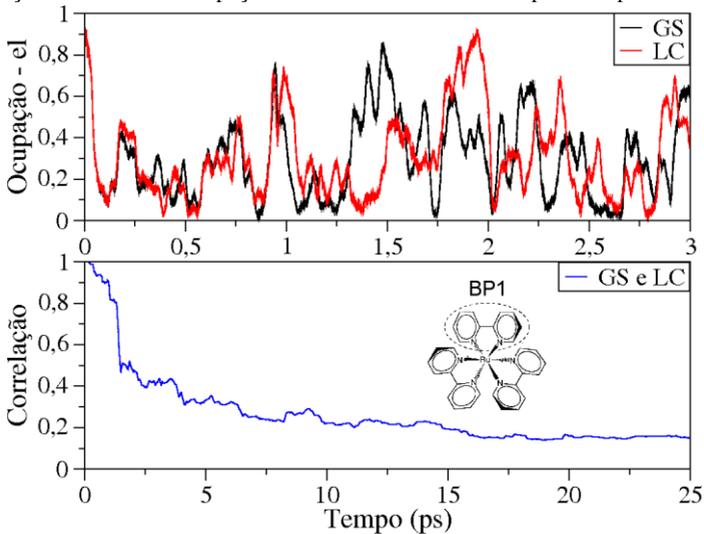
$$\langle f_{\alpha}^2(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_{\alpha}(t') f_{\alpha}(t') dt' \quad (6.30)$$

$$\langle f_{\alpha}(t) g_{\alpha}(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_{\alpha}(t') g_{\alpha}(t') dt' \quad (6.31)$$

A correlação de pares pode assumir valores entre -1 e 1 . Para alguns casos particulares temos o seguinte comportamento:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 \rightarrow \text{Completamente correlacionados} \\ 0 \rightarrow \text{N\~{a}o correlacionados} \\ -1 \rightarrow \text{Completamente anticorrelacionados} \end{cases}$$

Figura 6.16. No painel superior s\~{a}o mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupa\~{c}o\~{e} eletr\~{o}nica no ligante BP1 desconsiderando e considerando o acoplamento el\~{e}tron-n\~{u}cleo, respectivamente. No painel inferior, \~{e} mostrada a curva de correla\~{c}o\~{e} entre as duas ocupa\~{c}o\~{e}s eletr\~{o}nicas mostradas no painel superior.



Calculamos a correlação entre a dinâmica eletrônica sequencial e simultânea considerando diferentes situações. Porém, antes de apresentar os resultados, descrevemos abaixo a notação utilizada nos gráficos seguintes:

- GS* → MM/QM sequencial no estado fundamental;
- LC* → MM/QM simultânea na excitação LC;
- MLCT* → MM/QM simultânea na excitação MLCT.

Na Fig. (6.16), apresentamos, no painel superior, a ocupação eletrônica no ligante BP1 do complexo para os casos GS (preto) e LC (vermelho). No painel inferior, apresentamos a correlação entre as duas curvas de ocupação eletrônica. Podemos ver que inicialmente há uma rápida perda de correlação, dentro dos primeiros 2 ps de dinâmica e, em seguida, a correlação vai se perdendo mais lentamente. Nas Figs. (6.17) e (6.18) são mostrados resultados para os ligantes BP2 e BP3, respectivamente.

Figura 6.17. No painel superior são mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupação eletrônica no ligante BP2 desconsiderando e considerando o acoplamento elétron-núcleo, respectivamente. No painel inferior, é mostrada a curva de correlação entre as duas ocupações eletrônicas mostradas no painel superior.

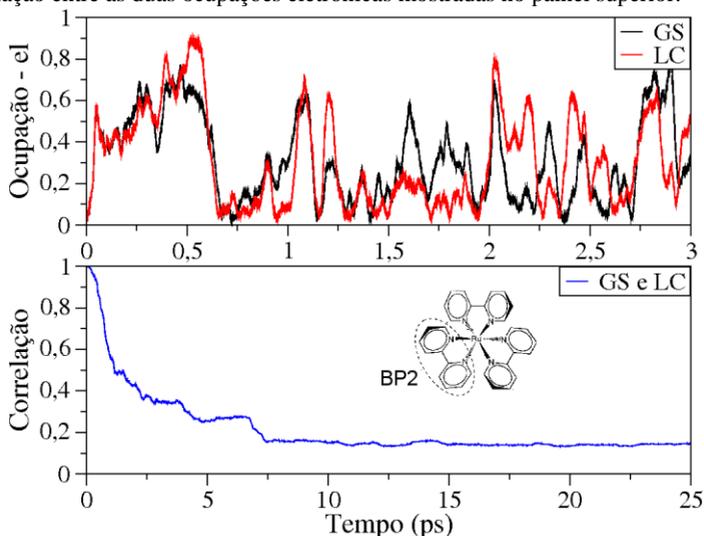
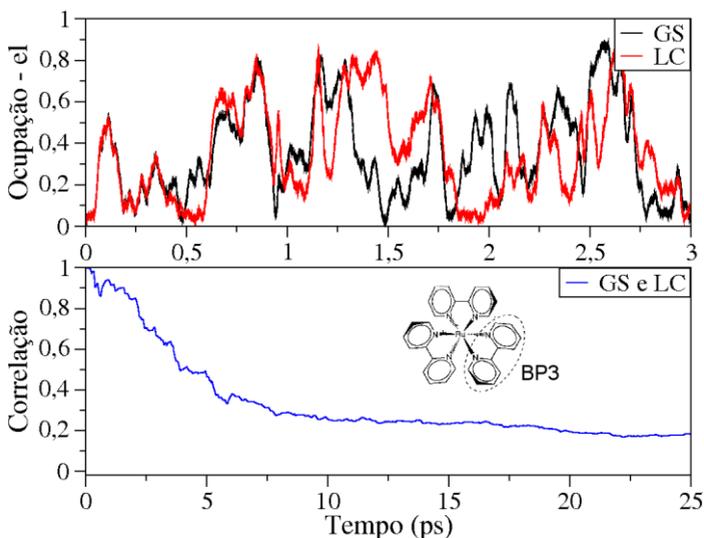


Figura 6.18. No painel superior são mostradas, nas cores preta e vermelha, a ocupação eletrônica no ligante BP3 desconsiderando e considerando o acoplamento elétron-núcleo, respectivamente. No painel inferior, é mostrada a curva de correlação entre as duas ocupações eletrônicas mostradas no painel superior.



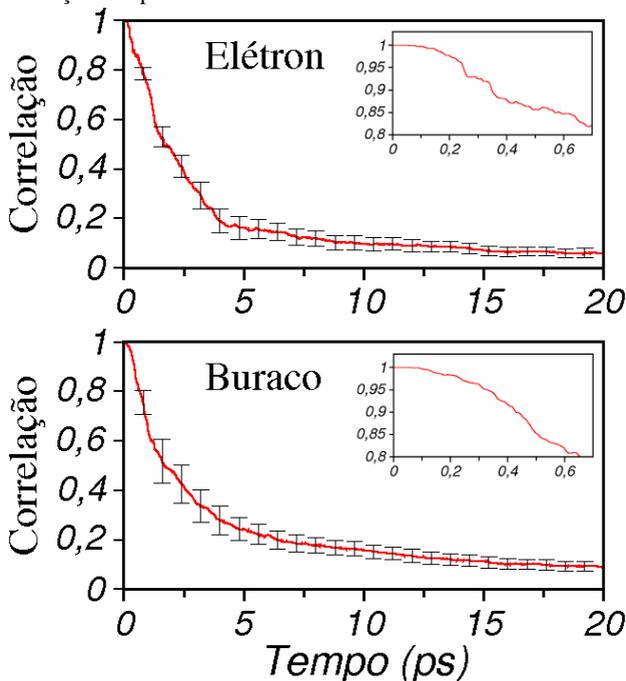
Podemos ver, através das curvas de ocupação eletrônica, que as dinâmicas eletrônicas em todos os ligantes permaneceram praticamente idênticas até aproximadamente 300 fs, mostrando que a coerência do acoplamento simultâneo elétron-núcleo tem papel secundário para escalas temporais menores que 300 fs.

A partir de 300 fs, a dinâmica eletrônica sequencial e simultânea começa a diferir uma da outra. Para determinar com maior precisão o tempo em que a coerência do acoplamento elétron-núcleo torna-se relevante na dinâmica do sistema, calculamos a correlação entre as dinâmicas acopladas e desacopladas.

Para melhorar a estatística, fizemos três dinâmicas não correlacionadas (condições iniciais diferentes) e então calculamos a correlação GS/LC. Além disso, consideramos que a perda de correlação das curvas de ocupação eletrônica apresenta o maior decaimento em todos os três ligantes bipyridinas. Desta forma, na Fig. (6.19) é mostrada, na cor vermelha, a média das nove curvas de correlação calculada, com

o desvio padrão representado pelas barras verticais, para os pacotes de ondas do elétron e do buraco.

Figura 6.19. Média de nove curvas de correlação eletrônica (3 curvas para cada ligante) calculadas entre as dinâmicas eletrônicas desacoplada e a calculada considerando o acoplamento elétron-núcleo da excitação LC. O desvio padrão é representado pelas barras verticais. O “zoom” apresentado em cada painel mostra a curva de correlação nos primeiros instantes da dinâmica.

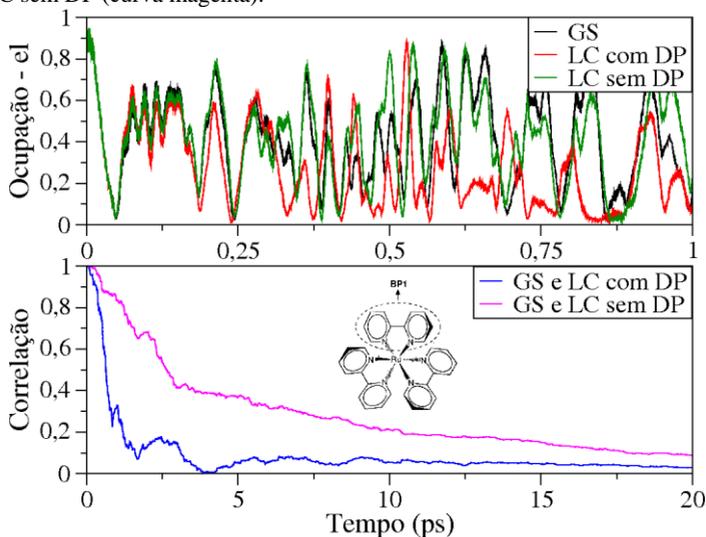


O “zoom” apresentado em cada painel da Fig. (6.19) mostra a curva de correlação nos primeiros instantes da dinâmica. Pode-se ver que o decaimento, inicialmente, não é exponencial, pois as dinâmicas partem da mesma condição inicial (mesmas posições e velocidades nucleares), diferindo apenas no acoplamento QMMM que é considerado a partir de $t = 0$ fs.

6.4.4 INTERAÇÃO DIPOLAR NO ACOPLAMENTO ELÉTRON-NÚCLEO

Os resultados apresentados até aqui foram obtidos considerando apenas o termo carga/carga da Eq. (6.21) (na cor vermelha). Nesta seção mostraremos alguns resultados considerando o termo carga/dipolo induzido da Eq. (6.21) (cor azul) para avaliar a relevância desta interação no acoplamento elétron-núcleo.

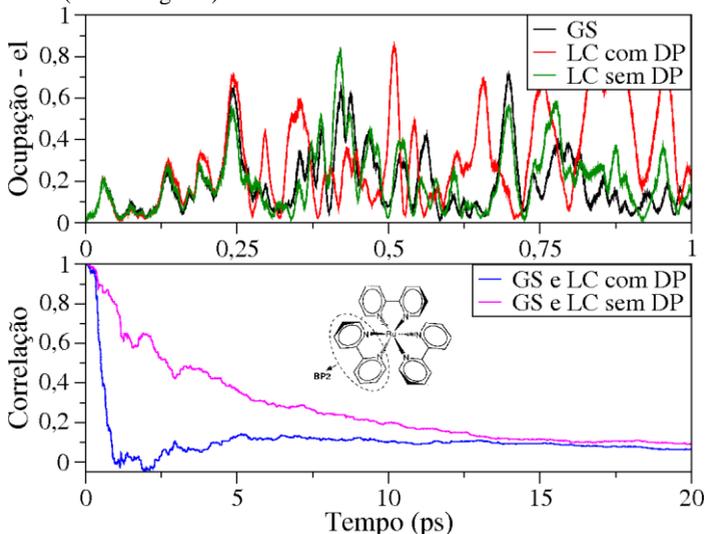
Figura 6.20. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP1, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta).



Na Figs. (6.20), (6.21) e (6.22) são mostradas, respectivamente, para os ligantes BP1, BP2 e BP3, as ocupações eletrônicas com diferentes acoplamentos (painéis superiores) e as curvas de correlação (painéis inferiores), considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As curvas em preto (GS) foram calculadas sem acoplamento elétron-núcleo, enquanto que as curvas na cor vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. Nos painéis inferiores são mostradas as

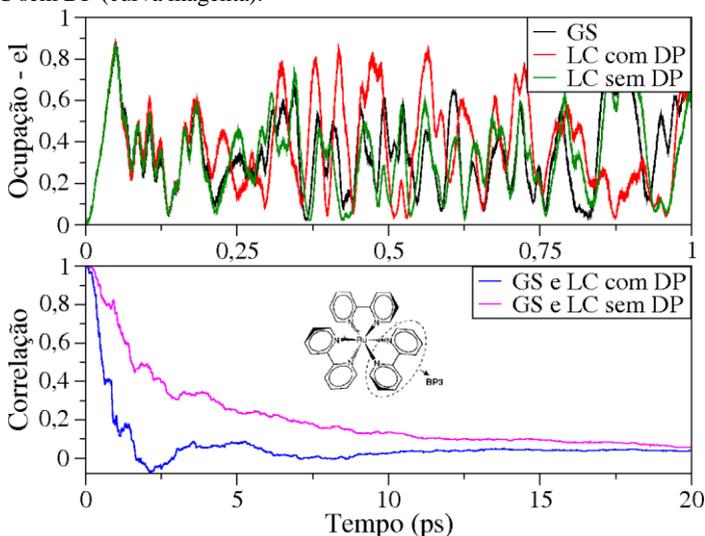
curvas de correlação entre as ocupações GS e LC com DP (curva azul) e GS e LC sem DP.

Figura 6.21. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP2, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta).



Das curvas de correlação eletrônica podemos ver que a interação carga/dipolo induzido causa uma perda de correlação muito mais rápida do que a observada quando não é considerada tal interação no acoplamento elétron-núcleo. De acordo com a curva na cor azul, podemos ver que a correlação é completamente perdida dentro do primeiro picossegundo de simulação, enquanto que para o caso em que a interação carga/dipolo induzido é ignorada (curva na cor magenta), a perda de correlação é mais lenta. Tal comportamento é observado para os três ligantes biperidina, mostrando que a perda de correlação se dá da mesma forma para ambos.

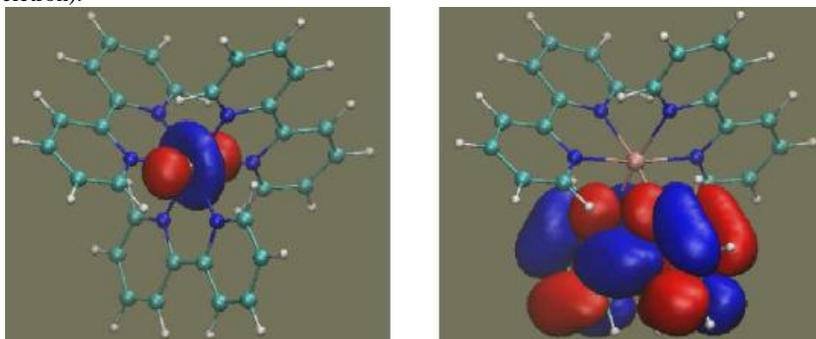
Figura 6.22. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP3, considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto (GS) foi calculada sem acoplamento elétron-núcleo. As curvas nas cores vermelha (LC com DP) e verde (LC sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/LC com DP (curva azul) e GS/LC sem DP (curva magenta).



Todos os resultados apresentados até aqui foram obtidos considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Porém, mostraremos alguns resultados obtidos para a excitação MLCT. Para estudarmos o complexo na excitação MLCT consideramos que a mesma é dada pela fotoexcitação do elétron de maior energia do íon Ru^{2+} para o orbital LUMO de um dos ligantes. Sabemos que o íon de rutênio (Ru^{2+}) apresenta orbitais de fronteira do tipo d , sendo que ambos possuem a mesma energia, ou seja, são degenerados. Porém, quando o complexo é formado, há uma separação energética entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (menor energia) e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (maior energia), devido à perturbação eletrostática causada pelos ligantes. Desta forma, escrevemos o pacote de ondas inicial do buraco na excitação MLCT como sendo uma combinação linear dos orbitais d de menor energia, ou seja:

$$\Psi^{hl}(0) = \frac{1}{\sqrt{3}}(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}) \quad (6.30)$$

Figura 6.23. Da esquerda para a direita: Pacote de ondas da Eq. (6.32) (estado inicial do buraco na excitação MLCT); Orbital LUMO do ligante BP1 (estado inicial do elétron).



Na Fig. (6.23) são mostrados os pacotes de ondas de buraco (esquerda) e de elétron (direita) em $t = 0$. O pacote eletrônico na excitação MLCT é definido como o orbital LUMO do ligante BP1 e o pacote de buraco é dado na Eq. (6.32).

Na Figs. (6.24), (6.25) e (6.26) são mostradas, respectivamente, para os ligantes BP1, BP2 e BP3, as ocupações eletrônicas com diferentes acoplamentos (painéis superiores) e as curvas de correlação (painéis inferiores), considerando a excitação LC do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As curvas em preto (GS) foram calculadas sem acoplamento elétron-núcleo, enquanto que as curvas nas cores vermelha (MLCT com DP) e verde (MLCT sem DP) foram calculadas com acoplamento elétron-núcleo considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. Nos painéis inferiores são mostradas as curvas de correlação entre as ocupações GS e MLCT com DP (curva azul) e GS e MLCT sem DP.

Figura 6.24. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP1, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP.

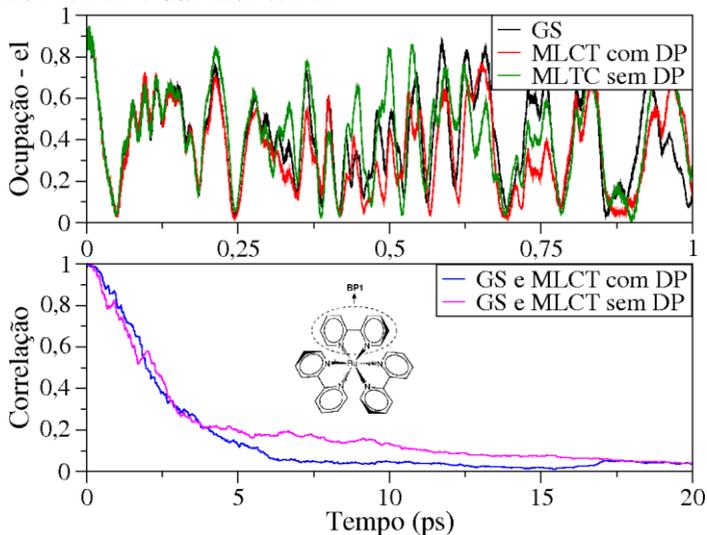


Figura 6.25. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP2, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP.

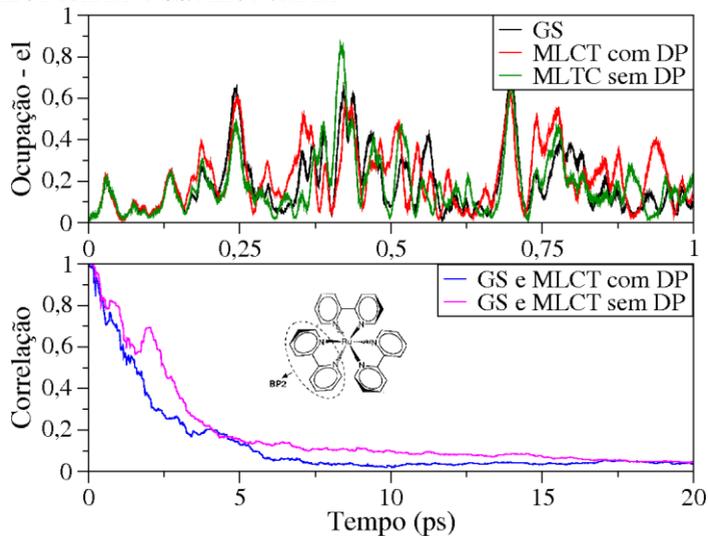
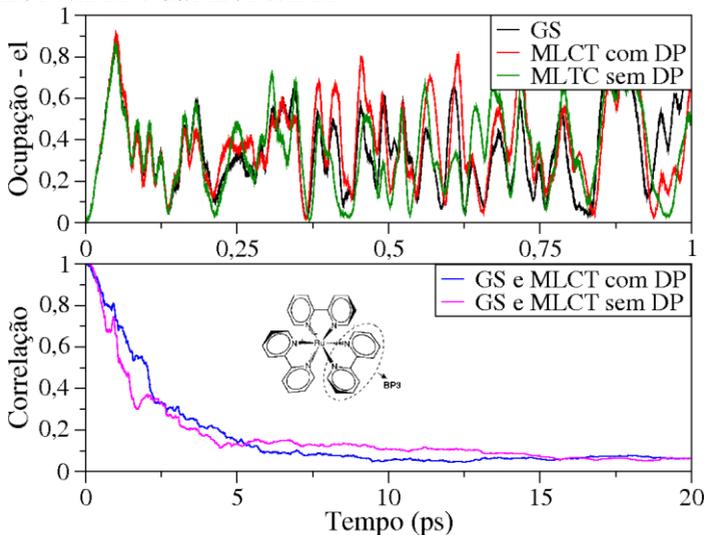


Figura 6.26. Ocupações eletrônicas (painel superior) com diferentes acoplamentos elétron-núcleo e curvas de correlação (painel inferior) para o ligante BP3, considerando a excitação MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. A curva em preto foi calculada sem acoplamento. As curvas nas cores vermelha e verde foram calculadas com acoplamento considerando e desconsiderando a interação carga/dipolo induzido, respectivamente. No painel inferior são mostradas as correlações GS/MLCT com DP e GS/MLCT sem DP.

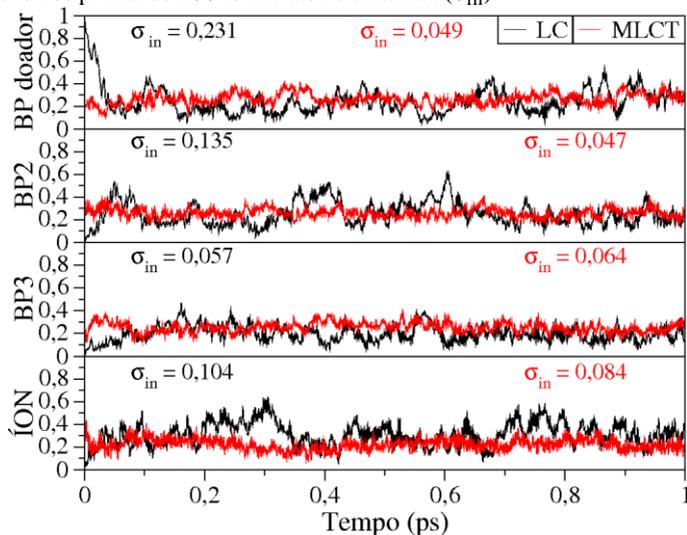


Das curvas de correlação eletrônica das Figs. (6.24), (6.25) e (6.26) podemos ver que, ao contrário do observado para a excitação LC, a interação carga/dipolo induzido não afeta a perda de correlação na excitação MLCT. Observamos que a perda de correlação se dá da mesma forma para os três ligantes do complexo, independente da interação carga/dipolo induzido. %Isto ocorre porque na excitação MLCT o buraco está mais localizado no íon central Ru^{2+} , enquanto que na excitação LC, o buraco está deslocalizado e sua ocupação em cada ligante do complexo varia bastante ao longo da dinâmica.

Na Fig. (6.27) é mostrada a ocupação de buraco em cada fragmento do complexo e também o desvio padrão calculado para os primeiros 100 fs iniciais de dinâmica. Pode-se ver que o desvio padrão na excitação LC é bem maior que na excitação MLCT, indicando que a perturbação causada pela interação carga/dipolo induzido do potencial de acoplamento elétron-núcleo é maior na excitação LC, causando a

perda de correlação mais pronunciada e que não foi observada na excitação MLCT.

Figura 6.27. Ocupações de buraco nos ligantes bipyridina e no íon central para as excitações LC e MLCT, ambas calculadas com acoplamento elétron-núcleo. Em cada painel é apresentado o desvio padrão das ocupações em cada fragmento do complexo nos primeiros 100 fs iniciais de dinâmica (σ_{in}).



Desta forma, detalhamos aqui como é feito o acoplamento entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares no método QMMM/DinEMol e apresentamos os principais resultados obtidos, mostrando o efeito do acoplamento elétron-núcleo durante a evolução temporal de estados fotoexcitados do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, sendo que os resultados apresentados aqui foram submetidos e aceitos para publicação (Ref. (13)).

7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Processos de transferência de carga são fundamentais em várias áreas da Física, Química e Biologia. Em particular, são de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia⁽¹⁻³⁾. Porém, apesar da relevância de tais processos, ainda há poucos métodos teóricos que descrevam fenômenos de separação e transferência de carga em nível molecular e de forma realista.

A principal proposta deste trabalho foi aprimorar um método teórico computacional que fosse capaz de descrever de forma realista e eficiente os processos de transferência de carga e energia em sistemas moleculares e supramoleculares. Tal método, denominado aqui de QMMM/DinEMol, é baseado na teoria de Hückel estendida com a inclusão de potenciais para considerar interações específicas que podem ocorrer no sistema, as quais não são consideradas originalmente pelo método de Hückel estendido.

Em sua primeira versão, o método descrevia as dinâmicas nuclear e eletrônica separadamente, através de mecânica molecular e mecânica quântica, sendo esta última aplicada a todo o sistema, desconsiderando o acoplamento entre estas duas dinâmicas. Com o fim deste trabalho, é possível considerar em nosso método tal acoplamento, considerando o acoplamento entre os graus de liberdades nucleares e eletrônicos. Desta forma, pode-se estudar sistemas moleculares de duas formas: através da dinâmica MM/QM sequencial⁽⁸⁻¹²⁾, onde a mecânica molecular é calculada considerando a estrutura eletrônica no estado fundamental ou então, através da dinâmica MM/QM simultânea⁽¹³⁾, onde as dinâmicas eletrônica e nuclear são calculadas simultaneamente e a excitação eletrônica é considerada na mecânica molecular do sistema.

Ao longo do texto descrevemos detalhadamente o método desenvolvido: No segundo capítulo foi descrito o formalismo quântico semiempírico utilizado em nosso método. Também foram apresentados alguns detalhes quanto às bases atômica, molecular e dual, e como são construídos os projetores que utilizamos para projetar um pacote de ondas eletrônico de uma base para a outra.

No terceiro capítulo foi revisado como a dinâmica quântica eletrônica do sistema é descrita²⁵: Através do método de Chebyshev,

²⁵ Apenas a dinâmica eletrônica é calculada pelo formalismo de mecânica quântica.

onde o pacote de ondas eletrônico é propagado na base dos orbitais atômicos ou, através do método combinado AO/MO, onde o pacote é propagado na base dos orbitais moleculares. Para finalizar o capítulo, foi discutida a validade da aproximação adiabática durante a propagação eletrônica.

No quarto capítulo derivamos os termos de interação dipolar intra e intermolecular e interação coulombiana e detalhamos como são considerados dentro do método de Hückel estendido.

No Cap. (5), apresentamos um estudo⁽⁹⁾ onde utilizamos o método QMMM com dinâmica sequencial para investigar o processo de transferência de carga eletrônica interfacial em um sistema formado por um semiconductor de TiO₂ sensibilizado por corantes do tipo doador-ponte-aceitador (D – π – A). Sendo este um resultado direto de uma das metas desta tese: incluir, em nosso modelo computacional, a interação coulombiana que há entre o elétron fotoexcitado e o buraco criado com a excitação do sistema.

No capítulo *Mecânica Molecular e Acoplamento QM/MM*, foi mostrado o método de mecânica molecular utilizado para fazer a dinâmica nuclear do sistema e também, foi detalhada como são feitas as dinâmicas sequencial e paralela, mostrando como a excitação eletrônica do sistema é considerada na mecânica molecular. Vimos, através da ocupação eletrônica no sistema e da análise das funções correlações de pares, que a dinâmica sequencial é válida para processos de transferência de carga ultrarrápidos (< 1 ps), pois para tempos maiores, as ocupações eletrônica com e sem acoplamento QM/MM começam diferirem-se.

O método desenvolvido se mostrou ser eficiente no estudo de sistemas moleculares que apresentam solvatação^(9,10) e/ou interfaces⁽¹⁰⁾, e recentemente foi utilizado no estudo de processos de transferência de carga e energia em tríades⁽¹²⁾ e em sistemas heterogêneos. Com o desenvolvimento deste trabalho, os dois principais objetivos da tese resultaram em publicações (Refs. (10) e (13)). Além disto, publicamos um capítulo de livro (Ref. (11)) detalhando o método QMMM/DinEMol.

Quanto à divulgação do método, todo o código desenvolvido está disponível de forma gratuita através do site <http://code.google.com/p/charge-transfer/> onde as rotinas podem ser baixadas e utilizadas livremente.

7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Um problema que surge quando é considerado a interação coulombiana elétron-buraco e o acoplamento QM/MM é que o problema se torna não linear, influenciando diretamente na convergência das propriedades calculadas ao longo da simulação, como por exemplo, a ocupação eletrônica no sistema, as energias dos pacotes de ondas e a energia nuclear. Uma consequência direta da não linearidade do problema é a necessidade de diminuir o intervalo de tempo δt que é utilizado ao longo da dinâmica, aumentando o custo computacional. Constatamos que, quando consideramos o acoplamento QM/MM, a convergência da energia nuclear é bem mais instável que a da ocupação eletrônica, ou seja, o δt para o qual a energia nuclear converge é bem menor que aquele para o qual a ocupação eletrônica converge. Talvez um dos principais pontos a ser trabalho futuramente seja este, pois até então, a escolha do δt que é utilizado para discretizar o hamiltoniano e as coordenadas nucleares é feita da análise de várias simulações calculadas com diferentes intervalos de tempo. O ideal seria encontrar, se possível, uma maneira de “estabilizar” a dinâmica de maneira geral, se a necessidade de analisar o comportamento do sistema em função do intervalo de tempo.

Por fim, talvez o último efeito que ainda não está implementado em nosso método e que pode desempenhar papel importante em sistemas moleculares fotoexcitados, principalmente na presença de metais de transição, é o acoplamento spin-órbita. O elétron fotoexcitado, imediatamente após a excitação, possui orientação de spin oposta a do spin do elétron que se encontra no orbital onde ocorreu a fotoabsorção, sendo que este estado tem energia maior que aquele em que o elétron possui spin eletrônico com a mesma orientação do elétron que permanece no estado onde houve a fotoabsorção. Desta forma, esta inversão de spin que ocorre no sistema após a fotoexcitação é causada pelo acoplamento spin-órbita.

8 REFERÊNCIAS

- 1 Collini, E; Scholes, G. D; *Science*, **2009**, 323, 369.
- 2 O'regan, B e Grätzel, M; *Nature*, **2001**, 414, 338.
- 3 Fujishima, A. e Honda, K; *Nature*, **1972**, 238, 37.
- 4 Zhao, Y. e Liang WanZhen; *Chem. Soc. Rev*; **2012**, 41, 1075.
- 5 Adams, D. M, *et al*; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 103, 6668.
- 6 Akimov, A. V; Neukirch, A. J. e Prezhdo, O. V; *Chem. Rev*; **2013**, 113, 4496.
- 7 Marcus, R. A. e Sutin, N; *Biochim. Biophys. et Acta*, **1985**, 811, 265.
- 8 Hoff, D. A; *Dissertação de Mestrado. Dissertação (Física) - Universidade Federal de Santa Catarina*, **2011**.
- 9 Hoff, D. A; da Silva, R; Rego, L. G. C; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 15617.
- 10 Hoff, D. A; da Silva, R. e Rego, L. G. C; *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 21169.
- 11 Hoff, D. A. e Rego, L. G. C; *Chem. Modell*; **2013**, 10, 102.
- 12 Rego, L. G. C; Hames, B. H; Mazon, K. e Joswig, JO; *J. of Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 126.
- 13 da Silva, R; Hoff, D. A. e Rego, L. G. C; *J. of Phys. Cond. Matt*; **2015**, *aceito para publicação*.
- 14 Hames, B. C; *Dissertação de Mestrado. Dissertação (Física) - Universidade Federal de Santa Catarina*, **2014**.

- 15 Field, M. J; *A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems*, Second edition, **2007**, Cambridge University Press.
- 16 Cramer, C. J; *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*, First edition, **2002**, John Wiley & Sons Ltd.
- 17 McGlynn, S.P; Vanquickenborne, L. G; Kinoshita, M; Carroll, D. G; *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Primeira edição, **1972**, Holt, Rinehart and Winston, Inc.
- 18 Le Floch, P; *Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières*}, Sexta edição, **2006**.
- 19 Madjet, M. E; Abdurahman, A; Renger, T; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17268.
- 20 Ren, P; Ponder, J. W; *J. of Comp. Chem*; **2002**, 23, 1497.
- 21 Thole, B. T; *Chem. Phys*; **1981**, 59, 341.
- 22 van Duijnen, P. T; Swart, M; *J. of Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 2399.
- 23 Weiße A. e Fehske H; *Computational Many-Particle Physics*; **2008**, 739, 545.
- 24 Peyret, R; *Spectral Methods for Incompressible Viscous Flow*, **2002**, Springer.
- 25 Hoffmann, R; *J. Chem. Phys*; **1963**, 39, 1397.
- 26 Alcácer, L; *Introdução à Química Quântica Computacional*}, First edition, **2007**, IST Press.
- 27 Andrade, P. C. P; Freire, J. A; *J. Chem. Phys*; **2003**, 118, 6733-6740.
- 28 Sakurai, J. J; *Modern Quantum Mechanics*, Revised edition, **1994**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

- 29 <http://arxiv.org/abs/0711.1630>
- 30 Dobrovitski, V. V; De Raedt, H. A; *Phys. Rev*; **2003**, *67*, 056702.
- 31 <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/andreasm/academic/handouthtml/index.html>
- 32
- 33 Guseinov, I. I; Özmen, A. e Atav, Ü; *Int. J. of Quantum Chem*; **1998**, *67*, 199.
- 34 Guseinov, I. I; Mamedov, B. A e Aydin, R; *J. of Mol. Struc*; **2000**, *503*, 179.
- 35 Guseinov, I. I. e Mamedov, B. A; *J. of Mol. Struc*; **2000**, *528*, 245.
- 36 Özmen, A; Karakas, A; Atav, Ü. e Yakar, Y; *Int. J. of Quantum Chem*; **2003**, *91*, 13.
- 37 Rico, J. F; López, R; Aguado, A e Ramírez, G; *J. of Comp. Chem* **1998**, *19*, 1284.
- 38 Rico, J. F; López, R; Ema, I. e Ramírez, G; *J. of Comp. Chem*; **2004**, *25*, 1987.
- 39 Zettili, N; *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, Second edition, **2009**, *John Wiley & Sons Ltd*.
- 40 Yum, J. H; Hagberg, D. P; Moon, S. J; Karlsson, K. M; Marinado, T; Sun, L; Hagfeldt, A; Nazeeruddin, M. K; Grätzel, M; *Angew. Chem* ; **2009**, *48*, 1576.
- 41 Kim, S; Lee, J. K; Kang, S. O; Ko, J; Yum, J. -H; Fantacci, S; De Angelis, F; Di Censo, D; Nazeeruddin, M. K; Grätzel; *J. Am. Chem. Soc*; **2006**, *128*, 16701.
- 42 Hagfeldt, A; Boschloo, G; Sun, L; Kloo, L; Petterson, H; *Chem. Rev*; **2010**, *110*, 6595.

- 43 Xu, J; Wang, L; Liang, G; Bai, Z; Wang, L; Xu, W; Shen, X; *Spectrochim. Acta*, **2011**, 87, 287.
- 44 Myllyperkiö, P; Manzoni, C; Polli, D; Cerullo, G; Korppi-Tommola, J; *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 13985.
- 45 Hagberg, D. P; Marinado, T; Karlsson, K. M; Nonomura, K; Qin, P; Boschloo, G; Brinck, T; Hagfeldt, A; Sun, L; *J. Org. Chem*; **2007**, 72, 9550.
- 46 Thomas, K. R. J; Hsu, Y. C; Lin, J. T; Lee, K. M; Ho, K. C; Lai, C. H; Cheng, Y. M; Chou, P. T; *Chem. Mater*; **2008**, 20, 1830.
- 47 Liu, J; Li, R; Si, X; Zhou, D; Shi, Y; Wang, Y; Jing, X; Wang, P; *Energy Environ. Sci*; **2010**, 3, 1924.
- 48 Balzani, V; Juris, A; Venturi, M; *Chem. Rev*; **1996**, 96, 759-833.
- 49 Gawelda, W; *Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy of Transition Metal Complexes*, **2006**, Ph.D Thesis.
- 50 Carlos, R. M; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1686-1694.
- 51 Wallin, S; Davidsson, J; Modin, J; Hammarström, L; *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 4697-4704.
- 52 Yeh, A. T.; Shank, C. V.; McCusker, J. K; *Science*, **2000**, 289, 935-938.
- 53 Webb, M. A; Knorr, F. J; McHale, J. L; *J. Raman Spectrosc*; **2001**, 32, 481-485.
- 54 McCusker, J. K; *Acc. Chem. Res*; **2003**, 36, 876-887.
- 55 Gawelda, W; Johnson, M.; de Groot, F. M. F.; Abela, R.; Bressler, C.; Chergui, M; *J. Am. Chem. Soc*; **2006**, 128, 5001-5009.
- 56 Cannizzo, A; van Mourik, F; Gawelda, W; Zgrablic, G; Bressler, C; Chergui, M; *Angew. Chem*; **2006**, 118, 32461-3248.

- 57 Jackson, J. D; *Classical Electrodynamics*, Third edition, **1998**, John Willey & Sons, Inc.
- 58 Lide, D. R; *Handbook of Chemistry and Physics*, 85^a edição, **2005**, CRC Press.
- 59 Mikkola, S; Tanikawa, K; *MNRAS*, **2013**, 430, 2822.
- 60 Gust, D; Moore, T. A; Moore, A. L; *Acc. Chem. Res*; **2001**, 34, 40.
- 61 McConnell, I; Gonghu, L; Brudvig, G. W; *Chem. Biol*; **2010**, 17, 434.
- 62 Scholes, G. D; Fleming, G. R; Olaya-Castro, A; van Grondelle, R; *Nat. Chem*; **2011**, 3, 763.
- 63 Balanay, M. P; Kim, S. M; Lee, M. J; Lee, S. H; Kim, D. H; *Bull. Korean Chem. Soc*; **2009**, 30, 2077.
- 64 Hess, B; Kutzner, C; van der Spoel, D; Lindahl, E; *J. Chem. Theory Comput*; **2008**, 4, 435.
- 65 Hess, B; van dev Spoel, D; Lindahl, E; *et al*; *GROMACS - User Manual*, **Version 4.5.6**.
- 66 Haupt, R. L.; Haupt, S. E.L; *Practical Genetic Algorithm*, Segunda edição, Wiley-Interscience.
- 67 Frisch, M. J; Trucks, G. W; Schelegel, H. B; *et al*; *Gaussian 03*, revision C02, **2004**, Gaussian Inc.
- 68 da Silva, R; Rego, L. G. C; Freire, J. A; Rodriguez, J; Laria, D; Batista, V. S; *J. Phys. Chem C*, **2010**, 114, 19433.
- 69 Gregory, J. K; Clary, D. C; Liu, K; Brown, M. G; Saykally, R. J; *Science*, **1997**, 275, 814-817.

- 70 Zhang, F; Luo, Y; Song, J; Guo, X; Liu, W; Ma, C; Huang, Y; Ge, M; Bo, Z; Meng, Q. B; *Dyes Pigm*; **2009**, *81*, 224.
- 71 Sihori, R; Kim, D. H; Yu, S. C; Lee, S. H; *Dyes, Pigm*; **2012**, *92*, 1132.
- 72 Frenkel, D; Smit, B; *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, First edition, **2002**, *Academic Press*.
- 73 Sutcliffe, B. T; *Fundamental of Computational Quantum Chemistry, Computational Techniques in Quantum Chemistry*, Eds.: Diercksen, G. H. F; Sutcliffe B. T. e Veillard A; Reidel, Boston, **1975**, p. 1.
- 74 Schatz, G. C. e Ratner, M. A; *Quantum Mechanics in Chemistry*, Primeira edição, **2002**, *Dover Publications, Inc*.
- 75 Szabo, A. e Ostlund, N. S; *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Primeira edição, **1996**, *Dover Publications, Inc*.
- 76 Skourtis, S. S; *Chem. Phys. Let*; **2003**, *372*, 224.
- 77 Teklos, A. e Skourtis, S. S; *Chem. Phys*; **2005**, *319*, 52.
- 78 Cederbaum, L. S; *The J. of Chem. Phys*; **2008**, *128*, 12401.
- 79 Yarkony, D. R; *Rev. Mod. Phys*; **1996**, *68*, 985.
- 80 Worth, G. A; Cederbaum, L. S; *Annu. Rev. Phys. Chem*; **2004**, *55*, 127.
- 81 Azumi, T; Matsuzaki, K; *Photochemistry and Phorobiology*; **1977**, *25*, 315.
- 82 Hirsch, G; Bruna, P. J; Buenker, R. J; Peyerimhoff, S. D; *Chem. Phys*; **1980**, *45*, 335.
- 83 Cornell, W. D; Cieplak P; Bayly, C. I; *et al*; *J. Am. Chem. Soc*; **1995**, *117*, 5179.

- 84 Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J; *J. Am. Chem. Soc*; **1988**, *110*, 1657.
- 85 Todorov, I. T. e Smith, W; *The DL-POLY-4 User Manual*, Versão 4.01.0, **2010**.
- 86 Adams, D. J; *The J. of Chem. Phys*; **1983**, *78*, 2585.
- 87 Wolf, D; Koblinski, P; Phillpot, S. R; Eggebrecht, J; *The J. of Chem. Phys*; **1999**, *110*, 8254.
- 88 Gdoutos, E. E; Agrawal, R; Espinosa, H. D; *Int. J. for Num. Met. in Eng*; **2010**, *84*, 1541.
- 89 Fennell, C. J. e Gezelter, D; *The J. of Chem. Phys*; **2006**, *124*, 234104.
- 90 Wolf, D; *Phys. Rev. Let*; **1992**, *68*, 3315.
- 91 Demontis, P; Spanu, S. e Suffritti, G. B; *J. of Chem. Phys*; **2001**, *114*, 7980.
- 92 Kaviany, M; *Heat Transfer Physics*, Primeira edição, **2008**, Cambridge University Press.
- 93 Schuler, L. D; Daura, X. e van Gunsteren W. F; *J. of Comp. Chem*; **2001**, *22*, 1205.
- 94 Rego, L. G. C; da Silva, R; Freire, J. A; Snoeberger, R. C; Batista, V. S; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 1317.
- 95 Berendsen, H. J. C; Postma, J. P. M; DiNola, A. e Haak, J. R; *J. Chem. Phys*; **1984**, *81*, 3684.
- 96 Tully, J. C; *J. Chem. Phys*; **1990**, *93*, 1061.
- 97 Feynman, R. P; *Phys. Rev*; **1939**, *56*, 340.

- 98** Ronen, Y; *An. of Nucl. En*; **2002**, 29, 6397.
- 99** Di Ventra M e Pantelides, S. T; *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 16207.
- 100** Esteve, J. G; Falceto, F. e Canal, C. G; *Phys. Let. A*, **2010**, 374, 819.
- 101** Ehrenfest, P; *Z. Phys*; **1927**, 45, 455.
- 102** Bolivar, A. O; *Rev. Bras. de Ens. de Fís*; **2001**, 23, 190.
- 103** Bolivar, A. O; *Rev. Bras. de Ens. de Fís*; **2003**, 25, 169.
- 104** Shankar, R; *Principles of Quantum echanics*, Segunda edição, **1994**, Penum Press.

A. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Em estudos de sistemas moleculares, é muito comum ser utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer⁽⁷²⁻⁷⁷⁾. Tal aproximação consiste em assumir que as autofunções do sistema molecular podem ser separadas em uma parte nuclear e outra eletrônica e, analogamente, para as variáveis nucleares e eletrônicas, tal que

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Phi(\{\vec{R}\})\varphi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \quad (\text{A.1})$$

onde Φ e φ representam, respectivamente, as funções de onda nuclear e eletrônica e Ψ é a função de onda total. O hamiltoniano do sistema molecular é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{m_\alpha} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Na Eq. (A.1), observe que a função de onda eletrônica, φ , depende parametricamente das coordenadas nucleares $\{\vec{R}\}$, além das coordenadas eletrônicas $\{\vec{r}\}$, enquanto que a função de onda nuclear, Φ , depende apenas das coordenadas nucleares. Com isto, podem-se descrever aproximadamente as funções de onda nuclear e eletrônica. Assim, resolve-se a equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico \hat{H}_1 , para o movimento de N_{el} elétrons sob um potencial gerado por N_{nucl} cargas pontuais, ou seja,

$$\hat{H}_1\varphi = E_{el}\varphi. \quad (\text{A.3})$$

Como o movimento eletrônico é muito mais rápido que o nuclear, é razoável utilizar o valor médio das coordenadas eletrônicas no

hamiltoniano nuclear. Desta forma, utilizando as Eqs. (A.2) e (A.3), tem-se

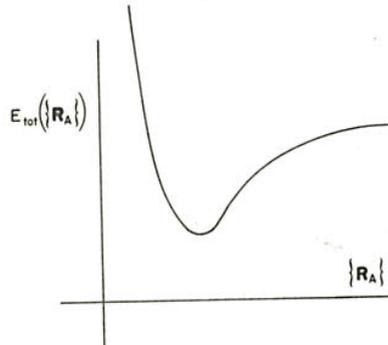
$$\begin{aligned} \hat{H}_{nucl} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \\ &\quad \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) \right\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + E_{tot}(\{\vec{R}\}). \end{aligned} \quad (A.4)$$

O termo E_{tot} , na equação acima, é a superfície de energia potencial sentida pelos núcleos (Fig. (A.1)). Na aproximação de Born-Oppenheimer os núcleos se movem nesta superfície de energia potencial, que é obtida pela solução do problema eletrônico tomando-se a posição dos núcleos como parâmetros no hamiltoniano eletrônico. A equação de Schrödinger para os núcleos torna-se então

$$\hat{H}_{nucl}\Psi = E\Psi, \quad (A.5)$$

de onde se obtém o comportamento vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular. O termo E na equação acima é a energia total do sistema na aproximação de Born-Oppenheimer, na qual está incluída a energia nuclear e eletrônica.

Figura A.1. Esquema da superfície de energia potencial do movimento nuclear.



Através da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos separar os movimentos nuclear e eletrônico. A grande maioria dos métodos de simulação de dinâmica molecular utiliza esta aproximação para tratar independentemente elétrons e núcleos, desprezando efeitos não adiabáticos. Os efeitos não adiabáticos ocorrem quando há acoplamento entre as superfícies de energia potencial, os quais podem ser causados pela interação destas superfícies ou por excitação elétron-núcleo⁽⁹⁵⁾.

No método apresentado nesta tese, não resolvemos o problema nuclear por meio da resolução da Eq. (A.3), mas sim, por meio de equações clássicas, para um campo de forças também clássico, como detalhado no Cap. (6). O tratamento semiclássico dos núcleos pode ser justificado pelo teorema de Ehrenfest, apresentado no Ap. (C).

B. TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

O teorema de Hellmann-Feynman (HF) relaciona a derivada parcial da energia total do sistema, em relação a determinado parâmetro, com o valor médio da derivada do hamiltoniano, em relação a este mesmo parâmetro⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾. Tal teorema é muito útil em física do estado sólido e física atômica e molecular, podendo ser aplicado, por exemplo, para calcular forças em teorias semiclássicas, bem como para encontrar o valor esperado de determinada propriedade.

Através do teorema de Hellmann-Feynman é possível definir a força generalizada sobre um sistema atômico devido à variação de algum parâmetro. Classicamente, dado um potencial $U(\lambda)$, podemos definir uma força generalizada como $F(\lambda) = -\nabla U(\lambda)$. Contudo, em mecânica quântica, existem dois caminhos possíveis para “implementar” esta aproximação: Para um hamiltoniano quântico $\hat{H}(\lambda)$, pode-se definir a força generalizada como $F(\lambda) = -\partial E(\lambda)/\partial \lambda$. Alternativamente, é possível calcular o valor esperado de $\partial \hat{H}(\lambda)/\partial \lambda$, no estado Ψ , ou seja, $F(\lambda) = -\langle \Psi | \partial \hat{H}(\lambda)/\partial \lambda | \Psi \rangle$. Por meio do teorema HF é possível verificar, como mostraremos na Eq. (B.5), que estas duas definições podem ser completamente equivalentes.

A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$\hat{H}(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde \hat{H} , E e Ψ são, respectivamente, o hamiltoniano, a energia do sistema e o estado do sistema, com

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (\text{B.2})$$

escrito como uma combinação de autofunções do hamiltoniano²⁶. Multiplicando a Eq. (B.1) à esquerda por $\langle \Psi |$ e utilizando a Eq. (B.2), encontramos

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (\text{B.3})$$

²⁶ Se o pacote de ondas $|\Psi\rangle$ for estacionário, o mesmo não precisa necessariamente ser construído com autofunções do hamiltoniano.

Derivando a equação acima com relação ao parâmetro λ , tem-se

$$\begin{aligned}
 \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \\
 &= \left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \middle| \hat{H}(\lambda) \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \hat{H}(\lambda) \middle| \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \\
 &= E(\lambda) \left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle \\
 &\quad + E(\lambda) \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \\
 &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (\text{B.4})
 \end{aligned}$$

Por fim, utilizando a Eq. (B.2) na equação acima, obtemos

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle, \quad (\text{B.5})$$

que é a equação do teorema de Hellmann-Feynman, também conhecida como a forma diferencial do teorema HF. Este resultado é válido apenas para as funções de onda que satisfazem a Eq. (B.1). Através da forma diferencial é possível chegar também à forma integral do teorema.

A Eq. (B.5) não se aplica para a equação de Schrödinger dependente do tempo⁽⁹⁸⁾,

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(\lambda) |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{B.6})$$

Multiplicando a Eq. (B.6) à esquerda por $\langle \Psi |$ e utilizando a Eq. (B.2), encontramos

$$i\hbar \left\langle \Psi(\lambda, t) \left| \frac{\partial |\Psi(\lambda, t)\rangle}{\partial t} \right. \right\rangle = \langle \Psi(\lambda, t) | \hat{H}(\lambda, t) | \Psi(\lambda, t) \rangle. \quad (\text{B.7})$$

Por fim, fazendo o mesmo procedimento feito na Eq. (B.4) e considerando que as derivadas com relação ao tempo e ao parâmetro λ comutam, tem-se

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \Psi(\lambda, t) \left| \frac{\partial |\Psi(\lambda, t)\rangle}{\partial \lambda} \right. \right\rangle = \left\langle \Psi(\lambda, t) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda, t)}{d\lambda} \right| \Psi(\lambda, t) \right\rangle. \quad (\text{B.8})$$

A equação acima está relacionada à força para um dado grau de liberdade λ . Se o parâmetro λ for, por exemplo, o vetor posição de um dado núcleo, então o lado esquerdo da equação acima é simplesmente a derivada temporal do operador momento do núcleo⁽⁹⁸⁾.

B.1 FORÇA MOLECULAR

Uma aplicação comum do teorema HF é no cálculo de forças moleculares. A força f_λ associada ao parâmetro λ é tal que $f_\lambda d\lambda$ mede o trabalho virtual feito ao longo do deslocamento $d\lambda$. Portanto,

$$f_\lambda = -\frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (\text{B.9})$$

Assim, considerando que o parâmetro λ da Eq. (B.5) representa a componente μ ($\mu = x, y, z$) da coordenada do núcleo α e utilizando a forma diferencial do teorema HF, a força na direção μ sobre o núcleo α é dada por

$$f_\alpha^\mu = -\left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{H}}{dR_\alpha^\mu} \right| \Psi \right\rangle \quad (\text{B.10})$$

Considerando um sistema molecular composto por n elétrons e N núcleos, seu hamiltoniano, desconsiderando efeitos relativísticos e de spin, é dado por²⁷

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\
 &\quad \sum_\alpha^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_\alpha^N \sum_j^n \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_j|} \\
 &= \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n V_{ij} + \\
 &\quad \sum_\alpha^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_\alpha^N \sum_j^n \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_j|} \tag{B.11}
 \end{aligned}$$

Da equação acima sabemos que $\partial \hat{T}_{el} / \partial \vec{R}_\alpha^\mu = \partial \hat{T}_{nucl} / \partial \vec{R}_\alpha^\mu = \partial V_{ij} / \partial \vec{R}_\alpha^\mu = 0$. Com isto, temos que

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_\alpha^\mu} &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha^\mu} \left(\sum_\alpha^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_\alpha^N \sum_j^n \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_j|} \right) \\
 &= Z_\alpha \left(- \sum_{\beta \neq \alpha}^N Z_\beta \frac{R_\alpha^\mu - R_\beta^\mu}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^3} + \sum_j^n \frac{R_\alpha^\mu - r_j^\mu}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_j|^3} \right). \tag{B.12}
 \end{aligned}$$

Voltando à Eq. (B.10) e escrevendo-a em termos da densidade de carga eletrônica ρ , encontramos

²⁷ Como a equação acima já foi apresentada várias vezes ao longo do texto, não será detalhado aqui o significado de cada termo e contante da mesma.

$$f_{\alpha}^{\mu} = Z_{\alpha} \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{R_{\alpha}^{\mu} - r_j^{\mu}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_j|^3} - \sum_{\beta \neq \alpha}^N Z_{\beta} \frac{R_{\alpha}^{\mu} - R_{\beta}^{\mu}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|^3} \right). \quad (\text{B.13})$$

Uma forma muito comum de escrever a equação anterior é em termos do campo elétrico:

$$f_{\alpha}^{\mu} = Z_{\alpha} \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) E_{\alpha}^{\mu}(r) - \sum_{\beta \neq \alpha}^N Z_{\beta} \frac{R_{\alpha}^{\mu} - R_{\beta}^{\mu}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|^3} \right), \quad (\text{B.14})$$

onde E_{α}^{μ} é o campo elétrico gerado pelo núcleo α na direção μ . Através das Eqs. (B.13) e (B.14) é possível calcular a força que determinado núcleo do sistema está sofrendo e então, encontrar distâncias de ligações e ângulos de equilíbrio, entre outras propriedades.

Através deste teorema e definindo o parâmetro λ como sendo a coordenada do núcleo i e assumindo não haver campos externos, Feynman mostrou^(96,99) que a força sobre um núcleo devido aos outros núcleos e aos elétrons, para uma configuração específica do sistema, é exatamente o que seria calculado por eletrostática clássica devido aos outros núcleos e à densidade de carga eletrônica. Este resultado é conhecido como teorema eletrostático⁽⁹⁹⁾.

Podemos ver que os termos de interação elétron-núcleo e núcleo-núcleo da Eq. (B.13) são inversamente proporcionais ao quadrado da distância. Se olharmos para a Eq. (6.21)²⁸ que descreve, em nosso

²⁸ Eq. (6.21):

método, a força sobre o átomo i , podemos ver que um dos termos de acoplamento elétron-núcleo e o potencial coulombiano (termo coulombiano do campo de forças) também possuem esta dependência com a distância. Porém, em nosso método há termos adicionais, pois as interações são descritas por campos de forças onde, resumidamente, as interações intramoleculares são descritas por campos de interação ligante, de torção e de deformação diédrica e, as interações intermoleculares, através dos potenciais coulombianos e de Lennard-Jones.

$$\begin{aligned}
 V_i = -\vec{\nabla} & \left[\sum_j K_{ij}^{lig} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{j,k} K_{ijk}^{ang} (\theta_{jik} - \theta_o)^2 \right. \\
 & + \sum_{j,k,l} \sum_{n=0}^5 C_{nijkl} \cos^n \phi_{ijkl} \\
 & + 4 \sum_j \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_o} \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \\
 & \left. + \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_o} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\Delta q_j}{\vec{r}_{ij}} + \frac{\vec{p}_k^{ind} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ik}^3} \right) \right]. \tag{B.15}
 \end{aligned}$$

C. TEOREMA DE EHRENFEST

No apêndice anterior vimos que através do teorema de Hellmann-Feynman é possível calcular propriedades semiclássicas para estados estacionários do sistema, tais como forças. Neste apêndice iremos apresentar o teorema de Ehrenfest⁽¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾, através do qual podemos encontrar equações de movimento para o sistema.

O teorema de Ehrenfest é expresso matematicamente pela relação

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle, \quad (\text{C.1})$$

onde A é um observável e H é o hamiltoniano do sistema.

Derivando, em relação ao tempo, o valor médio do operador A , temos

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \Psi | A | \Psi \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \middle| A \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial A}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| A \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \middle| A \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{A} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Da equação de Schrödinger, utilizamos as relações

$$\frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H |\Psi\rangle \quad (\text{C.3})$$

e

$$\frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | H \quad (\text{C.4})$$

Para obter a fórmula de Ehrenfest, utilizamos as equações acima na Eq. (C.2). Com isto, obtemos

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | HA | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | AH | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (\text{C.5})$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

C.1 CONEXÃO COM AS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO SEMICLÁSSICAS

Considerando um sistema físico unidimensional composto por uma partícula de massa m movendo-se em um campo vetorial conservativo, o hamiltoniano é dado por

$$H(x, p, t) = \frac{p^2}{2m} + V(x, t) \quad (\text{C.6})$$

Através do teorema de Ehrenfest, temos que

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, p] \rangle + \left\langle \frac{\partial p}{\partial t} \right\rangle \quad (\text{C.7})$$

Como o operador p não tem dependência temporal explícita ($\partial p / \partial t = 0$) e comuta com ele mesmo ($[p^2, p] = 0$), da equação acima temos que

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [V(x, t), p] \rangle \quad (\text{C.8})$$

Sabendo que $p = -i\hbar\nabla$, reescrevemos a equação acima na forma integral,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \int [-i\hbar\Psi^*V(x, t)\nabla\Psi + i\hbar\Psi^*\nabla(V\Psi)]dx \\ &= \int [\Psi^*V\nabla\Psi - \Psi^*\nabla(V\Psi)]dx \\ &= \int \Psi^*V\nabla\Psi dx - \int \Psi^*\nabla V\Psi dx - \int \Psi^*V\nabla\Psi dx \\ &= \int \Psi^*\nabla V\Psi dx = -\left\langle \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Ademais, através do teorema de Ehrenfest, encontra-se

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, x] \rangle + \left\langle \frac{\partial x}{\partial t} \right\rangle \\
 &= -\frac{i\hbar}{2m} \int \Psi^* \nabla V(x\Psi) dx + \frac{i\hbar}{2m} \int \Psi^* x \nabla \nabla V \Psi dx \\
 &= -\frac{i\hbar}{2m} \int \Psi^* [\nabla^2 x \Psi + 2\nabla_x \nabla \Psi + x \nabla^2 \Psi] dx \\
 &\quad + \frac{i\hbar}{2m} \int \Psi^* x \nabla^2 V \Psi dx \\
 &= -\frac{i\hbar}{2m} \int \Psi^* \nabla \Psi dx = -\frac{\langle p \rangle}{m} \tag{C.10}
 \end{aligned}$$

Expandindo $\partial V(x, t)/\partial t$ em torno do ponto médio $\langle x \rangle$ e calculando a média deste, temos que

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} \right\rangle &= \frac{\partial V(\langle x \rangle, t)}{\partial t} + \langle x - \langle x \rangle \rangle \frac{\partial^2 V(\langle x \rangle, t)}{\partial t^2} + \\
 &\quad \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 V(\langle x \rangle, t)}{\partial t^2} + \dots \tag{C.11}
 \end{aligned}$$

onde $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ é a largura de Ψ . Supondo que Ψ seja normalizável, temos que $\langle x - \langle x \rangle \rangle$ e admitindo que Δx é pequeno de modo que V varie muito pouco em torno de $\langle x \rangle$, obtemos

$$\left\langle \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial V(\langle x \rangle, t)}{\partial t} \tag{C.12}$$

Voltando à Eq. (C.9), encontramos

$$\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial t} = -\left\langle \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} \right\rangle. \tag{C.13}$$

Com isto, obtemos, por aproximação, as equações de Newton (Eqs. (C.20) e (C.13)) a partir das equações de Schrödinger. Desta forma, o teorema de Ehrenfest pode ser utilizado para justificar o

tratamento clássico da dinâmica nuclear do sistema, pois podemos assumir que o potencial sentido por cada núcleo do sistema varia pouco com uma pequena mudança da posição do mesmo e que a função de onda nuclear é bem localizada, considerações feitas para encontrar a Eq. (C.13).