

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

David Velasco Villamizar

**TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS
MOLECULARES**

Florianópolis(SC)

2012

David Velasco Villamizar

**TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA EM SISTEMAS
MOLECULARES**

Dissertação submetido ao Programa em Pós-
graduação em Física para a obtenção do
Grau de Mestrado em Física.
Orientadora: Luis Guilherme de Carvalho
Rego

Florianópolis(SC)

2012

Catologação na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Dedico esse trabalho a minha duas grandes famílias: Velasco e Villamizar, a todos meus colegas colombianos e brasileiros, a todos meus amigos, pois nunca me esquecerei deles, a todas as pessoas especiais que conheço, saibam que sempre os levarei no meu coração pelos gratos momentos de sortilégio compartilhados. Em última instância eu gostaria de dedicar esse trabalho a todas essas pessoas que acreditam na educação como a base de um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

Em primeira instância agradecerei a Deus por ter-me concedido a vontade de viver nesse maravilhoso mundo, cheio e recheio de muitas alegrias e surpresas que me enchem de motivos a mais pelo milagre da vida. Agradeço aos meus pais, meus irmãos e meus sobrinhos, pela sua árdua e inimplorável companhia, embora estando longe da terra natal, nos sentimos como se vivêssemos debaixo do mesmo teto. Gostaria de fazer meus melhores reconhecimentos à conexão digital existente hoje em dia, sendo que ela tem sido de grande ajuda ao ser capaz de quebrar fronteiras físicas ao manter nossos vínculos afetivos e perdura-los. Agradeço à Colômbia por ter-me possibilitado do conhecimento suficiente e capacitar-me na minha formação como físico, ao abrir-me as portas para vir a um país assombroso. Ao Brasil, agradecendo-lhe a esse país tropical, abençoados por Deus, que é bonito por natureza, pela oportunidade dada e patrocinar uma grande mudança de vida, e estilo de pensar, ao facilitar-me a possibilidade de interagir com a sua gente e experimentar coisas inesquecíveis, ao igual do suporte financeiro oferecido pela CAPES e o projeto REUNI, pela sua ajuda incondicional. Agradeço aos meus colegas de sala, pelas tertúlias compartilhadas e o bom cafézinho consumido. Um agradecimento especial ao meu colega, o Maurício, pelas árduas aulas de língua portuguesa, correções e, o mais importante, ensinar-me todos os trocadilhos existentes e que existirão, mostrando-me a riqueza da língua falada. Ao meus colegas colombianos por todos os momentos compartilhados, à família Roldán Florez pelas alegrias convidadas, ao meu xará, grande amigo e augúrio. Aos meus amigos brasileiros, pela sua grata companhia e ajuda oferecida, sem nomeá-los, lhes agradeço todos os momentos compartilhados, os convites de viagens, os jogos de sinuca, as danças de forró, as piadas ditas, as trilhas feitas e o carisma brindado, a todos eles muchas gracias. Agradeço sem hesitar ao nosso secretário da pós-graduação em física, o Antonio, por ser uma pessoa altamente prestativa. Pois se ele fosse uma maquina térmica, a sua eficiência seria a mais alta, quebrando com a termodinâmica conhecida. Finalmente agradeço a o meu orientador, o professor Luis Guilherme, por sua árdua compressão, paciência e ajuda nesse processo de aperfeiçoamento de um físico para mestre.

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma análise teórica do fenômeno de transferência eletrônica (ET) para dois sistemas moleculares. Inicialmente é apresentada uma breve introdução sobre o processo de transferência eletrônica, seguida de uma descrição de seu papel em dispositivos fotovoltaicos orgânicos e poliméricos. Prossegue-se com uma descrição detalhada da teoria usada nesta dissertação e das diferentes técnicas computacionais utilizadas para realizar a propagação temporal de pacotes de onda eletrônicos em sistemas moleculares. Dois modelos físicos são investigados pelo formalismo. No primeiro caso apresenta-se uma análise do fenômeno de transferência eletrônica em um sistema doador-aceitador assistido por ponte: dois átomos de berílio atuam como o par doado-aceitador, para os quais a transferência é intermediada por uma estrutura molecular rígida (cadeia de polietileno) $C_{17}H_{36}$. Examinou-se as consequências para a transferência dos diferentes comprimentos de ligação que conectam doador e aceitador com a ponte, e a variação do número de unidades de etileno na ponte. Os cálculos demonstram a transição entre a transferência de carácter ôhmico e a super-transferência, em acordo com outros formalismos. O segundo modelo de estudo consiste de uma cadeia triatômica dinâmica idealizada para a investigação dos efeitos do movimento iônico sobre a dinâmica eletrônica. Fica evidenciado que em frequências nucleares baixas a dinâmica eletrônica é de carácter adiabático. Em contrapartida, frequências maiores conduzem à efeitos de carácter não adiabático.

Palavras-chave: Transferência eletrônica, doador-aceitador, transferência ôhmica, super-transferência, adiabático, não adiabático.

ABSTRACT

This work presents a theoretical analysis of the electron transfer process for two types of molecular systems. It begins with a brief introduction about the electron transfer process, which is followed by a discussion about the relevance of the process to the operation of organic and polymeric photovoltaic devices. In the sequence, the relevant theory is explained in detail, particularly the computational methods that are used to time propagate electronic wavepackets in molecular structures. Two physical models are investigated with the formalism. In the first case, the analysis of the electron transfer mechanism is carried for a donor-acceptor system coupled by a bridge: two beryllium atoms act as the donor-acceptor pair, and the electronic transfer takes place through a rigid molecular structure (polyethylene chain) $C_{17}H_{36}$. The effects caused by changing bond lengths between donor/acceptor sites and the bridge as well as varying the number of ethylene units in the bridge were investigated. The calculations show a transition of the transfer behaviour from ohmic to super-exchange, in accordance with predictions made by different formalisms. The second model system consists of a tri-atomic dynamic chain, which is thought for studying the effects of the ionic motion on the electronic dynamics. The present study shows that the electronic dynamics is adiabatic at low nuclear frequencies whereas at high nuclear frequencies non-adiabatic effects arise.

Keywords: Electron transfer, donor-acceptor, ohmic transfer, super-exchange, adiabatic, non-adiabatic.

Lista de Figuras

1.1	Esquema de ET no par doador-aceptor.	2
1.2	ET no sistema doador-aceptar mediado por ponte. Visualização dos níveis energéticos e a função de onda para dois regimes de transferência.	5
1.3	Arranjo de supermolécula coleitora de luz.	8
2.1	Processos de perda da eficiência nas células solares.	10
2.2	Espetro de absorção AM 1.5	11
2.3	Gráfico da eficiência das células solares a base de silício em função do custo de produção.	12
2.4	Duas das arquiteturas mais usadas nas células solares orgânicas.	13
2.5	Esquema do processo de fotogeração de eletricidade nas células solares orgânicas.	14
3.1	Esboço da propagação combinada AO/MO com aproximação adiabática na base localizada.	33
3.2	Esboço da propagação MO, com aproximação adiabática na base deslocalizada.	33
4.1	Estrutura Be-(C ₁₇ H ₃₆)-Be usada para a análise de ET.	38
4.2	DOS da estrutura Be-(C ₁₇ H ₃₆)-Be para diferentes comprimentos de ligação Be-H.	42
4.3	Esquema do deslocamento energético dos orbitais moleculares <i>p</i> por causa do acople do Be com a estrutura (H-ponte).	43
4.4	Probabilidade de sobrevivência eletrônica em função do comprimento da ligação (Be-H).	44
4.5	Período de oscilação eletrônica em função do comprimento de ligação e do número de etilenos que compõem a ponte.	45
4.6	Distribuição espacial da nuvem eletrônica em função do tempo na estrutura Be-(C ₁₇ H ₃₆)-Be.	46

5.1	a) Estrutura molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, formado por três ligantes bipyridina (bpy) que envolvem o íon Ru^{II} no centro do complexo. b) Esquema do mecanismo de transferência de carga enfatizando a simetria com sistema. Na figura b), as flechas indicam a cinética da transferência eletrônica inter-ligantes através de $\text{BP}\alpha$ ($\alpha=1, 2, 3$).	48
5.2	Probabilidade de sobrevivência calculada em função do tempo (em picosegundos) para o ligante BP1 do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em movimento térmico a $T = 300 \text{ K}$, no vácuo, utilizando os métodos a) propagação combinada AO/MO e b) propagação por MO.	49
5.3	Na esquerda, modelo composto de átomos de H formando uma cadeia com condições periódicas de contorno na direção de seu comprimento. No caso dinâmico, o átomo central executa oscilações de pequena amplitude em torno de sua posição de equilíbrio. Na direita, estrutura equivalente na forma triangular.	49
5.4	Na esquerda, estrutura nodal dos orbitais moleculares. Na direita, estrutura dos níveis de energia.	50
5.5	Na esquerda, dinâmica da população eletrônica em cada um dos átomos da cadeia linear (L,C,R). Na direita, dinâmica da população eletrônica em cada um dos ligantes $\text{BP}\alpha$ ($\alpha=1,2,3$) e no íon Ru^{2+} do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	52
5.6	Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e MO (vermelho).	54
5.7	Variação temporal das energias $E_\phi(t)$ dos orbitais adiabáticos $\phi_i(t)$. Em destaque os cruzamentos entre os orbitais do dubleto.	54
5.8	Dependência temporal da representação dos orbitais moleculares (adiabáticos) em termos dos orbitais atômicos, $ \phi_i(t)\rangle = A_L^i(t) L\rangle + A_C^i(t) C\rangle + A_R^i(t) R\rangle$ ($i=1,2,3$). A representação de cores é: azul para A_L , vermelho para A_C e verde para A_R	55
5.9	Cruzamento entre superfícies de energia potencial correspondentes ao átomos da esquerda (L), direita (R).	55
5.10	Variação temporal das energias $E_\phi(t)$ dos orbitais adiabáticos $\phi_i(t)$. Em destaque as oscilações dos orbitais do dubleto após das correções do cruzamento.	57

5.11	Dependência temporal da representação dos orbitais moleculares (<i>adiabáticos</i>) em termos dos orbitais atômicos, $ \phi_i(t)\rangle = A_L^i(t) L\rangle + A_C^i(t) C\rangle + A_R^i(t) R\rangle$ ($i=1,2,3$). A representação de cores é: azul para A_L , vermelho para A_C e verde para A_R . Os cruzamento dos orbitais $ \phi_i(t)\rangle$ estão reparados.	57
5.12	Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e (vermelho) MO depois das correções de cruzamento.	58
5.13	População eletrônica no H_3 , $T_{nuc} = 25ps$	59
5.14	60
5.15	População eletrônica no H_3 , $T_{nuc} = 25ps$	61
5.16	Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e (vermelho) MO após das correções de cruzamento.	62
A.1	Esquema de elétrons e núcleos constituindo uma molécula.	68
A.2	Desenho de superfícies de potencial.	72
A.3	Esquema de Franck-Condon: Clássico e Quântico.	73
A.4	Espetro de Absorção do modelo de Franck-Condon.	74
B.1	Reação de transferência eletrônica na representação de Marcus.	76
B.2	Superfícies parabólicas de potencial para o reativo e o produto.	77
B.3	Superfícies de energia potencia não adiabáticas.	78
B.4	Representação quântica unidimensional da teoria de Marcus.	81
C.1	Esquema da descrição do problema de Landau-Zener.	86
D.1	Exemplo de um polinômio de ordem 3 com raiz duplamente degenerada.	88
E.1	Molécula de Alilo (C_3H_5).	89

Nomenclatura

β	Fator de atenuação com distância do acoplamento eletrônico
E_F	Energia do nível de Fermi
A	Estado aceitador
A	Orbital antiligante
AFM	Atomic Force Microscopy
AM	Air Mass: Coeficiente de massa de ar
AO	Atomic Orbitals
B	Orbital ligante
Bulk	Heterojunções interpenetradas
CT	Transferência de Carga
D	Estado doador
DBA	Donor-Bridge-Acceptor
DFT	Density Functional Density
DOS	Density Of States
EHT	Extended Hückel Theory
ET	Transferência Eletrônica
FC	Fator de Franck-Condon
FCWD	Franck-Condon Weighted Density
FMD	Fragmento Molecular Doador

H ₃	Molécula linear de três hidrogênios
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LZ	Landau-Zener
MO	Molecular Orbitals
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-fenyl-C61-butyric acid methyl ester
PDOS	Projected Density of States
SAMs	Self-Assembled Monolayers
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STO	Slater-Type Orbital
sx	super exchange
VSIP	Valence State Ionization Potential

Conteúdo

Agradecimentos	v
Epígrafe	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
1 Introdução	1
2 Transferência Eletrônica em Dispositivos Fotovoltaicos	9
2.1 Células Solares Orgânicas	12
3 Métodos Teóricos	17
3.1 Teoria de Hückel Estendido	19
3.2 Transformação de Base	24
3.2.1 Base Dual Localizada	26
3.3 Evolução Temporal do Pacote de Onda Eletrônico . . .	27
3.3.1 Equação de Schrödinger dependente do tempo .	27
3.3.2 Propagação de Pacotes de Onda Quânticos . . .	30
3.3.3 Propagação combinada por AO/MO	33
3.3.4 Propagação por MO	35
4 Sistema Doador-Ponte-Aceitador	37
4.1 Densidade de Estados	37
4.2 Transferência Eletrônica	39
5 Efeitos Nucleares na Transferência Eletrônica	47
5.1 Caso Estático	50
5.2 Período de Oscilação Nuclear <i>250fs</i>	51
5.3 Período de Oscilação Nuclear <i>12,5fs</i>	59

5.4	Período de Oscilação Nuclear $2,5fs$	60
6	Conclusões	63
6.1	Sistema doador-ponte-aceitador	63
6.2	Efeitos Não Adiabáticos na Transferência Eletrônica . .	64
A	Eletrônica Molecular	67
A.1	Hamiltoniana Molecular	67
A.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	68
A.3	Princípio de Franck-Condon	72
B	Teoria de Marcus	75
B.1	Formulação Clássica	78
B.2	Formulação Semiclássica	80
C	Modelo de Landau-Zener	83
D	Valores próprios, matriz simétrica	87
E	Exemplo da Teoria de Hückel	89
	Bibliografia	91

Capítulo 1

Introdução

Os mecanismos de transferência eletrônica (*electron transfer*, ET) são essenciais em vários sistemas físicos, químicos e biológicos. Eles são fundamentais para entender o processo de corrosão, processos catalíticos e diversos tipos de reações químicas. Em sistemas biológicos, é um processo fundamental para as atividades enzimáticas e do metabolismo das células, bactérias, plantas e animais. Em especial, na fotossíntese, é um dos mecanismos responsáveis por realizar a transformação de energia luminosa em energia química. Em um contexto mais tecnológico, a transferência eletrônica é a base para alguns tipos de litografia[1] de alta resolução. No âmbito da física do estado sólido, o mecanismo de transferência eletrônica é um dos responsáveis pelo transporte de carga em sistemas poliméricos, interfaces e sistemas desordenados. Na área da nanotecnologia, a transferência eletrônica tem papel relevante em diversas aplicações, tais como: sensores, dispositivos optoeletrônicos, fotodiodos orgânicos e dispositivos fotovoltaicos.

O estudo dos processos de transferência eletrônica é um campo interdisciplinar que se beneficia da sinergia resultante da colaboração entre vários campos da ciência: ao preparar e sintetizar novos materiais, na utilização de diversas técnicas experimentais de caracterização e espectroscopia, no desenvolvimento de tecnologia e na transferência de conhecimento para outras áreas. No campo teórico a combinação de métodos teóricos e computacionais, desenvolvidos em diferentes áreas do conhecimento, é utilizado para compreender mais profundamente os processos de transferência eletrônica em suas diversas formas.

A transferência eletrônica é definida formalmente como um processo de redistribuição espontânea de carga entre um estado doador

(reagente), inicialmente estabelecido, e um estado final aceitador (produto) bem determinado, ver figura 1.1. O elétron não é ativado com energia maior que o limiar de ionização. A carga (elétron ou buraco) é simplesmente transferida para uma região diferente do complexo molecular, mas nem sempre permanece ligada à molécula ou ao sistema molecular original. Por exemplo, no mecanismo de transferência eletrônica interfacial, o elétron fotoexcitado no corante adsorvido é transferido para o substrato semiconductor. Em outro caso, em sistemas do tipo doador-ponte-aceitador, os fragmentos doador e aceitador podem estar dezenas de angstroms distantes entre si. Sabe-se que os fatores nucleares introduzem uma barreira de ativação para o transporte de carga. Em muitos casos a transferência eletrônica ocorre como um processo de tunelamento, em que as barreiras de reação são transpostas, ocorrendo a transferência eletrônica para as diferentes unidades atômicas e moleculares do sistema. O processo de transferência eletrônica representa o passo inicial na compreensão de um variado número de reações sem haver geração ou quebra de ligações químicas.

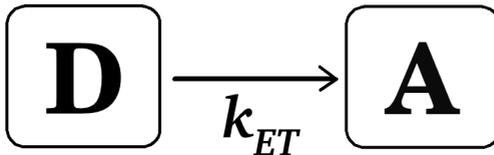


Figura 1.1: Transferência eletrônica no par doador-aceitador, sendo a taxa da transferência k_{ET} .

O desenvolvimento de modelos é uma etapa importante na formulação da teoria e das simulações numéricas que são realizadas ao nível molecular. O estudo da transferência eletrônica por meio de um modelo do tipo doador-ponte-aceitador, sendo uma idéia concebida por Ratner[4], forneceu os fundamentos teóricos para analisar uma grande variedade de processos. Nesse modelo, a transferência é entendida como um mecanismo que conecta dois estados localizados, de um centro doador (D) até o centro aceitador (A), interligados por uma ponte. O doador e o aceitador podem ser moléculas ou eletrodos, ou ainda nanopartículas metálicas ou semicondutoras. Em soluções homogêneas (partículas em solução) o transporte também pode ser descrito pelo esquema molécula-ponte-molécula, caso em que a ponte é dinâmica e formada pelas moléculas do solvente [5, 6, 7].

O estudo da transferência eletrônica se iniciou com investigações

espectroscópicas e observações acerca das reações bi-moleculares em solução, sobre as quais foi possível atingir um alto nível de compreensão, principalmente quando o processo ocorre entre os centros (D) e (A) dissolvidos em solução. Em sequência, foram estudados os processos de transferência eletrônica entre moléculas e eletrodos metálicos e os processos de transferência eletrônica através de moléculas depositadas em monocamadas auto-organizadas (SAMs¹) sobre superfícies metálicas. Atualmente também são feitas medidas de condutância através de pontes moleculares, na montagem metal-ponte-metal. A transferência eletrônica difere do transporte de carga, o qual produz uma corrente estacionária entre dois reservatórios de carga, normalmente constituídos por metais. Mesmo neste último caso, existe diferença entre vários regimes de transporte de carga: cinético e difusivo em contraste com coerente e balístico.

A correta interpretação dos experimentos de transferência de carga requer uma teoria unificada que possa ser aplicada a uma grande variedade de estruturas, de energias, regimes dinâmicos e técnicas espectroscópicas; além da previsão de novos comportamentos. Adicionalmente, a formulação de modelos é uma parte importante da análise teórica, que envolve simulações numéricas ao nível molecular.

A análise do conjunto de dados experimentais obtidos para o sistema doador-ponte-aceitador indica que a diferença energética entre o estado doador e o estado aceitador tem o papel de atuar como força motora para que ocorra a transferência de carga (elétron ou buraco), independentemente das características da ponte. Além disso, os experimentos evidenciam uma diminuição na taxa de transferência como função do afastamento doador-aceitador. Tal comportamento é consequência de fatores nucleares e eletrônicos que são descritos pela fórmula de Marcus[8], ver apêndice B, e pelos métodos propagativos apresentados nesta dissertação.

As características da interação eletrônica entre os fragmentos do sistema doador-ponte-aceitador determinam o mecanismo responsável pela transferência eletrônica. No fenômeno de super-transferência (ou *super-exchange*) ocorre um tunelamento coerente, figura 1.2a, no qual o elétron nunca ocupa os sítios da ponte, dependendo exponencialmente da distância entre o doador-aceitador; neste caso os estados da ponte não estão em ressonância com os estados doador-aceitador e a temperatura tem papel secundário. Por outro lado, no regime difu-

¹Do inglês *self-assembled monolayers*. Moléculas orgânicas que se agregam espontaneamente por absorção em superfícies e organizam-se mais o menos em domínios ordenados.

sivo a transferência ocorre de maneirasequencial através das diferentes unidades da ponte, 1.2b.

O fenômeno da super-transferência é o tunelamento quântico coerente que sucede quando o nível doador não está em ressonância com os respectivos níveis da ponte [9], no entanto, pode-se considerar que o efeito mais importante das unidades da ponte é de promover uma delocalização média dos estados do doador com os estados da ponte, estes com uma pequena probabilidade de serem populados, ver figura 1.2a e 1.2c. A taxa de transferência eletrônica desse mecanismo é expressa qualitativamente em termos de uma função exponencial do afastamento entre doador e aceitador, X_{DA} ,

$$k_{ET} = k_{tun} = k_0 \exp(-\beta X_{DA}), \quad (1.1)$$

onde β é o fator de atenuação. Alternativamente, o afastamento poderia ser expresso em termos do número de unidades moleculares repetidas N através da ponte

$$k_{tun} = k_0 \exp(-\beta N x_{unid}). \quad (1.2)$$

De acordo com este modelo [9], o fator de atenuação β , deve ser o menor possível para favorecer uma longa transferência.

No mecanismo difusivo de transferência, em que há ressonância entre os níveis da ponte com os níveis do par doador-aceitador, ocorre a localização da função de onda do elétron (ou buraco) nos sítios da ponte durante o processo de transferência. Consequentemente, o elétron ocupa sequencialmente cada uma das unidades da ponte até o aceitador; o mecanismo é usualmente denominado *hopping*. Nesta condição a transferência eletrônica é de carácter ôhmico, dependendo inversamente da distância X_{DA} ,

$$k_{Hop} \propto 1/X_{DA}. \quad (1.3)$$

Em geral, os mecanismos de tunelamento e de saltos atuam simultaneamente, portanto,

$$k_{ET} = k_{tun} + k_{Hop}. \quad (1.4)$$

Quando esses dois mecanismos contribuem conjuntamente, a dependência com a temperatura pode ser usada para esclarecer a importância relativa de cada um deles.

Resultados experimentais mostram a dependência da taxa da transferência eletrônica com a distância, em um sistema do tipo doador-aceitador. Tais estudos indicam que o fator de atenuação β abrange o

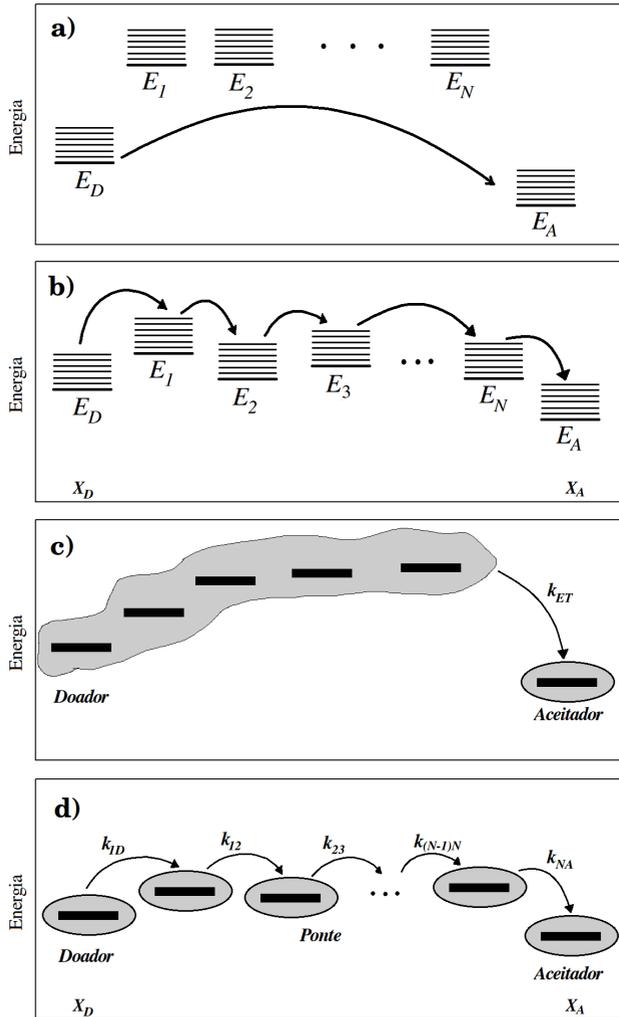


Figura 1.2: Transferência eletrônica entre o doador e o aceitador, mediada por uma ponte linear de N unidades. **a)** Observando-se o processo de super transferência. **b)** transferência sequencial de pulsos através das diferentes unidades da ponte. As linhas grossas representam os níveis eletrônicos e as linhas finas os níveis vibracionais. **c)** Função de onda eletrônica para a transferência mediada pela ponte, super transferência. **d)** Função de onda localizada nas unidades da ponte durante o processo de transferência.[71]

intervalo $(0.2-1.0)\text{\AA}^{-1}$, dependendo das características químicas e estruturais do sistema. Na análise do DNA, por exemplo, é apresentado um amplo intervalo de β $(0.1-1.5)\text{\AA}^{-1}$, o que demonstra que a descrição do fenômeno ainda é um problema complexo quando os mecanismos de super-transferência e de transferência por saltos coexistem [10].

Em experimentos de transporte estacionário de carga, realizados em sistemas análogos do tipo eletro-ponte-eletrodo², a fórmula de Landauer[11] relaciona a condutância (g) do sistema contato-(ponte molecular)-contato com o coeficiente de transmissão eletrônica T ,

$$g = \frac{2e^2}{h}T(E_F). \quad (1.5)$$

O formalismo de Landauer descreve o transporte eletrônico como um processo coerente de espalhamento de elétrons, os quais se propagam como ondas de Bloch através do contato até atingirem a ponte onde são espalhados. Por isso, coeficientes de transmissão são utilizados para determinar a condutância (ou resistência) elétrica. E_F é o nível de Fermi médio dos contatos a tensão zero. Para $T=1$, $g=2e^2/h=(12.9k\Omega)^{-1}$, sendo essa a máxima condutância por estado (ou canal) quântico estendido. No regime coerente, a condutância depende da distância exponencialmente, assim como em k_{ET} ,

$$g = g_0 \exp(-\beta X_{DA}). \quad (1.6)$$

A transferência eletrônica através da ponte entre os centros doador-aceitador compartilha características comuns com o mecanismo de condutância, caso em que a ponte está ligada entre eletrodos metálicos [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Em contraste com a análise independente do tempo, apresentada acima, a descrição da dinâmica de transferência eletrônica forneceria uma compreensão mais clara do processo. Esse é um problema de perguntas abertas porque ainda não existe uma metodologia geral para tratá-lo. A experimentação por fotoexcitação fornece valiosos resultados da dinâmica de transferência eletrônica, com resolução temporal de femtossegundos, demonstrando ser uma técnica capaz de monitorar a transferência eletrônica em sistemas moleculares.

Igualmente, para a compreensão da transferência eletrônica é necessário elucidar a configuração nuclear da molécula (sua geometria) [36] e a correspondente configuração eletrônica. Assim as caracterizações teóricas

²SPM do inglês *Scanning probe microscope*, essa montagem facilita a medida da corrente.

e novas técnicas experimentais podem ajudar no desenvolvimento detalhado do comportamento estático e dinâmico da transferência eletrônica. Existe um número apreciável de técnicas experimentais desenvolvidas para a exploração da transferência de carga em nanopartículas, sistemas moleculares e orgânicos[19], sendo as técnicas baseadas na fotoluminescência as mais utilizadas.

Durante os últimos 50 anos, têm-se adquirido importante conhecimento acerca dos processos e da tecnologia para controlar a transferência eletrônica em sistemas moleculares. Os primeiros modelos idealizados para descrever o transporte de energia em sistemas moleculares foram os acoplamentos dipolo-dipolo de Förster[20], para estados ligados, e a transferência de troca de Dexter[21], para estados estendidos. Recentemente o maior interesse está voltado para o estudo do transporte de energia em estruturas supramoleculares, sendo essas estruturas sistemas composto por várias unidades moleculares com características individuais bem definidas. Essas unidades podem estar interligadas por pontes rígidas ou flexíveis, ou pontes de hidrogênio, achando-se montadas por ligações covalentes ou de van der Waals, ver figura 1.3. As características da estrutura supramolecular provém da combinação de cada uma das suas unidades. Essas montagens têm sido estudadas por diferentes métodos ópticos, para estabelecer quais os mecanismos responsáveis pela absorção de luz e pelo transporte de energia e carga entre as diferentes unidades cromóforas³. Um grande desafio neste campo de pesquisa é a extrapolação destes processos fundamentais para montagens supramoleculares com dimensões maiores que 100nm.

Métodos teóricos e computacionais têm sido ferramentas essenciais para estudar os mecanismos de transporte de carga e energia, particularmente quando os detalhes estruturais e dinâmicos do sistema supramolecular são importantes.

A exploração de novas técnicas experimentais, em conjunto com a teoria e a computação, poderão fornecer uma compreensão mais fundamental da cinética e da dinâmica do processo de transferência eletrônica, dando suporte ao desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados com melhor eficiência de fotoconversão de energia e fotoluminescência. Vale ressaltar o recente avanço das células fotovoltaicas orgânicas e de corantes, cujo funcionamento depende fundamentalmente dos processos de transferência de energia e carga. Atualmente ambos os tipos de dispositivos fotovoltaicos apresentam eficiência máxima em torno de 10% a 13% [22].

³O cromóforo é a parte da molécula responsável pela sua cor, através da absorção e reflexão de certos comprimento de onda no visível.

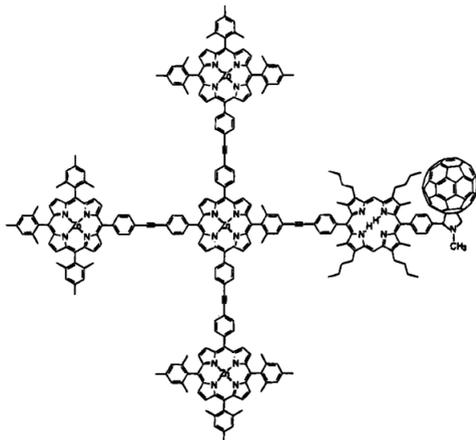


Figura 1.3: Arranjo sintético de coletores de luz. Algo notável das montagens super moleculares é a capacidade de imitar a coleta de luz da natureza fotossintética, constituindo estruturas de tipo porfirina. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8604-8614.

Após essa breve introdução sobre o processo de *transferência eletrônica* (ET), descrevemos a organização deste documento. Continua-se com um esboço geral de uma das aplicações mais importantes do fenômeno ET, as células fotovoltaicas. Daremos ênfase às células solares orgânicas (ou poliméricas) e mostraremos porque o fenômeno de ET é essencial para a eficiência do processo fotovoltaico. Prossegue-se com uma descrição detalhada da teoria usada e das diferentes técnicas computacionais implementadas para realizar a propagação temporal de pacotes de ondas eletrônicas em sistemas moleculares. No seguinte capítulo apresenta-se a análise do fenômeno ET para um modelo primário de doador-aceitador com assistência de ponte, neste caso uma estrutura molecular rígida, evidenciando-se os dois mecanismos responsáveis por ET. A seguir apresenta-se uma modelagem simplificada, cadeia triatômica, a qual é capaz de descrever com grande acerto os resultados da dinâmica eletrônica em uma estrutura muito mais complexa $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Além disso, os métodos computacionais utilizados para a propagação do pacote de ondas eletrônico são colocados a prova em dois diferentes regimes de ET, i.e. adiabático e não adiabático, através da cadeia triatômica.

Capítulo 2

Transferência Eletrônica em Dispositivos Fotovoltaicos

A demanda por novas fontes energéticas está estimulando o desenvolvimento de novas tecnologias de carácter renovável e economicamente rentáveis. A grande quantidade de energia solar que chega à Terra constitui a fonte de energia mais abundante que possuímos a nossa disponibilidade: o Sol fornece à biosfera terrestre a quantidade de 10^{24} joules/ano, em contraste com os 10^{19} joules/ano de demanda global de energia da civilização[23]. As células solares são projetadas para captar a energia luminosa do Sol e transformá-la em energia elétrica (células fotovoltaicas) ou combustíveis (células fotoquímicas). As plantas, algas e algumas bactérias desenvolveram, ao longo de bilhões de anos, centros fotossintéticos que convertem a luz do Sol em energia bioquímica, hidrocarbonetos que os seres vivos catalizam como fonte de energia. A fotossíntese é considerada um dos processos biológicos mais importantes, no qual a transferência eletrônica desempenha um papel essencial. Os centros fotossintéticos podem ser considerados dispositivos fotoeletroquímicos moleculares, altamente complexos e eficientes. O estudo desse processo natural fornece uma excelente plataforma para desenvolver dispositivos solares mais eficientes.

A maioria das células solares no mercado são compostas por simples junções (pn) de materiais inorgânicos, principalmente o silício. A termodinâmica restringe a eficiência do processo de fotoconversão dos dis-

positivos fotovoltaicos a valores de 31% até 41%, isso é conhecido como limite de eficiência de Shockley-Queisser[24]. As células compostas por multicamadas de silício podem, contudo, atingir eficiências muito superiores a esse limite. Quando o número de camadas é alto, pode-se chegar a 86% de eficiência com o uso de luz solar concentrada[25].

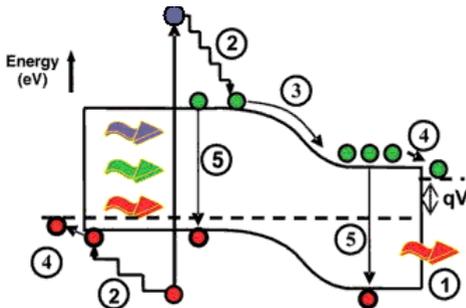


Figura 2.1: Processo de perda padrão nas células solares: (1) Não absorção de fótons de energia inferior ao gap; (2) absorção de fótons com energia superior ao gap levando a uma perda termalização do elétron e o buraco até atingir o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência; (3) perdas por impurezas nas junções; (4) perdas por tensão nos contatos; (5) perda por recombinação (recombinação radiativa é inevitável). A coloração das setas aludem à frequência (i.e. energia) dos fótons que atingem o dispositivo.[28].

Os dois principais mecanismos de perda de eficiência no processo fotovoltaico são a não absorção de fótons com energia inferior à energia do gap e a termalização de elétrons fotoexcitados com energia superior à do gap. Tais mecanismos levam a perdas de aproximadamente metade da energia da radiação incidente no processo de conversão em eletricidade. Na figura 2.1 visualiza-se esquematicamente os mecanismos responsáveis pela perda da eficiência.

A avaliação de eficiência das células solares é feita sob distribuições espectrais controladas, que são usadas como padrão. A luz solar percorre as diferentes camadas atmosféricas até atingir a superfície da Terra. Sabe-se que grande parte da radiação solar acha-se na região do visível, distribuída de maneira policromática e incoerente. Portanto, a simulação das condições da luz solar em laboratórios na superfície da Terra é feita por meio do coeficiente de massa de ar 1.5 ou simplesmente (AM 1.5), ver figura 2.2. Para esse padrão adota-se uma inclinação média do Sol de 48.2° nas latitudes onde concentra-se a maior parte da população mundial. O caso particular AM 1.0 é aplicado quando o Sol

localiza-se no zênite.

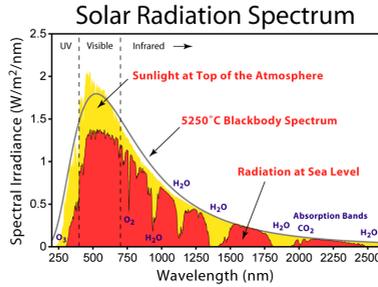


Figura 2.2: O espectro AM 1.5 ou massa de ar, é o comprimento do caminho ótico que faz a luz que provém de fontes celestiais ao atravessar a atmosfera e atingir a superfície terrestre. Esse espectro de radiação solar mostra a intensidade espectral de um corpo negro à temperatura de 5523 K. <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/Chap.2.php>

Existem diferentes classes de células solares, classificadas de acordo com sua fabricação, arquitetura interna e os diferentes materiais que as compõem. O silício é o material mais utilizado para fabricá-las, devido a seu baixo custo (relativamente a outros semicondutores), além da sua abundância na natureza, não toxicidade e a sua tecnologia bem estabelecida dado ao seu gap pequeno. Existem três diferentes gerações de células solares. A primeira engloba aquelas fabricadas por silício dopado, geralmente com fósforo e boro, para fornecer junções (np). Elas caracterizam-se pela sua baixa eficiência fotovoltaica em comparação com o preço para a sua fabricação, pois o aumento da eficiência está relacionado com o grau de pureza do silício. Com a chegada da segunda geração [26] os custos de produção foram reduzidos pelo uso de filmes finos de silício de alguns micrômetros de espessura ($0.1 \sim 10 \mu\text{m}$) [27], depositados sobre substratos de cristalinos, cerâmicos, plásticos ou metálicos. Em contraste, a eficiência apresentada por estes dispositivos é inferior em comparação com a primeira geração, por consequência de uma pobre absorção de fótons. A terceira geração caracteriza-se pelo uso abundante de materiais não tóxicos, nessa geração o incremento de eficiência veio acompanhado pela diminuição de custos por Watt gerado.

O desenvolvimento mais relevante para as células da terceira geração foi o aumento da eficiência com respeito ao custo de produção, diminuindo o custo da eletricidade de US\$1/Watt (primeira geração) para menos de US\$0.2/Watt [28, 29] na terceira geração. Essas últimas

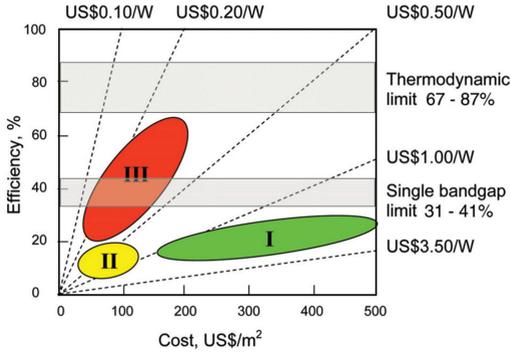


Figura 2.3: Eficiência versus custo de fabricação da primeira (I), segunda (II) e terceira (III) geração de células solares fotovoltaicas a base de bolachas (*wafers*), filmes finos e avançados filmes finos de silício, respectivamente. [28].

diferem, em relação à primeira geração, pela sua alta qualidade estrutural. Essas características fazem dessa geração a mais tecnológica. O principal objetivo na atualidade, para essa classe de tecnologias, é a diminuição dos custos de fabricação. Na figura 2.3 observa-se a eficiência por custo de produção para as três gerações.

2.1 Células Solares Orgânicas

Os dispositivos fotovoltaicos mais eficientes utilizam materiais semicondutores inorgânicos, mas o processo de fabricação é custoso em virtude das técnicas e da pureza dos materiais. Em contrapartida, as células solares orgânicas ou poliméricas, por sua vez, têm atraído grande interesse por serem uma alternativa promissora à tecnologia fotovoltaica baseada em silício. O uso de polímeros orgânicos oferece diversas vantagens em comparação aos semicondutores inorgânicos, especialmente o seu baixo custo de fabricação [30], a possibilidade de modificação da estrutura molecular dos materiais constituintes e flexibilidade mecânica. Para o desenvolvimento de uma tecnologia comercial, no entanto, é preciso aumentar a eficiência e durabilidade dos dispositivos. Os semicondutores poliméricos conjugados de caráter orgânico são os materiais mais utilizados nas células fotovoltaicas orgânicas. Sua morfologia tem importância primordial para o funcionamento das células solares, portanto, muitos esforços estão voltados ao planeja-

mento e síntese de camadas poliméricas ativas [31], particularmente as propriedades ópticas e eletrônicas [32] das células solares compostas por heterojunções interpenetradas (Bulk Heterojunctions) [33]. Devido à utilização de heterojunções de camadas poliméricas a eficiência desses dispositivos passou de aproximadamente 1% [34] para 8.3% [35] em uma década. Atualmente, as células solares mais estudadas são aquelas preparadas com heterojunções interpenetradas, ver figura 2.4b. A eficiência das células com esse tipo de morfologia é maior que daquelas constituídas por bicamadas planas, ver figura 2.4a.

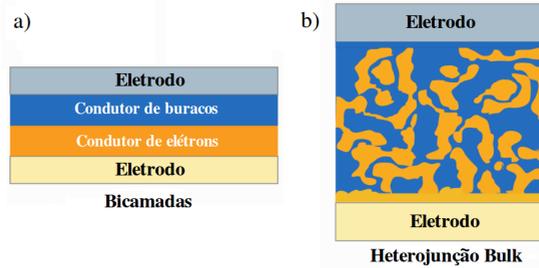


Figura 2.4: Ilustração da morfologia dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (a) heteroestrutura interpenetrada (Bulk heterojunction) e (b) bicamadas. [36].

Os materiais fotoativos que constituem as células fotovoltaicas orgânicas são do tipo doador eletrônico (D) e aceitador (A). Para o caso das heterojunções interpenetradas, eles estão mesclados entre o cátodo e o ânodo. Os mecanismos de operação desses dispositivos fotovoltaicos estão ilustrados esquematicamente na figura 2.5. O fóton é absorvido pelo material opticamente ativo, e sua energia cria excitações eletrônicas (excitons) em uma das fases da blenda (mistura). Por causa da baixa constante dielétrica do polímero, o exciton migra sem dissociar-se através do material absorvedor de luz. A dissociação do exciton só ocorre quando este atinge a interface da heteroestrutura e ocorre a separação do par elétron-buraco devido aos campos dipolares na interface. A interface é essencial para o processo fotovoltaico das células orgânicas [37], pois é nela que ocorre a dissociação do par elétron-buraco e a separação de cargas: a transferência do elétron do LUMO do doador para o LUMO do aceitador. Esse processo de transferência de carga depende principalmente das propriedades do doador e do aceitador. Dois fatores competem entre si: o mecanismo de recombinação (radiativa ou não radiativa) do par elétron-buraco e o mecanismo de difusão até a interface,

seguida da separação de cargas. O primeiro deles é uma das principais causas da perda da eficiência no processo fotovoltaico. O exciton nesses materiais orgânicos caracteriza-se por ter um tempo de vida curto, uma baixa mobilidade e um comprimento de difusão limitado a 10nm [38], portanto, a distância do ponto onde é gerado o exciton até a interface doador/aceitador deve ser da ordem do comprimento de difusão [39]. Após a dissociação, a etapa final do processo fotovoltaico é o transporte de carga: do buraco para o anodo e do elétron para o cátodo.

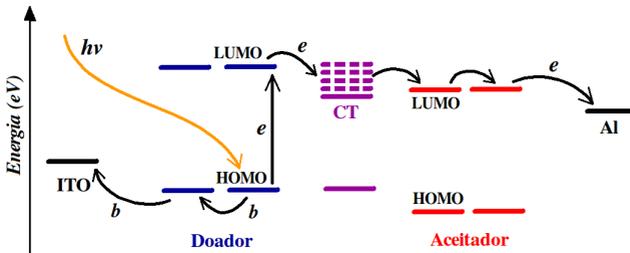


Figura 2.5: Esquema do processo fotovoltaico de uma célula solar orgânica. Iniciando com a absorção óptica e geração do exciton, transporte de carga até atingir a interface doador-aceitador, dissociação do exciton nas suas respectivas cargas, deslocando-se o buraco no doador e o elétron no aceitador. O esquema não se acha em escala, simplesmente mostra a diferença dos níveis energéticos participantes no processo.

No caso de heterojunções planas, as camadas ativas são fabricadas com espessuras entre 1–10nm, com o objetivo de favorecer a difusão do exciton até a interface e, assim, dissociar o exciton em elétron e buraco. Em contrapartida, neste caso, a absorção de fótons é reduzida, pois o comprimento de penetração da luz em polímeros conjugados é da ordem de $0.2\mu\text{m}$ [40]. Portanto, as heterojunções interpenetradas são atualmente consideradas as arquitetura mais promissoras para as células solares orgânicas, por sua maior eficiência. As células solares baseadas em heteroestruturas interpenetradas são consideradas as mais promissoras porque possuem uma maior área de interface doador-aceitador em relação aos outros tipos de junções, além de constituir camadas fotoativas de maior espessura, para otimizar a absorção de luz.

Para a maior eficiência do processo fotovoltaico nas células solares orgânicas (ou poliméricas), as seguintes etapas devem ser otimizadas: (a) as camadas fotoativas devem apresentar boa superposição dos seus espectros de absorção com o espectro da radiação solar visível, (b) aumentar a fotogeração de excitons e fornecer uma via fácil para sua difusão

até a interface doador-aceitador, (*c*) promover a rápida dissociação do exciton em cargas livres, na interface, (*d*) inibir a recombinação de cargas ao transportá-las para os respectivos eletrodos (*e*) produzir morfologias que aumentem a percolação das cargas através dos materiais ativos até sua coleta pelos eletrodos.

Capítulo 3

Métodos Teóricos

As propriedades físicas e químicas das moléculas e dos sólidos são fundamentalmente determinadas por dois fatores: (i) a estrutura eletrônica dos orbitais atômicos que compõem o sistema e (ii) seu arranjo geométrico. A simetria do ordenamento atômico tem grande influência sobre as propriedades eletrônicas do sistema. Essa correlações entre geometria e estrutura eletrônica, que é mútua, deve ser descrita pelos cálculos de estrutura eletrônica mais rigorosos.

No início do estudo da física do estado sólido, as propriedades dos sólidos eram interpretadas utilizando o conceito de empacotamento, o qual ainda é bastante útil para descrever as propriedades de metais. Após o desenvolvimento da mecânica quântica, teorias baseadas em orbitais atômicos e moleculares passaram a ser empregadas no estudo dos materiais. Inicialmente de maneira limitada por causa das dificuldades técnicas para realizar os devidos cálculos de estrutura eletrônica. O modelo quântico do gás de elétrons livres foi desenvolvido durante a primeira metade do século XX por Sommerfeld, Pauli, Bethe e seus contemporâneos, para descrever as propriedades de sistemas metálicos. Usualmente nesse caso a simetria que o arranjo atômico tem, é de maior importância que as propriedades químicas dos átomos e, portanto, os estados eletrônicos são descritos em termos de ondas planas. A inclusão de efeitos locais, produzidos pela estrutura orbital dos átomos que compõem o sistema, ou seja, a química desses elementos, ocorreu mais tarde e proporcionou grandes avanços. Os primeiros modelos teóricos baseados na idéia de ligação química foram denominados modelos *tight-binding* pela comunidade dos físicos, ou modelos de Hückel pela comunidade de químicos. Ambos os métodos desenvolveram-se de

maneira significativa somente na segunda metade do século XX, devido à dificuldade em realizar tais cálculos sem suporte computacional. Atualmente, as duas concepções, aquela descrita em termos de ondas planas deslocalizadas e aquela baseada em orbitais localizados, evoluem paralelamente e são utilizadas conforme as características de cada sistema.

Em todo o caso, o nível de aproximação utilizado depende de vários fatores, mas principalmente tem-se que considerar o tamanho e a complexidade do sistema, o tipo de informação que se deseja obter e os recursos computacionais disponíveis. Assim, considera-se que a principal função de um modelo teórico é fornecer um sistema lógico e consistente para descrever as propriedades do sistema, ao interpretar os resultados experimentais e fazer previsões. Desse modo, as previsões teóricas não precisam ser quantitativas em todas as situações, mas devem orientar a correta interpretação dos dados.

A teoria do funcional de densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é atualmente empregada na maioria dos cálculos de estrutura eletrônica e, principalmente, na otimização de geometrias, devido à grande eficiência e rigor teórico proporcionados por esse método. Em comparação com outros métodos considerados de primeiros princípios, os métodos baseados em DFT utilizam a densidade de carga eletrônica como uma variável funcional para calcular o potencial de muitos corpos do sistema eletrônico, isto é, a interação elétron-elétron em toda sua complexidade. Em um trabalho seminal, Walter Kohn e Pierre Hohenberg[44] demonstraram de maneira geral que o estado fundamental de um sistema eletrônico de muitos corpos pode ser determinado univocamente em termos de um funcional da densidade de carga. Em seguida, Kohn e L. J. Sham[45] mostraram como escrever equações auto-consistentes para os orbitais quânticos, incluindo os efeitos de correlação e troca de maneira aproximada. Tal contribuição foi relevante para diversas áreas dentro da física, química e ciência dos materiais, tendo sido premiada com o Nobel de Química de 1998, concedido a Walter Kohn.¹ A utilização da densidade de carga como ingrediente fundamental para se calcular os estados quânticos é a principal vantagem deste método, em relação a outros também considerados de primeiros princípios, como o de Hartree-Fock.

O funcional de correlação e troca é conhecido com exatidão apenas para os sistemas simples, nos quais a densidade de carga varia lentamente. Existem muitas fórmulas para o funcional de correlação e troca, que são utilizadas de maneira *ad-hoc* em diferentes sistemas, de acordo

¹Walter Kohn dividiu o prêmio Nobel de Química de 1998 com John Pople.

com suas características. Além disso, a natureza auto-consistente das equações de Kohn-Sham, como as de Hartree-Fock, torna o método demorado do ponto de vista computacional. Portanto, os métodos de primeiros princípios são geralmente utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas de tamanho moderado (geralmente até uma centena de átomos). Também para sistemas de geometria fixa, em condições de vácuo e sistemas formados por átomos de baixo peso atômico, ou metais de transição.

Com o passar do tempo, os métodos *ab-initio* estão sendo ampliados devido ao desenvolvimento de novas técnicas numéricas e, principalmente, de novos computadores. Vários pacotes computacionais de diferentes graus de sofisticação, abertos ou comerciais, estão disponíveis ao uso. Mas, apesar de sua ampla disponibilidade, esses pacotes computacionais realizam apenas os procedimentos mais corriqueiros, como o cálculo da estrutura eletrônica, a dinâmica molecular, o cálculo dos modos normais de vibração, simulação de espectros ópticos, determinação de cargas parciais e o cálculo de momentos multipolares. Muito pouco ainda é feito no campo da dinâmica quântica, levando-se em conta modelos atomísticos realistas em toda sua complexidade dinâmica e estrutural. Isto ultrapassa os atuais limites de aplicabilidade dos métodos de primeiros princípios.

3.1 Teoria de Hückel Estendido

Para os casos em que é necessário levar em conta os detalhes estruturais e dinâmicos de um grande sistema, métodos semi-empíricos ou híbridos, do tipo clássico/quântico, podem ser utilizados. Em tais métodos nem todas as quantidades são calculadas a partir dos princípios quânticos fundamentais. Algumas quantidades são incluídas no formalismo teórico através de parâmetros *ad-hoc* determinados pela comparação com dados experimentais ou cálculos mais rigorosos. Isso torna os métodos semi-empíricos mais eficientes do ponto de vista computacional, ainda que nem sempre menos rigorosos, pois mesmo os métodos *ab-initio* fazem aproximações. Embora deseje-se que um conjunto de parâmetros seja transferível para diversos sistemas, nem sempre isso é possível, pois as propriedades do sistema podem depender das vizinhanças de cada átomo ou ligação química².

²Esse ponto é especialmente bem exemplificado pelo método de Mecânica Molecular (MM), que descreve o mesmo elemento químico de maneiras diferentes dependendo das ligações que esse elemento com átomos vizinhos.

Por estarmos interessados em desenvolver métodos teóricos que possam ser utilizados no estudo da dinâmica do processo de transferência de carga em sistemas supramoleculares, descritos por modelos atomísticos detalhados, adotaremos um método semi-empírico como base do formalismo quântico dependente do tempo. Desejamos que o modelo semi-empírico utilizado para calcular a estrutura eletrônica do sistema satisfaça os seguintes critérios: proporcione uma descrição clara das propriedades físicas do sistema, leve em conta detalhes estruturais e químicos, seja computacionalmente eficiente e que possa ser modificado e aprimorado para incluir novos efeitos. Com esse fim utilizamos um método semi-empírico denominado Teoria Estendida de Hückel (EHT, *Extended Hückel Theory*), o qual foi desenvolvido por Road Hoffmann na década de 1960 para seus estudos sobre mecanismos de reação química. Tal método assemelha-se muito ao modelo *tight-binding*, amplamente utilizado em física do estado sólido. Durante décadas a teoria EHT foi o principal método usado para o cálculo da estrutura eletrônica de moléculas. Por meio dele, o entendimento das propriedades físico-químicas de moléculas e sólidos avançou bastante, de tal maneira que Hoffmann recebeu o prêmio Nobel de Química de 1981 por seus estudos sobre o papel das simetrias atômica e molecular nos mecanismos de reações químicas.

Apresentaremos, a seguir, o modelo EHT na versão de Hoffmann e, em seguida, teceremos considerações a seu respeito. Abaixo esclarecemos a notação que será utilizada,

Letras latinas minúsculas: Orbitais atômicos ($|i\rangle, |j\rangle, \dots$)
Letras gregas minúsculas: Orbitais Moleculares ($|\psi\rangle, |\varphi\rangle, \dots$)
Letras gregas maiúsculas: Pacote de onda ($|\Psi\rangle, |\Phi\rangle, \dots$)

A idéia principal desse método é expressar os orbitais moleculares (MO) como uma combinação linear de orbitais atômicos (AO); teoria LCAO (Linear Combination Atomic Orbitals). Portanto cada orbital molecular é dado por,

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^m C_{i\varphi} |i\rangle, \quad (3.1)$$

onde $C_{i\varphi}$ é a matriz dos coeficientes atômicos.

No método estendido de Hückel, os orbitais moleculares $|\psi\rangle$ de um sistema são construídos de uma base de orbitais atômicos de valência $\{|i\rangle, |j\rangle, \dots, |m\rangle\}$. O hamiltoniano efetivo de um elétron independente,

H^{eff} , que determina as energias E_i dos orbitais moleculares é definido semiempiricamente na representação matricial na base dos orbitais atômicos, $H_{ij} = \langle i | H^{\text{eff}} | j \rangle$. Os elementos da diagonal, H_{ii} , são aproximados pelo potencial de ionização dos estados de valência (VSIP)³ e variam pouco para o mesmo átomo em diferentes estruturas,

$$H_{ii} = -VSIP. \quad (3.2)$$

Os elementos fora da diagonal, H_{ij} , são aproximados pela fórmula de Wolfsberg-Helmholz[46],

$$H_{ij} = KS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2, \quad (3.3)$$

onde $S_{ij} = \langle i | j \rangle$ é a integral de superposição (*overlap*). O parâmetro $K = 1.75$ foi utilizado originalmente por Hoffman em seus trabalhos[47]⁴. Uma correção pode ser aplicada ao parâmetro K (3.3),

$$K' = K + \Delta^2 + \Delta^4(1 - K), \quad (3.4)$$

sendo $\Delta = (H_{ii} - H_{jj})/(H_{ii} + H_{jj})$. O coeficiente K' é adotado para reduzir a mistura de orbitais [10,11].

Definido o hamiltoniano efetivo de Hückel, o teorema variacional fornece um conjunto de equações simultâneas,

$$\sum_{j=1}^m (H_{ij} - E_i S_{ij}) C_{ji} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, m). \quad (3.5)$$

A solução desse sistema de equações de autovalores generalizada fornece as energias E_φ do orbitais moleculares $|\varphi\rangle$. No modelo EHT apenas os orbitais de valência são considerados, além de orbitais virtuais no caso de metais de transição. Os orbitais de caroço não são considerados explicitamente, pois são levados em conta por meio do potencial de ionização atômico que vai na diagonal do hamiltoniano de Hückel. Uma das principais deficiências do método EHT é o fato de não incluir explicitamente os termos de interação elétron-elétron e as interações íon-íon.

No modelo de Hückel estendido os elementos de matriz H_{ij} e S_{ij} são determinados pelas funções de base atômicas, as quais são aproximadas por orbitais atômicos do tipo Slater (STO)⁵. Os orbitais STO mais

³Do inglês, *Valence State Ionization Potential*.

⁴Existem propostas alternativas para construir o hamiltoniano efetivo de Hückel, por exemplo, $H_{ij} = KS_{ij}(H_{ii}H_{jj})^{1/2}$, em que o parâmetro K assume valores negativos[48], ou ainda $H_{ij} = \frac{1}{2}KS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})e^{-\delta R}$, onde R é a distância entre centros atômicos e δ é um parâmetro. Nesse último caso os resultados para energia de dissociação melhoram em detrimento de outras.

⁵Do inglês, *Slater-Type Orbital*.

simples são escritos como,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.6)$$

onde n o número quântico principal, ζ é um parâmetro que descreve o decaimento exponencial da parte radial da função de onda e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é um harmônico esférico. No caso de orbitais com duplo-zeta, usa-se uma combinação linear de duas funções STO,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) \propto r^{n-1} [C_1 \exp(-\zeta_1 r) + C_2 \exp(-\zeta_2 r)] Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.7)$$

O valor de ζ para um orbital STO simples-zeta, assim como os valores ζ_1 , ζ_2 , C_1 e C_2 para os orbitais duplo-zeta e os valores para VSIP são determinados de maneira que os cálculos do modelo de Hückel se aproximem dos dados experimentais ou cálculos da estrutura eletrônica obtidos por meio de métodos de primeiros princípios[49, 50].

As energias e os orbitais gerados pelo modelo de EHT não dependem do número de elétrons no sistema, pois a teoria não considera a repulsão elétron-elétron explicitamente. Portanto, não há necessidade de cálculos auto-consistentes para definir os elementos de matriz no método de Hückel, o que torna o método muito simples e rápido, facilitando o estudo de estruturas supramoleculares e sólidos moleculares que contém muitos átomos por célula unitária. Nesses casos os cálculos de primeiros princípios apresentam um alto custo computacional.

Durante os anos de 1963 até 1973, o método de Hückel estendido foi amplamente utilizado no estudo de moléculas orgânicas. O conceito de conservação de simetria de orbitais, introduzido por Woodward and Hoffmann[51], foi importante para estabelecer as características qualitativas dos orbitais moleculares. Para desenvolver o conceito de conservação da simetria de orbitais é necessário ter o conhecimento dos orbitais moleculares das moléculas orgânicas, além das mudanças decorrentes da variação da geometria molecular. Para isso, Hoffmann usou o método de Hückel estendido para calcular a estrutura eletrônica de um grande número de moléculas orgânicas[52]. Em 1974 o método de Hückel estendido também passou a ser aplicado com sucesso no estudo de compostos de metais de transição[53], particularmente no que tange à reatividade de vários desses compostos. Tais estudos demonstraram que as barreiras de potencial para rotação são bem descritas pelo modelo de Hückel estendido[54] e, portanto, a possibilidade de se descrever a estrutura eletrônica e as ligações químicas de tais compostos.

Na década de 1980 o modelo EHT passou a ser aplicado também ao estudo da estrutura eletrônica e das ligações químicas que ocorrem em

sólidos estendidos[55], utilizando os mesmos conceitos até então aplicados às interações entre orbitais moleculares. Esses estudos produziram uma variedade de publicações e monografias, acerca das ligações químicas em sólidos, que tiveram grande impacto no campo da física de superfícies[56]. Começando com o trabalho pioneiro de Parkinson et al.[57], em 1991, a teoria estendida de Hückel foi usada na interpretação de imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM, Scanning Tunneling Microscopy) e força atômica (AFM, Atomic Force Microscopy), em escala atômica e molecular. Mais recentemente, Cerda e Soria demonstraram que o modelo EHT pode ser parametrizado de modo a fornecer as bandas de energia de diversos tipos de materiais puros e ligas, de diversas estruturas cristalinas, incluindo semicondutores, metais e isolantes[58, 59, 60]. Os autores destacam que o número de parâmetros necessários para descrever as bandas é bastante reduzido, em comparação com outros modelos semi-empíricos. Além disso, Kirzzenow e colaboradores aplicaram o modelo EHT para investigar o transporte quântico eletrônico através de estruturas moleculares conectadas à nanocontatos metálicos[61] e nanoestruturas magnéticas[62]. O mesmo modelo EHT também pode ser utilizado para fornecer orbitais moleculares que são utilizados para descrever a transferência interfacial de carga em semicondutores sensibilizados por corantes orgânicos e inorgânicos[63, 64, 65, 66, 67].

É preciso ressaltar, sobretudo, que o modelo EHT não é adequado para determinar o comprimento de ligações químicas, pois o hamiltoniano efetivo não descreve os efeitos produzidos pela interação iônica. No entanto, se a geometria do sistema é conhecida *a priori*, o método funciona adequadamente para determinar as relações entre geometria, estrutura eletrônica e simetria dos orbitais. Em um trabalho intitulado “Teoria Estendida de Hückel e forma das moléculas” (“*Extended Hückel Theory and molecular shape*”), Allen e Russel demonstram, por comparação com métodos de primeiros princípios, que o hamiltoniano efetivo de Hückel contém informação suficiente para descrever qualitativamente a energia potencial de rotação das ligações químicas.

Por fim, destacamos que a principal vantagem do modelo EHT consiste em fornecer de maneira muito eficiente um conjunto de orbitais moleculares com a correta simetria, os quais podem ser utilizados como ponto de partida para cálculos mais rigorosos e avançados. Por exemplo, as autofunções de Hückel podem ser usadas como funções de partida nos métodos Hartree-Fock e DFT, para acelerar sua convergência. Em uma sequência de trabalhos pioneiros [68, 69, 70], Martin Goutermann utilizou orbitais de Hückel como ponto de partida para

desenvolver seu modelo de "Quatro-Orbitais", que depois aplicou para descrever o espectro óptico de moléculas da família das porfirinas e metaloporfirinas, as quais têm funções muito importantes em sistemas biológicos⁶

3.2 Transformação de Base

Os cálculos apresentados nesta dissertação utilizam duas bases distintas, porém equivalentes, para realizar a propagação de pacotes de onda eletrônicos através de estruturas supramoleculares. Uma delas é a base local de orbitais atômicos (AO), que é expressa em termos de orbitais do tipo Slater de simples-zeta ou duplo-zeta, a depender do elemento químico. Elas se caracterizam pela não-ortogonalidade entre orbitais localizados em íons diferentes, ou seja, se os orbitais $|i\rangle$ e $|j\rangle$ estão centrados no mesmo átomo $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, mas se $|i\rangle$ e $|j\rangle$ correspondem a átomos diferentes $\langle i|j\rangle = S_{ij}$.

A outra base é composta pelos autovetores do hamiltoniano EHT, também denominados orbitais moleculares (MO) instantâneos, ou base adiabática, por razões que serão apresentadas a seguir. Esses orbitais são sempre ortogonais entre si, isto é, $\langle \psi|\varphi\rangle$, e estão deslocalizados por todos os átomos do sistema, seja este uma molécula ou sólido infinito. Dependendo das propriedades que deseja-se estudar, é mais conveniente utilizar uma das bases do que a outra. Por exemplo, para calcular as cargas parciais em átomos ou fragmentos moleculares precisamos da base local; contudo é mais eficiente usarmos a base MO para calcular a evolução temporal do estado quântico, pois nessa representação o propagador é diagonal. Para isso é importante definir operadores de transformação de base.

Ao diagonalizar a equação de autovalores generalizada, $HC = SC \cdot \text{diag}(E)$, sendo $\text{diag}(E)$ uma matriz diagonal com os autovalores E_φ , obtemos a matriz de autoestados C . A norma dos autoestados é calculada como $C^T SC = I$, portanto definimos as matrizes $C^{\mathcal{L}} \equiv C^T$ e $C^{\mathcal{R}} \equiv SC$, tal que $C^{\mathcal{L}} C^{\mathcal{R}} = I$, associando o índice \mathcal{L} aos coeficientes que pertencem ao estado *bra* e \mathcal{R} àqueles que pertencem aos estados *ket*. Para transformar um estado eletrônico que está expresso na base MO

⁶As porfirinas são a base da clorofila, que é o pigmento verde das plantas responsável pela captação de luz solar, pelo transporte das excitações eletrônicas e pela separação de cargas nas unidades fotossintéticas. Também da heme, que é a principal componente da hemoglobina. Ela constitui-se de uma porfirina com átomo de ferro em seu centro, apresenta cor vermelha e é responsável pelo transporte de oxigênio no sangue.

para a base AO utilizamos o operador,

$$\hat{P} = \sum_{\varphi} \sum_{ij} |i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle j|\varphi\rangle \langle\varphi| = \sum_{i\varphi} |i\rangle S^{-1} S C \langle\varphi| = \sum_{i\varphi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\varphi|, \quad (3.8)$$

que satisfaz a condição,

$$\begin{aligned} \hat{P}^2 &= \sum_{i\varphi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\varphi| \sum_{j\psi} |j\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\psi| = \sum_{ij} \sum_{\varphi\psi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\varphi|j\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\psi| \\ &= \sum_{i\psi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T C^T S C \langle\psi| = \sum_{i\psi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\psi| = \hat{P}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Pode-se obter o processo inverso simplesmente aplicando o operador transposto,

$$\hat{P}^T = \sum_{\varphi} \sum_{ij} |\varphi\rangle \langle\varphi|i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle j| = \sum_{j\varphi} |\varphi\rangle C^{\mathcal{L}} \langle j|. \quad (3.10)$$

Facilmente se mostra que $\hat{P}^T \hat{P} = I$, pois isso está relacionado com a ortogonalidade de MO,

$$\begin{aligned} \hat{P}^T \hat{P} &= \sum_{\varphi j} \sum_{j\varphi} |\varphi\rangle C^{\mathcal{L}} \langle j|i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\varphi|, \\ &= \sum_{\varphi} |\varphi\rangle C^{\mathcal{L}} S (C^{\mathcal{L}})^T \langle\varphi| = \sum_{\varphi} |\varphi\rangle C^T S C \langle\varphi| = \sum_{\varphi} |\varphi\rangle \langle\varphi| = I. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Multiplicando \hat{P}^{-1} pelo lado direito da equação anterior, obtemos,

$$\hat{P}^T \hat{P} \hat{P}^{-1} = I \hat{P}^{-1} \quad \rightarrow \quad \hat{P}^T = \hat{P}^{-1} \quad (3.12)$$

Como resultado realiza-se a projeção de qualquer estado escrito em AO para MO, simplesmente fazendo,

$$|\Psi\rangle = \hat{P}^T \sum_i A_i |i\rangle = \sum_{\varphi} B_{\varphi} |\varphi\rangle, \quad (3.13)$$

com os coeficientes B_{φ} dados por,

$$\begin{aligned} B_{\varphi} &= \sum_{ij} C_{\varphi j}^{\mathcal{L}} S_{ji} A_i \\ &= \sum_i C_{\varphi i}^{\mathcal{R}} A_i \quad \rightarrow \quad \vec{B} = (C^{\mathcal{R}})^T \vec{A}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Analogamente, realiza-se a projeção inversa para a base atômica,

$$|\Psi\rangle = \hat{P} \sum_{\varphi} B_{\varphi} |\varphi\rangle = \sum_i A_i |i\rangle, \quad (3.15)$$

sendo o vetor de coeficientes \vec{A} dado por,

$$\vec{A} = (C^{\mathcal{L}})^T \vec{B}. \quad (3.16)$$

Consequentemente o vetor \vec{A} satisfaz a condição de normalização,

$$\begin{aligned} (\vec{A}, S\vec{A}) &= \left[(C^{\mathcal{L}})^T \vec{B} \right]^{\dagger} S (C^{\mathcal{L}})^T \vec{B}, \\ &= \vec{B}^{\dagger} C^{\mathcal{L}} S C^{\mathcal{L}} \vec{B}, \\ &= \vec{B}^{\dagger} C^{\mathcal{L}} C^{\mathcal{R}} \vec{B} = \vec{B}^{\dagger} \vec{B} = I. \end{aligned} \quad (3.17)$$

3.2.1 Base Dual Localizada

Com o propósito de aumentar eficiência numérica dos cálculos é vantajoso utilizar uma base localizada ortogonal [76], também denominada base dual,

$$|k_i\rangle = |i\rangle, \quad \langle k^i| = \sum_j S_{ji}^{-1} \langle j|, \quad (3.18)$$

tal que $\langle k^i | k_j \rangle = \delta_{ij}$, e $\sum_i |k^i\rangle \langle k_i| = \sum_i |k_i\rangle \langle k^i| = I$. Nessa base o pacote de onda eletrônico é assim escrito,

$$|\Psi\rangle = \sum_i \mathcal{A}_i^L |k^i\rangle, \quad \langle \Psi| = \sum_i \mathcal{A}_i^R \langle k_i|, \quad (3.19)$$

em termos dos coeficientes

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{A}}^L &= \vec{A}^L = (C^{\mathcal{L}})^T \vec{B}, \\ \vec{\mathcal{A}}^R &= S \vec{A}^R = C^{\mathcal{R}} \vec{B}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Da eq.(3.17) tem-se $\vec{\mathcal{A}}^L \vec{\mathcal{A}}^R = 1$. Portanto, a densidade eletrônica do pacote de onda $|\Psi\rangle$ em qualquer fragmento FMD do sistema será dado

como função do tempo t por,

$$\begin{aligned}
P(t) &= \Re \left[\langle \Psi(t) | \hat{P}_{FMD} | \Psi(t) \rangle \right] = \Re \left[\langle \Psi(t) | \left(\sum_l^{FMO} |k^l\rangle \langle k_l| \right) | \Psi(t) \rangle \right] \\
&= \Re \left[\left(\sum_i \mathcal{A}_i^L(t) \langle k_i| \right) \left(\sum_l^{FMD} |k^l\rangle \langle k_l| \right) \left(\sum_j \mathcal{A}_j^R(t) |k^j\rangle \right) \right] \\
&= \Re \left[\sum_l^{FMD} \sum_{ij} \mathcal{A}_i^L(t) \mathcal{A}_j^R(t) \langle k_i | k^l \rangle \langle k_l | k^j \rangle \right] = \Re \left[\sum_l^{FMD} \mathcal{A}_l^L(t) \mathcal{A}_l^R(t) \right],
\end{aligned} \tag{3.21}$$

onde $\Re[\]$ significa a parte real. O nome probabilidade de sobrevivência é dado à quantidade $P(t)$ definida acima.

3.3 Evolução Temporal do Pacote de Onda Eletrônico

Nas seções subsequentes descreveremos os métodos numéricos que serão utilizados para propagar o pacote de onda eletrônico. A evolução temporal do pacote de onda eletrônico pode ser calculada em qualquer uma das bases, AO ou MO, por diferentes métodos. Adiante faremos uma comparação desses métodos. Antes, porém, apresentaremos o formalismo.

3.3.1 Equação de Schrödinger dependente do tempo

A equação de Schrödinger dependente do tempo é,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(r, t)\rangle = \hat{H} |\Psi(r, t)\rangle. \tag{3.22}$$

Com o estado quântico inicial definido como $|\Psi(r, t_0)\rangle = |\Psi_0(r)\rangle$. Para derivar a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, deve-se analisar a dependência temporal do operador hamiltoniano. Consideramos os três casos possíveis:

I. Dependência temporal do operador hamiltoniano que não comuta para tempos diferentes: isso significa que a comutação entre $\hat{H}(t_1)$ com

$\hat{H}(t_2)$ é diferente de zero. A solução formal para esse caso é dada por,

$$|\Psi(r, t)\rangle = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) \right] |\Psi_0(r)\rangle. \quad (3.23)$$

Essa solução é geralmente conhecida como Série de Dyson.

II. Dependência temporal do operador hamiltoniano, que comuta para diferentes tempos diferentes: portanto a solução formal para esse caso é,

$$|\Psi(r, t)\rangle = \exp \left[\left(\frac{-i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right] |\Psi_0(r)\rangle. \quad (3.24)$$

III. Independência temporal do hamiltoniano, \hat{H}_0 : a solução formal nesse caso é,

$$|\Psi(r, t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} |\Psi_0(r)\rangle. \quad (3.25)$$

Em todos os casos, a solução mostra o deslocamento temporal do estado inicial sob a ação do *operador de evolução temporal*. Para o caso III, em particular, podemos escrever,

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv \hat{U}(t-t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \quad \rightarrow \quad |\Psi(r, t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi_0(r)\rangle. \quad (3.26)$$

Para mostrar que o operador de evolução temporal satisfaz a eq.(3.22), basta expandi-lo em série de Taylor,

$$e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} = 1 - \frac{i\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar} + \left[\frac{(-i)^2}{2} \right] \left[\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar} \right]^2 + \cdots. \quad (3.27)$$

A derivada temporal dessa expressão é,

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} = \frac{-i\hat{H}_0}{\hbar} + \left[\frac{(-i)^2}{2} \right] 2 \left(\frac{\hat{H}_0}{\hbar} \right)^2 (t-t_0) + \cdots, \quad (3.28)$$

que pode ser escrita como,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}_0 \hat{U}(t, t_0). \quad (3.29)$$

Essa é a equação de Schrödinger para o operador de evolução temporal, com a condição inicial $\hat{U}(t_0, t_0) = 1$. O operador de evolução temporal tem uma importante propriedade, ele pode ser descomposto como,

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_{N-1})\hat{U}(t_{N-1}, t_{N-2}) \cdots \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0). \quad (3.30)$$

Isso significa que a evolução temporal é um processo sequencial desde o tempo inicial t_0 , até o tempo final t . Nos cálculos numéricos realizados nesta dissertação vamos admitir que cada operador $\hat{U}(t_{i+1}, t_i)$ é gerado por um hamiltoniano constante no intervalo de tempo $\Delta t = t_{i+1} - t_i$.

O conjunto de soluções da equação estacionária de Schrödinger $\hat{H}_0|\varphi_a\rangle = E_a|\varphi_a\rangle$, dada pelos autovalores E_a e os autoestados $|\varphi_a\rangle$, formam uma base ortogonal completa que pode expressar a solução da equação temporal de Schrödinger (3.22). Assim os estados propagados podem ser escritos como uma combinação linear dos estados estacionários,

$$|\Psi(r, t)\rangle = \sum_a c_a(t) |\varphi_a(r)\rangle, \quad (3.31)$$

nas situações em que o hamiltoniano, e conseqüentemente, a base $\{|\varphi_a\rangle\}$ não dependem do tempo. Os coeficientes são escritos por,

$$c_a(t) \equiv \langle \varphi_a(r) | \Psi(r, t) \rangle = \langle \varphi_a | e^{-iE_a(t-t_0)/\hbar} | \Psi_0(r) \rangle = e^{iE_a(t-t_0)/\hbar} c_a(t_0). \quad (3.32)$$

Portanto, para o caso III, a solução da equação temporal de Schrödinger é obtida como uma superposição de termos oscilatórios que têm a energia como fase,

$$|\Psi(r, t)\rangle = \sum_a c_a(t_0) e^{-iE_a(t-t_0)/\hbar} |\varphi_a\rangle. \quad (3.33)$$

O valor médio de um operador \hat{A} é dado por,

$$A(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \sum_{a,b} c_a^*(t_0) c_b(t_0) \langle \varphi_a | \hat{A} | \varphi_b \rangle e^{i(E_a - E_b)(t-t_0)/\hbar}. \quad (3.34)$$

As diferentes contribuições dependentes do tempo são determinadas pela *frequência de transição*, $w_{ab} = (E_b - E_a)/\hbar$. No caso onde os estados $|\varphi_a\rangle$ são também autoestados de \hat{A} com autovalores a_a , temos simplesmente,

$$A(t) = \sum_a |c_a(t_0)|^2 a_a. \quad (3.35)$$

Quando o operador \hat{A} é o operador de projeção no estado inicial, $|\Psi_0(r)\rangle\langle\Psi_0(r)|$ se obtém como resultado a *probabilidade de sobrevivência* da população eletrônica no estado inicial,

$$P(t) = \langle\Psi(r, t)|\Psi_0(r)\rangle \langle\Psi_0(r)|\Psi(r, t)\rangle = \sum_{a,b} |c_a(0)|^2 |c_b(0)|^2 e^{i w_{ba} t/\hbar}. \quad (3.36)$$

Finalmente, o valor médio do operador \hat{A} pode ser expresso em termos do operador de evolução temporal como,

$$A(t) = \langle\Psi_0(r)|\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) |\Psi_0(r)\rangle. \quad (3.37)$$

A dependência temporal desse resultado pode ser transferida para o operador, levando assim à *representação de Heisenberg*, na qual o operador depende do tempo, mas os estados são independentes do tempo,

$$\hat{A}^H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0). \quad (3.38)$$

3.3.2 Propagação de Pacotes de Onda Quânticos

No decorrer desta seção vamos apresentar os métodos numéricos que empregaremos para descrever a evolução temporal de pacotes eletrônicos em estruturas moleculares descritas por modelos atomísticos dinâmicos. Devemos, primeiramente, definir o estado inicial do pacote eletrônico. A transferência de carga em sistemas moleculares é um processo por meio do qual o elétron (ou buraco) é transferido de um centro doador, geralmente metaestável, para um centro aceitador. De maneira geral, podemos considerar que ambos os centros são espacialmente separados e representá-los pelo fragmento molecular correspondente. A representação mais natural para o estado inicial é aquela em termos dos orbitais atômicos localizados. Além de determinar a localização do pacote de onda inicial, devemos descrever seu estado quântico, ou seja, o orbital que ocupa no fragmento molecular doador. Tais informações podem ser expressas da seguinte forma,

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{FMO} A_i(0)|i\rangle. \quad (3.39)$$

A sigla *FMO* designa os átomos que compõem o fragmento molecular doador. O vetor \vec{A} corresponde a um dos orbitais moleculares do

fragmento doador, os quais são obtidos da equação generalizada de autovalores para o fragmento doador,

$$H_{FMD} \vec{A} = E_a S_{FMD} \vec{A} \quad (3.40)$$

Definido o estado inicial do sistema, passamos à descrição da metodologia utilizada para descrever a propagação quântica do pacote de onda em uma estrutura molecular que se movimenta, pois em condições normais a estrutura é afetada pela temperatura e pelo ambiente ao seu redor. Vamos admitir que a dinâmica da estrutura molecular pode ser obtida *a priori*, por meio de uma simulação de dinâmica molecular para o sistema no estado fundamental⁷. Ressaltamos que os íons serão sempre descritos pelo ponto de vista clássico. Assim, temos de início uma sequência temporal discreta de configurações nucleares, separadas por um intervalo de tempo, δt , muito pequeno em comparação com os tempos característicos para relaxação nuclear e eletrônica, isto é, $\Delta t \ll \omega_{eletron}^{-1} \ll \omega_{nuclear}^{-1}$. As coordenadas nucleares $\vec{R}(t)$ fornecem orbitais STO dependentes do tempo $|i(t)\rangle$, que são utilizados para construir um hamiltoniano efetivo de Hückel dependente do tempo, $\hat{H}(t)$. A diagonalização do hamiltoniano, escrito na base local de orbitais AO, produz uma base adiabática (instantânea) de orbitais moleculares $|\phi(t)\rangle$ deslocalizados no sistema. Vale notar que a base AO também pode ser denominada não-adiabática (ou diabática), pois as funções que compõem essa base sofrem apenas um deslocamento rígido por conta do movimento dos íons e são independentes umas das outras. Resumindo o procedimento, temos: $\vec{R}(t) \rightarrow |i(t)\rangle \rightarrow H_{ij}(t) \rightarrow |\phi(t)\rangle$.

A propagação temporal do pacote de onda $|\Psi(t)\rangle$ é descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (3.41)$$

Se representamos o pacote de onda na base adiabática instantânea,

⁷Existem vários pacotes computacionais que realizam simulações de dinâmica molecular. Alguns são baseados na estrutura eletrônica calculada por métodos *ab-initio*, mas outros são completamente clássicos e semi-empíricos. Estes últimos são utilizados para simular sistemas orgânicos contendo vários milhares de átomos.

$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle$, a equação (3.41) torna-se,

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\phi} B_{\phi}^R |\phi\rangle - \sum_{\phi} B_{\phi}^R \hat{H}(t) |\phi\rangle &= \sum_{\phi} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (B_{\phi}^R |\phi\rangle) - B_{\phi}^R \hat{H}(t) |\phi\rangle \right] \\
 &= \sum_{\phi} i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} (B_{\phi}^R |\phi\rangle) - \frac{1}{i\hbar} B_{\phi}^R \hat{H}(t) |\phi\rangle \right] \\
 &= \sum_{\phi} \left[\dot{B}_{\phi}^R |\phi\rangle + B_{\phi}^R |\dot{\phi}\rangle + \frac{i}{\hbar} B_{\phi}^R E_{\phi} |\phi\rangle \right] = 0.
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Projetando a equação no orbital molecular $\langle\psi|$ e utilizando o fato de que o hamiltoniano efetivo $\hat{H}(t)$ é diagonal na base dos orbitais moleculares,

$$\sum_{\phi} \left[\dot{B}_{\phi}^R \langle\psi|\phi\rangle + B_{\phi}^R \langle\psi|\dot{\phi}\rangle \right] + \frac{i}{\hbar} \sum_{\phi} B_{\phi}^R E_{\phi}(t) \langle\psi|\phi\rangle = 0, \tag{3.43}$$

$$\dot{B}_{\psi}^R + \sum_{\phi} B_{\phi}^R \langle\psi|\dot{\phi}\rangle + \frac{i}{\hbar} B_{\psi}^R E_{\psi}(t) = 0. \tag{3.44}$$

A equação resultante não possui solução simples, mas é possível fazer aproximações nos casos em que $\Delta t \ll \omega_{electron}^{-1} \ll \omega_{nuclear}^{-1}$. Nesses casos admitimos que \hat{H} varia lentamente no tempo e que, portanto, vale a aproximação de Born-Oppenheimer. Assumindo que o regime de propagação adiabático é satisfeito, ou seja $\langle\psi|\dot{\phi}\rangle = 0$ e $E_{\psi}(t)$ é constante no tempo Δt , a solução na base dos orbitais moleculares é obtida de maneira bastante simples como $C_{\phi} = C_{\phi} \exp(-iE_{\phi}t/\hbar)$. A outra opção, que não abordaremos nessa dissertação, consiste em propagar o pacote de onda na base de orbitais AO. Isso pode ser feito de maneira eficiente utilizando o método das autofunções de Chebyshev, como foi demonstrado por Diego A. Hoff em sua dissertação de mestrado[74].

Nessa dissertação vamos nos concentrar nos problemas relacionados à propagação do pacote de ondas na base adiabática, no caso de um hamiltoniano efetivo que depende do tempo, ou seja para uma estrutura molecular que se movimenta. Para isso vamos considerar dois procedimentos: a propagação combinada nas bases AO/MO, que está ilustrada esquematicamente na figura 3.1, e a propagação realizada unicamente na base MO, ilustrada na figura 3.2. Nas seções seguintes descreveremos os procedimentos numéricos de cada método.

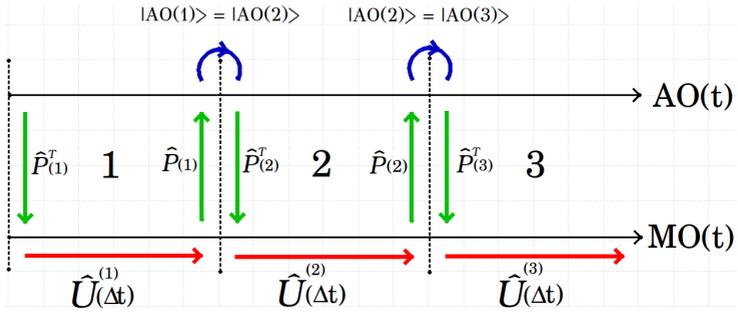


Figura 3.1: Esboço da propagação combinada AO/MO com aproximação adiabática na base localizada. O código de cores representa: em verde a transformação entre as bases AO (orbitais atômicos) e MO (orbitais moleculares), em vermelho a propagação temporal do pacote de onda pelo intervalo de tempo Δt e em azul transferência dos coeficientes do pacote de onda para a estrutura molecular seguinte na base AO.

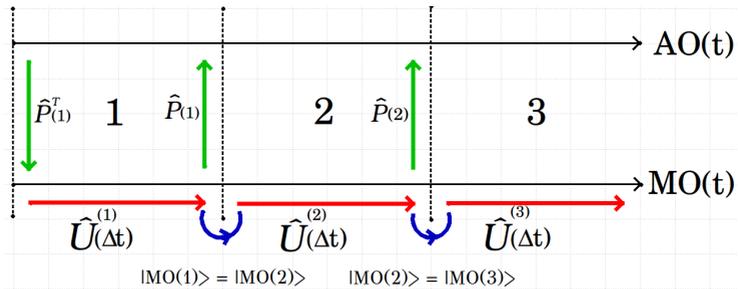


Figura 3.2: Esboço da propagação MO, com aproximação adiabática na base deslocalizada. O código de cores representa: em vermelho a propagação temporal do pacote de onda pelo intervalo de tempo Δt e em azul transferência dos coeficientes do pacote de onda para a estrutura molecular seguinte na base MO.

3.3.3 Propagação combinada por AO/MO

O método de propagação inicia com o pacote de onda doador escrito na base atômica localizada, correspondente à configuração nuclear inicial, $\{|i^{(1)}\rangle\}$,

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(0)|i^{(1)}\rangle. \quad (3.45)$$

Transformamos o pacote de onda para expressá-lo na base dos orbitais moleculares deslocalizados, pois assim será mais fácil aplicar o operador de evolução temporal,

$$|\Psi(0)\rangle = \hat{P}^T \sum_i A_i^{(1)} |i^{(1)}\rangle = \sum_\phi B_\phi^{(1)}(0) |\phi^{(1)}\rangle, \quad (3.46)$$

onde,

$$\vec{B}^{(1)}(0) = (C_{(1)}^R)^T \vec{A}^{(1)}(0). \quad (3.47)$$

Agora é possível fazer a propagação temporal do pacote de onda aplicando o operador de evolução temporal gerado pelo hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$, o qual corresponde à estrutura molecular inicial do sistema,

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t) |\Psi(0)\rangle &= e^{-i\hat{H}^{(1)}\Delta t/\hbar} \sum_\phi B_\phi^{(1)}(0) |\phi^{(1)}\rangle, \\ &= \sum_\phi B_\phi^{(1)}(\Delta t) |\phi^{(1)}\rangle = |\Psi(\Delta t)\rangle, \end{aligned} \quad (3.48)$$

sendo,

$$B_\phi^{(1)}(\Delta t) = B^{(1)}(0) e^{-i\omega_\phi^{(1)}\Delta t}. \quad (3.49)$$

Portanto, nesse intervalo assumimos que $\hat{H}^{(1)}$ não varia no tempo. O pacote de onda é propagado por um curto intervalo de tempo Δt ⁸, considerando que as mudanças estruturais do sistema são muito pequenas e a variação temporal do hamiltoniano $\hat{H}(t)$ é desprezível. O estado resultante, eq.(3.48), é projetado de volta para a base atômica. Para isso é utilizado o projetor $\hat{P} = \sum_{i\phi} (C_{(1)})_{i\phi} |i^{(1)}\rangle \langle \phi^{(1)}|$, por meio do qual obtemos,

$$|\Psi(\Delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\Delta t) |i^{(1)}\rangle, \quad (3.50)$$

onde,

$$\vec{A}^{(1)}(\Delta t) = (C_{(1)}^L)^T \vec{B}^{(1)}(\Delta t). \quad (3.51)$$

Devido ao movimento estrutural da molécula, o hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ evolui para $\hat{H}^{(2)}$. Para continuar a propagação temporal devemos passar para a estrutura molecular subsequente, reescrevendo o pacote de

⁸O intervalo de tempo Δt corresponde geralmente a uma fração de fentossegundos.

ondas em termos das bases AO⁽²⁾ e MO⁽²⁾ geradas pela nova estrutura (2). A maneira mais simples e confiável de realizar essa operação é na base AO, supondo que as mudanças estruturais são realmente pequenas e admitindo que as novas posições atômicas estão muito próximas anteriores,

$$|i^{(1)}\rangle \approx |i^{(2)}\rangle. \quad (3.52)$$

A aproximação é válida se $\Delta t \ll \omega_{\text{eletron}}^{-1} \ll \omega_{\text{nuclear}}^{-1}$. Portanto, nesse caso temos,

$$|\Psi(\Delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\Delta t)|i^{(1)}\rangle = \sum_i A_i^{(2)}(\Delta t)|i^{(2)}\rangle. \quad (3.53)$$

A norma do pacote de onda é conservada com esse procedimento. Assim, os coeficientes utilizados para descrever o pacote de onda na estrutura antiga são transferidos para o novo sistema. Repetindo o procedimento para o próximo intervalo de tempo Δt , transformamos o pacote de onda na base AO para a MO⁹, onde se realiza a propagação temporal do instante Δt para $2\Delta t$,

$$\hat{U}(\Delta t)|\Psi(\Delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \sum_{\phi} B_{\phi}^{(2)}|\phi^{(2)}\rangle = \sum_{\phi} B^{(2)}(\Delta t)|\phi^{(2)}\rangle = |\Psi(2\Delta t)\rangle. \quad (3.54)$$

Então o pacote de onda é novamente transferido para a base atômica,

$$|\Psi(2\Delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(2)}(2\Delta t)|i^{(2)}\rangle. \quad (3.55)$$

Realizamos repetidamente o processo até atingir o tempo de propagação desejado.

3.3.4 Propagação por MO

O método de propagação MO é semelhante ao método combinado AO/MO, que acabamos de descrever. A principal diferença entre ambos está no procedimento utilizado para transferir os coeficientes do pacote de onda entre estruturas moleculares sequenciais, pois nesse método a transferência é feita diretamente na base deslocalizada MO, onde também é realizada a propagação temporal do pacote de ondas.

⁹O novo operador de evolução temporal, correspondendo à configuração atual.

Como veremos, ao contrário do método combinado, esse procedimento é bem mais difícil de ser realizado na base MO. Isso constitui um sério empecilho para sua utilização em sistemas com vários átomos, devido à simetrias acidentais, simetrias entre fragmentos fracamente acoplados, além de dificuldades de natureza numérica.

Capítulo 4

Sistema Doador-Ponte-Aceitador

Neste capítulo testaremos a consistência dos métodos teóricos descritos anteriormente analisando o processo de transferência eletrônica em um sistema típico doador-ponte-aceitador, em que a ponte é formada por uma estrutura molecular rígida de polietileno com 17 unidades, ($C_{17}H_{36}$), como mostra a Figura 4.1. Dois átomos de berílio (Be), localizados nas extremidades da cadeia, representam os estados doador e aceitador. Os átomos de Be conectam-se à ponte por meio de átomos de hidrogênio (H). A vantagem deste sistema é que suas características estruturais podem ser variadas de acordo com o caso a analisar. Por exemplo, o comprimento de ligação dos átomos Be com a ponte e o número de átomos de carbono que formam a ponte podem ser variados com objetivo de mudar a separação entre doador e aceitador. Para a análise da estrutura eletrônica e das propriedades de transporte vamos explorar a simetria do acoplamento formado entre os átomos Be e a ponte. Por isso é importante notar que a ponte está orientada na direção y .

4.1 Densidade de Estados

Utilizamos o modelo de Hückel para realizar cálculos da densidade de estados projetada (PDOS, *Projected Density of State*) nos fragmentos da estrutura doador-ponte-aceitador, ver figura 4.2, para diferentes comprimentos da ligação (Be-H), em que H é o átomo responsável pela

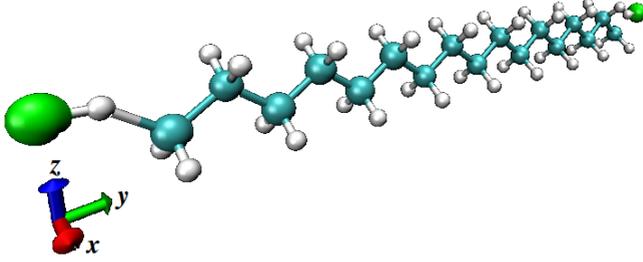


Figura 4.1: Ponte de polietileno Be-(C₁₇H₃₆)-Be, orientada na direção y , ligada a átomos de Berílio que atuam como o par doador-aceitador.

conexão do Be com a cadeia de polietileno. A densidade de estados projetada em um determinado fragmento molecular, na energia E , é definida como a soma das contribuições dos diferentes orbitais atômicos pertencentes ao fragmento FMO no intervalo de energia $E \leq E_i \leq E + \delta E$,

$$PDOS^{FMO}(E) = \sum_{\phi}^{E \leq E_{\phi} \leq E + \delta E} \sum_{ij \in FMO} \langle \phi | i \rangle S_{ij}^{-1} \langle j | \phi \rangle \quad (4.1)$$

$$= \sum_{\phi}^{E \leq E_{\phi} \leq E + \delta E} \sum_{i \in FMO} \langle \phi | k^i \rangle \langle k_i | \phi \rangle \quad (4.2)$$

Para facilitar a análise dos resultados, em cada gráfico o eixo da energia é escolhido para manter a energia do nível de Fermi da estrutura (H-ponte-H) como $E_F = 0$.

No gráfico superior da Figura 4.2, mostramos a densidade de estados na ponte, onde pode ser facilmente observado a banda de estados ocupados, à esquerda de E_F , e de estados desocupados, à direita. Nos quatro gráficos a seguintes, mostramos a densidade de estados para toda a estrutura, variando o comprimento da ligação (Be-H), como indicado em cada gráfico. A densidade de estados no átomo Be doador é representada pela curva vermelha e a curva preta representa a contribuição dos átomos da ponte. Há 4 picos associados ao Be doador (o comportamento do Be aceitador é o mesmo), que correspondem aos 4 orbitais de valência: orbital s e orbitais p_x , p_y e p_z . O orbital s é o de mais baixa energia e forma uma ligação σ com o átomo H na extremidade da ponte, dando origem aos picos em $E = E_F = 0$, na linha vertical tracejada. O pico mais alto corresponde aos orbitais p_x e p_z , inicialmente degenerados para ligações (Be-H) comprimidas, isto é, acoplamento fraco destes orbitais com o átomo H na extremidade da ponte. Os picos viz-

inhos, à direita e à esquerda do pico maior, pertencem ao orbital p_y do Be se ligando ao orbital s do H da ponte. Isso acontece porque a estrutura acha-se orientada na direção y , permitindo uma ligação σ (direta) entre esses dois orbitais. Como resultado surgem dois estados (orbitais moleculares), p_y^B e p_y^A , de caráter ligante (B, *bonding*) e antiligante (A, *antibonding*), respectivamente. O esquema de acoplamento entre orbitais dos fragmentos moleculares é apresentado na Figura 4.3. À medida que o comprimento da ligação (Be-H) diminui, a superposição (*overlap*) entre orbitais p_y e s cresce, aumentando separação energética entre p_y^B e p_y^A . A ligação p_y^B será responsável pela coesão da estrutura Be-ponte-Be. Para ligações (Be-H) curtas o estado p_y^A vai para energias muito altas. A separação entre os estados moleculares ligantes e antiligantes é descrita, no modelo de Hückel estendido, pela fórmula,

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}, \quad (4.3)$$

onde H_{AB} é um elemento da matriz hamiltoniana e S_{AB} a superposição entre os orbitais A e B. Assumindo que os orbitais atômicos são degenerados H_{AA} .

Para comprimentos de ligação (Be-H) $\approx 1,5\text{\AA}$, o pico maior, correspondente aos orbitais p_x e p_z do Be, começa a se separar em dois. Isso porque o orbital p_z passa a interagir com os 2 átomos de H ligados ao C, por meio de uma acoplamento tipo π , dando origem aos dois picos p_z^B e p_z^A visíveis na Figura 4.3 para (Be-H) = 1.5\AA . Através dessa ligação ocorrerá a transferência de carga doador-ponte-aceitador, como mostra a Figura 4.6. Por fim, o orbital p_x está sempre fracamente acoplado com a ponte, mesmo para ligações (Be-H) curtas, por razões de simetria, ou seja, os termos de superposição entre este orbital e o orbital s é sempre fraco pois as duas fases de p_x se cancelam na integral.

Na figura 4.3 apresentamos um esquema da evolução dos orbitais moleculares (centro) gerados pelos orbitais dos fragmentos moleculares Be (esquerda) e H-ponte (direita). A separação energética entre os orbitais moleculares aumenta à medida que a distância (Be-H) diminui.

4.2 Transferência Eletrônica

Utilizamos os métodos propagativos descritos no Capítulo 3 para calcular a dinâmica do transporte quântico eletrônico através da estrutura rígida Be-(C₁₇H₃₆)-Be, ilustrada na Figura 4.1. No instante inicial o elétron está localizado no orbital p_z do Berílio doador, mas

logo atravessa a ponte até atingir o estado aceitador, no Berílio localizado no outro extremo da ponte. A figura 4.4 mostra, para diferentes comprimentos de ligação entre (Be-H), as oscilações periódicas da probabilidade de sobrevivência calculada para o pacote de onda eletrônico nos três fragmentos que compõem a estrutura: Be doador (preto), Be aceitador (azul) e H-ponte-H (vermelho). A dinâmica é oscilatória pois os átomos de Be estão em ressonância.

De maneira geral, os resultados mostram uma diminuição do período de oscilação de transferência de carga à medida que o comprimento da ligação (Be-H) diminui, aumentando o acoplamento com a ponte. Além disso, vemos que a probabilidade de observar a densidade eletrônica do pacote eletrônico na ponte aumenta quando o acoplamento (Be-H) é forte. Ao contrário, para ligações (Be-H) longas (i.e. ligações de carácter fraco) o processo de transferência acontecerá diretamente desde o doador até o aceitador por meio de tunelamento da função de onda através da ponte, um mecanismo que é denominado supertransferência. Em nosso modelo a taxa de transferência é calculada como o inverso do período de oscilação. Quando o comprimento da ligação (Be-H) aumenta, o período das oscilações também aumenta e a taxa de transferência fica mais bem definida. No caso em que o comprimento da ligação é curto (acoplamento forte), as curvas apresentam rápidas oscilações, que demonstram a grande superposição entre os orbitais do Be doador (aceitador) com os orbitais da ponte. Nessa situação os estados doador e aceitador começam a ficar em ressonância com os estados da ponte. Em contrapartida o mecanismo de supertransferência, os estados da ponte não estão em ressonância com os orbitais do par doador-aceitador.

A introdução apresentada no Capítulo 1 faz menção ao fato de a taxa de transferência eletrônica apresenta um decaimento exponencial conforme a distância doador-aceitador aumenta, ver as equações (1.1) e (1.2). De acordo com o modelo de supertransferência, o fator de decaimento com a distância, β , pode variar em um intervalo de 0.2\AA^{-1} até $1,4\text{\AA}^{-1}$, dependendo do sistema em questão (e.g. polímeros saturados, não saturados, DNA, etc). Para comparar nossos resultados com o modelo de supertransferência, variamos o número de unidades que compõem a cadeia de polietileno, desde 4 até 17 unidades de etileno, mas mantendo constante o comprimento da ligação (Be-H). Os dados são apresentados na figura 4.5a. Para destacar o comportamento exponencial da taxa de transferência, linearizamos os resultados. O fator de decaimento médio, calculado para os cinco comprimentos de ligação (Be-H), é $\beta=0.685\text{\AA}^{-1}$. Ao ser confrontado com dados da literatura[19]

temos a indicação de que a ponte utilizada nesta análise é uma estrutura intermediária entre um hidrocarboneto saturado e insaturado¹. Para as ligações (Be-H) mais curtas e pontes menos compridas o ponto se distancia da reta média. Isso acontece porque as oscilações do elétron são muito rápidas e fogem do regime de supertransferência.

Evidentemente, na figura 4.5a, as retas são proporcionais ao fator β e à distância doador-aceitador. Outra análise foi feita ao manter constante o comprimento da ponte e realizar variações no comprimento da ligação Be-H, ver figura 4.5b. Dado que a ponte sempre ficará do mesmo comprimento, o tratamento teórico[71] varia em relação ao caso anterior. Nesse caso a taxa da transferência é proporcional à distância entre o estado doador (aceitador) e a primeira (última) unidade da ponte,

$$k_{ET}^{(sx)} \propto \exp(-2\beta X_{D1}) \exp(-2\beta X_{NA}). \quad (4.4)$$

Foram feitas iguais variações no comprimento de ligação, $X_{D1} = X_{NA}$. Com a linearização dos resultados, para esse caso foi obtido o fator de decaimento médio, $\beta = 0.7427 \text{ \AA}^{-1}$. A similaridade de valores entre os dois fatores de decaimento β indica que a cinética da transferência eletrônica em pontes rígidas e periódicas é determinada majoritariamente pelo acoplamento eletrônico doador-ponte-aceitador.

Finalmente, na Figura 4.6, mostramos como o pacote de onda eletrônico desloca-se desde o Be doador até o aceitador sem interagir com a maioria das unidades da ponte, evidenciando o fenômeno de supertransferência. Nessa figura, também podemos notar claramente o papel da ligação entre os orbitais p_z do Be e os hidrogênios do etileno, para promover a transferência eletrônica.

¹Hidrocarbonetos saturados são aqueles que não possuem ligações duplas, triplas ou aromáticas. Ao contrário, os insaturados possuem uma ou mais ligações dupla ou tripla entre átomos de carbono.

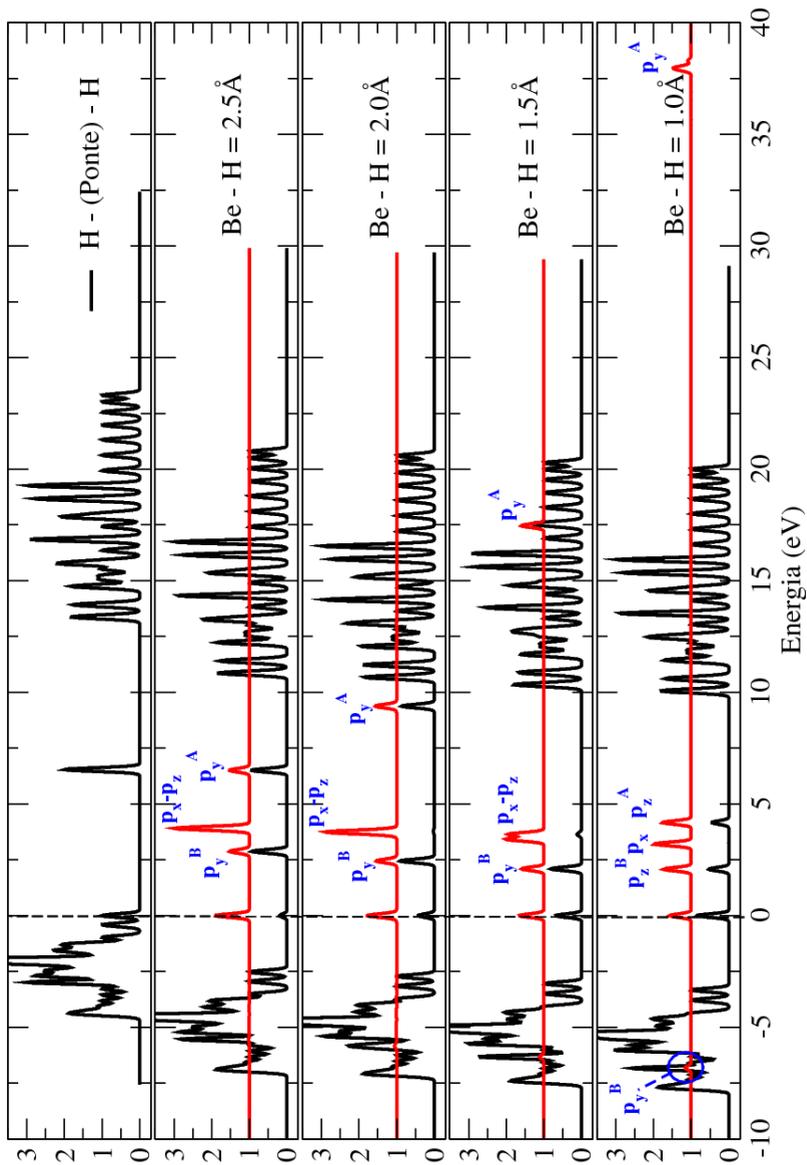


Figura 4.2: Densidade de estados da estrutura H-ponte-H (linha preta) e do Berílio doador (linha vermelha) para diferentes distâncias entre Be e H. A energia zero faz referência ao nível de Fermi do sistema.

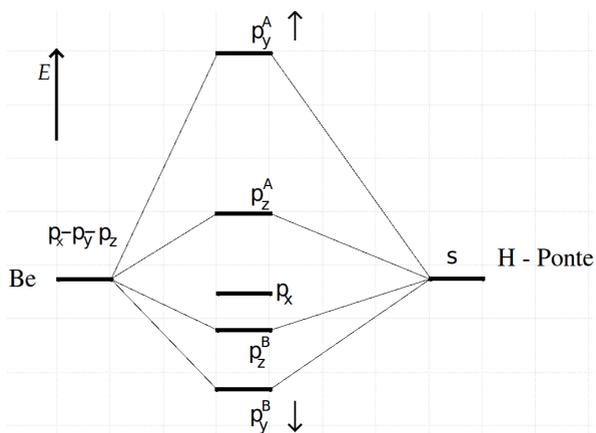


Figura 4.3: Esquema do deslocamento energético dos orbitais moleculares (centro) gerados pelo acoplamento dos orbitais dos fragmentos Be-doador (esquerda) e H-ponte (direita). Os deslocamentos energéticos para os orbitais ligantes (B) e antiligantes (A), aumentam pela diminuição do comprimento de ligação entre Be-H, em consequência de uma maior integral de superposição.

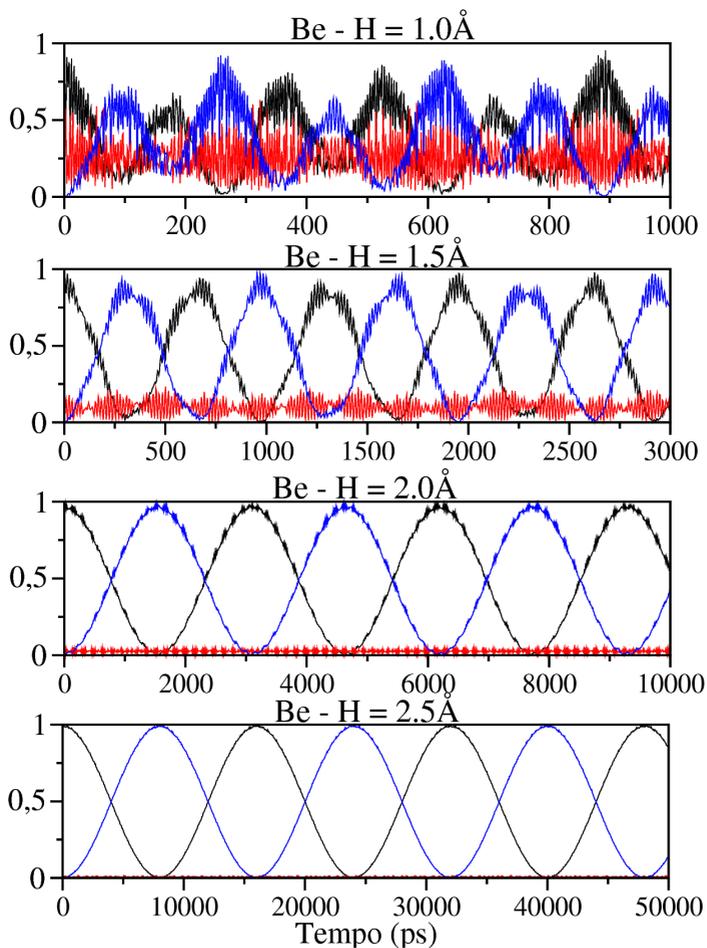


Figura 4.4: Probabilidade de sobrevivência eletrônica em função do comprimento da ligação (Be-H). Resultados dos três elementos que compõem a estrutura: doador(*preto*), ponte(*vermelho*) e aceitador(*azul*).

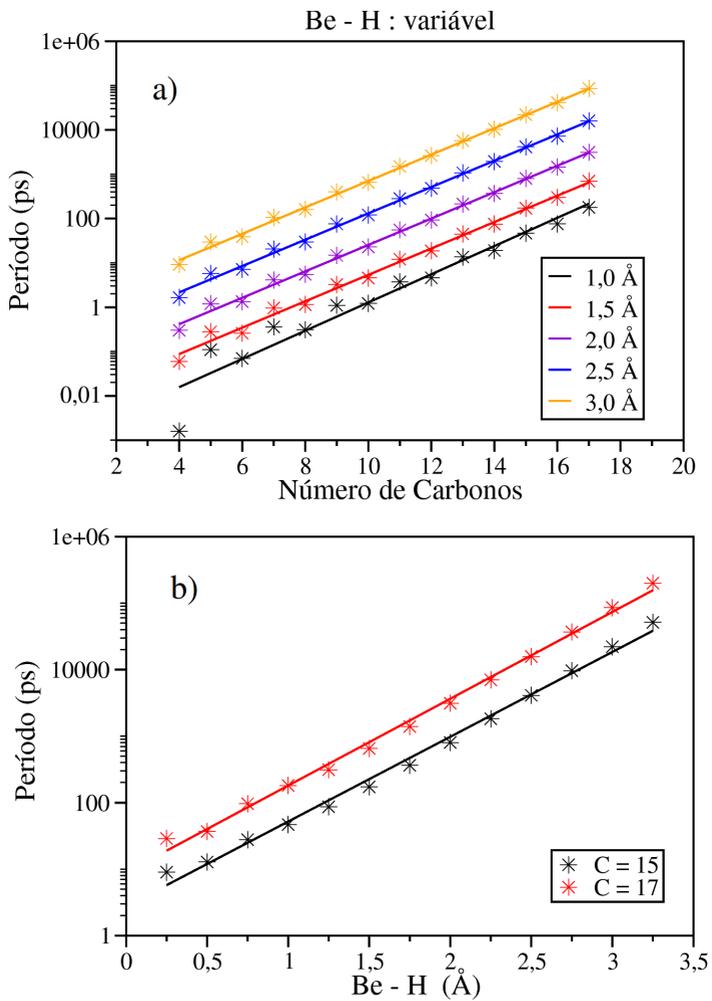


Figura 4.5: Período de oscilação eletrônica(esquerda) na estrutura em função do número de unidades de carbonos da ponte, dado para diferentes comprimentos de ($Be-H$). Período de oscilação eletrônica (direita) em função do comprimento de ligação ($Be-H$) para diferentes número de carbonos na ponte.

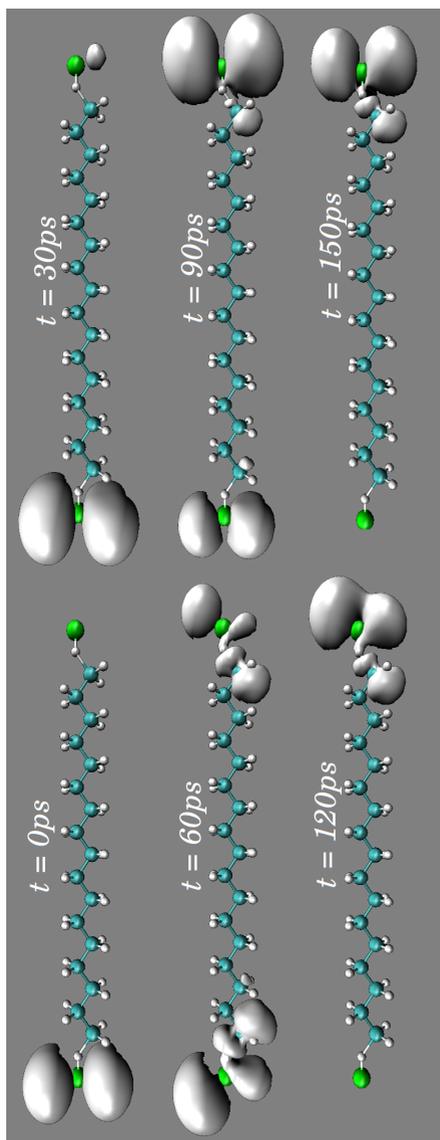


Figura 4.6: Distribuição espacial da nuvem eletrônica em função do tempo. Nas imagens observa-se o fenômeno de super transferência eletrônica quando o comprimento da ligação (Be-H) é igual a 1.5\AA .

Capítulo 5

Efeitos Nucleares na Transferência Eletrônica

Investigamos, no Capítulo 4, a dinâmica quântica do processo de transferência eletrônica para estruturas rígidas, em que os núcleos permanecem fixos durante a propagação eletrônica. Em sistema reais essa situação não ocorre, devido às vibrações térmicas da estrutura nuclear e às interações com partículas vizinhas, como no caso de moléculas em solução. Em algumas situações, no entanto, a aproximação de núcleos fixos pode ser aplicada sem prejuízo à descrição física. Tal simplificação do modelo é justificável nas situações em que a dinâmica de transferência eletrônica é muito mais rápida que o movimento nuclear, ou nos casos em que a separação dos níveis eletrônicos é muito grande. Nesses casos vigora o regime adiabático, descrito pela aproximação de Born-Oppenheimer (apêndice A.2).

No capítulo 3 apresentamos alguns métodos teóricos que são, em princípio, capazes de descrever o mecanismo de transferência eletrônica em estruturas moleculares dinâmicas. No presente capítulo pretendemos investigar detalhadamente tais métodos, aplicando-os a um sistema físico simplificado que foi especialmente concebido para estudar as deficiências e os limites de validade de cada um dos procedimentos: AO/MO e AO. Entendemos que os resultados obtidos através do estudo do modelo simplificado representam, sem perda de generalidade, as situações que ocorrem em sistemas físicos reais, portanto, acreditamos que o conhecimento adquirido com essa análise terá caráter geral. O modelo simplificado foi idealizado com o intuito de facilitar a interpretação dos resultados e de evidenciar efeitos decorrentes do cruza-

mento de níveis moleculares, que, na literatura, são classificados pela denominação interseções cônicas.

Antes de descrever o modelo simplificado, porém, vamos apresentar resultados de sistemas físicos realistas que exemplificam os efeitos que pretendemos investigar. Diego A. Hoff estudou [74, 75] o mecanismo de transferência eletrônica inter-ligantes no complexo metálico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, o qual está ilustrado na figura 5.1a, por meio dos métodos descritos no Capítulo 3. Ao aplicar o método de propagação combinada AO/MO à estrutura do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em movimento térmico a $T = 300\text{K}$, no vácuo, foi obtida a probabilidade de sobrevivência no ligante BP1 apresentada na figura 5.2a. Utilizando o método de propagação MO à mesma estrutura foram obtidos resultados completamente diferentes, os quais são apresentados na figura 5.2b.

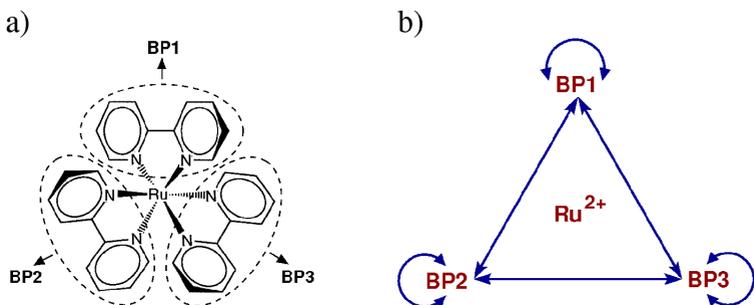


Figura 5.1: a) Estrutura molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, formado por três ligantes bipyridina (bpy) que envolvem o íon Ru^{II} no centro do complexo. b) Esquema do mecanismo de transferência de carga enfatizando a simetria com sistema. Na figura b), as flechas indicam a cinética da transferência eletrônica inter-ligantes através de BP_α ($\alpha=1, 2, 3$).

Contudo, se as bases AO e MO são equivalentes e podemos representar o pacote de ondas em qualquer uma delas, devemos nos perguntar o porquê da transferência de coeficientes na base AO diferir do mesmo procedimento realizado na base MO (linha azul nos esquemas das figuras 3.1 e 3.2). Admitindo a diferença entre esses procedimentos, perguntamo-nos: A incompatibilidade é de natureza técnica ou fundamental? Como é possível corrigir esse problema? Qual o melhor dentre os dois métodos?

Em tempo, vale ressaltar algumas das propriedades de simetria do sistema $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, as quais nos permitirão representá-lo em termos do modelo físico simplificado. No estado fundamental, o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tem simetria de grupo pontual D_3 , com um eixo de simetria

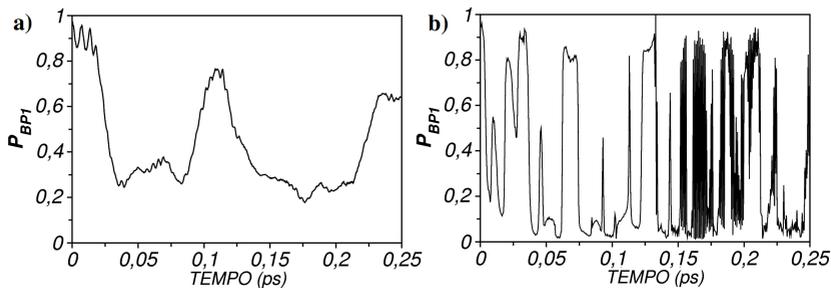


Figura 5.2: Probabilidade de sobrevivência calculada em função do tempo (em picosegundos) para o ligante BP1 do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em movimento térmico a $T = 300 \text{ K}$, no vácuo, utilizando os métodos a) propagação combinada AO/MO e b) propagação por MO.

tria tripla C_3 passando pelo ion (Ru^{II}). Assim, é possível modelar este complexo pela estrutura simplificada vista na figura 5.1b, em que as flechas indicam a cinética da transferência eletrônica inter-ligantes através de $\text{BP}\alpha$ ($\alpha=1, 2, 3$). Os três ligantes $\text{BP}\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) estão fracamente acoplados entre si e formam uma multiplicidade de estados degenerados.

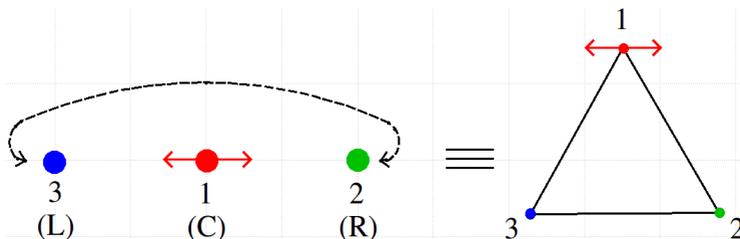


Figura 5.3: Na esquerda, modelo composto de átomos de H formando uma cadeia com condições periódicas de contorno na direção de seu comprimento. No caso dinâmico, o átomo central executa oscilações de pequena amplitude em torno de sua posição de equilíbrio. Na direita, estrutura equivalente na forma triangular.

Vamos construir um modelo físico simplificado que apresenta as principais características do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Por simplicidade e pela clareza, utilizamos uma base atômica mínima de orbitais s (átomos de H). A estrutura do modelo é constituída por uma cadeia linear de 3 átomos de H, figura 5.3, com condições de contorno periódicas na

direção de seu comprimento. Esta estrutura é topologicamente equivalente a um triângulo equilátero. A distância entre os sítios é de 3Å , para garantir um fraco acoplamento entre eles. A dinâmica térmica da estrutura nuclear do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é simulada pelo movimento de oscilação do átomo central da cadeia, que executa pequenas oscilações em torno de sua posição de equilíbrio. Na configuração totalmente simétrica os níveis de energia do sistema são os seguintes: um estado fundamental singlete e um dubleto de energia mais alta. A estrutura nodal dos estados, assim como a estrutura dos níveis de energia, está ilustrada na figura 5.4.

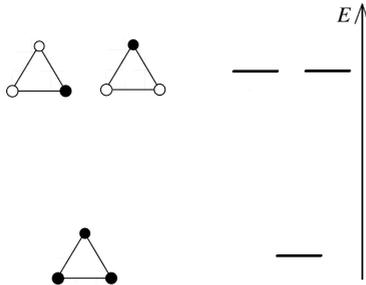


Figura 5.4: Na esquerda, estrutura nodal dos orbitais moleculares. Na direita, estrutura dos níveis de energia.

Justifica-se matematicamente tal estrutura eletrônica pelo fato de que toda matriz 3×3 com elementos diagonais idênticos e elementos não-diagonais também iguais entre si sempre terá dois dos seus três valores próprios iguais e o terceiro menor que aqueles dois, ver apêndice D.

5.1 Caso Estático

Primeiramente analisamos a dinâmica eletrônica para uma cadeia rígida, com o pacote eletrônico localizado inicialmente no átomo central (C). Por se tratar de uma estrutura nuclear rígida, a dinâmica dos coeficiente atômicos é facilmente descrita por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\phi=1}^3 B_{\phi}(0) e^{-iE_{\phi}t/\hbar} |\phi\rangle, \quad (5.1)$$

para todo o tempo de propagação.

O modelo estático é útil para determinar o período característico da oscilação eletrônica (isto é, do pacote de ondas), que é $T_{el} = 8.2 \text{fs}$.

A probabilidade de sobrevivência em cada átomo da cadeia (L,C,R) é apresentada em função do tempo na figura 5.5. Além disso, este modelo também é válido para comprovar que a dinâmica eletrônica do modelo simplificado é equivalente à dinâmica de transferência eletrônica interligantes no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (situação rígida com geometria do estado fundamental). A dinâmica das populações eletrônicas, calculadas como probabilidades de sobrevivência, são apresentadas na figura 5.5 para a cadeia atômica e para o complexo de Ru. Imediatamente notamos uma grande semelhança entre as dinâmicas das populações eletrônicas nos sítios atômicos e nos ligantes $\text{BP}\alpha$, embora estes sejam formados por vários átomos, cada qual com vários orbitais s e p . O complexo ainda apresenta uma pequena população no íon Ru^{2+} , que não afeta significativamente a dinâmica inter-ligantes¹.

5.2 Período de Oscilação Nuclear 250fs

Daqui em diante trataremos apenas de simulações realizadas no modelo da cadeia tri-atômica posto que, na seção anterior, ficou demonstrado sua utilidade para estudar a dinâmica de sistemas realistas com a simetria do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Os períodos de oscilação de algumas ligações químicas típicas são apresentadas na tabela 5.1. O período de oscilação das ligações atômicas é modelado através do oscilador harmônico simples,

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}, \quad (5.2)$$

sendo k a constante de força e μ a massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação.

Iniciamos com a condição $T_{nuclear} \gg T_{el}$, em que o átomo central (C) realiza um movimento oscilatório sinusoidal de amplitude 0.1\AA e período $T_{nuclear} = 250\text{fs}$, $x(t) = A \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. Uma fase $\varphi = \pi/4$ é introduzida para quebrar a simetria do estado inicial. As posições de equilíbrio dos átomos são 0\AA , 3\AA e 6\AA . Para os cálculos apresentados nesta seção, a estrutura molecular da cadeia tri-atômica evolui em intervalos discretos de tempo $\Delta t = 0,5\text{fs}$, tal que $T_{nuclear}/\Delta t = 500$ e $T_{el}/T_{nuc} \approx 16$.

¹As oscilações térmicas da estrutura molecular do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tem o efeito de localizar o pacote de onda nos ligantes e, nessa situação, a dinâmica difere bastante daquela obtida para a cadeia linear. A figura 5.2a) mostra a correta probabilidade de sobrevivência no ligante BP1 nestas condições.

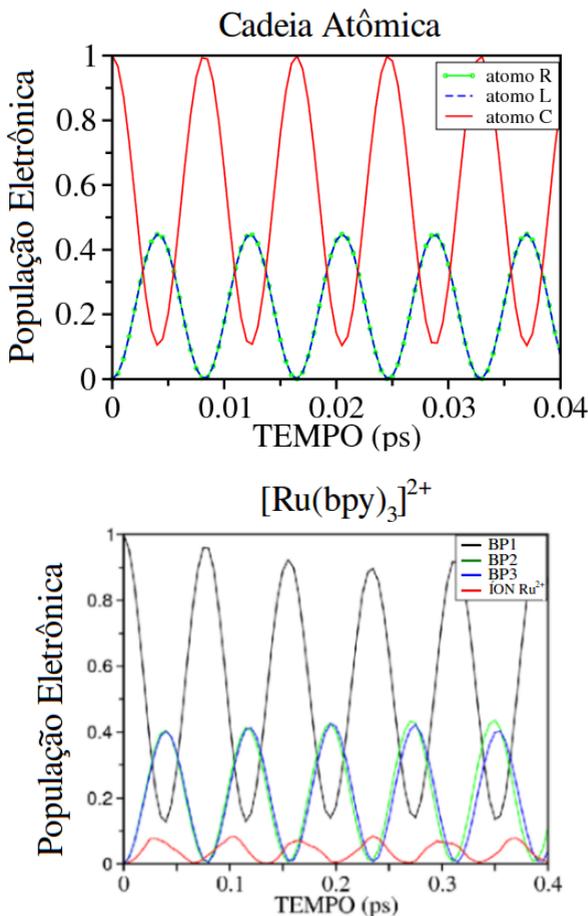


Figura 5.5: Na esquerda, dinâmica da população eletrônica em cada um dos átomos da cadeia linear (L,C,R). Na direita, dinâmica da população eletrônica em cada um dos ligantes $BP\alpha$ ($\alpha=1,2,3$) e no íon Ru^{2+} do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Analogamente ao caso estático, a dinâmica do pacote de ondas eletrônico inicia-se no átomo central, $|\Psi(t=0)\rangle = |C\rangle$, e as ocupações eletrônicas em cada átomo, P_α ($\alpha=L,C,R$), são obtidas como função do tempo aplicando os métodos de propagação AO/MO e MO. A comparação dos resultados entre os métodos é feita na figura 5.6: com os cálculos AO/MO representados em preto (traço-ponto) e MO em ver-

Ligação	M. reduzida(<i>gm</i>)	Período(<i>s</i>)
H-H	8.388×10^{-25}	$7.588 fs$
Be-H	1.547×10^{-24}	$16.402 fs$
C-H	1.508×10^{-24}	(CH $11.529 fs$) (CH ₄ $10.463 fs$)
C-S	1.451×10^{-23}	(CS $25.978 fs$) (CS ₂ $26.965 fs$)
C-C	9.974×10^{-24}	(C ₂ $17.996 fs$) (CH ₄ $29.582 fs$)
O-H	1.577×10^{-24}	(OH $8.934 fs$) (H ₂ O $8.583 fs$)

Tabela 5.1: Lista de períodos de oscilação de algumas ligações típicas.

melho (traço). Inicialmente, as dinâmicas eletrônicas obtidas pelos dois procedimentos são iguais. Entretanto, no instante $t \simeq 0.03 ps$ as curvas vermelhas apresentam descontinuidades e, daí em diante, o acordo entre os diferentes métodos acaba. Uma segunda descontinuidade ocorre em $t \simeq 0.16 ps$. Esses tempos estão relacionados aos instantes em que o átomo (C) atinge a sua posição de equilíbrio. A curva preta, contudo, é sempre contínua. Para cada procedimento, vale notar que $\sum_{i=L,C,R} P_i(t) = 1$, mesmo com a ocorrência de descontinuidades no procedimento MO.

A causa do problema no procedimento de propagação MO está evidenciada na figura 5.7, onde destacamos a dinâmica dos níveis de energia adiabáticos, $E_\phi(t)$. Por causa do movimento oscilatório do átomo central, os níveis do dubleto oscilam e ao se cruzar mudam o caráter dos orbitais ϕ_i ($i=1,2,3$), como mostra a figura 5.8. De fato é possível observar nesta figura que os cruzamentos de energia mudam repentinamente a representação atômica (local) dos orbitais moleculares (adiabáticos). Como consequência, as populações eletrônicas calculadas nos átomos da cadeia apresentam as descontinuidades destacadas na figura 5.6.

O procedimento de transferência dos coeficientes do pacote de ondas para as configurações estruturais seguintes (seta azul nas figuras 3.1 e 3.2), está representado esquematicamente na figura 5.9, para a situação em que ocorre cruzamento entre orbitais moleculares. No método de propagação combinada AO/MO as transferências são realizadas na base local AO e, portanto, as características da base de estados molecular (adiabática) são mantidas após o cruzamento. No procedimento de propagação MO, a transferência de coeficientes do pacote é realizada diretamente na base molecular, mudando as características dos orbitais moleculares envolvidos no cruzamentos. Nos cálculos de propagação eletrônica este efeito pode causar a transferência instantânea de carga para fragmentos distantes da estrutura molecular, o que é visto nas

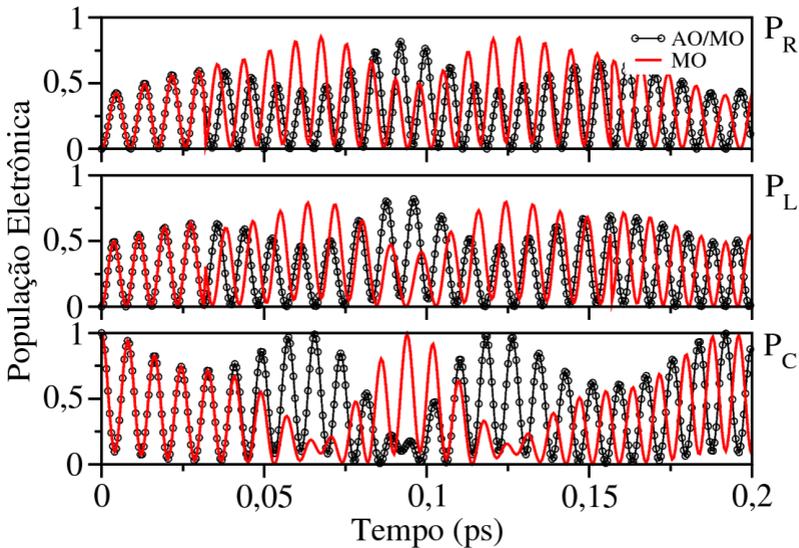


Figura 5.6: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e MO (vermelho).

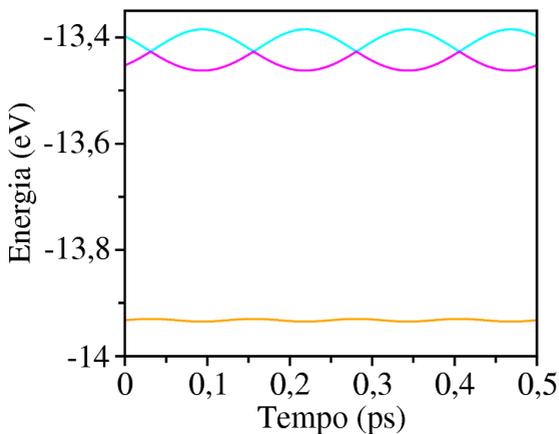


Figura 5.7: Variação temporal das energias $E_\phi(t)$ dos orbitais adiabáticos $\phi_i(t)$. Em destaque os cruzamentos entre os orbitais do dubleto.

simulações de dinâmica eletrônica apresentadas na figura 5.2b. No

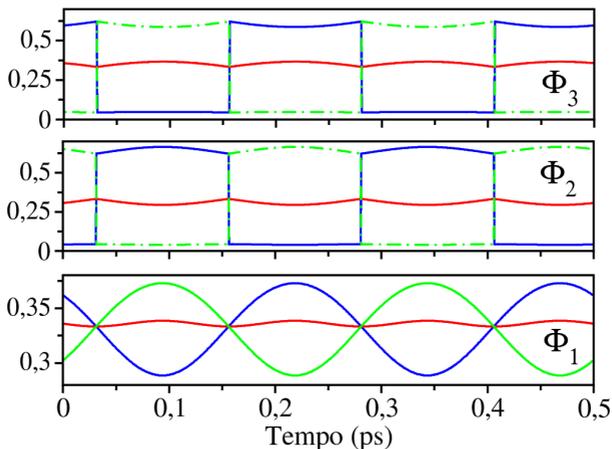


Figura 5.8: Dependência temporal da representação dos orbitais moleculares (adiabáticos) em termos dos orbitais atômicos, $|\phi_i(t)\rangle = A_L^i(t)|L\rangle + A_C^i(t)|C\rangle + A_R^i(t)|R\rangle$ ($i=1,2,3$). A representação de cores é: azul para A_L , vermelho para A_C e verde para A_R .

modelo da cadeia tri-atômica, esse efeito ocorre sempre que o átomo central (C) passa pelo centro da cadeia em seu movimento oscilatório.

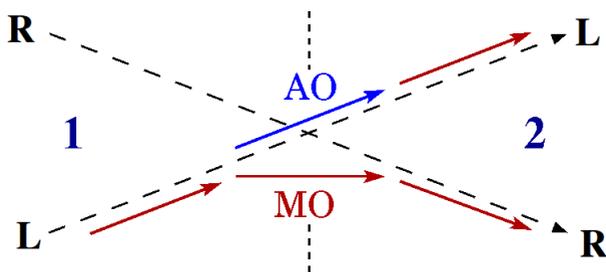


Figura 5.9: Cruzamento entre superfícies de energia potencial correspondentes ao átomos da esquerda (L), direita (R).

Para corrigir o problema devemos reverter os cruzamentos entre os orbitais abiabáticos ϕ_i . Para isso utilizamos conjuntamente dois procedimentos: primeiramente identificamos os estados que realizam cruzamentos fazendo a análise da matriz de *overlap* entre orbitais adiabáticos calculados em tempos subsequentes, $\langle \phi_i(t) | \phi_j(t + \Delta t) \rangle$. Se o procedimento anterior for insuficiente fazemos a extrapolação dos níveis de en-

ergia para $E_\phi(t+\Delta t)$ e os comparamos com os autovalores de $H(t+\Delta t)$.

Sabemos que os orbitais adiabáticos são instantaneamente ortogonais entre si, $\langle \phi_i(t) | \phi_j(t) \rangle = \delta_{ij}$, mas esta propriedade não é válida para tempos diferentes. Ainda assim, na ausência de cruzamentos e se Δt é suficientemente pequeno, os termos não-diagonais são muito menores que os diagonais. Quando ocorre um cruzamento, os elementos diagonais correspondentes aos níveis que se cruzam são pequenos e os elementos fora da diagonal são grandes. Identificando estes orbitais podemos fazer a correção dos cruzamentos. Há situações, porém, em que esse método não funciona, pois pode ocorrer que $\langle \phi_i(t) | \phi_j(t + \Delta t) \rangle \simeq 0,5$. Para esses casos utilizamos, também, o procedimento da extrapolação de $E_\phi(t + \Delta t)$. É importante ressaltar que esses cruzamentos ocorrem quando os orbitais adiabáticos não estão acoplados, por imposições de simetria, ou quando o acoplamento é bastante fraco; se o acoplamento entre os níveis for apreciável os cruzamentos tornam-se anti-cruzamentos.

Ao corrigir os cruzamentos entre orbitais moleculares obtemos uma dinâmica uniforme para as energias $E_\phi(t)$, que pode ser vista na figura 5.10, onde cada cor corresponde a um orbital molecular adiabático $\phi_i(t)$. A dinâmica dos coeficientes atômicos, em $|\phi_i(t)\rangle = A_L^i(t)|L\rangle + A_C^i(t)|C\rangle + A_R^i(t)|R\rangle$, a qual é apresentada na figura 5.11, também varia suavemente com o tempo após a correção dos cruzamentos. Esta figura ilustra claramente a natureza dinâmica dos orbitais adiabáticos. Assim, a evolução temporal do pacote de ondas possui duas contribuições distintas. Uma delas proveniente do operador $\hat{U}^{(n)}(\Delta t)$ (seta vermelha na figura 3.2), que é gerado por um hamiltoniano constante no intervalo Δt . Esta contribuição é responsável pela evolução das fases do pacote de ondas em $|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_\phi B(t) \exp[-iE_\phi \Delta t / \hbar] |\phi(t)\rangle$. A outra contribuição é devida à evolução da própria base adiabática $|\phi(t)\rangle$ (seta azul na figura 3.2).

Finalmente, podemos comparar, na figura 5.12, os resultados obtidos pela propagação combinada AO/MO com aqueles obtidos pelo método MO com correções de cruzamentos. Vemos que ambos concordam perfeitamente entre si quando a condição adiabática $T_{nuclear} \ll T_{el}$ é satisfeita.

É importante fazer alguns comentários antes de prosseguirmos com a análise. O método utilizado para a correção de cruzamentos é difícil de ser adequadamente implementado para sistemas moleculares realistas, compostos por dezenas ou centenas de átomos. Em tais circunstâncias a estrutura eletrônica é constituída por muitos níveis de

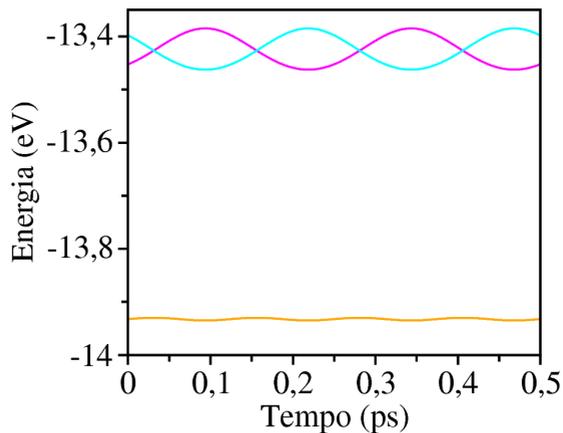


Figura 5.10: Variação temporal das energias $E_\phi(t)$ dos orbitais adiabáticos $\phi_i(t)$. Em destaque as oscilações dos orbitais do duplete após das correções do cruzamento.

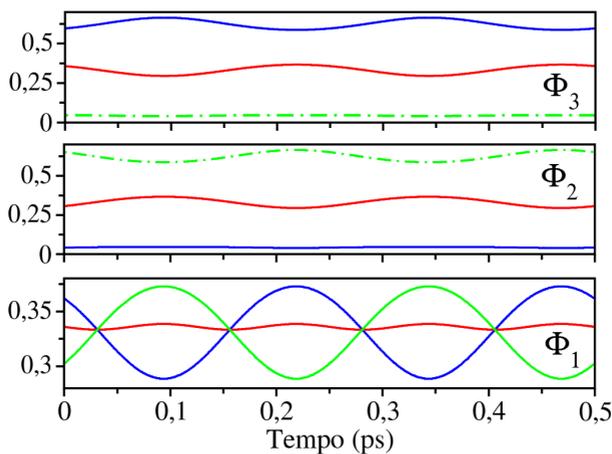


Figura 5.11: Dependência temporal da representação dos orbitais moleculares (*adiabáticos*) em termos dos orbitais atômicos, $|\phi_i(t)\rangle = A_L^i(t)|L\rangle + A_C^i(t)|C\rangle + A_R^i(t)|R\rangle$ ($i=1,2,3$). A representação de cores é: azul para A_L , vermelho para A_C e verde para A_R . Os cruzamento dos orbitais $|\phi_i(t)\rangle$ estão reparados.

energia (centenas até milhares de níveis) e os cruzamentos frequentemente envolvem vários estados simultaneamente.

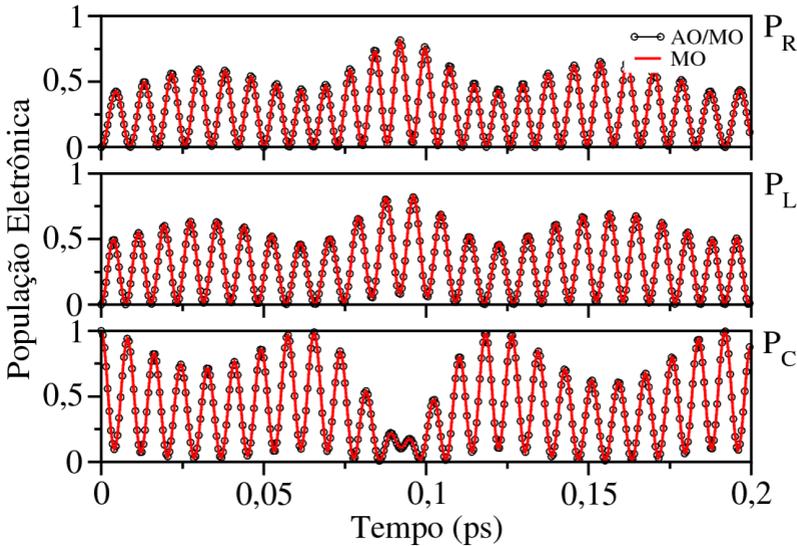


Figura 5.12: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e (vermelho) MO depois das correções de cruzamento.

Outro problema é causado pela degenerescência, acidental ou real, entre níveis moleculares, o que causa uma mistura nos coeficientes do pacote de onda. Quando dois orbitais moleculares atingem a condição de degenerescência, qualquer combinação linear destes é uma solução matematicamente aceitável para descrevê-los. No entanto, ao calcularmos as propriedades locais do pacote eletrônico, obtemos as discontinuidades observadas na dinâmica eletrônica. Para o modelo da cadeia tri-atômica o efeito da degenerescência ocorre quando o átomo central passa pela posição de equilíbrio ($3,0\text{\AA}$). Para evitar este problema deslocamos o átomo central em $\delta = 10^{-6}\text{\AA}$ sempre que ele atinge a posição de equilíbrio. O método de propagação combinada AO/MO, por outro lado, é bastante robusto e numericamente confiável, apesar de ser um pouco mais lento por causa das operações adicionais de projeção (setas verdes na figura 3.1), pois realiza a transferência de coeficientes do pacote de onda na base AO (não adiabática).

Como foi demonstrado, os dois procedimentos são equivalente no regime $T_{nuclear} \ll T_{el}$. A seguir investigamos se essa equivalência persiste quando $T_{nuclear} \lesssim T_{el}$.

5.3 Período de Oscilação Nuclear $12,5fs$

Nesta seção analisamos um caso em que o período de oscilação nuclear é comparável ao período de oscilação eletrônico: $T_{nuclear} = 12,5fs$, com $T_{nuclear}/T_{el} \approx 1,5$. Neste caso a dinâmica do sistema eletrôn-núcleo não ocorre rigorosamente no regime adiabático, mas $T_{nuclear}$ está muito próximo dos períodos de oscilação das ligações químicas típicas (ver tabela 5.1). Realizamos a evolução do pacote de ondas eletrônico, com as condições iniciais adotadas anteriormente. A princípio os dois métodos de propagação são indistinguíveis, mas quando o átomo central (C) atinge o centro da cadeia, no tempo $t \approx 0,002fs$, acontece o primeiro de vários cruzamentos entres os orbitais moleculares, os quais causam a mistura entre coeficientes do pacote de onda e as descontinuidades observadas na evolução temporal das populações eletrônicas exibidas na figura 5.13. O efeito é o mesmo que foi analisado na seção anterior, portanto também ocorrem cruzamentos dos níveis de energia adiabáticos.

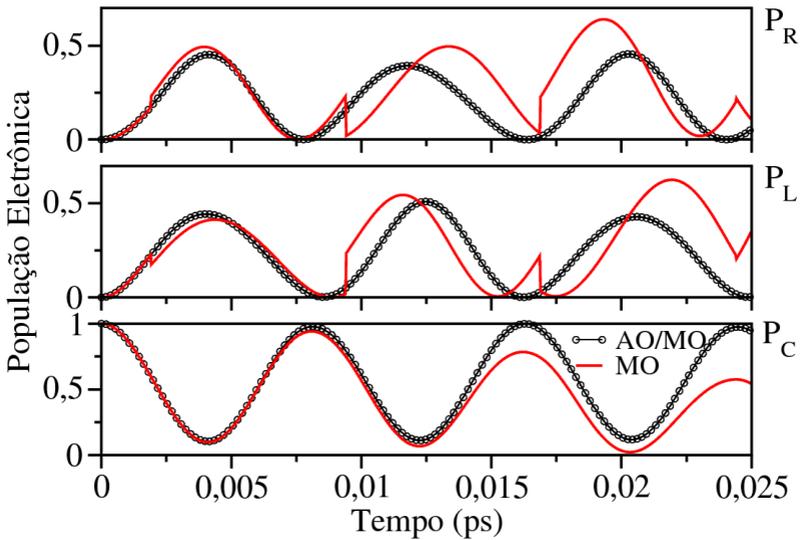


Figura 5.13: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e MO (vermelho).

A correção do problema segue o mesmo procedimento adotado anteriormente, de localizar os cruzamentos e reverter os níveis adiabáticos

à ordem original. Para o presente caso, após a correção dos cruzamentos, a dinâmica do pacote eletrônico produzida por ambos os métodos é muito parecida. Na figura 5.14, é possível notar apenas uma pequena diferença entre as curvas AO/MO (preto) e MO (vermelho), mesmo com $T_{nuclear}/T_{el} \approx 1,5$.

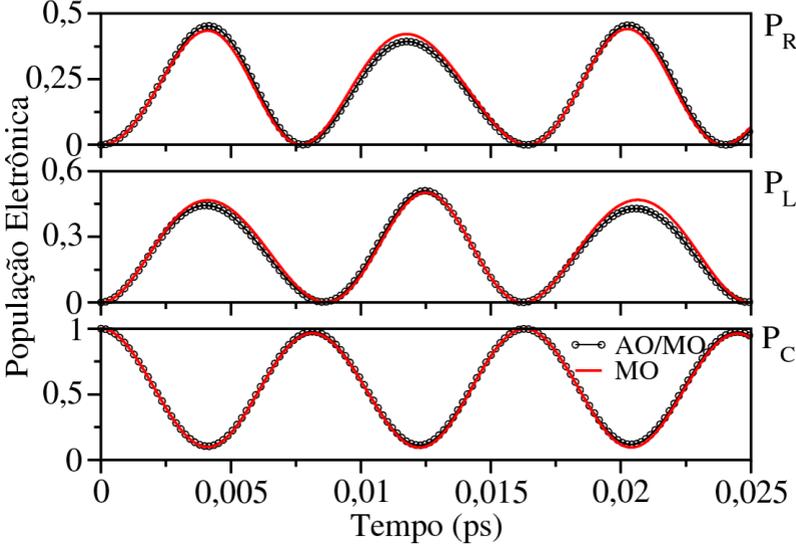


Figura 5.14: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e (vermelho) MO após das correções de cruzamento.

5.4 Período de Oscilação Nuclear $2,5fs$

Por fim, analisamos o caso em que o movimento nuclear é mais rápido que a própria dinâmica eletrônica apresentada no caso estático: $T_{nuc} = 2,5fs$, com $T_{nuc}/T_{el} \approx 0,3$.

Antes da correção dos cruzamentos, observa-se que a propagação feita por MO ainda exibe as mesmas descontinuidades na dinâmica das populações, figura 5.15. Essa é uma indicação de que o efeito de mistura de coeficientes no método MO é independente da dinâmica nuclear. Realizados os procedimentos necessários para a correção dos cruzamentos entre orbitais adiabáticos, obtemos os dados exibidos na

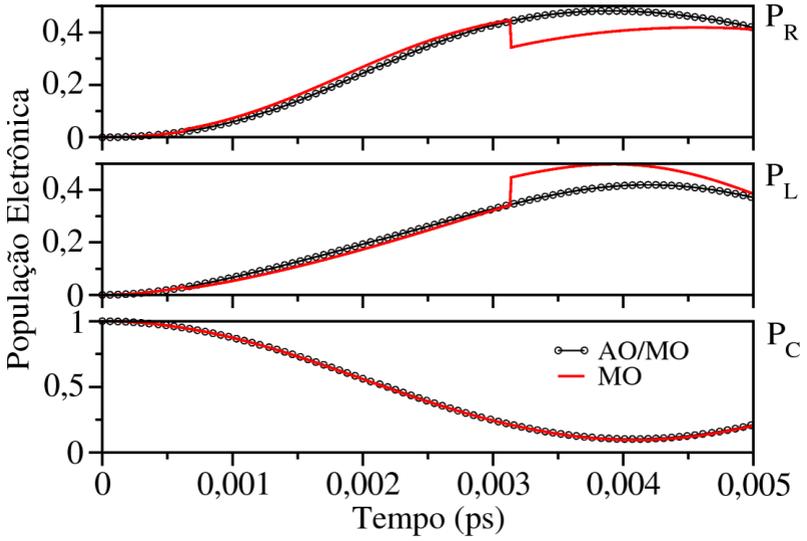


Figura 5.15: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e MO (vermelho).

figura 5.16, sem as descontinuidades nas curvas de população eletrônica. Destacamos, no entanto, a crescente diferença entre os resultados dos métodos de propagação AO/MO e MO, à medida que aumenta a velocidade nuclear.

A diferença entre os métodos AO/MO e MO está no procedimento de transferência de coeficientes do pacote de ondas para a nova base, em $t + \Delta t$. O método AO/MO realiza este procedimento na base de estados atômicos (não-adiabática), por meio da seguinte aproximação

$$|\Psi(\Delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\Delta t)|i^{(1)}\rangle = \sum_i A_i^{(2)}(\Delta t)|i^{(2)}\rangle, \quad (5.3)$$

com $A_i^{(1)}(\Delta t) = A_i^{(2)}(\Delta t)$. O método MO realiza procedimento análogo na base de estados moleculares (adiabáticos)

$$|\Psi(\Delta t)\rangle = \sum_\phi B_\phi^{(1)}(\Delta t)|\phi^{(1)}\rangle = \sum_\phi B_\phi^{(2)}(\Delta t)|\phi^{(2)}\rangle, \quad (5.4)$$

com $B_\phi^{(1)}(\Delta t) = B_\phi^{(2)}(\Delta t)$. Em conclusão, as bases AO e MO são equivalentes, mas o procedimento de transferência de coeficientes do

pacote de ondas não é rigorosamente igual para ambos os casos. No entanto, a diferença só é observada nas condições atípicas $T_{nuclear} < T_{el}$.

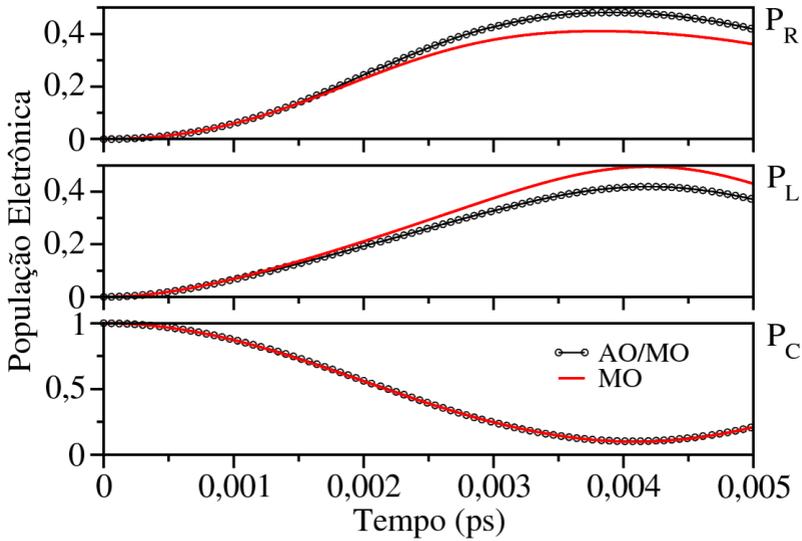


Figura 5.16: Ocupações eletrônicas em cada átomo da cadeia tri-atômica em função do tempo, obtidas por dois procedimentos de propagação: combinado AO/MO (preto, traço-ponto) e (vermelho) MO após das correções de cruzamento.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Sistema doador-ponte-aceitador

Em relação à análise do fenômeno de transferência eletrônica apresentada nesta dissertação para a cadeia linear de polietileno ($C_{17}H_{36}$), podemos afirmar que existe uma estreita dependência entre o comprimento da ligação dos diferentes elementos que compõem a estrutura (i.e. átomos, moléculas) com a taxa de transferência. Isso foi corroborado pelos resultados obtidos, os quais reproduzem de maneira aceitável a física envolvida e exposta no capítulo introdutório (Cap.1). De acordo com a análise feita no capítulo 4, as variações de comprimento da ligação do estado doador com a ponte, o que altera o acoplamento doador-ponte-aceitador, levam de maneira direta a mudanças na taxa da transferência eletrônica, variando do regime ôhmico ao fenômeno de super-transferência. Ficou evidenciado que o fenômeno de super-transferência acontece para ligações longas (acoplamento fraco) do estado doador com a ponte linear, de tal forma que verificou-se o tunelamento do pacote eletrônico através da ponte até atingir o estado aceitador, sem popular os átomos da ponte, mesmo para cadeias longas.

O acoplamento (Be-H) acontece em primeira instância através de uma ligação (direta) de carácter σ entre o orbital p_y do berílio e o orbital s do hidrogênio, conduzindo à divisão do orbital molecular em simetrias diferentes: ligante e antiligante, sendo o primeiro (p_y^B) o responsável pela coesão da estrutura. A força da ligação está relacionada com o aumento da integral de superposição, que ocorre devido à diminuição do comprimento da ligação. A energia do estado anti-ligante cresce rapidamente com o encurtamento da ligação (Be-H).

Uma ligação do tipo π é observada na densidade de estados quando o pico de energia correspondente aos orbitais $p_x - p_z$ divide-se, dando origem ao orbital p_z ligante (p_z^B) e antiligante (p_z^A) do berílio, ao interagir com os dois átomos de H do primeiro etileno da cadeia. Ficando evidente, dessa maneira, a formação de mais um orbital molecular do berílio, como consequência da curta distância de ligação e da assimetria da estrutura em relação ao eixo z .

Observou-se que a dinâmica da transferência eletrônica apresenta um comportamento oscilatório, indiferente ao comprimento da ponte ou da ligação, o que é resultado da ressonância energética entre os estados doador e aceitador, nos berílios, pois ambos estão à mesma distância da ponte. Além disso, o aumento do período de oscilação eletrônica cresce exponencialmente com o aumento do comprimento (Be-H).

Enfatizamos o excelente acordo numérico dos resultados obtidos com a teoria de Ratner para a taxa de transferência eletrônica. Para a ponte linear de polietileno obteve-se, em virtude das variações do número de etilenos e do comprimento de ligação (Be-H), que o fator β é característico de uma molécula intermediária entre um hidrocarbonato saturado e não saturado. Finalmente podemos dizer que a dinâmica da transferência eletrônica em ponte rígida é determinada principalmente pelo acoplamento eletrônico entre os fragmentos doador-ponte-aceitador.

6.2 Efeitos Não Adiabáticos na Transferência Eletrônica

Dando procedimento ao trabalho, investigou-se os efeitos produzidos pelo movimento nuclear na dinâmica eletrônica, por meio do estudo de um modelo simplificado constituído pelo arranjo linear de três átomos de hidrogênio equidistantes, H_3 , sob condições de contorno periódicas. Por razões de simetria a cadeia tri-atômica tem equivalência topológica com uma estrutura triangular equilátera. Podemos concluir que o modelo simples, formado pela cadeia tri-atômica, possui estrutura eletrônica equivalente a do complexo metálico $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ na geometria do estado fundamental, embora os ligantes bipyridinas (bpy) sejam compostos por vários átomos e seus respectivos orbitais s e p . Ao calcular a dinâmica da propagação temporal, resulta em grande semelhança entre os cálculos obtidos para o complexo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e para a cadeia tri-atômica, especificamente para a dinâmica de transferência eletrônica inter-ligantes $BP\alpha$ ($\alpha=1, 2, 3$) e os átomos localizados do sistema H_3 .

Por fim, comparamos dois métodos de propagação quântica de pacotes de onda em estruturas moleculares dinâmicas: o método de propagação combinada AO/MO e o método de propagação MO. Com base nos resultados obtidos é possível concluir que:

- O procedimento de correção de cruzamentos, aplicado ao método MO, é difícil de ser corretamente implementado para sistemas moleculares realistas que são compostos por dezenas ou centenas de átomos. Em tais circunstâncias a estrutura eletrônica é composta por muitos níveis de energia (centenas até milhares de níveis) e os cruzamentos frequentemente envolvem vários estados simultaneamente. Há ainda o problema da degenerescência, acidental ou real, entre níveis moleculares, o que causa uma mistura nos coeficientes do pacote de ondas eletrônico, pois, quando dois orbitais moleculares atingem a condição de degenerescência qualquer combinação linear destes é uma solução matematicamente aceitável para descrevê-los.
- Como foi demonstrado, os dois procedimentos são equivalente no regime $T_{nuclear} > T_{el}$.
- No entanto, à medida que a velocidade nuclear aumenta, observamos a crescente diferença entre os métodos de propagação AO/MO e MO.
- Com a transformação entre as bases AO e MO, realizadas pelo operador \hat{P} , demonstra-se que as bases são equivalentes, mas a transferência de coeficientes não é rigorosamente igual para as condições adiabáticas em que $T_{nuclear} \lesssim T_{el}$.
- É importante ressaltar que esses cruzamentos ocorrem quando os orbitais adiabáticos não estão acoplados (e.g. por imposições de simetria), ou quando o acoplamento é bastante fraco; se o acoplamento entre estes for apreciável os cruzamentos tornam-se anti-cruzamentos, por causa da repulsão entre níveis.

Apêndice A

Eletrônica Molecular

A.1 Hamiltoniana Molecular

De maneira geral, uma molécula é um sistema constituído por diferentes tipos de átomos que fazem ligações entre si, sob a influência de um potencial interno. Nesse ponto de vista, assume-se geralmente que as dimensões nucleares são desprezíveis para caracterizar a física envolvida nesses sistemas. As vezes os átomos serão referidos como íons.

Consideremos uma molécula composta por um número N_{nuc} de núcleos atômicos de diferentes elementos $z_1, z_2, \dots, z_{N_{\text{nuc}}}$ e por N_{el} elétrons, ver figura A.1. Com o uso das Coordenadas Cartesianas, a posição e os momentos conjugados¹ de cada elétron e núcleo são (\vec{r}_i, \vec{p}_i) , $(\vec{R}_\alpha, \vec{P}_\alpha)$, respectivamente. Os subíndices minúsculos de letras latinas fazem referência aos elétrons e os gregos aos núcleos atômicos. Portanto, pode-se escrever o hamiltoniano molecular, sem levar em conta o spin, como

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}. \quad (\text{A.1})$$

De acordo com a eq.(A.1), as energias cinéticas são escritas,

$$\hat{T}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \frac{p_i^2}{2m_e}, \quad \hat{T}_{\text{nuc}} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \quad (\text{A.2})$$

¹Os momentos conjugados são definidos como $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$.

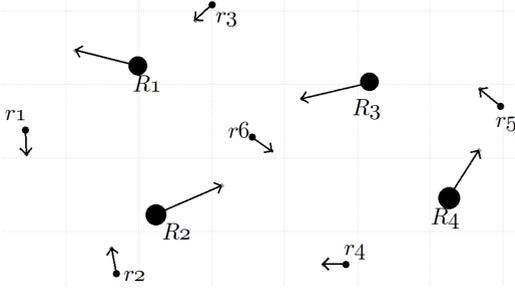


Figura A.1: Esquema de elétrons e núcleos constituindo uma molécula. Cada partícula está representada por um grão corpuscular de matéria. Os vetores são associados aos seus momentos lineares.[71]

e os potenciais de carácter eletrostático entre as partículas são,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{el-nuc}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}, & \hat{V}_{\text{el-el}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \\ \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

O fator $1/2$ é incluído para compensar a dupla contagem dos termos. A equação de Schrödinger fornece os diferentes estados quânticos moleculares,

$$\hat{H}_{\text{mol}}|\Psi(r, R)\rangle = E|\Psi(r, R)\rangle. \quad (\text{A.4})$$

Em relação à descrição anterior, as coordenadas dos elétrons e dos núcleos são dadas por, $r = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_{\text{el}}})$ e $R = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\text{nuc}}})$, respectivamente. Visto que o hamiltoniano, eq.(A.1), não apresenta termos de spin, então a função de onda total pode ser expressa como o produto de dois estados quânticos, um dos quais relacionado às coordenadas espaciais e o outro ao spin,

$$|\Psi(r, R)\rangle = |\psi(r, R)\rangle |\zeta(\sigma)\rangle. \quad (\text{A.5})$$

A.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação (A.4) descreve um complicado sistema de muitos corpos interagentes, cuja solução é muito complicada até impraticável na

maioria das situações de interesse. Usando a grande diferença das massas entre o elétron e o núcleo atômico, $m_{\text{el}}/M_{\alpha} < 10^{-3}$, pode-se assumir que o movimento do elétron ao redor do átomo é muito mais rápido que o próprio movimento nuclear, como se os núcleos estivessem parados respeito aos elétrons que estão movendo-se a uma velocidade muito maior. Dessa maneira a configuração eletrônica corresponderá instantaneamente às mudanças das coordenadas nucleares, é assim como a interação entre elétron e núcleo, $V_{\text{el-nuc}}$, sendo (adiabaticamente) modificada pelo movimento nuclear sem causar mudanças do estado eletrônico estacionário. Porém o hamiltoniano eletrônico é definido através da coordenada nuclear R como parâmetro,

$$\hat{H}_{\text{el}}(R) = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}}. \quad (\text{A.6})$$

Consequentemente a equação de Schrödinger que descreve os movimentos dos elétrons na presença de um potencial eletrostático é dada por,

$$\hat{H}_{\text{el}}(R) |\varphi_a(r, R)\rangle = E_a(R) |\varphi_a(r, R)\rangle, \quad (\text{A.7})$$

onde a é o subíndice dos diferentes estados eletrônicos e $|\varphi_a(r, R)\rangle$ é a sua correspondente função de onda estacionária. O conjunto de todas as funções estacionárias definem uma base completa no espaço de Hilbert, portanto a solução mais geral da equação (A.7) é descrita pela combinação linear dos diferentes estados eletrônicos correspondentes a um dado estado molecular,

$$|\psi(r, R)\rangle = \sum_a \chi_a(R) |\varphi_a(r, R)\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Os coeficientes $\chi_a(R)$, dependem diretamente da configuração de cada átomo e estão fisicamente associados à função de onda nuclear. Dessa maneira, a solução da equação de Schrödinger molecular, eq.(A.4), é

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}|\psi(r, R)\rangle &= \left(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}\right) \sum_a \chi_a(R) |\varphi_a(r, R)\rangle, \\ &= \sum_a \left(E_a(R) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}\right) \chi_a(R) |\varphi_a(r, R)\rangle \\ &\quad + \sum_a \hat{T}_{\text{nuc}} \chi_a(R) |\varphi_a(r, R)\rangle = E |\psi(r, R)\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Multiplicando a equação anterior por um estado eletrônico conjugado pela esquerda, $\langle \varphi_b(r, R) |$, obtém-se,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_b(r, R) | \hat{H}_{\text{mol}} | \psi(r, R) \rangle &= \left(E_b(R) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} \right) \chi_b(R) \\ &+ \sum_a \langle \varphi_b(r, R) | \hat{T}_{\text{nuc}} \chi_a(r) | \varphi_a(r, R) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Sabe-se que o estado eletrônico depende das coordenadas nucleares e a energia cinética nuclear é mediada através do operador $\vec{P}_\alpha = -i\hbar\nabla_\alpha$, ($\nabla_\alpha = \nabla_R$), daí que,

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{nuc}} \chi_a(R) | \varphi_a(r, R) \rangle &= \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 [\chi_a(R) | \varphi_a(r, R) \rangle] \\ &+ \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha \cdot \nabla_\alpha [\chi_a(R) | \varphi_a(r, R) \rangle], \\ &= \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \left[(\nabla^2 \chi_a(R)) | \varphi_a(r, R) \rangle + \chi_a(R) \nabla^2 | \varphi_a(r, R) \rangle \right. \\ &\quad \left. + 2\nabla | \varphi_a(r, R) \rangle \cdot \nabla \chi_a(R) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Introduzindo o resultado anterior na equação (A.10), obtém-se,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_b | H_{\text{mol}} | \psi \rangle &= (E_b + V_{\text{nuc-nuc}}) \chi_b \\ &+ \sum_{a,\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \left[(\nabla^2 \chi_a) \delta_{ab} + \chi_a \langle \varphi_b | \nabla^2 | \varphi_a \rangle + 2 \langle \varphi_b | \nabla | \varphi_a \rangle \cdot \nabla \chi_a \right], \\ &= (E_b + V_{\text{nuc-nuc}}) \chi_b + T_{\text{nuc}} \chi_b \\ &+ \sum_a \chi_a \langle \varphi_b | T_{\text{nuc}} | \varphi_a \rangle + \sum_{a,\alpha} \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_b | \vec{P}_\alpha | \varphi_a \rangle \cdot \vec{P}_\alpha \chi_a. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

O resultado anterior pode ser simplificado ao introduzir o operador de não adiabaticidade, responsável por transições entre estado eletrônicos devido ao acoplamento não adiabático, $\hat{\theta}_{ab}$. A diagonal desse operador é associada a pequenas perturbações da dinâmica nuclear sobre um determinado estado eletrônico,

$$\hat{\theta}_{ab} = \langle \varphi_b(r, R) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \varphi_a(r, R) \rangle + \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_b(r, R) | \vec{P}_\alpha | \varphi_a(r, R) \rangle \cdot \vec{P}_\alpha.$$

(A.13)

Obtém-se que a equação (A.10) fica,

$$\langle \varphi_b(r, R) | \hat{H}_{\text{mol}} | \psi(r, R) \rangle = \left(E_b(R) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right) \chi_b + \sum_a \hat{\theta}_{ab} \chi_a \quad (\text{A.14})$$

Da equação anterior, é conveniente introduzir um potencial efetivo para o movimento nuclear se o sistema eletrônico acha-se em seu estado estacionário $|\varphi_a\rangle$,

$$\hat{V}_a(R) = E_a(R) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}(R) + \hat{\theta}_{aa}. \quad (\text{A.15})$$

O potencial nuclear efetivo, denominado superfície de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*), ver figura A.2, é um conceito essencial para o estudo da dinâmica molecular. Em geral V_a é uma função de $3N_{\text{nuc}}$ coordenadas nucleares R . Se não há uma dependência explícita das transições e rotações moleculares, então haverá só $(3N_{\text{nuc}}-6)$ coordenadas necessárias para especificar a energia do elétron na configuração espacial das coordenadas nucleares. Por exemplo, uma molécula linear possui $(3N_{\text{nuc}}-5)$ coordenadas generalizadas. Ao especificar um estado eletrônico, em particular o estado base $|\varphi_0\rangle$, o qual está perto do mínimo da PES separado do resto dos estados $|\varphi_a\rangle$ ($a > 0$), espera-se um acoplamento não adiabático $\hat{\theta}_{0a}$ muito pequeno nessa região, por tal motivo $\hat{\theta}_{0a} \approx 0$. Assim a equação (A.14) é simplificada, por $\hat{\theta}_{ab} = 0$, com

$$\hat{H}_a(R) \chi_a(R) = (\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_a(R)) \chi_a(R) = E \chi_a(R), \quad (\text{A.16})$$

onde $\hat{H}_a(R)$ é o hamiltoniano nuclear definido para o estado $|\varphi_a\rangle$. Desse modo os núcleos são considerados em movimento no potencial efetivo V_a gerado através do potencial coulombiano da distribuição de carga para a configuração nuclear atual $\{\vec{R}\}$. A solução dessa equação é dada pelos diferentes estados eletrônicos estacionários $|\phi_a(r, R)\rangle$ acoplados pelos estados vibracionais $\chi_{aM}(R)$

$$|\psi_M(r, R)\rangle = \sum_a \chi_{aM}(R) |\varphi_a(r, R)\rangle. \quad (\text{A.17})$$

Sendo essa função de onda o resultado da aproximação de Born-Oppenheimer.

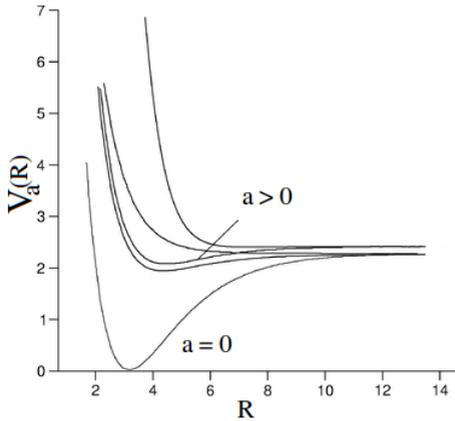


Figura A.2: Desenho das superfícies de energia potencial para diferentes estados eletrônicos estacionários. A coordenada R representa o comprimento de ligação de uma molécula diatômica. [77]

A.3 Princípio de Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon é uma regra da química quântica que explica a intensidade das transições vibracionais em uma medida espectroscópica. O princípio foi inicialmente proposto por James Franck em 1926 e baseia-se em uma interpretação semiclassica para o mecanismo de transições simultâneas de níveis eletrônicos e de níveis vibracionais como consequência da absorção de fótons. Para os estados que durante a transição vêm-se envolvidos, neles acontece que a carga eletrônica parte de um nível vibracional até outro, portanto, a probabilidade da transição depende da superposição das funções de onda dos níveis vibracionais. Por exemplo, considerando qualitativamente uma molécula diatômica em que ocorre absorção óptica, o seu estado fundamental é caracterizado pela curva de energia potencial $U_g(R)$ e o potencial do estado excitado por $U_e(R)$, onde R denota a distância relativa entre os dois átomos e será negligenciado o movimento rotacional. Para uma molécula diatômica considera-se apenas um grau de liberdade, que é a distância interatômica. Por conveniência se supõe que ambos potenciais possuem mínimos em $R_a (a = g, e)$. Na maioria dos casos $R_e > R_g$, devido ao fato de a ligação química ser mais fraca no seu estado excitado, porque a simetria do estado excitado é normalmente do tipo antiligante.

Considera-se que as transições eletrônicas acontecem em uma es-

cala de tempo muito menor que o movimento dos núcleos, portanto desprezar tal movimento durante a transição é uma boa aproximação. No esquema das superfícies de energia potencial, isso significa que a transição eletrônica acontece na *vertical*, sem mudanças na estrutura geométrica dado que os núcleos estão fixos durante o processo. Esse modelo para transições ópticas em moléculas é a principal idéia do princípio de Franck-Condon.

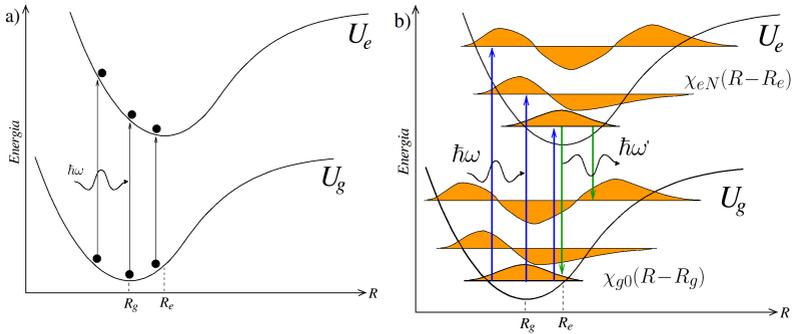


Figura A.3: Diagramas do princípio de Franck-Condon. Observa-se as transições eletrônicas verticais (absorção) sem alterar as coordenadas nucleares do estado base aos diferentes estados excitados de uma molécula diatômica. a) Descrição clássica. b) Descrição Quântica.

Embora o movimento nuclear seja de natureza quântica, é possível descrever o movimento relativo entre os núcleos pelo método clássico, se a energia quântica vibracional $\hbar\omega_{vib}$ é muito menor que a energia térmica $k_B T$. Classicamente o estado de mais baixa energia na curva de potencial U_g corresponde à posição $R = R_g$ (i.e. o comprimento de equilíbrio da ligação.), ver figura A.3a. Portanto a absorção óptica acontecerá para o elétron do estado fundamental sem apresentar mudança alguma em R , ou seja, na geometria da molécula. A transição óptica será possível sempre que a energia do fóton for igual a $\hbar\omega = U_e(R_g) - U_g(R_g)$, resultando em uma banda de absorção para essa energia do fóton.

No caso quântico, tem-se que as contribuições térmicas são pequenas, $k_B T < \hbar\omega_{vib}$. Nesse caso os movimentos vibracionais são caracterizados por estados discretos de energia E_{gM} e E_{eN} para as duas curvas de potencial, respetivamente. Assim a absorção de um fóton de uma radiação monocromática acontece se a sua energia é $\hbar\omega = E_{eN} - E_{gM}$. Voltando para o princípio de Franck-Condon, por simplicidade assume-

se que o estado base $\chi_{gM=0}(R)$, seja o único povoado antes da transição. Em uma descrição quântica a transição é possível para $R \neq R_g$, resultado das transições entre os vários estados vibracionais do potencia U_e , ver figura A.3b. Tais transições são determinadas pela superposição entre as funções de onda vibracionais inicial e final,

$$\int dR \chi_{eN}^*(R) \chi_{g0}(R) \equiv \langle \chi_{eN} | \chi_{g0} \rangle. \quad (\text{A.18})$$

A força da transição é proporcional ao quadrado dos elementos dessa matriz de superposição e as linhas espectrais serão compostas por vários picos satélite. Por outra parte, as moléculas podem relaxar-se rapidamente de um estado excitado até o nível vibracional mais baixo na curva de potencial U_e . Nesse caso uma transição acontece através da emissão de fótons sem apresentar mudança alguma na configuração nuclear, produzindo uma banda espectral deslocada para maiores comprimentos de onda, ver figura A.4. Porém o princípio de Franck-Condon é aplicado igualmente para o processo de absorção como a emissão (ou fluorescência).

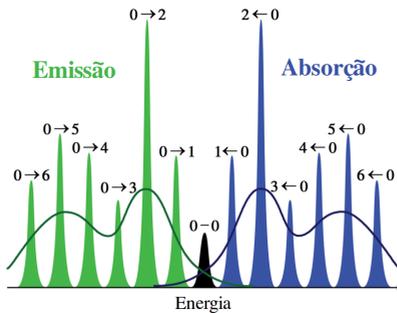
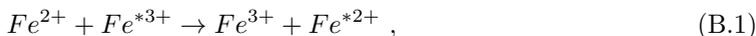


Figura A.4: Esquema do espectro de absorção e emissão correspondentes à figura A.3 descrição quântica. A simetria dos espectro é causada pela equivalência nos formatos das superfícies de potencial do estado fundamental e o excitado. Porém as transições eletrônicas entre os estados eletrônicos do nível vibracional mais baixo apresentam a mesma energia na absorção e emissão.

Apêndice B

Teoria de Marcus

A maior contribuição à teoria da transferência eletrônica em sistemas moleculares proveio do trabalho de Marcus, o qual foi premiado com o Nobel de química em 1992, por ter fornecido a primeira formulação da teoria para esse tipo de processo, em 1956[78]. Para explicar as reações de transferência eletrônica em isótopos, por exemplo,



ele baseou-se para o desenvolvimento de sua teoria no princípio de Franck-Condon aplicado à reações de transferência de carga que acontecem entre pequenos pares de cátions em solução aquosa. Em particular, essa reação é relativamente lenta com respeito ao processo da transferência eletrônica. Em contraste com as reações da química clássica, o processo de transferência eletrônica não gera nem quebra as ligações existentes, por tal motivo foi procurada uma representação diferente que facilite a explicação da taxa da transferência eletrônica.

No trabalho pioneiro de Libby[79], evidencia-se a transferência eletrônica desde um íon ou molécula reativa para outra. Segundo o princípio de Franck-Condon, os dois novos íons ou moléculas formadas (denominadas produtos) estariam em um ambiente desfavorável em relação às moléculas do solvente, pois os núcleos não têm tempo para se mover durante o rápido movimento eletrônico; ilustrado no esquema superior da figura B.1 como um processo não favorável. Tomando como exemplo a transferência eletrônica na reação (B.1), este mecanismo implicaria em que a transferência eletrônica do Fe^{2+} fosse realizada contra uma barreira de energia livre de solvatação, produzida pelas moléculas polares do solvente que estão próximas ao íon Fe^{3+} . Isso leva à introdução de

uma barreira de energia de solvatação para o processo, ver figura B.1. A barreira de energia de solvatação não é o único fator que joga um papel importante na taxa de transferência de elétrons da reação. Para as reações onde estão envolvidas grandes unidades iônicas, eq.(B.2), na experimentação evidencia-se uma taxa de reação muito lenta, em contraste com a transferência eletrônica controlada simplesmente pela barreira de energia de solvatação.

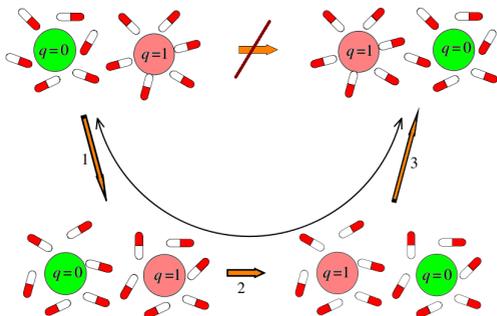
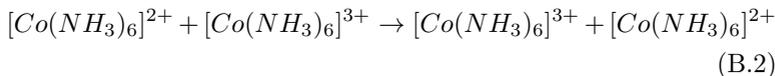


Figura B.1: Reação de transferência eletrônica na representação de Marcus. Os estados inicial e final estão descritos pelos dois diagramas superiores, não obstante a transição entre eles não acontece diretamente porque envolveria movimentos simultâneos do elétron e os dipolos do solvente. Em alternativa, a transição precisa de três passos: 1) preparação à propícias condições do solvente, 2) transferência eletrônica para uma configuração fixa do solvente, e 3) relaxação da polarização do solvente no estado eletrônico final.[80]



O ingrediente que falta para explicar a lentidão da reação (B.2) é a grande diferença no comprimento de equilíbrio da ligação ($Co-N$) entre reagentes e produtos, onde o comprimento de ligação de cada íon, ($3+$) e ($2+$), é muito diferente. Evidentemente a transferência eletrônica implica em mudanças na estrutura dos complexos envolvidos. Para compreender como o princípio de Franck-Condon é corretamente empregado, usa-se uma definição clássica na espectroscopia: uma transição eletrônica é mais provável de ocorrer sem alterar as posições dos núcleos da entidade molecular e o seu ambiente. Sendo as transições eletrônicas consideradas instantâneas em comparação com o movimento dos núcleos das moléculas ou íons envolvidos no processo,

e da orientação das moléculas do meio (e.g. moléculas de solvente), o ambiente exterior para o novo estado eletrônico após do salto eletrônico pode ser visto como uma barreira energética para o processo da transferência. Por causa disso, tal mecanismo ou reação de transferência eletrônica só seria possível sob a incidência de luz (transição vertical). Consequentemente a idéia de Libby acaba por ser incorreta ou incompleta, porque tais reações também ocorrem no escuro.

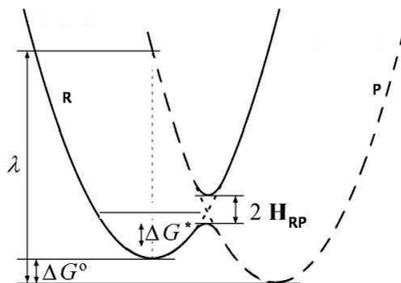


Figura B.2: Superfícies parabólicas de potencial para o reativo e o produto. Representação esquemática do cruzamento (não adiabático).[81]

A energia potencial do sistema é uma função das coordenadas de translação, rotação e vibração dos reagentes assim como das moléculas no entorno. Na figura B.2 observa-se o perfil das superfícies de energia potencial¹. O eixo da abscissa representa qualquer movimento concertado que conduz a uma configuração espacial de todos os átomos; também denominada coordenada generalizada de reação, posto que pode representar o movimento nuclear dos reagentes e do meio. A superfície R denota o perfil de energia potencial quando os agentes têm a estrutura eletrônica de reagentes, em contrapartida P corresponde à sua superfície com a estrutura eletrônica dos produtos. Se a distância entre os agentes é suficientemente pequena (acoplamento forte), ocorre o anti-cruzamento das duas superfícies. Se a interação eletrônica H_{RP} é muito fraca a divisão no cruzamento das duas superfícies é desprezível. No primeiro caso, se $|H_{RP}| \gg k_B T$, o sistema sempre permanecerá na superfície mais baixa, movendo-se de esquerda para a direita, ver figura B.2. Assim o sistema move-se da superfície de potencial R para a P de maneira adiabática. Por outro lado, se a divisão é insignificante, $|H_{RP}| \ll k_B T$, um sistema inicialmente na superfície R tenderá a permanecer em R quando ele passa para a direita através do cruza-

¹Neste caso trata-se de um potencial termodinâmico

mento. A probabilidade que o movimento nuclear do sistema finalize na superfície P é calculada ao tratar esse movimento de maneira não adiabática, nesse caso as superfícies de potencial podem ser aproximadas por duas parábolas independentes.

B.1 Formulação Clássica

Na figura B.3, a energia livre ΔG^* , é calculada como a diferença entre o ponto de cruzamento das superfícies R e P no caso não adiabático e o mínimo de energia da superfície do potencial reativo (R). Se as mudanças de entropia são ignorados, a energia livre se transforma em energia de ativação. Sendo q_c a posição do cruzamento estabelecida pela condição,

$$V_R(q_c) = V_P(q_c). \quad (\text{B.3})$$

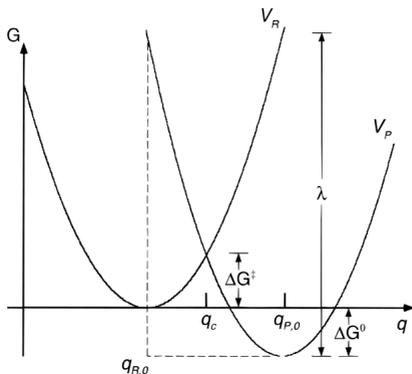


Figura B.3: Superfícies de energia potencia não adiabáticas para o reativo e do produto.[81]

Aproximando as superfícies de potencial por parábolas, a condição (B.3) pode ser reescrita em termos das posições dos mínimos das superfícies de potencial dos reagentes e dos produtos, q_R e q_P respectivamente,

$$\frac{1}{2}K(q_c - q_{R0})^2 = \Delta G^0 + \frac{1}{2}K(q_c - q_{P0})^2, \quad (\text{B.4})$$

com $\Delta G^0 < 0$ para reações espontâneas e K é o parâmetro que descreve a rigidez dielétrica do meio. Obtendo dessa maneira o ponto de

cruzamento,

$$q_c = \frac{\Delta G^0}{K} \frac{1}{(q_{P0} - q_{R0})} + \frac{(q_{P0} + q_{R0})}{2}. \quad (\text{B.5})$$

Uma quantidade fundamental na físico-química é a energia de reorganização, definida como,

$$\lambda = \frac{1}{2} K (q_{R0} - q_{P0})^2. \quad (\text{B.6})$$

Essa energia aumenta com o aumento da separação entre os mínimos de potencial correspondentes ao estado inicial e final. Portanto a energia da barreira de potencia é dada por,

$$\Delta G^\ddagger = G_R(q_c) - G_R(q_{R0}) = \frac{1}{2} K (q_c - q_{R0})^2. \quad (\text{B.7})$$

Ao substituir eq.(B.5) na expressão anterior obtém-se,

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4\lambda} [\lambda + \Delta G^0]^2. \quad (\text{B.8})$$

Essa é a expressão para a altura da barreira, ou a energia de ativação para cruzá-la, em termos da energia livre de reação ΔG^0 e da energia de reorganização λ . A expressão para a taxa de transferência independente do tempo é dada pela relação de Arrhenious,

$$k_{ET} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right]. \quad (\text{B.9})$$

Onde o fator A depende da natureza da transferência eletrônica (e.g. bimolecular ou intramolecular). ΔG^0 é a energia livre padrão para a reação (definição a seguir), e λ é o termo energético de reorganização, composto pelas energias de solvatação (λ_0) e energia vibracional interna (λ_i),

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i. \quad (\text{B.10})$$

A energia de solvatação padrão foi obtida por Marcus, usando um modelo no qual reagentes e produtos foram modelados como esferas e o solvente como um dielétrico contínuo,

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left[\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right]. \quad (\text{B.11})$$

Onde a_1 , a_2 , R e ϵ_0 são respetivamente os raios do doador e do aceitador no modelo de esferas de Marcus, R é a distância entre os centros das esferas, ϵ_∞ e ϵ_0 são as constantes dielétricas óptica e estática, respectivamente. Além destes, Δe é a quantidade de carga transferida. A diferença entre os inversos das constantes dielétricas refere-se ao fato de que os graus de liberdade nucleares não reajustam-se instantaneamente ao movimento do elétrons. A contribuição vibracional à energia de reorganização λ_i é dada por,

$$\lambda_i = \sum_l \lambda_{i,l} = \frac{1}{2} \sum_l K_l (\Delta q_{e,l})^2. \quad (\text{B.12})$$

O somatório atua sobre as vibrações intramoleculares. A contribuição do l -ésimo modo da energia de reorganização está dado através da rigidez K_l e a mudança da posição de equilíbrio, $\Delta q_{e,l} = q_{P0,e} - q_{R0,e}$. No caso de rações de auto-transformação, do tipo B.1, a variação de energia livre é zero, portanto,

$$k_{ET}(\Delta G^0 = 0) = A \exp \left[\frac{-\lambda}{4k_B T} \right]. \quad (\text{B.13})$$

Assim, da eq.B.8, a energia de ativação ΔG^\ddagger será um quarto da energia de reorganização[5].

B.2 Formulação Semiclássica

As expressões para a taxa de transferência eletrônica, (B.9) e (B.13), estão caracterizadas em função de três parâmetros: o fator A , a energia livre ΔG^0 e a energia de reorganização λ . O formalismo anterior mostra alguns limites, sendo o mais importante a dependência com a temperatura. A eq.(B.9) prediz que a taxa de transferência à temperatura zero se anula. Esse de problema surge do formalismo clássico, em que a barreira de energia precisa ser superada, embora sabe-se que existe uma probabilidade de tunelamento da barreira. O formalismo semiclássico tem sido utilizado para incluir efeitos quânticos à teoria clássica de Marcus. As relações (B.14) mostram quais modos de vibração devem ser tratados como clássicos ou quânticos

$$\begin{aligned} \hbar\omega_l &\gg k_B T && (\text{quântico}), \\ \hbar\omega_l &\ll k_B T && (\text{clássico}). \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

A necessidade de introduzir os efeitos quânticos faz-se evidente no momento de incluir os níveis vibracionais dos osciladores harmônicos associados aos potenciais. Na figura B.4 observa-se que o tunelamento

pode acontecer entre o nível fundamental do potencial reagente e o nono nível vibracional do potencial do produto.

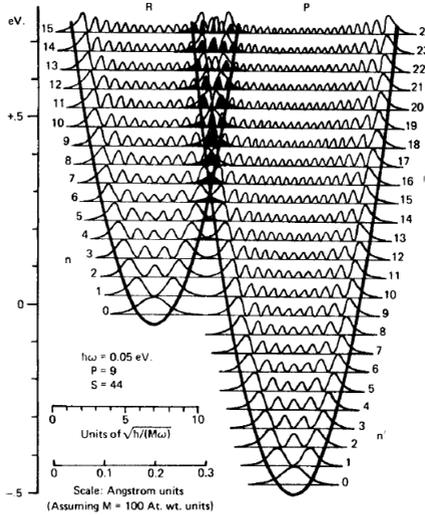


Figura B.4: Representação unidimensional da interseção entre níveis vibracionais do reagente e produto. A divisão no cruzamento não é mostrada, mas uma ótima superposição do $\nu = 0$ para do estado vibracional inicial com o nível $\nu' = 9$ do produto.[81]

O tunelamento depende de quão estendida acha-se a superposição entre os estados inicial e final. A transferência eletrônica proveniente da Regra de Ouro de Fermi, fornece a taxa de transferência independente do tempo como,

$$\begin{aligned}
 k_{ET} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle R | \hat{H} | P \rangle|^2 |\langle r_{vib} | p_{vib} \rangle|^2 \delta(E_R - E_P), \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle R | \hat{H} | P \rangle|^2 |\langle r_{vib} | p_{vib} \rangle| \rho(E_P),
 \end{aligned}
 \tag{B.15}$$

onde $\rho(E_P)$ é a densidade de estados do potencial P. H_{RP} são os elementos de matriz da transição entre os estado do doador e o aceitador. Além disso os estados $|r_{vib}\rangle$ e $|p_{vib}\rangle$ são os respectivos estados vibracionais dos potenciais R e P. No caso de transferência eletrônica não adiabática a inclusão do termo de Franck-Condon é válida.

De maneira geral, a generalização da eq.(B.9) para a taxa de transferência eletrônica no regime quântico ($\hbar\omega \gg k_B T$) não-adiabático, de

acoplamento H_{RP} fraco, é dada por

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{RP}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_0 K_B T} \right)^{1/2} (FC), \quad (\text{B.16})$$

sendo (FC) o fator de Franck-Condon,

$$(FC) = \sum_{\nu'} \exp(-S) \frac{S^{\nu'}}{\nu'!} \exp \left[\frac{-(\lambda_0 + \nu' \hbar \omega + \Delta G^0)^2}{4\lambda_0 K_B T} \right]. \quad (\text{B.17})$$

Os termos à frente de (FC) na eq.(B.16) descrevem a frequência da transferência eletrônica em ausência de barreira. O fator de Franck-Condon consiste na soma de todas as integrais de superposição possíveis entre o nível vibracional inicial ν , e o nível final ν' . Em particular,

$$S = \frac{\lambda_i}{\hbar \omega}, \quad (\text{B.18})$$

é uma quantidade adimensional denominada constante de acoplamento vibracional.

Apêndice C

Modelo de Landau-Zener

O modelo de Landau-Zener, proposto independentemente por Clarence Zener[82] e Lev Landau[83] 1932, é a base de um formalismo semi-clássico utilizado para descrever de maneira qualitativa o processo de transferência eletrônica. O modelo fornece uma solução analítica das equações que governam a dinâmica da transição eletrônica em sistemas quânticos de dois níveis, sendo a dependência temporal do hamiltoniano expressa de maneira implícita por meio de um parâmetro R , onde o parâmetro R é uma função conhecida do tempo. No modelo de Landau-Zener, a dependência implícita caracteriza-se por atingir seu valor máximo no tempo $t = 0$, onde $R(t = 0) = R^*$, e as energias não perturbadas satisfazem a condição $E_a = E_b$. Para $t \rightarrow \pm\infty$, tem-se que $|E_a - E_b| \gg |V_{ab}|$. Apesar da simplicidade, o modelo é muito utilizado para a análise de sistemas quânticos mais complexos, que também apresentam transições entre seus níveis de energia, tais como sistemas da óptica quântica[84], colisões atômicas[85] e moleculares[86], física nuclear[87], interação atômica com radiação eletromagnética[88, 89, 90] e a física do estado sólido[91].

Considera-se um sistema de dois níveis (e.g. reagente e produto) cujo hamiltoniano é expresso como a soma de um termo independente do tempo $\hat{H}_0(R)$ e o potencial de acoplamento \hat{V} , onde o parâmetro R é uma variável clássica,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}, \\ \hat{H}_0 &= E_a(R)|\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| + E_b(R)|\varphi_b\rangle\langle\varphi_b|, \\ \hat{V} &= V_{ab}|\varphi_a\rangle\langle\varphi_b| + V_{ba}|\varphi_b\rangle\langle\varphi_a|.\end{aligned}\tag{C.1}$$

Sejam $|\varphi_a\rangle$ e $|\varphi_b\rangle$ os autoestados de $\hat{H}_0(R)$, e suas respectivas energias

$E_a(R)$ e $E_b(R)$. O parâmetro R pode estar relacionado às coordenadas nucleares. Em relação à formulação clássica da teoria de Marcus, as superfícies energéticas $E_i(R)$ podem ser aproximadas às parábolas descritas em termos das posições dos seus mínimos,

$$E_i(R) = E_i^{(0)} + \frac{1}{2}K(R - R_i)^2, \quad (i=a, b). \quad (\text{C.2})$$

A característica principal do problema de Landau-Zener é o cruzamento entre as superfícies $E_i(R)$ expresso como, $E_a(R^*) = E_b(R^*)^1$, para $R(t=0) = R^*$. Para $t \rightarrow \pm\infty$, $|E_a(R) - E_b(R)| \gg |V_{ab}|$. Em realidade os autoestados $|\varphi_a\rangle$, $|\varphi_b\rangle$ e V_{ab} podem depender do parâmetro R , mas essa dependência é considerada de carácter fraco ao estar limitada à pequena vizinhança de R^* , por este motivo assume-se como desprezível. Portanto a pergunta envolvida nesse modelo é: se o sistema achava-se no tempo ($t \rightarrow -\infty$) no estado $|\varphi_a\rangle$, então, qual é a probabilidade de finalizar no estado $|\varphi_b\rangle$ no tempo ($t \rightarrow \infty$)? Para achar a solução dessa pergunta, inicia-se representando o hamiltoniano de maneira matricial como,

$$\hat{H}(R) = \begin{pmatrix} E_a(R) & V_{a,b} \\ V_{b,a} & E_b(R) \end{pmatrix}; \quad V_{a,b} = V_{b,a} = \langle \varphi_a | \hat{V} | \varphi_b \rangle. \quad (\text{C.3})$$

Em relação às características temporais apresentadas anteriormente, a abordagem mais simples para a solução é escrever o autoestado da equação de Schrödinger, $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, como a combinação dos dois estados estacionários,

$$|\psi(t)\rangle = C_a(t)|\varphi_a\rangle + C_b(t)|\varphi_b\rangle. \quad (\text{C.4})$$

Associando o autoestado a um vetor de coeficientes $(C_a(t), C_b(t))$, desta forma a equação de Schrödinger fica,

$$\begin{pmatrix} E_a(R) & V_{a,b} \\ V_{a,b} & E_b(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a(t) \\ C_b(t) \end{pmatrix} = E(R) \begin{pmatrix} C_a(t) \\ C_b(t) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.5})$$

Para uma solução não trivial do sistema a equação secular deve satisfazer a seguinte condição,

$$[E_a(R) - E(R)][E_b(R) - E(R)] = V_{a,b}^2. \quad (\text{C.6})$$

Fornecendo os autovalores,

$$E_{1,2}(R) = \frac{1}{2} \left[(E_a(R) + E_b(R)) \pm \sqrt{(E_a(R) - E_b(R))^2 + 4V_{a,b}^2} \right]. \quad (\text{C.7})$$

¹O subespaço definido por $R = R^*$ não necessariamente é um ponto no espaço, mas pode ser uma superfície de baixa dimensionalidade.

Dependendo da intensidade do acoplamento, os níveis energéticos obtidos, $E_1(R)$ e $E_2(R)$, são de carácter adiabático. representando superfícies de energia sem cruzamento onde a separação entre elas depende da intensidade do acoplamento. Por outro lado, se a perturbação é suficientemente fraca, as superfícies energéticas apresentam comportamento semelhante aos cruzamentos dos estados estacionários $E_a(R)$ e $E_b(R)$, os quais correspondem à representação não adiabática. Em ambos os casos, ao sair da vizinhança de R^* o efeito de acoplamento $V_{a,b}$ é desprezível, e as representações adiabática e não adiabática são essencialmente idênticas, ver figura 4.3.

A dinâmica do sistema inicia, em $t \rightarrow -\infty$, no estado $|\varphi_a\rangle$, que é equivalente a $|\varphi_1\rangle$, movendo-se na superfície de potencial $E_a(R)$ equivalente a $E_1(R)$.

A descrição da evolução temporal depende da representação a usar, porque para cada ponto R o estado do sistema acha-se expresso pelas combinações lineares,

$$|\psi(t)\rangle = C_1(t)|\psi_1\rangle + C_2(t)|\psi_2\rangle = C_a(t)|\varphi_a\rangle + C_b(t)|\varphi_b\rangle, \quad (\text{C.8})$$

sendo $|C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1$, $|C_a(t)|^2 + |C_b(t)|^2 = 1$, além de $|C_a(t \rightarrow -\infty)|^2 = |C_1(t \rightarrow -\infty)|^2 = 1$. Durante o cruzamento $E_a(R^*) = E_b(R^*)$, há duas possibilidades para a dinâmica do sistema. O elétron pode permanecer no mesmo estado não-adiabático (também denominado *diabático*), com probabilidade $P_{a \rightarrow a}$, o que equivale a realizar uma transição eletrônica entre estados adiabáticos, com probabilidade $P_{1 \rightarrow 2}$. Ao final deste processo teremos $|C_a(t \rightarrow \infty)| = |C_2(t \rightarrow \infty)|$. Também é possível ocorrer o contrário, $|C_b(t \rightarrow \infty)| = |C_1(t \rightarrow \infty)|$, com probabilidade $P_{a \rightarrow b}$ de mudança de estado não adiabático, ou $P_{1 \rightarrow 1}$ para permanecer na mesma superfície adiabática. A solução aproximada do problema é dada pelo modelo de Landau-Zener

$$P_{1 \rightarrow 1} = P_{a \rightarrow b} = 1 - \exp \left[\frac{-2\pi |V_{a,b}|^2}{\hbar |(d/dt)(E_a(R) - E_b(R))|} \right]_{R^*}, \quad (\text{C.9})$$

sendo a dependência temporal dos estados $|\varphi_a\rangle$ e $|\varphi_b\rangle$ está dada por R , com

$$\frac{d}{dt}(E_a(R) - E_b(R)) = \dot{R}|F_b - F_a|, \quad (\text{C.10})$$

onde \dot{R} a velocidade nuclear e $F_i = -\partial E_i / \partial R$ é a força do sistema na superfície de potencial E_i . Todas as quantidades são calculadas no ponto de cruzamento R^* .

Um caso limite da probabilidade (C.9) é dado pela condição de um acoplamento fraco aliado a uma alta velocidade, $2\pi|V_{a,b}| \ll \hbar\dot{R}|F_b - F_a|$, resultando em,

$$P_{1 \rightarrow 1} = P_{a \rightarrow b} = \left[\frac{2\pi|V_{a,b}|^2}{\hbar\dot{R}|F_b - F_a|} \right]_{R^*}. \quad (\text{C.11})$$

Nesta condição, a probabilidade de permanecer sobre a mesma superfície adiabática 1 é muito baixa, isso é conhecido como *limite não adiabático do problema LZ*. Na situação anterior o sistema permanece na mesma superfície *diabática*.

No limite oposto, em que o acoplamento é forte e a velocidade baixa, a probabilidade de permanecer no mesmo estado adiabático é $P_{1 \rightarrow 1} = P_{a \rightarrow b} = 1$, portanto o sistema move-se adiabaticamente sobre a mesma superfície de potencial.

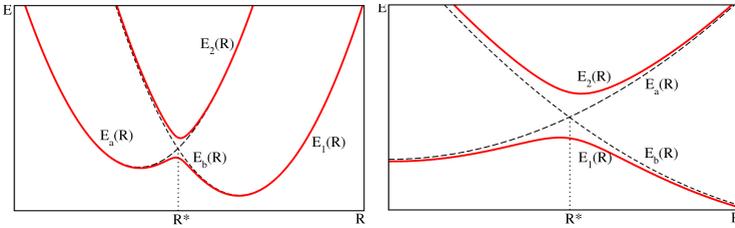


Figura C.1: Esquema da descrição do problema de Landau-Zener. Dois estados quânticos e o acople entre eles depende parametricamente da variável clássica R . As energias obtidas pela diagonalização do hamiltoniano (*adiabáticas*) para qualquer ponto R são, $E_1(R)$ e $E_2(R)$ (*vermelho*), e as energias (*não adiabáticas*) do hamiltoniano estacionário $E_a(R)$, $E_b(R)$ (*preto*).

Apêndice D

Valores próprios, matriz simétrica

Nesse apêndice se explicará uma dúvida que surgiu durante o trabalho no momento de analisar, compreender e dar explicação aos diferentes resultados obtidos pela dinâmica da transferência eletrônica, no caso estático, seção 5.1. Seja uma matriz $A_{3 \times 3}$, onde os seus elementos da diagonal são iguais a $A_{ii} = \alpha$ e fora dela $A_{ij} = \beta$,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}. \quad (\text{D.1})$$

Os valores próprios dessa matriz são dados por $(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0$,

$$\begin{vmatrix} \alpha - \lambda & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \lambda & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{D.2})$$

Obtendo assim o polinômio característico de ordem 3,

$$P(\lambda) = \lambda^3 + 3\alpha\lambda^2 + 3\lambda(\beta^2 - \alpha^2) + \alpha^3 - 3\alpha\beta^2 + 2\beta^3. \quad (\text{D.3})$$

Sabe-se que o polinômio de ordem três, tem pelo menos três raízes reais, em princípio o seu gráfico corta o eixo das abscissas três vezes, embora não sempre será assim. Por tal motivo deriva-se o polinômio para saber se algum dos seus máximos ou mínimos locais tem imagem zero, dando assim uma raiz duplamente degenerada, ver figura D.1. Ao derivar o

polinômio característico respeito a λ resulta,

$$P'(\lambda) = \lambda^2 - 2\alpha\lambda - (\beta^2 - \alpha^2). \quad (\text{D.4})$$

O polinômio $P'(\lambda)$ é zero quando,

$$\lambda_{\pm} = \alpha \pm \beta. \quad (\text{D.5})$$

Calculando os valores $P(\lambda_{\pm})$ resulta que um deles é exatamente zero,

$$P(\lambda_-) = 0,$$

$$P(\lambda_+) = -(\alpha + \beta)^3 + 3\alpha(\alpha + \beta)^2 + 3(\alpha + \beta)(\beta^2 - \alpha^2) + \alpha^3 - 3\alpha\beta^2 + 2\alpha^3. \quad (\text{D.6})$$

Desse maneira fica demonstrado matematicamente que a matriz \mathbf{A} apresenta dois dos seus três valores próprios degenerados.

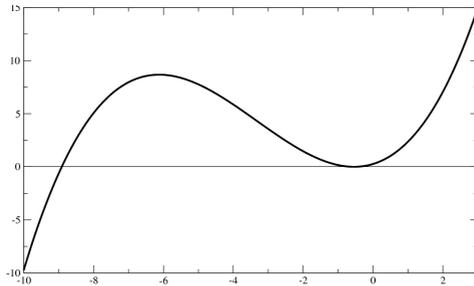


Figura D.1: Exemplo de um polinômio de ordem 3, onde o seu mínimo local está exatamente localizado no eixo das abscissas. $P(x) = 0.1x^3 + x^2 + x + 0.2641$.

Apêndice E

Exemplo da Teoria de Hückel

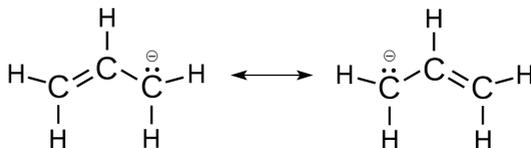


Figura E.1: Molécula de Alilo (C₃H₅).

A molécula do radical de alilo está composta por 3 elétron π associados aos três átomos de carbono da sua estrutura, ver figura E.1. Nesse caso o determinante secular será expresso como:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & S_{11} & H_{12} - E & S_{12} & H_{13} - E & S_{13} \\ H_{21} - E & S_{21} & H_{22} - E & S_{22} & H_{23} - E & S_{23} \\ H_{31} - E & S_{31} & H_{32} - E & S_{32} & H_{33} - E & S_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{E.1})$$

Ao introduzir a aproximação de Hückel;

- (i) Superposição dos orbitais AO em íons diferentes é nula, $\langle i|j \rangle \equiv S_{ij} = \delta_{ij}$.
- (ii) Os elementos da diagonal H_{ii} (*integrais de Coulomb*) são assumidos iguais para todos o átomos de carbono, $H_{ii} \equiv \langle i|\hat{H}_{\text{eff}}|i \rangle = \alpha$.
- (iii) Os elementos fora da diagonal H_{ij} (*integrais de ressonância*), são expressos para os primeiros vizinhos como, $H_{ij} \equiv \langle i|\hat{H}_{\text{eff}}|j \rangle = \beta$.

(iv) Os elementos fora da diagonal não pertencentes aos primeiros vizinhos são nulos, $H_{ij} = 0$

O determinante simplificado fica,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{E.2})$$

Os auto valores do determinante são,

$$\begin{aligned} E_3 &= \alpha + 1.414\beta \\ E_2 &= \alpha - 1.414\beta \\ E_1 &= \alpha \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Para a obtenção dos coeficientes atômicos pertencentes a cada um dos orbitais moleculares, substitui-se cada um dos valores de energia na equação secular obtendo desse jeito,

$$\begin{aligned} C_1 E_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 + C_2 E_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 + C_3 E_3 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Ao satisfazer a condição de normalização para os coeficientes atômicos, obtém-se para essa molécula,

E_i / MO_i	φ_1	φ_2	φ_3
E_1	0.707	0.500	0.500
E_2	0.000	0.707	-0.707
E_3	-0.707	0.500s	0.500

Hei aqui um exemplo simples da teoria de Hückel, mas ela difere daquela que usou-se no presente trabalho, a teoria de Hückel Estendida. Algumas dessas diferenças entre as duas teorias são:

- Integral de superposição entre íons diferentes, $\langle i|j \rangle \equiv S_{ij}$.
- Não restrição dos elementos H_{ij} aos primeiros vizinhos.
- Inclusão dos elétrons de caroço.
- A teoria é estendida para sistemas moleculares não planos.

Bibliografia

- [1] Wang,Q.H.; Zhong,J.; Kim K.; Hilmer,A.J.; Paulus,G.L.; Shih,C.J.; Ham,J.D.; Watanabe,K.; Taniguchi,T.; Herrero,P.J.; Strano,M.S.; *Nature Chemistry*; **2012**, 4, 464
- [2] Clarke.T.M; Durrant,J.R.; *Chem. Rev.*; **2010**, 110, 6736-6767
- [3] Liu,T.; Troisi,A.; *J. Phys. Chem. C*; **2011**, 115, 2406-2415
- [4] Ratner,M.A.; Jortner,J. *Molecular Electronics*; Ratner,M.A.,Jortner,J., Eds.; Blackwell: Oxford, UK, **1997**; pp 5-72 references therein
- [5] Newton,M.D. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 767-792.
- [6] Davis,W.B.; Wasielewski,M.R.; Ratner,M.A.; Mujica,V.; Nitzan,A. *J. Phys. Chem. A*; **1997**, 101, 6158-6164.
- [7] Siddarth,P.; Marcus,R.A.; *J. Phys, Chem.*; **1990**, 94, 2985-2989.
- [8] Siddarth, P.; Marcus, R. A.; *J. Phys. Chem.*; **1990**, 94, 2985-2989
- [9] McConnell,H.M.; *J. Chem. Phys.*; **1961**, 35, 508.
- [10] Jortner, J.; Bixon, M.; Langenbacher, T.; Beyerle, M. E.; Langenbacher, T.; Beyerle, M. E.; *Proc. Nat. Acad. Sci.*; **1998**, 95, 12759.
- [11] Landauer,R. *J. Res. DeV.*; **1957**, 1, 223-231.
- [12] Mujica,V.; Kemp,M.; Ratner,M.A.; *J. Chem. Phys.*; **1994**, 101, 6849.
- [13] Mujica,V.; Kemp,M.; Ratner,M.A.; *J. Chem. Phys.*; **1994**, 101, 6856.

- [14] Segal,D.; Nitzan,A.; Ratner,M.; Davis,W.B.; *J. Phys. Chem. B*; **2000**, 104, 2790-2793.
- [15] Nitzan,A.; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 2677-2679.
- [16] Nitzan,A.; *Annu. ReV. Phys. Chem.*; **2002**, 52, 681-750.
- [17] Segal,D.; Nitzan,A.; Davis,W.B.; Wasielewski,M.R.; Ratner,M.A.; *J. Phys. Chem. B*; **2000**, 104, 3817-3829.
- [18] Yaliraki,S.N.; Roitberg,A.F.; Gonzalez,C.; Mujica,V.; Ratner,M.A.; *J. Chem. Phys.*; **1999**, 111, 6997.
- [19] Adams,D.M.; Brus,L.; Chidsey,C.E.; Creager,S.C.; Kagan,C.R.; Kamat,P.V.; Lieberman,M.; Lindsay,S.; Marcus,R.A.; Metzger,R.M.; Beyerle,M.E.; Miller,J.R.; Newton,M.D.; Rolison,D.R.; Sankey,O.; Schanze,K.S.; Yardley,J.; Zhu,X.; *J. Phys. Chem. B*; **2003**, 107, 6668-6697.
- [20] Förster,T.; *Faraday Discuss.*; **1959**, 27, 7-17.
- [21] Dexter,D.L.; *J. Chem. Phys.*; **1953**, 21, 836-850.
- [22] Grätzel, M.; *Nature*; 2001, 414, 338-344.
- [23] Moore,A.L; Gust,D.; Moore,T.A.; *l'actualité chimique*; mai-juin **2007**; 308-309
- [24] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. App. Phys*; **1961**; 32, 510.
- [25] Vos,A.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*; **1980**; 13 839
- [26] S. Pillai.; K. R. Catchpole.; T. Trupke.; and M. A. Green; *J. Appl. Phys.*; **2007**, 101, 093105.
- [27] Pellicori,S.; *Coating Material News*; Vol 19 / Issue 4, **2009**.
- [28] Conibeer,G.; Green,M.; Corkish,R.; Cho,Y.; Cho,E.C.; Jiang,C.W.; Fangsuwannarak,T.; Pink,E.; Huang,Y.; Puzzer,T.; Trupke,T.; Richards,B.; Shalav,A.; Lin,K.I.; *Thin Solid Films*; **2006**; 511-512
- [29] Brown,G.F.; Wu,J.; *Laser & Photon. Rev.* 3, No. 4, 394-405 (**2009**)

- [30] A. Burquel, V. Lemaure, D. Beljonne, R. Lazzaroni, and J. Cornil; Pathways for Photoinduced Charge Separation and Recombination at Donor-Acceptor Heterojunctions: The Case of Oligophenylenevinylene-Perylene Bisimide Complexes: *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3447-3453.
- [31] Cheng, Y.J.; Yang, S.H.; Hsu, C.S.; *Chem. Rev.*; **2009**, 109, 5868-5923.
- [32] Moliton, A.; Hiorns, R.C.; *Polym Int*; **2004**, 53, 1397-1412.
- [33] Dennler, G.; Scharber, M.C.; Brabec, C.J.; *Adv. Mater*; **2009**; 21, 1-16.
- [34] Tang, C.W.; *Appl. Phys. Lett.*; **1986**; 48, 183-185.
- [35] Ratier, B.; Nunzi, J.M.; Aldissi, M.; Krafta, T.M.; Buncel, E.; *Polym. Int.*; **2012**; 61: 342-354.
- [36] Venkataraman, D.; Yurt, S.; Venkataraman, B.H.; Gavvalapalli, N.; Role of Molecular Architecture in Organic Photovoltaic Cells: *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 947-958.
- [37] Kippelen, B.; Brédas, J.L.; *Energy and Environmental Science*; **2009**; vol.2, no.3, 251-261.
- [38] Heremans, P.; Cheyns, D.; Rand, B.P.; *Acc. Chem. Res.*; **2009**, 42, 1740-1747.
- [39] Nunzi, J.M.; *C R Acad Sci Paris*; **2002**; 3, 523-542.
- [40] Coakley, K.M.; McGehee, M.D.; *Chem. Mater.*; **2004**, 16, 4533-4542.
- [41] Bettignies, A.S.; Nunzi, J.M.; Cariou, M.; *Appl Phys Lett*; **2004**; 84, 2178-2180.
- [42] Shaheen, S.E.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C.; *Appl Phys Lett*; **2001**; 78, 841.
- [43] Kroon, R.; Lenzen, M.; Hummelen, J.C.; Blom, P.W.; Boer, B.; *Polymer Reviews*; **2008**; vol.48, no.3, 531-582.
- [44] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **1964**; 136, B864.
- [45] Sham, L.J.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **1965**; 140, A1133.

- [46] Wolfsberg,M.; Helmholtz,L.; *J Chem Phys*; **1952**; 20: 837.
- [47] Hoffmann,R.A.; *J. Chem. Phys.*; **1963**; 39, 1397.
- [48] Balhausen,C.J.; Gray,H.B.; *Inorg. Chem.*; **1962**; 1, 111.
- [49] Clementi,E.; Roetti,C.; *At Data Nucl Data Tables*; **1974**; 14: 177.
- [50] McLean,A.D.; McLean,R.S.; *At Data Nucl Data Tables*; **1981**; 26: 197.
- [51] Woodward,R.B.; Hoffmann,R.A.; *J Am Chem Soc*; **1965**; 87: 395.
- [52] Hoffmann,R.A.; *J Chem Phys*; **1964**; 40: 2480.
- [53] Rösch,N.; Hoffmann,R.A.; *Inorg Chem*; **1974**; 13: 2656.
- [54] Saillard,J.Y.; Hoffmann,R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**; 106: 2006.
- [55] Whangbo,M.H.; Hoffmann,R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1978**; 100: 6093.
- [56] Chemical Bonding in Solids, Burdett,J.K.; *Oxford University Press*, **1995**.
- [57] Parkinson,B.A.; Ren,J.; Whangbo,M.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1991**; 113: 7833
- [58] Cerda,J.; Soria,F.; *Phys. Rev. B*; **2000**; 61, 7965.
- [59] Kienle,D.; Cerda,J.I.; Gosh,A.W.; *J. Appl. Phys.*; **2006**; 100, 043714.
- [60] Kienle,D.; Bevan,K.H.; Liang,G.C.; Siddiqui,L.; Cerda,J.I.; Gosh,A.W.; *J. Appl. Phys.*; **2006**; 100, 043715.
- [61] Emberly,E.G.; Kirzzenow,G.; *Phys. Rev. B*; **1998**; 58, 10911.
- [62] Rostamzadeh,F.; Kirzzenow,G.; *Phys. Rev. B*; **2012**; 85, 245415.
- [63] Rego,L.G.C.; Batista,V.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; 125, 7989.
- [64] Abuabara,S.G.; Rego,L.G.C.; Batista,V.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**; 127, 18234.
- [65] Rego,L.G.C.; Silva,R.; Freire,J.A.; Snoeberger,R.C.; Batista,V.S.; **J. Chem. Phys C**; **2010**; 114, 1317.

- [66] Silva,R.; Rego,L.G.C.; Freire,J.A.; Rodriguez,J.; Laria,D.; Batista,V. S.; *J. Chem. Phys. C*; **2010**; 114, 19433.
- [67] Hoff,D.A.; Silva,R.; Rego,L.G.C.; **J. Chem. Phys. C**; **2011** 115, 15617.
- [68] Gouterman,M.; *J. Mol. Spec.*; **1961** 6, 138.
- [69] Gouterman,M.; Wagnière,G.H.; Snyder,L.C.; *J. Mol. Spec.*; **1963**; 11, 108.
- [70] Milgrom,L.R.; "The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds", *Oxford University Press*, **1997**.
- [71] May,V.; Kühn,O.; *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A theoretical Introduction*; John Wiley & Sons; **2000**.
- [72] Domcke,W.; Yarkony,D.R.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*; **2012**; 63:325-52.
- [73] Matsika,S.; Krause,P.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*; **2011**; 62:621-43.
- [74] HOFF,D.A.; **Dinâmica quântica de estados excitados no complexo [Ru(bpy)3]2+ solvatado**. Florianópolis, SC, 2011. 141 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2011 .
- [75] Hoff,D.A.; Silva,R.; Rego,L.G.C.; *J. Phys. Chem. C*; **2011**, 115, 15617-15626.
- [76] Andrade,P.C.P.; Freire,J.A.; *J. Chem. Phys.* **2003**,118, 6733-6740.
- [77] Clark,A.P.; Brouard,M.; Quadriini,F.; Vallance,C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2006**; 8, 5591-5610.
- [78] Marcus,R.A.; *Rev. Modern Physics*; **1993**; 65, 3, 599-610
- [79] Libby,W.F.; *J. Phys. Chem.*; **1952**; 56, 863
- [80] Nitzan,A.; *Chemical Dynamics in Condensed Phases*; **2006**, Oxford University Press Inc, New York.
- [81] Andre,M.; **Marcus Theory for Electron Transfer a short introduction MPIP-Journal Club**; **2008**.

- [82] Zener,C.; *Proc. R. Soc. London*; **1932**; Ser. A 137, 696.
- [83] Landau,L.; *Phys. Sov. Union*; **1932**; 2, 46.
- [84] Khomeriki,R.; Ruffo,S.; *Phys. Rev. Lett.*; **2005**; 94, 113904.
- [85] Mies,F.H.; Tiesinga,E.; Julienn,P.S.; *Phys. Rev. A*; **2000**; 61, 022721.
- [86] Suzuki,R.; Rai,S.N.; Liebermann,H.P.; Buenker,R.J.; Pichl,L.; Kimura,M.; *Phys. Rev. A*; **2005**; 72, 052710.
- [87] Abe,Y.; Park,J.Y.; *Phys. Rev. C*; **1983**; 28, 2316.
- [88] Vliegen,E.; Wörner,H,J.; Softley,T.P.; Merkt,F.; *Phys. Rev. Lett.*; **2004** 92, 033005.
- [89] Saquet,N.; Cournol,A.; Beugnon,J.; Robert,J.; Pillet,P.; Vanhaecke,N.; *Phys. Rev. Lett.*; **2010** 104, 133003.
- [90] Liu,J.; Liu,B.; Fu,L.B.; *Phys. Rev. A*; **2008**; 78, 013618.
- [91] Zazunov,A.; Schulz,A.; Egger,R.; *Phys. Rev. Lett.*; **2009**; 102, 047002.

Índice

- Células solares, 11
 - orgânicas, 14
 - perdas, 12
 - silício, 12
- DFT, 20
- Espetro AM, 12
- Estado ligante e antiligante, 41
- Formalismo de Landauer, 6
- Operador
 - projeção, 26
 - evolução temporal, 30
- Probabilidade de sobrevivência, 29,
32
- Processo fotovoltaico, 15
 - melhora na eficiência, 16
- Representação de Heisemberg, 32
- Teoria Estendida de Hückel, EHT,
22
- Transferência eletrônica, 1
 - intermediada por ponte, 2
 - soluções homogêneas, 3
 - super transferência, 4