

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

Diego Anderson Hoff

**DINÂMICA QUÂNTICA DE ESTADOS EXCITADOS NO
COMPLEXO $[\text{RU}(\text{BPY})_3]^{2+}$ SOLVATADO**

Florianópolis(SC)

2011

Diego Anderson Hoff

**DINÂMICA QUÂNTICA DE ESTADOS EXCITADOS NO
COMPLEXO [RU(BPY)₃]²⁺ SOLVATADO**

Dissertação submetida ao Departamento de
Física para a obtenção do Grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Luis Guilherme de
Carvalho Rego.

Florianópolis(SC)

2011

Catálogo 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>

Diego Anderson Hoff

**DINÂMICA QUÂNTICA DE ESTADOS EXCITADOS NO
COMPLEXO [RU(BPY)₃]²⁺ SOLVATADO**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Departamento de Física.

Florianópolis(SC), 29 de julho 2011.

Luis Guilherme de Carvalho Rego
Coordenador

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Presidente

Prof. Dr. Sergio Minoru Urahata

Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Prof. Dr. Evy Augusto Salcedo Torres

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer à Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura disponível e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro nestes dois anos de trabalho.

A todos professores que colaboraram em minha formação acadêmica e que contribuíram com sugestões, críticas ou dicas de como resolver alguns problemas que surgiram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego que, como orientador, teve um papel fundamental no desenvolvimento desta dissertação e em minha formação acadêmica e científica.

Aos meu amigos por todo apoio e incentivo e, em especial, à minha família pelo apoio incondicional, educação e formação como ser humano.

Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.

Sócrates

RESUMO

Um método computacional que combina mecânica molecular e mecânica quântica dependente do tempo é usado para descrever a cinética dos estados excitados (MLCT) em complexos de metais de transição solvatados. O formalismo semiempírico desenvolvido é capaz de descrever a polarização induzida em acetonitrila líquida e água, em comparação com os momentos de dipolo das moléculas CH_3CN e H_2O em vácuo. A investigação dos processos de transferência eletrônica inter-ligantes (ILET) no estado MLCT revela que um regime aleatório de transferência de carga inter-ligantes é estabelecido em escala temporal de subpicosegundos, para ambos os solventes, em menos de 350 fs na acetonitrila e menos que 700 fs na solução aquosa. Os resultados das simulações dão suporte à observação experimental do decaimento da anisotropia de polarização óptica em subpicosegundos e que o elétron perde memória do ligante fotoexcitado em menos de um picosegundo. Dois tipos de cinética ILET foram observadas: um simétrico, no qual todos os ligantes são igualmente acoplados em pares, e um assimétrico, onde um par de ligantes é fortemente acoplado enquanto que outro é fracamente acoplado. Nós atribuímos o acoplamento assimétrico à fixação de moléculas do solvente nos ligantes bipyridina. Em ambos os casos, o íon Ru(II) tem pouca influência na dinâmica de transferência eletrônica inter-ligantes. Os efeitos das dinâmicas de solvatação aqui investigados e sua influência na cinética MLCT são causados 1) pela flutuação térmica do potencial dipolar coletivo de longo alcance de todas as moléculas polares do solvente e 2) pelo potencial de polarização eletrônica induzido, cujo efeito é observado dentro de dezenas de femtosegundos após o início da dinâmica quântica do estado excitado MLCT. Verificou-se também que é importante incluir a flutuação geométrica interna de moléculas grandes do solvente, como a CH_3CN , para uma dinâmica eletrônica adequada. Finalmente, notou-se que os modos internos de vibração e torção da estrutura de coordenação do complexo são as principais forças motrizes para a dinâmica de transferência eletrônica inter-ligantes observada em nossas simulações para o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila e água. Tais resultados são relevantes para a compreensão da dinâmica de processos de transferência eletrônica interfacial em semicondutores sensibilizados por corantes.

Palavras-chave: Dinâmica eletrônica, Dinâmica molecular, Método de Hückel, Fotoexcitação, Ru(II)-tris(2,2'-bipyridina), Solvatação.

ABSTRACT

A mixed time-dependent quantum mechanics-molecular mechanics computational method is used to describe the kinetics of metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states in solvated transition metal complexes. The developed semiempirical formalism is capable of describing the induced polarization in liquid acetonitrile and water, as compared with the dipole moments of the CH_3CN and H_2O molecules in vacuo. Investigation of the interligand electron transfer (ILET) process in the MLCT state revealed that a regime of random charge transfer among the ligands is established in the subpicosecond time scale for both solvent media, within less than 350 fs in acetonitrile and less than 700 fs in aqueous solution. The simulation results support the experimental observation of subpicosecond anisotropy decay the idea that the electron loses memory of the photoselected ligand in less than one picosecond. Two types of ILET kinetics were observed: a symmetric, in which all the ligands are equally coupled in pairs, and the asymmetric, where a ligand pair is strongly coupled whereas another is weakly coupled. We ascribe the asymmetric coupling to the attachment of solvent molecules to the bpy ligands. In any of the cases the Ru(II) ion has little influence on the ILET kinetics. The effects of solvation dynamics were investigated and its influence on the MLCT kinetics, produced by 1) the thermal fluctuation of the long range collective dipole potential of all polar solvent molecules and 2) the induced electronic polarization potential, were observed within tens of femtoseconds after the beginning of the excited-state electron dynamics. The relevance of including the internal geometry fluctuations of large solvent molecules was analysed, as in CH_3CN , for the proper account of the electron dynamics. Finally, we notice that the internal vibro-torsional modes of the coordination structure of the complex are the main driving force for the subpicosecond ILET dynamics observed in our simulations for $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ in acetonitrile and water. Such results are relevant for the understanding of the underlying dynamics involved in the process of interfacial electron transfer in dye sensitized semiconductors.

Keywords: Electronic dynamics, Molecular dynamics, Hückel methods, Photoexcitation, Ru(II)-tris(2,2'-bipyridina), Solvation.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. O fragmento vermelho representa o íon de rutênio, o fragmento cinza representa átomos de carbono, o azul nitrogênio e o branco hidrogênio.</p> <p>Figura 2 À esquerda, o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila e à direita, em solução aquosa.</p> <p>Figura 3 Esquema da evolução do sistema por Chebyshev, como pode ser visto, a aproximação adiabática é feita na base localizada.</p> <p>Figura 4 Esquema da evolução do sistema fazendo a aproximação adiabática na base localizada.</p> <p>Figura 5 Esquema da evolução do sistema fazendo a aproximação adiabática na base deslocalizada.</p> <p>Figura 6 Propagação feita por Chebyshev e por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais atômicos (ver Fig. (22)).</p> <p>Figura 7 Propagação feita por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais moleculares (ver Fig. (22)). . .</p> <p>Figura 8 Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando método de projeção em MO (ver Fig. (22)).</p> <p>Figura 9 Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando método de Chebyshev (ver Fig. (22)).</p> <p>Figura 10 Coordenadas utilizadas no cálculo do momento de dipolo (Eq. (6.13)).</p> <p>Figura 11 Coordenadas utilizadas no cálculo do potencial elétrico no ponto \vec{r} causado por um momento de dipolo $\vec{\mu}$ em \vec{R}_k (Eq. (6.21)).</p> <p>Figura 12 Molécula CH_3CN. Representação por três sítios HC e os demais sítios CT, YC e YN.</p> <p>Figura 13 Polarização induzida na acetonitrila líquida. No gráfico superior são os resultados obtidos para a molécula 24 e no gráfico inferior, para a molécula 150. O histograma em vermelho corresponde ao momento de dipolo na fase gasosa ($3,85 \pm 0,25 D$) e o histograma verde corresponde ao momento de dipolo na fase líquida ($4,65 \pm 0,3 D$). Ambos os histogramas são ajustados por uma gaussiana.</p> <p>Figura 14 Modelo de três sítios de interação para a molécula H_2O.</p> <p>Figura 15 Polarização na água. A curva gaussiana em vermelho indica o momento de dipolo de uma molécula de H_2O qualquer em fase gasosa ($2,2 \pm 0,1 D$). O histograma em verde, fitado por uma gaussiana, indica o momento de dipolo</p>	<p>26</p> <p>28</p> <p>51</p> <p>52</p> <p>52</p> <p>54</p> <p>55</p> <p>56</p> <p>56</p> <p>70</p> <p>72</p> <p>74</p> <p>75</p> <p>76</p> <p>76</p>
---	---

da mesma molécula em solução aquosa ($2,5 \pm 0,5 D$).	76
Figura 16 Distribuição radial dos sítios atômicos para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila. A origem é considerada no íon central Ru^{2+} . As curvas de distribuição radial indicam a ocorrência de duas camadas de solvatação, a primeira aproximadamente em 4 e 7,5 Å e a segunda camada aproximadamente entre 7,5 e 10 Å.	80
Figura 17 Esquema representativo da orientação das moléculas do solvente (CH_3CN) em torno do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. As moléculas de CH_3CN em torno do complexo orientam-se em direção radial, com o átomo de nitrogênio apontando para o íon Ru^{2+}	81
Figura 18 Distribuição radial dos sítios atômicos para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água. A origem é considerada no íon central Ru^{2+} . A primeira camada de solvatação ocorre em aproximadamente 4 e 7 Å e a segunda camada em aproximadamente 7 e 9 Å.	81
Figura 19 Esquema representativo da orientação das moléculas do solvente (H_2O) em torno do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Uma ligação da molécula H_2O orienta-se em direção radial, com o átomo de oxigênio apontando para o íon Ru^{2+}	82
Figura 20 Espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo. Das linhas de transições, em vermelho, é ajustada a gaussiana, em preto. A banda de absorção centrada em 350 nm se deve a transições do tipo ligante-para-ligante (dos orbitais ocupados π no ligante para os orbitais desocupados π^* do mesmo ligante). A banda de absorção entre 400 e 500 nm se deve a transições do tipo metal-para-ligante (dos orbitais d ocupados no íon Ru^{2+} para os orbitais desocupados π^* do ligante).	82
Figura 21 Espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila. A curva é obtida da média de 100 configurações independentes, obtidas por dinâmica molecular clássica.	83
Figura 22 Esquema representativo dos ligantes biperidina no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	84
Figura 23 Comportamento da ocupação eletrônica no ligante BP1 com o intervalo de tempo δt . Pode-se observar a boa concordância das curvas para os intervalos 0,25 e 1 fs.	85
Figura 24 Aproximação adiabática na base localizada. O pacote de ondas é projetado para a base localizada t para escrevê-lo na base $t + \delta t$	86
Figura 25 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas em cada um dos três ligantes $BP\alpha$, $\alpha = 1, 2$ e 3. A densidade eletrônica no íon central (Ru) é dada pela curva em vermelho. À direita, função correlação de pares $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.	89
Figura 26 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila líquida. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas MLCT em cada um dos três ligantes $BP\alpha$,	

$\alpha = 1, 2$ e 3 . A densidade eletrônica no íon central (Ru) é dada pela curva em vermelho. À direita, função correlação de pares $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.	90
Figura 27 Dinâmica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila feita com uma configuração nuclear diferente da usada na Fig. (26). <i>Painel esquerdo</i> : Ocupação eletrônica ao longo do tempo nas bipyridinas. Devido a pequena ocupação eletrônica no íon central, a mesma não será apresentada. <i>Painel direito</i> : Funções $C_{\alpha\beta}$ calculadas para os pares de ligantes bipyridinas e para o par Ru -BP1.	91
Figura 28 Dinâmica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila com estado inicial deslocalizado. <i>Painel esquerdo</i> : Densidades eletrônicas ao longo do tempo do pacote de ondas nos ligantes BP1, BP2 e BP3. <i>Painel direito</i> : Funções $C_{\alpha\beta}$ calculadas para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.	92
Figura 29 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução aquosa. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas MLCT em cada um dos três ligantes, BP1, BP2 e BP3. A densidade eletrônica no íon central (Ru^{2+}) é dada pela curva em vermelho. À direita, função $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.	93
Figura 30 Acoplamento inter-ligante simétrico (painel esquerdo) e assimétrico (painel direito) que representam a cinética de transferência eletrônica do estado MLCT. O esquema simétrico caracteriza o ILET da Fig. (26) e o esquema assimétrico caracteriza o ILET da Fig. (29).	94
Figura 31 Função de autocorrelação (seção 7.4.1.2) das ocupações eletrônicas nos ligantes BP1, BP2 e BP3 e no íon Ru^{2+} . Curva em azul: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução aquosa. Curva em laranja: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila. .	95
Figura 32 Funções $C_{\alpha\beta}(t)$ para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila (<i>painel esquerdo</i>) e água (<i>painel direito</i>). As curvas em preto foram feitas considerando o efeito do solvente (copiadas das Figs. (26) e (29)) e as curvas em vermelho desconsiderando a interação soluto-solvente ($V_{ij}^{DP} = 0$).	95
Figura 33 Dinâmica eletrônica com o solvente rígido (curvas em vermelho). À esquerda, solvatação de acetonitrila e à direita, solvatação de água.	96
Figura 34 Momento de dipolo elétrico ao longo do tempo do estado excitado MLCT do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila.	97
Figura 35 Momento de dipolo elétrico ao longo do tempo do estado excitado MLCT do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água.	98
Figura 36 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. No esquema da esquerda, o fragmento vermelho representa o íon de rutênio, o fragmento cinza representa átomos de carbono, o azul nitrogênio e o branco hidrogênio.	107
Figura 37 Orbitais atômicos s (verde), p (roxo) e d (azul). À direita estão representados os eixos utilizados nas figuras à esquerda. O orbital atômico p é tripla-	

mente degenerado ($l = 1 \implies m = -1, 0, 1$) (p_x , p_y e p_z) e o orbital d é cinco vezes degenerado ($l = 2 \implies m = -2, -1, 0, -1, -2$) (d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). 108

Figura 38 Separação dos orbitais $4d$ do metal central após a formação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 108

Figura 39 Simetria do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ no estado fundamental. O íon central de Ru é rodeado por três ligantes bipyridinas. O triângulo no centro do Ru representa o eixo de simetria tripla de rotação C_3 (perpendicular ao plano da folha). C_2 representa os eixos de simetria dupla de rotação do complexo, perpendiculares a C_3 . Figura retirada da referência (GAWELDA, 2006). 109

Figura 40 Geometria da molécula 2,2'-bipyridina. Os átomos de hidrogênio (branco), carbono (verde) e nitrogênio (azul) possuem, respectivamente, 1, 6 e 7 elétrons, sendo assim, só há orbitais atômicos do tipo s e p na molécula ($H = 1s^1$; $C = 1s^2 2s^2 2p^2$; $N = 1s^2 2s^2 2p^3$), conseqüentemente, os orbitais moleculares dos ligantes são do tipo σ e π 109

Figura 41 À esquerda, na cor preta, temos os orbitais atômicos da camada 4 do metal central, à direita temos os orbitais moleculares de fronteira dos ligantes bipyridinas e no centro, os orbitais moleculares do complexo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. . . 110

Figura 42 Espectro solar na superfície terrestre. 110

Figura 43 **a)** O complexo, devido a fotoabsorção, passa de seu estado fundamental 1GS para o estado excitado 1MLCT , localizado em um dos ligantes bipyridina, posteriormente relaxa para o estado 3MLCT . **b)** A carga eletrônica, após fotoexcitação, assume inicialmente um estado deslocalizado 1MLCT e em seguida relaxa para um estado 3MLCT , localizado em um dos ligantes. Alguns trabalhos sugerem que a relaxação do estado molecular 1MLCT para o estado 3MLCT ocorre em ~ 300 , 100 e 100 fs (SHANK; MCCUSKER, 2000; MCCUSKER, 2003; GAWELDA et al., 2006). 111

Figura 44 Representação dos sítios atômicos do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Tab. (3)). 120

Figura 45 Função de correlação energia-energia, $C_E(t)$, para água (H_2O) e acetonitrila (CH_3CN) pura. As curvas simuladas (preto) foram ajustadas por exponenciais do tipo $\sum_i a_i \exp(-t/\tau_i)$, com $\sum_i a_i = 1$ 121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	De cima para baixo, parâmetros de interação intermolecular para a água, acetonitrila e o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, respectivamente. $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i + \epsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ (SILVA, 2011).	118
Tabela 2	Parâmetros de interação intramolecular para a água e para a acetonitrila. As moléculas H_2O e CH_3CN não possuem ângulo diédrico de torção (SILVA, 2011).	118
Tabela 3	Parâmetros de interação intramolecular para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. * Para os ângulos diédricos, os sítios C e C' estão representados na Fig. (44), para os demais parâmetros, não há distinção entre os átomos de carbono.	119
Tabela 4	Densidade média ρ e calor de vaporização ΔH_{vap} obtidos na dinâmica molecular para a acetonitrila líquida em baixa temperatura (298 K). ^(a) Sistema contendo 216 moléculas, $P = 0,94 \text{ bar}$. ^(b) Sistema contendo 512 moléculas, $P = 0,98 \text{ bar}$. ^(c) Experimental, $P = 1,00 \text{ bar}$ (AN; MANSSON, 1983).	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Ru(bpy)₃]²⁺	Complexo Ru(II)-tris(2,2'-bipiridina)
CH₃CN	Acetonitrila
H₂O	Água
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ILET	Inter-Ligand Eletron Transfer
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
ISC	Inter-System Crossing
IVR	Internal Vibrational Relaxation
SOD	Second Order Differencing
GS	Ground State
AO	Atomic Orbital
MO	Molecular Orbital
QM	Quantum Mechanics
MM	Molecular Mechanics
AG	Algoritmo Genético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 DINÂMICA QUÂNTICA: DESCRIÇÃO GERAL	31
2.1 DIFERENCIAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM (SOD)	34
2.2 MÉTODO DE CHEBYSHEV	38
3 TEORIA DE HÜCKEL	41
3.1 MUDANÇA DE BASE	44
3.1.1 Base Dual localizada	46
4 PACOTE DE ONDAS ELETRÔNICO: EVOLUÇÃO TEMPO- RAL	49
4.1 ESTADO INICIAL	49
4.2 HAMILTONIANO DEPENDENTE DO TEMPO	49
4.2.1 Método de Chebyshev	50
4.2.2 Método da Projeção em MO	51
4.2.3 Aproximação adiabática	55
5 PARAMETRIZAÇÃO	57
5.1 ALGORITMO GENÉTICO	58
5.1.1 Esquema	58
5.1.2 Primeira geração	59
5.1.3 Segunda geração	60
5.1.4 Próximas gerações	62
5.2 PARAMETRIZAÇÃO DE UMA ESTRUTURA MOLECULAR .	63
5.3 CONCLUSÃO	65
6 POLARIZAÇÃO INDUZIDA	67
6.1 MOMENTO DE DIPOLO	67
6.2 MATRIZ DIPOLAR ENTRE ORBITAIS MOLECULARES	69
6.3 POTENCIAL DIPOLAR	71
6.4 ACETONITRILA	74
6.5 ÁGUA	76
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
7.1 ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO	79
7.1.1 Solvatação em Acetonitrila	80
7.1.2 Solvatação em Água	81
7.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO	82
7.3 DINÂMICA QUÂNTICA	84
7.4 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	86
7.4.1 Análise estatística	87
7.4.1.1 Correlação de pares	87

7.4.1.2	Autocorrelação	88
7.4.2	Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em vácuo no estado fundamental	89
7.4.3	Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila	90
7.4.3.1	Caso simétrico	90
7.4.3.2	Caso assimétrico	91
7.4.4	Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila, pacote de ondas deslocado	92
7.4.5	Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em água	92
7.4.6	Acoplamento entre ligantes: Casos Simétrico e Assimétrico	93
7.4.7	Função de autocorrelação das ocupações eletrônicas no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solvatação	94
7.4.8	Interação com o solvente	95
7.4.9	Modelo do solvente rígido	96
7.4.10	Momento de dipolo elétrico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	97
8	CONCLUSÃO	99
8.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	101
8.1.1	Interação dipolar	101
8.1.2	Interação coulombiana elétron-buraco	102
8.1.3	Dinâmicas quântica e clássica acopladas	102
APÊNDICE A – Estrutura eletrônica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$		107
APÊNDICE B – Dinâmica molecular		117
APÊNDICE C – Ortogonalidade das bases atômica e molecular		125
Referências Bibliográficas		135

1 INTRODUÇÃO

O objetivo dessa dissertação foi desenvolver um método teórico computacional capaz de descrever a dinâmica eletrônica em sistemas moleculares e supramoleculares. Para isso aprimoramos um método semiempírico, misto de mecânica molecular e mecânica quântica, baseado no método de Hückel estendido. O método foi aplicado ao estudo do complexo luminescente Ru(II)-tris(2,2'-bipiridina), ou simplesmente $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, solvatado em acetonitrila ou água, visando compreender e descrever melhor a dinâmica eletrônica do sistema após fotoexcitação, bem como responder algumas perguntas sobre a influência da solvatação sobre o complexo.

Atualmente grande atenção científica e tecnológica são voltadas para o estudo de propriedades fotofísicas, fotoquímicas e eletrônicas de complexos com metais de transição como, por exemplo, o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Sabe-se, através de investigações sobre complexos de metais de transição, que várias famílias desses compostos são muito interessantes do ponto de vista físico-químico. Em tais complexos, a interação metal-ligante é fraca o suficiente para permitir a manifestação de propriedades intrínsecas do metal e dos ligantes e, ainda, forte o bastante para causar o aparecimento de novas propriedades, características de cada complexo (BALZANI; JURIS; VENTURI, 1996).

Complexos com metais de transição representam uma importante classe de compostos químicos de coordenação. Em muitos casos esses complexos consistem de um número de íons de metais de transição (usualmente cátions) ligados a outros grupos de moléculas orgânicas (neutras ou espécies não metálicas aniônicas), chamadas de ligantes (GAWELDA, 2006). Íons de metais de transição geralmente formam complexos com um número de ligantes bem definido, sendo que o número de ligantes, os quais formam ligações com o metal de transição, é chamado de número de coordenação, geralmente na faixa de 4 a 6. Complexos com número de coordenação igual a 4 possuem tipicamente simetria tetraédrica (T_d), mas a maioria desses complexos apresentam número de coordenação 6, exibindo simetria octaédrica (O_h). Contudo, a distorção causada pelos ligantes geralmente ocasiona em uma simetria octaédrica distorcida triangularmente (simetria D_3) (GAWELDA, 2006).

A maioria das reações fotoquímicas em complexos de metais de transição podem ser iniciadas com luz visível, uma vez que suas energias de excitação são geralmente mais baixas do que para a maioria das moléculas orgânicas. Nesses complexos é possível encontrar novas propriedades relacionadas com a estrutura e a composição de todo o conjunto. A escolha adequada da estrutura pode possibilitar a ocorrência de propriedades muito interessantes e po-

tencialmente úteis, como processos de transferência de energia, fotoexcitação, transferência de carga eletrônica, entre outros.

A molécula $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, mostrada na Fig. (1), está entre esses complexos de grande interesse científico, com ampla variedade de aplicações em diferentes áreas da ciência (CARLOS, 2007). Entre algumas aplicações, o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é utilizado como fotossensibilizador para células solares sensibilizadas por corantes, intercaladores luminescentes de DNA e base para sistemas mais complexos utilizados como modelo para fotossíntese química (MORET; TAVERNELLI; ROTH LISBERGER, 2009).

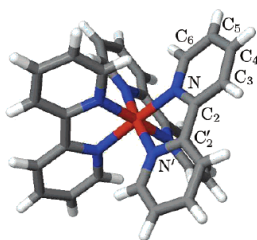


Figura 1: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. O fragmento vermelho representa o íon de rutênio, o fragmento cinza representa átomos de carbono, o azul nitrogênio e o branco hidrogênio.

O estado fotoexcitado do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é do tipo metal-para-ligante (MLCT - *Metal-to-Ligand Charge Transfer*), onde um elétron do orbital atômico d do íon Ru^{2+} é fotoexcitado para o orbital LUMO (π^*) dos ligantes bipyridina. Devido à fotoabsorção, o complexo passa de seu estado fundamental 1GS (*Ground State*) para o estado excitado singlete 1MLCT , seguido de uma rápida relaxação para o estado excitado tripleto 3MLCT . Essa relaxação do estado singlete para o tripleto ocorre com um tempo característico τ_{ISC} , que é fortemente influenciado pelo caráter metálico do estado fotoexcitado, pois a relaxação de spin (ISC - *Inter-system Crossing*) no complexo é causada pelo acoplamento spin-órbita do elétron fotoexcitado com o íon Ru^{2+} . Assim, quanto mais forte o acoplamento spin-órbita do estado excitado, mais rápida é a relaxação para o estado excitado 3MLCT .

Na década de 1980, experimentos ópticos detectaram eventos de transferência eletrônica inter-ligantes (ILET - *Inter-Ligand Electron Transfer*) com resolução temporal de centenas de picosegundos (MALONE; KELLEY, ; BRADLEY et al., 1981; COOLEY et al., 1988). Kelley e colaboradores (MALONE; KELLEY,) realizaram uma série de estudos onde foram investigados os mecanismos de transferência inter-ligantes para complexos de Ru^{2+} , em diferentes ambientes de solvatação. Tais estudos descrevem a relaxação

e a cinética dos processos de transferência de carga inter-ligantes dos estados excitados. Duas situações foram observadas: (1) os processos ILETs ocorrem relativamente rápidos em solventes como a acetonitrila e glicerol; (2) para os solventes propanol e etilenoglicol a relaxação eletrônica é mais lenta.

A técnica experimental mais utilizada no estudo de processos de transferência de carga inter-ligantes é a espectroscopia de anisotropia óptica transiente resolvida no tempo. Mais recentemente, medidas de anisotropia de absorção revelaram que os processos ILETs ocorrem dentro da escala temporal de femtosegundos (ÖNFELT et al., 2000; WALLIN et al., 2005; SHANK; MCCUSKER, 2000). McCusker et al. (SHANK; MCCUSKER, 2000) observaram tempos de relaxação da anisotropia, para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em nitrilas, variando de ~ 60 fs (CH_3CN) até ~ 170 fs ($CH_3(CH_2)_2CN$). Hammarström et al. (WALLIN et al., 2005) mediram um tempo de decaimento da anisotropia de 300 fs para o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila. Zewail e colaboradores (ÖNFELT et al., 2000) relatam processos de transferência de carga inter-ligantes ocorrendo com uma constante de tempo de 700 fs para o complexo $[Ru(phen)_2dppz]^{2+}$ em solução aquosa.

Devido a processos como IVR (*Internal Vibrational Relaxation*), ISC (*Intersystem Crossing*) e dinâmica de solvatação, é difícil determinar com exatidão a taxa de transferência eletrônica inter-ligantes que ocorre no complexo. Atualmente há um debate, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, de como é o comportamento temporal da transferência eletrônica em estados excitados do tipo metal-para-ligante em complexos de coordenação solvatados. Estudos procuram esclarecer se o elétron, logo após sua fotoexcitação, possui caráter localizado ou deslocalizado sobre os ligantes e o tempo característico de relaxação para o estado excitado tripleto.

Podemos dividir este trabalho em duas partes: na primeira detalharemos o método teórico computacional desenvolvido para descrever o sistema e, em seguida, apresentaremos o estudo realizado sobre a dinâmica dos estados excitados do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado, em água ou acetonitrila.

Para simularmos o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução (Fig. (2)), desenvolvemos um método semiempírico combinando mecânica molecular e mecânica quântica. Inicialmente realizamos a simulação da dinâmica nuclear clássica com o sistema no estado fundamental, através do pacote GROMACS (HESS et al., 2008), e, posteriormente, fazemos a simulação da dinâmica eletrônica utilizando mecânica quântica e descrevendo todo o sistema (solvente, soluto, solvente/soluto) com o mesmo nível de teoria. A parametrização utilizada no método de Hükkel estendido é feita individualmente para cada componente do sistema ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$, H_2O e CH_3CN) utilizando um algoritmo genético.

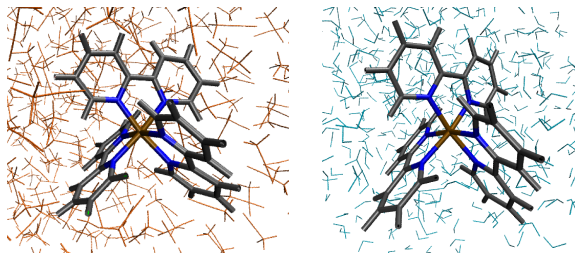


Figura 2: À esquerda, o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila e à direita, em solução aquosa.

Analisamos a estrutura de solvatação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, para a solvatação em água e acetonitrila, identificando as camadas de solvatação e a orientação das moléculas do solvente relativamente ao íon Ru^{2+} . A relaxação do solvente, tanto no caso da acetonitrila quanto da água, é descrita por uma curva multiexponencial composta por um regime de relaxação ultrarápido ($\tau_1^{ACN} \sim 150 - 380 \text{ fs}$, $\tau_1^{H_2O} \sim 260 \text{ fs}$) e um regime de relaxação lento ($\tau_2^{ACN} \sim 9,6 \text{ ps}$, $\tau_2^{H_2O} \sim 3,6 \text{ ps}$). O espectro de absorção foi calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Em vácuo, uma banda de absorção foi obtida entre 400 e 500 nm , com máximo em 2,71 eV (transição do tipo metal para ligante, MLCT) e, para o complexo em solução, constatou-se que o espectro de absorção não apresenta mudanças apreciáveis na posição dos picos de absorção devido à presença de solvente. Com as simulações de dinâmica quântica observamos que o processo de transferência eletrônica inter-ligantes no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ atinge um regime aleatório de transferência inter-ligantes em que o ligante reduzido perde memória sobre sua dinâmica pregressa, tanto em acetonitrila quanto em solução aquosa. Para solvatação em acetonitrila o regime aleatório é alcançado em aproximadamente 350 fs após fotoexcitação e para solvatação em água em aproximadamente 700 fs . Também calculamos o momento de dipolo elétrico do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ no estado excitado MLCT ao longo do tempo, obtendo um momento de dipolo elétrico médio de $\mu \simeq 6 \pm 2 \text{ Debye}$ em acetonitrila ou água.

Esse trabalho objetivou desenvolver um método teórico-computacional para descrever a dinâmica quântica de pacotes de ondas eletrônicas em estruturas supra-moleculares. Quando necessário, a dinâmica molecular clássica foi calculada a priori com o pacote computacional GROMACS (HESS et al., 2008), que é amplamente utilizado em simulações no campo da física, química e biologia. O pacote GROMACS é livremente obtido em <http://www.gromacs.org/Downloads>. Portanto, nessa dissertação vamos descrever detalhadamente apenas as contribuições feitas para desenvolver o método semiempírico de dinâmica quântica. Alguns detalhes sobre as simulações de dinâmica

molecular são apresentadas no Apêndice A.

Após esta introdução, organizamos a dissertação da seguinte forma: no Capítulo 2 descrevemos os pontos mais relevantes de dinâmica quântica para no fim do capítulo, apresentar alguns métodos de propagação temporal que são frequentemente utilizados em simulação de sistemas quânticos; no Capítulo 3 descrevemos o método de Hückel estendido, o qual servirá de base para o formalismo quanto-dinâmico; no Capítulo 4 detalhamos como propagar um pacote de ondas eletrônico utilizando o método de Chebyshev e da projeção em MO e também demonstramos como pode ser feita a aproximação adiabática durante a dinâmica eletrônica; no Capítulo 5 apresentamos o método de Algoritmo Genético, utilizado para fazer a parametrização do sistema para utilização no método de Hückel; no Capítulo 6 detalhamos como calculamos a polarização induzida no sistema e como consideramos a interação dipolar durante a dinâmica quântica; no Capítulo 7 apresentamos os resultados obtidos do estudo do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução de água e acetonitrila, e por fim, no Capítulo 8, apresentamos a conclusão deste trabalho, bem como, fazemos um breve comentário sobre algumas perspectivas futuras que se darão em continuidade a este trabalho.

Os resultados mais relevantes obtidos neste trabalho estão publicados em *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*(31), pp. 15617-15626.

2 DINÂMICA QUÂNTICA: DESCRIÇÃO GERAL

Para propagar temporalmente um estado quântico, precisamos construir um operador de evolução temporal. Vamos inicialmente supor que temos um sistema físico cujo estado, em um instante t_0 , seja representado por $|\Psi\rangle$. Em algum tempo posterior, o estado evolui para $|\Psi, t\rangle$ ($t > t_0$). Como o tempo é um parâmetro contínuo devemos esperar que

$$\lim_{t \rightarrow t_0} |\Psi, t\rangle = |\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

com

$$|\Psi, t\rangle = |\Psi\rangle \xrightarrow{\text{operador}} |\Psi, t\rangle. \quad (2.2)$$

Definimos o operador Evolução Temporal como

$$|\Psi, t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\Psi\rangle. \quad (2.3)$$

Se o sistema é fechado devemos esperar que este operador conserve a norma do estado quântico, sendo assim, \hat{U} deve ser unitário:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) \cdot \hat{U}(t, t_0) = 1. \quad (2.4)$$

A propagação do sistema para um tempo t_1 e em seguida para um tempo t_2 , deve ser completamente análoga a uma única propagação para $t = t_1 + t_2$, portanto,

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \cdot \hat{U}(t_1, t_0), \quad (2.5)$$

sendo \hat{U} linear.

Vamos agora considerar uma propagação infinitesimal

$$|\Psi, \delta t\rangle = \hat{U}(t_0 + \delta t, t_0)|\Psi\rangle \quad (2.6)$$

Por causa da continuidade do operador (Eqs. (2.1) e (2.3)), \hat{U} deve tender ao operador identidade no limite em que dt tende a zero

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) = \hat{I}. \quad (2.7)$$

Esperamos que a diferença entre $\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0)$ e \hat{I} seja de primeira ordem em

δt , assim

$$\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) = \hat{I} - i\hat{\Omega}\delta t, \quad (2.8)$$

onde $\hat{\Omega}$ possui dimensão de frequência e é um operador hermiteano.

Em mecânica quântica a frequência angular ω é relacionada com a energia por

$$E = \hbar\omega, \quad (2.9)$$

assim, relacionamos o operador $\hat{\Omega}$ com o hamiltoniano

$$\hat{\Omega} = \frac{\hat{H}}{\hbar}. \quad (2.10)$$

Desta forma o operador evolução temporal fica

$$\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) = \hat{I} - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\delta t. \quad (2.11)$$

Tendo em mãos as Eqs. (2.5) e (2.11) vamos analisar a evolução $t_0 \rightarrow t$ e $t \rightarrow t + \delta t$ em sequência:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t + \delta t, t_0) &= \hat{U}(t + \delta t, t) \cdot \hat{U}(t, t_0) \\ &= \left(\hat{I} - i\frac{\hat{H}}{\hbar}\delta t \right) \cdot \hat{U}(t, t_0), \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $t - t_0$ não precisa ser infinitesimal. Da equação acima obtemos

$$\hat{U}(t + \delta t, t_0) - \hat{U}(t, t_0) = -i\frac{\hat{H}}{\hbar}\delta t \cdot \hat{U}(t, t_0). \quad (2.13)$$

Com um pouco de álgebra obtemos

$$i\hbar[\hat{U}(t + \delta t, t_0) - \hat{U}(t, t_0)] = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0)\delta t \quad (2.14)$$

$$i\hbar \frac{\hat{U}(t + \delta t, t_0) - \hat{U}(t, t_0)}{\delta t} = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0). \quad (2.15)$$

No limite de δt tendendo a zero obtemos a **Equação de Schrödinger para o operador de evolução temporal**:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0). \quad (2.16)$$

Resolvendo a equação diferencial temos o operador de evolução temporal

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t) dt}. \quad (2.17)$$

Em alguns sistemas físicos o hamiltoniano não é independente do tempo, sendo necessário o uso da representação de Interação, na qual tanto os operadores como os autoestados do sistema evoluem no tempo.

Consideramos um sistema quântico qualquer, cujo hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (2.18)$$

onde H_0 não possui dependência explícita do tempo e $V(t = 0) = 0$. Assim, temos os autoestados e autovalores de energia:

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (2.19)$$

Definimos um estado qualquer como

$$|\Psi, t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\Psi, t\rangle_S, \quad (2.20)$$

onde o subíndice I corresponde à forma de Interação e S à forma de Schrödinger. Os operadores são definidos como

$$V_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}. \quad (2.21)$$

Derivando a Eq. (2.20)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\Psi, t\rangle_I}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial \left(e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\Psi, t\rangle_S \right)}{\partial t} \\ &= -H_0 e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\Psi, t\rangle_S + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} (H_0 + V(t)) |\Psi, t\rangle_S \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) |\Psi, t\rangle_S \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\Psi, t\rangle_S \\ &= V_I |\Psi, t\rangle_I. \end{aligned}$$

Assim, temos a equação de evolução para sistemas com hamiltoniano depen-

dente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi, t\rangle_I}{\partial t} = V_I |\Psi, t\rangle_I. \quad (2.22)$$

Para o caso em que o hamiltoniano é constante encontramos a forma

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}, \quad (2.23)$$

que é a forma mais habitualmente usada, sendo possível usar tanto a forma de Heisenberg ou de Schrödinger no estudo de tais sistemas. A aplicação direta do operador evolução pode exigir um grande tempo computacional devido à necessidade de diagonalização do sistema à medida que o hamiltoniano evolui. Nesses casos é necessário utilizar alguns métodos alternativos que não dependam de encontrar os autovalores do sistema.

Na sequência descrevemos alguns métodos que são frequentemente utilizados na propagação temporal com hamiltonianos independentes do tempo: os métodos de Diferenciação de Segunda Ordem (SOD - *Second Order Differencing*) e Chebyshev, nesta ordem. O método desenvolvido nesta dissertação será descrito no capítulo 4.

2.1 DIFERENCIAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM (SOD)

Descreveremos detalhadamente o método SOD (*Second Order Differencing*), pois este é um método fundamental para o entendimento de simulações de dinâmica quântica (MARKMANN, 2003).

Expandindo e^x em séries de potências

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (2.24)$$

escrevemos o operador evolução temporal como

$$\hat{U} = e^{-i\hat{H}\delta t/\hbar} = 1 - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H} - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 + \dots \quad (2.25)$$

Mas esta série se torna numericamente instável por ser antissimétrica em relação a inversão temporal.¹ Devemos esperar que uma propagação por

¹Propagando $|\Psi\rangle$ por δt :

$$\hat{U}(t_0 + \delta t, t_0) |\Psi\rangle \approx \left(1 - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H} - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 + \dots\right) |\Psi\rangle = \left(1 - \frac{i\delta t}{\hbar} E - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2} E^2 + \dots\right) |\Psi\rangle.$$

um instante δt , seguida de outra propagação por $-\delta t$, deva resultar no estado inicial (anterior às duas propagações). Sendo assim, o método deve ser simetrizado. Isto será feito considerando em primeira ordem um passo da propagação para frente e outro para trás:

$$\begin{aligned}
 \Psi(t + \delta t) - \Psi(t - \delta t) &= \left(e^{-\frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H}} - e^{\frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H}} \right) \Psi(t) \\
 &\approx \left(1 - \frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H} - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}\hat{H}^2 - 1 - \frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H} + \right. \\
 &\quad \left. \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}\hat{H}^2 \right) \Psi(t) + O(\hat{H}\delta t)^3 \\
 &= -\frac{2i\delta t}{\hbar}\hat{H}\Psi(t) + O(\hat{H}\delta t)^3 \tag{2.26}
 \end{aligned}$$

Assim

$$\Psi(t + \delta t) \approx \Psi(t - \delta t) - \frac{2i\delta t}{\hbar}\hat{H}\Psi(t) \tag{2.27}$$

Agora pode-se propagar o sistema fazendo a evolução por um intervalo de tempo e usar este estado evoluído para propagar o passo seguinte, de acordo com a Eq. (2.27), e assim sucessivamente.

Este método é unitário e conserva a norma e a energia do sistema.

Propagando o estado Ψ por δt , pela Eq. (2.27) temos

$$\Psi(t + \delta t) = \Psi(t - \delta t) - \frac{2i\delta t}{\hbar}\hat{H}\Psi(t). \tag{2.28}$$

Propagando este novo estado por $-\delta t$:

$$\begin{aligned}
 \hat{U}(t_o, t_o + \delta t)|\Psi\rangle &\approx \left(1 + \frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H} - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}\hat{H}^2 + \dots \right) \left(1 - \frac{i\delta t}{\hbar}E - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}E^2 + \dots \right) |\Psi\rangle \\
 &= \left(1 - \frac{i\delta t}{\hbar}E - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}E^2 + \dots \right) \left(1 + \frac{i\delta t}{\hbar}E - \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}E^2 + \dots \right) |\Psi\rangle \\
 &\neq |\Psi\rangle.
 \end{aligned}$$

Atuando mais uma vez com a Eq. (2.28), obtemos

$$\begin{aligned}
 \Psi(t+2\delta t) &= \Psi(t) - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi(t+\delta t) \\
 &= \Psi(t) - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi(t-\delta t) - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 \Psi(t) \\
 &= \left(1 - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2\right) \Psi(t) - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi(t-\delta t). \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

Desta forma

$$\Psi(t+\delta t) = \Psi(t-\delta t) - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi(t) \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow \Psi^{(1)} = \Psi^{(-1)} - \frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi^{(0)} \quad (2.31)$$

$$\Psi(t+2\delta t) = -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi(t-\delta t) + \left(1 - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2\right) \Psi(t) \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow \Psi^{(2)} = -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \Psi^{(-1)} + \left(1 - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2\right) \Psi^{(0)}. \quad (2.33)$$

Escrevendo matricialmente as Eq. (2.31) e (2.33) como

$$\begin{pmatrix} \Psi^{(n+1)} \\ \Psi^{(n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 & -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \\ -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^{(n-1)} \\ \Psi^{(n-2)} \end{pmatrix}.$$

Agora calculamos os autovalores da matriz de propagação

$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{4(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 - \lambda & -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} \\ -\frac{2i\delta t}{\hbar} \hat{H} & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda_{1,2} = 1 - \frac{2(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 \pm \frac{2\delta t}{\hbar} \sqrt{\frac{(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 - 1} \quad (2.34)$$

Expandindo a raiz da equação acima em série de Taylor em torno de -1 obtemos

$$\lambda_{1,2} = 1 - \frac{2(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 \pm \frac{2\delta t}{\hbar} \left(i - \frac{i}{2} \frac{(\delta t)^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 - \frac{i}{4!} \frac{(\delta t)^4}{\hbar^4} \hat{H}^4 + \dots \right). \quad (2.35)$$

Como a matriz de propagação é hermiteana, para ser unitária seu determinante deve ser 1, isto implica que $\lambda_1 \lambda_2 = 1$. A evolução será estável somente se os autovalores estiverem no círculo unitário complexo. Assim o radical na Eq. (2.34) deve ser negativo e

$$\delta t < \frac{\hbar}{E_{max}}. \quad (2.36)$$

Olhando para a Eq. (2.31), fazemos $H = 2E$ e analisamos o operador de evolução

$$\begin{aligned} \hat{U} = e^{-\frac{i\delta t}{\hbar}\hat{H}} &= e^{-\frac{2iE\delta t}{\hbar}} \\ &= 1 - 2i\frac{\delta t}{\hbar}E - 2\frac{(\delta t)^2}{\hbar^2}E^2 - 4i\frac{(\delta t)^3}{\hbar^3}E^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

comparando com a Eq. (2.35) obtemos o erro para cada Δt propagado

$$\varepsilon = \frac{(\delta t E)^3}{3\hbar^3}. \quad (2.38)$$

Para verificar que a propagação de $|\Psi(t)\rangle$ é unitária utilizamos a Eq. (2.27),

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t + \delta t) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(t - \delta t) \rangle - 2\frac{i}{\hbar}\delta t \langle \Psi(t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \quad (2.39)$$

$$\langle \Psi(t + \delta t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t - \delta t) | \Psi(t) \rangle + 2\frac{i}{\hbar}\delta t \langle \Psi(t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \quad (2.40)$$

somando as equações acima,

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle + \langle \Psi(t + \Delta t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi(t) | \Psi(t - \Delta t) \rangle + \\ &\langle \Psi(t - \Delta t) | \Psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle + \langle \Psi(t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle^* &= \langle \Psi(t) | \Psi(t - \Delta t) \rangle + \\ &\langle \Psi(t) | \Psi(t - \Delta t) \rangle^*, \end{aligned} \quad (2.42)$$

logo,

$$Re(\langle \Psi(t) | \Psi(t + \delta t) \rangle) = Re(\langle \Psi(t) | \Psi(t - \delta t) \rangle), \quad (2.43)$$

o que mostra que a norma se conserva para overlaps reais.

2.2 MÉTODO DE CHEBYSHEV

O método de Chebyshev é um método muito eficiente que utilizamos em algumas de nossas simulações. Neste método o operador é expandido em polinômios de Chebyshev (MARKMANN, 2003; REGO, 2007; DOBROVITSKI; RAEDY, 2003)

$$\hat{U}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\hat{\mathcal{H}}), \quad (2.44)$$

sendo T_n os polinômios de Chebyshev e $\hat{\mathcal{H}}$ o hamiltoniano reescalonado. O reescalonamento deve ser feito para o método convergir de forma mais estável. Sem o reescalonamento do hamiltoniano também haverá convergência, porém deve-se tomar alguns cuidados durante a elaboração da rotina, isto será visto mais adiante no texto. O reescalonamento é feito da seguinte forma

$$\hat{\mathcal{H}} = 2 \frac{\hat{H} - E_{min} \hat{I}}{E_{max} - E_{min}} - \hat{I}. \quad (2.45)$$

Os polinômios T_n , de ordem n , são ortogonais e são facilmente calculados de maneira recursiva. Os polinômios de Chebyshev são importantes porque essa interpolação polinomial fornece a melhor aproximação de uma função contínua que obedece à norma do supremo². No estudo de equações diferenciais esses polinômios surgem como soluções das equações de Chebyshev

$$(1 - x^2)y'' - xy' + n^2y = 0 \quad (2.46)$$

e

$$(1 - x^2)y'' - 3xy' + n(n+2)y = 0. \quad (2.47)$$

Diferentes abordagens na definição dos polinômios de Chebychev levam a fórmulas específicas, tais como

$$T_n(x) = \begin{cases} \cos(n \cdot \arccos(x)), & x \in [-1, 1] \\ \cosh(n \cdot \operatorname{arccosh}(x)), & x \geq 1 \\ (-1)^n \cosh(n \cdot \operatorname{arccosh}(-x)), & x \leq -1 \end{cases}$$

²Norma definida no conjunto das funções reais limitadas.

ou

$$T_n(x) = \frac{(x - \sqrt{x^2 - 1})^n + (x + \sqrt{x^2 - 1})^n}{2}. \quad (2.48)$$

Os polinômios de Chebyshev obedecem a seguinte relação de recorrência

$$T_n = 2\mathcal{H}T_{n-1} - T_{n-2}. \quad (2.49)$$

Os coeficientes b_n da Eq. (2.44) são obtidos multiplicando-se $T_m(\hat{\mathcal{H}})$ em ambos os lados da equação

$$\hat{U}(t)T_m(\hat{\mathcal{H}}) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\hat{\mathcal{H}})T_m(\hat{\mathcal{H}}), \quad (2.50)$$

e integrando

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \frac{\hat{U}(t)T_m(\hat{\mathcal{H}})}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}} &= \int_{-1}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n T_n(\hat{\mathcal{H}})T_m(\hat{\mathcal{H}})}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-1}^1 \frac{b_n T_n(\hat{\mathcal{H}})T_m(\hat{\mathcal{H}})}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Usando as propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Chebyshev

$$\int_{-1}^1 \frac{b_n T_n(\hat{\mathcal{H}})T_m(\hat{\mathcal{H}}')}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}} = \begin{cases} 0 & : n \neq m \\ \pi & : n = m = 0 \\ \frac{\pi}{2} & : n = m \neq 0 \end{cases}$$

temos

$$b_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}}}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}} \quad (2.52)$$

$$b_n = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{T_n(\hat{\mathcal{H}})e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}}}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}}, \quad n > 0. \quad (2.53)$$

De forma mais compacta,

$$\begin{aligned} b_n = b_n(\tau) &= \frac{2 - \delta_n}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{T_n(\hat{\mathcal{H}})e^{-i\tau\hat{\mathcal{H}}}}{\sqrt{1 - \hat{\mathcal{H}}^2}} d\hat{\mathcal{H}} \\ &= (2 - \delta_n)(-i)^n J_n(\tau), \end{aligned} \quad (2.54)$$

sendo J_n as funções de Bessel de primeiro tipo e $\tau = \frac{t\Delta E}{2\hbar}$, com $\Delta E = E_{max} - E_{min}$.

Devido ao reescalonamento do hamiltoniano deve-se incluir um fator de fase $\Phi = e^{-\frac{i}{\hbar}(\Delta E/2 + E_{min})t}$ no estado propagado, assim,

$$\Psi(t + \delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\Delta E/2 + E_{min})\delta t} \sum_{n=0}^{\infty} b_n T_n(\mathcal{H}) \Psi(t). \quad (2.55)$$

Desta forma o operador evolução é aproximado por

$$\hat{U}(\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\Delta E/2 + E_{min})\delta t} \sum_{n=0}^N b_n T_n(\mathcal{H}). \quad (2.56)$$

O valor de N é escolhido de forma a satisfazer um critério de convergência pré-definido. Também definimos N_{lim} como sendo o maior valor que N pode assumir na propagação. Durante a simulação estabelecemos que o estado continue normalizado. Caso a norma não se convervar até N_{lim} , o valor de τ é redefinido de forma que o passo Δt seja pequeno o suficiente para a evolução manter o estado normalizado. Como os polinômios de Chebyshev fornecem a melhor aproximação de uma função contínua, a convergência do método é garantida para N suficientemente grande ou τ suficientemente pequeno.

O reescalonamento do hamiltoniano não é rigorosamente necessário, caso em que não é necessário o termo de fase Φ . Dessa forma, o método também convergirá para um certo N_{ideal} , porém é preciso ter cuidado, pois se a aproximação é tomada para N maior que N_{ideal} , o método divergirá. Se o reescalonamento for feito, o método convergirá para qualquer valor de N , facilitando desta forma a elaboração da rotina que fará a evolução.

3 TEORIA DE HÜCKEL

Nesse capítulo apresentamos o Método de Hückel, que é a base do nosso método quanto-dinâmico.

O método de Hückel pode ser considerado obsoleto por negligenciar efeitos como antissimetrização e correlação eletrônica, entre outros. Contudo estas deficiências são compensadas por proporcionar um esquema computacional semiempírico muito simples, versátil e eficiente. Diante disso, trabalhamos com o método de Hückel estendido, por ser mais elaborado semiempiricamente e por poder ser aplicado a sistemas com grande quantidade de átomos.

O fato do método ser semiempírico permite estarmos sempre em contato com os dados experimentais. Isso faz com que o método descreva adequadamente a estrutura eletrônica do sistema, quando utilizado.

O Método de Hückel é provavelmente o mais utilizado em Química-Quântica computacional. A seguir citamos as ideias básicas do método, mas antes vamos estabelecer a notação utilizada no decorrer do texto:

Letras romanas minúsculas: Descrevem orbitais atômicos (i, j , etc.).
Letras gregas minúsculas: Descrevem orbitais moleculares (ϕ, ψ , etc.).
Letras gregas maiúsculas: Descrevem pacotes de ondas (Φ, Ψ , etc.).
OBS: Caso ocorrer mudança desta notação em alguma parte do texto, esta será devidamente esclarecida.

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

$$H|\phi\rangle = \varepsilon_\phi|\phi\rangle, \quad (3.1)$$

sendo $|\phi\rangle$ um orbital molecular e ε_ϕ sua respectiva energia.

Os orbitais moleculares são escritos na forma de uma combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO)¹,

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\phi}|i\rangle, \quad (3.2)$$

onde N é a dimensão do sistema e $|i\rangle$ designa os orbitais atômicos. Os coefi-

¹ Pressupõe-se que o número de orbitais moleculares seja igual ao de orbitais atômicos, assim N orbitais atômicos combinam-se para formarem N orbitais moleculares.

cientes $C_{i\phi}$ são os pesos das contribuições dos orbitais atômicos na formação do orbital molecular $|\phi\rangle$ e são obtidos na resolução da equação de autovalores e autovetores dada na Eq. (3.1).

Os orbitais atômicos do tipo Slater são dados por

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}|i\rangle &= R_n(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde ζ é um parâmetro semiempírico relacionado com a carga efetiva do núcleo. Ele é escolhido de forma que minimize a energia total do orbital $|i\rangle$, n é o número quântico principal e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. Assim, escrevemos os orbitais atômicos s e p do sistema como

$$|s\rangle = (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.4)$$

e

$$|p\rangle = (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.5)$$

onde Y_{lm} é a parte angular da função de Slater e l e m são os números quânticos azimutal e magnético, respectivamente. Para descrever o orbital atômico d utilizamos uma combinação linear de duas funções de Slater,

$$\begin{aligned} |d\rangle &= (2\zeta_1)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta_1 r} Y_{lm}(\theta, \varphi) + \\ &\quad (2\zeta_2)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta_2 r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Orbitais do tipo Slater não formam uma base ortogonal, ou seja,

$$\langle i|j\rangle \neq \delta_{ij} \implies \langle i|j\rangle = S_{ij}, \quad (3.7)$$

sendo S_{ij} o overlap entre os orbitais atômicos $|i\rangle$ e $|j\rangle$. Nesse caso i designa o conjunto de números quânticos $\{n, l, m\}$ para o orbital atômico centrado em \vec{R}_i .

Da Eq. (3.1) temos que

$$(H - \varepsilon_\phi I)|\phi\rangle = 0, \quad (3.8)$$

onde I é a matriz identidade. Utilizando a Eq. (3.2) obtemos

$$\sum_k C_{k\phi} (H - \varepsilon_\phi I)|k\rangle = 0. \quad (3.9)$$

Multiplicando por $\langle j|$ o lado esquerdo,

$$\begin{aligned} \langle j| \sum_k C_{k\phi} (H - \varepsilon_\phi I)|k\rangle &= \sum_k C_{k\phi} \langle j|(H - \varepsilon_\phi I)|k\rangle \\ &= \sum_k C_{k\phi} (\langle j|H|k\rangle - \varepsilon_\phi \langle j|k\rangle) \\ &= \sum_k C_{k\phi} (\langle j|H|k\rangle - \varepsilon_\phi S_{jk}) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Para simplificar a notação fazemos $\langle j|H|k\rangle = H_{jk}$ e voltamos para a equação anterior:

$$\begin{aligned} \sum_k C_{k\phi} (H_{jk} - \varepsilon_\phi S_{jk}) &= \sum_k (H_{jk} C_{k\phi} - \varepsilon_\phi S_{jk} C_{k\phi}) \\ &\equiv HC - SCdiag(E) = 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Portanto, quando projetamos os orbitais moleculares na base de Slater obtemos

$$HC = SCdiag(E), \quad (3.12)$$

onde C é a matriz com os coeficientes $C_{i\phi}$ armazenados em colunas, $diag(E)$ é a matriz diagonal com as energias dos orbitais moleculares. Em comparação com a Eq. (3.1) a matriz de overlap S , com $S_{ij} = \langle i|j\rangle$, é resultante da não ortogonalidade da base de Slater. No Apêndice C demonstramos a não ortogonalidade da base atômica e a ortogonalidade da base molecular.

O hamiltoniano do sistema é construído de forma semiempírica através da relação de Wolfsberg-Helmholtz

$$H_{ij} = \frac{K}{2}(E_i + E_j)S_{ij}. \quad (3.13)$$

A fórmula acima define o hamiltoniano de Hückel em termos dos parâmetros E_n , que estão relacionados com os potenciais de ionização dos orbitais atômi-

cos de valência² e da matriz de overlap³ S . O parâmetro K de Wolfsberg-Helmholtz modificado é dado por

$$K = \kappa + \left\{ \frac{E_i - E_j}{E_i + E_j} \right\}^2 + \left\{ \frac{E_i - E_j}{E_i + E_j} \right\}^4 (1 - \kappa), \quad \text{com } \kappa = 1,75. \quad (3.15)$$

O Método de Hückel estendido pode tratar essencialmente todos os elementos, uma vez que o único parâmetro necessário é o potencial de ionização (estado de valência), que é geralmente disponível. A aplicabilidade do método para sistemas de grande porte e a uma variedade de elementos é uma das razões pela qual tem sido amplamente aplicado em estruturas de estado-sólido e poliméricas.

O método também é uma valiosa ferramenta de pesquisa e ensino, pois resulta diretamente da aplicação do método de Hückel simples, mas usando integrais de overlap e ortogonalização da mesma forma como os processos mais elaborados matematicamente.

Os pontos fracos do método são que ele não considera originalmente o spin dos elétrons e a repulsão eletrônica, ignora também o fato de que a geometria molecular é determinada em parte pela repulsão internuclear, e não faz nenhuma tentativa de superar estes defeitos de parametrização. No entanto, mais adiante, vamos descrever como incorporar alguns desses efeitos ao método de Hückel original.

3.1 MUDANÇA DE BASE

Podemos construir operadores de projeção para transformarmos um estado escrito na base atômica para a base molecular, e vice-versa. Como veremos mais adiante, estes operadores serão de grande utilidade em nosso método de propagação do sistema quântico.

Lembrando que $C^T H C = \text{diag}(E)$, da Eq. (3.12) temos que

$$C^T S C = I. \quad (3.16)$$

²Os potenciais de ionização de valência dos orbitais atômicos são dados experimentais.

³O overlap S é obtido através da integração:

$$S_{ij} = \langle i|j \rangle = \int_V \mathcal{X}_i(\vec{r}, \theta, \phi) \mathcal{X}_j(\vec{r}, \theta, \phi) d^3\vec{r}, \quad (3.14)$$

onde $\mathcal{X}_i = \langle \vec{r}|i \rangle$ e $\mathcal{X}_j = \langle \vec{r}|j \rangle$.

Aproveitamos para definir as matrizes $C^{\mathcal{L}} = C^T$ e $C^{\mathcal{R}} = SC$, tal que

$$C^{\mathcal{L}} C^{\mathcal{R}} = I. \quad (3.17)$$

Designamos com superíndices \mathcal{R} os coeficientes dos estados tipo ket e com superíndices \mathcal{L} os coeficientes do tipo bra. Isto é feito porque no caso de utilizarmos matrizes não hermiteanas, como ocorre se efeitos de dissipação são incluídos, os autovetores à esquerda e à direita não são iguais.

Para transformarmos um estado eletrônico da base molecular (deslocalizada) para a base atômica (localizada) usamos o projetor

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}} &= \sum_{\phi} \sum_{i,j} |i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle j|\phi\rangle \langle\phi| = \sum_{i,\phi} |i\rangle S^{-1} SC \langle\phi| \\ &= \sum_{i,\phi} |i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\phi|. \end{aligned} \quad (3.18)$$

O operador transposto $\hat{\mathbf{P}}^T$, para a operação inversa, é

$$\hat{\mathbf{P}}^T = \sum_{\phi} \sum_{i,j} |\phi\rangle \langle\phi|i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle j| = \sum_{\phi,j} |\phi\rangle C^{\mathcal{L}} \langle j|. \quad (3.19)$$

É fácil verificar que $\hat{\mathbf{P}}^T \hat{\mathbf{P}} = I$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}^T \hat{\mathbf{P}} &= \sum_{\phi,j} \sum_{i,\phi} |\phi\rangle C^{\mathcal{L}} \langle j|i\rangle (C^{\mathcal{L}})^T \langle\phi| \\ &= \sum_{\phi} |\phi\rangle C^{\mathcal{L}} S (C^{\mathcal{L}})^T \langle\phi| \\ &= \sum_{\phi} |\phi\rangle C^T S C \langle\phi| \\ &= \sum_{\phi} |\phi\rangle I \langle\phi| \\ &= I, \end{aligned} \quad (3.20)$$

lembrando que os orbitais moleculares são ortogonais.

Da Eq. (3.20) obtemos que $\hat{\mathbf{P}}^T = \hat{\mathbf{P}}^{-1}$, multiplicando $\hat{\mathbf{P}}^{-1}$ em ambos os lados da equação pela direita

$$\hat{\mathbf{P}}^T \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{P}}^{-1} = I \hat{\mathbf{P}}^{-1} \implies \hat{\mathbf{P}}^T = \hat{\mathbf{P}}^{-1} \quad (3.21)$$

Desta forma projetamos um estado qualquer da base localizada (AO -

Atomic Orbital) para a molecular (MO - *Molecular Orbital*) fazendo

$$|\Psi\rangle = \hat{\mathbf{P}}^T \sum_i^{FMO} A_i |i\rangle = \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle, \quad (3.22)$$

sendo os coeficientes B_{ϕ} dados por

$$\begin{aligned} B_{\phi} &= \sum_i^{FMO} \sum_j C_{\phi j}^{\mathcal{L}} S_{ji} A_i \\ &= \sum_i^{FMO} \sum_j C_{j\phi} S_{ji} A_i \\ &= \sum_i^{FMO} C_{i\phi}^{\mathcal{R}} A_i \implies \vec{B} = (\mathbf{C}^{\mathcal{R}})^T \vec{A}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

sendo que $|\vec{B}|^2 = 1$.

Analogamente, para projetar para a base atômica:

$$|\Psi\rangle = \hat{\mathbf{P}} \sum_{\phi} B_{\phi} |\phi\rangle = \sum_i A_i |i\rangle, \quad (3.24)$$

sendo os coeficientes dados por

$$\vec{A} = (\mathbf{C}^{\mathcal{L}})^T \vec{B}. \quad (3.25)$$

Os vetores de estado \vec{A} satisfazem a condição de normalização:

$$\begin{aligned} (\vec{A}, S\vec{A}) &= \left[(\mathbf{C}^{\mathcal{L}})^T \vec{B} \right]^{\dagger} S (\mathbf{C}^{\mathcal{L}})^T \vec{B} \\ &= \vec{B}^{\dagger} \mathbf{C}^{\mathcal{L}} S \mathbf{C} \vec{B} \\ &= \vec{B}^{\dagger} \mathbf{C}^{\mathcal{L}} \mathbf{C}^{\mathcal{R}} \vec{B} \\ &= \vec{B}^{\dagger} \vec{B} \\ &= I \end{aligned} \quad (3.26)$$

3.1.1 Base Dual localizada

É computacionalmente mais eficiente calcular as propriedades locais do sistema utilizando a base dual localizada (ANDRADE; FREIRE, 2003),

cujos coeficientes são dados por

$$\mathcal{A}^L = A^L = (C^L)^T \vec{B} \quad (3.27)$$

$$\mathcal{A}^R = SA^R = C^R \vec{B}, \quad (3.28)$$

assim, da Eq. (3.26), temos que $\mathcal{A}^L \mathcal{A}^R = 1$. \vec{B} é dado na Eq. (3.23). Nessa base o pacote de ondas eletrônico é escrito como

$$|\Psi\rangle = \sum_i \mathcal{A}_i^L |k^i\rangle \quad \text{e} \quad \langle\Psi| = \sum_i \mathcal{A}_i^R \langle k_i|, \quad (3.29)$$

onde

$$|k_i\rangle = |i\rangle \quad \text{e} \quad \langle k^i| = \sum_j S_{ji}^{-1} \langle j|. \quad (3.30)$$

Dessa forma temos que $\langle k^i | k_j \rangle = \delta_{ij}$ e $\sum_i |k^i\rangle \langle k_i| = \sum_i |k_i\rangle \langle k^i| = I$.

A probabilidade de ocupação eletrônica $P(t)$ em um determinado fragmento $frag$ do sistema, em um tempo t , é dada por

$$\begin{aligned} P(t) &= \text{Real} \left[\langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{P}}_{frag} | \Psi(t) \rangle \right] \\ &= \text{Real} \left[\langle \Psi(t) | \left(\sum_l^{frag} |k^l\rangle \langle k_l| \right) | \Psi(t) \rangle \right] \\ &= \text{Real} \left[\left(\sum_i \mathcal{A}_i^L(t) \langle k_i| \right) \left(\sum_l^{frag} |k^l\rangle \langle k_l| \right) \left(\sum_j \mathcal{A}_j^R(t) |k^j\rangle \right) \right] \\ &= \text{Real} \left[\sum_l^{frag} \sum_{i,j} \mathcal{A}_i^L(t) \mathcal{A}_j^R(t) \langle k_i | k^l \rangle \langle k_l | k^j \rangle \right] \\ &= \text{Real} \left[\sum_l^{frag} \sum_{i,j} \mathcal{A}_i^L(t) \mathcal{A}_j^R(t) \delta_{il} \delta_{lj} \right] \\ &= \text{Real} \left[\sum_l^{frag} \mathcal{A}_l^L(t) \mathcal{A}_l^R(t) \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Assim, para calcular as ocupações eletrônicas no sistema, é mais vantajoso computacionalmente trabalhar-se na base dual localizada.

4 PACOTE DE ONDAS ELETRÔNICO: EVOLUÇÃO TEMPORAL

Nesse capítulo descrevemos o método principal de propagação quântica utilizado na maioria das simulações realizadas nessa dissertação. Analisamos detalhadamente os métodos de Chebyshev e por Projeção em MO. No método de Chebyshev o sistema evolui na base atômica dos orbitais de Slater, não ortogonal. Na evolução temporal por Projeção em MO a propagação deve ser feita na base dos autoestados do operador \hat{H} do sistema completo (ortogonal).

Ao final comparamos os resultados obtidos por estes dois métodos a fim de mostrar a completa equivalência dos mesmos.

4.1 ESTADO INICIAL

Propagaremos um estado $|\Psi\rangle$ que descreve um pacote de ondas eletrônico na estrutura molecular. Tal estado é representado pelos autoestados do sistema quando o fragmento doador se encontra isolado,

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{FMO} A_i(0)|i\rangle, \quad (4.1)$$

onde FMO representa os átomos que compõem o fragmento doador. Os vetores de estado A são obtidos pela resolução da equação de autovalores para o sistema composto pelo fragmento doador:

$$H_{FMO}A = S \text{Diag}(E), \quad (4.2)$$

onde H_{FMO} é o hamiltoniano do sistema composto pelo fragmento doador isolado.

4.2 HAMILTONIANO DEPENDENTE DO TEMPO

Os átomos do sistema estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio, resultando em uma dependência temporal do hamiltoniano que descreve o sistema quântico e conseqüentemente, dos estados de base atômicos e moleculares. A seguir, descreveremos como é feita a propagação considerando a dependência temporal do hamiltoniano $\hat{H}(t)$, utilizando os métodos de Chebyshev e da projeção em MO.

4.2.1 Método de Chebyshev

Conforme foi descrito na seção 2.2, no método de Chebyshev propagamos o sistema por um instante de tempo δt usando a Eq. (2.56)¹:

$$\hat{U}(\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\Delta E/2 + E_{min})\delta t} \sum_{n=0}^N b_n T_n(\hat{\mathcal{H}}), \quad (4.3)$$

sendo utilizado a relação de recorrência dos polinômios de Chebyshev

$$T_n = 2\hat{\mathcal{H}}T_{n-1} - T_{n-2}. \quad (4.4)$$

Para evoluir o estado $|\Psi\rangle$ aplica-se sucessivamente a Eq. (4.3), tomando-se o estado resultante de uma propagação por um intervalo de tempo δt como estado inicial para a próxima propagação.

Partimos do estado doador dado por²

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(0) |i^{(1)}\rangle, \quad (4.5)$$

aplicamos os polinômios de Chebyshev para obtermos $|\Psi(\delta t)\rangle$

$$|\Psi(\delta t)\rangle = e^{i\alpha\delta t} \sum_{n=0}^K b_n(\tau) T_n(\hat{\mathcal{H}}^{(1)}) |\Psi(0)\rangle \quad (4.6)$$

$$= e^{i\alpha\delta t} \sum_{n=0}^K b_n(\tau) T_n(\hat{\mathcal{H}}^{(1)}) \left[\sum_i A_i^{(1)}(0) |i^{(1)}\rangle \right] \quad (4.7)$$

$$= \sum_i A_i^{(1)}(\delta t) |i^{(1)}\rangle, \quad (4.8)$$

onde $\alpha = -(\Delta E/2 + E_{min})/\hbar$.

Quando o hamiltoniano muda, claramente, as posições dos átomos também mudam, ocasionando a mudança do sistema de coordenadas adotado para os orbitais atômicos³. Considerando que esta mudança das coordenadas

¹Lembrando que o fator de fase $\Phi = e^{-\frac{i}{\hbar}(\Delta E/2 + E_{min})\delta t}$ não é rigorosamente necessário. Se optarmos pelo reescalonamento do hamiltoniano segundo a Eq. (2.45), devemos adicionar este fator de fase durante a evolução, caso contrário não. Porém, se a propagação do sistema é feita sem a normalização do hamiltoniano, é preciso ter alguns cuidados adicionais, como está descrito no final da seção 2.2.

²O superíndice (1) significa que as coordenadas dos orbitais atômicos estão centradas nas posições que seus respectivos átomos se localizam no instante inicial, (2) estão centradas nas posições dos átomos em um instante posterior e assim sucessivamente.

³Orbitais do tipo Slater possuem origem das coordenadas na posição do núcleo atômico.

é muita pequena, ou seja, que os átomos se encontram muito próximos de suas posições iniciais, podemos fazer a seguinte aproximação:

$$|i^{(1)}\rangle \approx |i^{(2)}\rangle. \quad (4.9)$$

Essa aproximação vale se $\delta t \ll \omega_{nuclear}^{-1}$.

Assim, podemos escrever o estado propagado como⁴

$$|\Psi(\delta)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\delta)|i^{(1)}\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\delta)|i^{(2)}\rangle.$$

Ou seja, fazemos a aproximação adiabática na base dos orbitais atômicos (Fig. (3)), desta forma os coeficientes A_i continuam os mesmos quando o hamiltoniano muda.

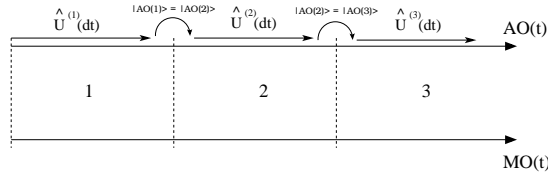


Figura 3: Esquema da evolução do sistema por Chebyshev, como pode ser visto, a aproximação adiabática é feita na base localizada.

A próxima propagação será:

$$|\Psi(2\delta t)\rangle = e^{i\alpha\delta t} \sum_{n=0}^K b_n(\tau) T_n(\mathcal{H}^{(2)}) |\Psi(\delta t)\rangle \quad (4.10)$$

$$= e^{i\alpha\delta t} \sum_{n=0}^K b_n(\tau) T_n(\mathcal{H}^{(2)}) \left[\sum_i A_i^{(2)}(\delta t) |i^{(2)}\rangle \right] \quad (4.11)$$

$$= \sum_i A_i^{(2)}(2\delta t) |i^{(2)}\rangle. \quad (4.12)$$

E assim sucessivamente.

4.2.2 Método da Projeção em MO

No método da Propagação em MO a propagação temporal pode ser feita de duas maneiras. Uma maneira é fazer a aproximação adiabática na

⁴Aproximação adiabática.

base dos orbitais atômicos, como está ilustrada no esquema da Fig. (4). A outra forma de propagar temporalmente o sistema é fazendo a aproximação adiabática na base dos orbitais moleculares (Fig. (5)).

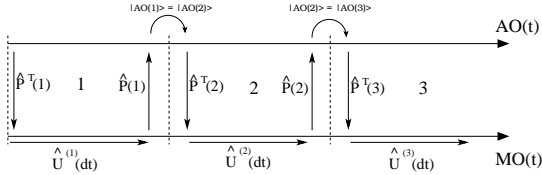


Figura 4: Esquema da evolução do sistema fazendo a aproximação adiabática na base localizada.

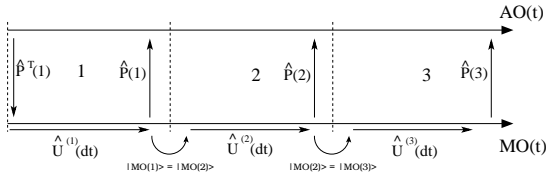


Figura 5: Esquema da evolução do sistema fazendo a aproximação adiabática na base deslocalizada.

A seguir, iremos mostrar detalhadamente como é feita a evolução do sistema fazendo a aproximação adiabática na base atômica (Fig. (4)). Partimos do pacote de ondas inicial, escrito na base atômica como

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(0)|i^{(1)}\rangle, \quad (4.13)$$

transformamos o estado para a base molecular,⁵ a fim de aplicar o operador de evolução temporal⁶

$$|\Psi(0)\rangle = \hat{\mathbf{P}}^T \sum_i A_i^{(1)}(0)|i^{(1)}\rangle = \sum_\phi B_\phi^{(1)}(0)|\phi^{(1)}\rangle, \quad (4.14)$$

com

$$\vec{B}^{(1)}(0) = (C_{(1)}^{\mathcal{R}})^T \vec{A}^{(1)}(0). \quad (4.15)$$

⁵Os subíndice (1) significa que os operadores de projeção são construídos de acordo com a configuração que o sistema se encontra no instante inicial, (2) estão construídos de acordo com a configuração que o sistema no instante seguinte, e assim sucessivamente.

⁶Os orbitais moleculares são autofunções deste operador.

Agora estamos em condições de propagar o pacote de ondas aplicando o operador de evolução temporal com o hamiltoniano $H^{(1)}$:

$$\hat{U}(\delta t)|\Psi(0)\rangle = e^{-i\hat{H}^{(1)}\delta t/\hbar} \sum_{\phi} B_{\phi}^{(1)}(0)|\phi^{(1)}\rangle \quad (4.16)$$

$$= \sum_{\phi} B_{\phi}^{(1)}(0)e^{-i\hat{H}^{(1)}\delta t/\hbar}|\phi^{(1)}\rangle \quad (4.17)$$

$$= \sum_{\phi} B_{\phi}^{(1)}(\delta t)|\phi^{(1)}\rangle \quad (4.18)$$

$$= |\Psi(\delta t)\rangle, \quad (4.19)$$

com

$$B_{\phi}^{(1)}(\delta t) = B^{(1)}(0)e^{-i\omega_{\phi}^{(1)}\delta t} \quad (4.20)$$

Projetamos o estado evoluído $|\Psi(\delta t)\rangle$, da Eq. (4.18), para a base atômica

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i^{(1)}(\delta t)|i^{(1)}\rangle, \quad (4.21)$$

onde

$$\vec{A}^{(1)}(\delta t) = (C_{(1)}^{\mathcal{L}})^T \vec{B}^{(1)}(\delta t). \quad (4.22)$$

Quando o hamiltoniano do sistema quântico muda aproximamos adiabaticamente o pacote de ondas a fim de escrevermos:

$$\begin{aligned} |\Psi(\delta t)\rangle &= \sum_i A_i^{(1)}(\delta t)|i^{(1)}\rangle \\ &= \sum_i A_i^{(2)}(\delta t)|i^{(2)}\rangle, \end{aligned} \quad (4.23)$$

ou seja, descrevemos o pacote de ondas na nova base do sistema com os coeficientes da base antiga.

Para propagarmos o pacote de ondas do instante δt para $2\delta t$ projeta-

mos o pacote de ondas escrito na nova base atômica para a base molecular⁷

$$\begin{aligned} |\Psi(\delta t)\rangle &= (C_{(2)}^{\mathcal{L}})^T |\Psi_A(\delta t)\rangle \\ &= \sum_k B^{(2)}(\delta t) |\phi^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

e propagamos novamente o sistema

$$\hat{U}(\delta t) |\Psi(\delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}\delta t/\hbar} \sum_{\phi} B_{\phi}^{(2)}(t) |\phi^{(2)}\rangle \quad (4.25)$$

$$= |\Psi(2\delta t)\rangle. \quad (4.26)$$

Em seguida, projetamos o pacote de ondas novamente para a base atômica

$$|\Psi(2\delta t)\rangle = (C_{(2)}^{\mathcal{R}})^T |\Psi_B(2\delta t)\rangle \quad (4.27)$$

e repetimos esse procedimento até propagarmos o sistema quântico por um intervalo de tempo desejado.

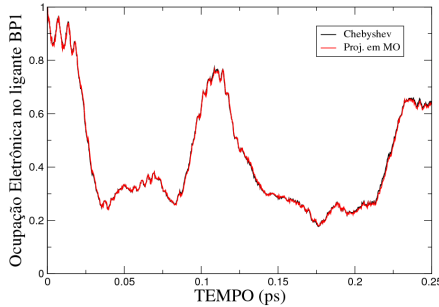


Figura 6: Propagação feita por Chebyshev e por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais atômicos (ver Fig. (22)).

Na Fig. (6) mostramos o resultado da propagação do estado LUMO do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo, à temperatura ambiente, feita pelo método de Chebyshev e pelo método de projeção em MO. Em ambos os métodos consideramos a dependência temporal do hamiltoniano, causada pelo movimento nuclear, o qual foi obtido anteriormente pelo método de mecânica molecular.

Em princípio, a aproximação de continuidade dos coeficientes de expansão também pode ser feita na base dos orbitais moleculares (deslocali-

⁷Observe que agora passamos a usar novos operadores de projeção, escritos de acordo com a configuração do sistema no instante atual.

zada). Na Fig. (7) ilustramos a propagação temporal do sistema para as mesmas condições da Fig. (6), fazendo agora a aproximação adiabática nos orbitais moleculares.

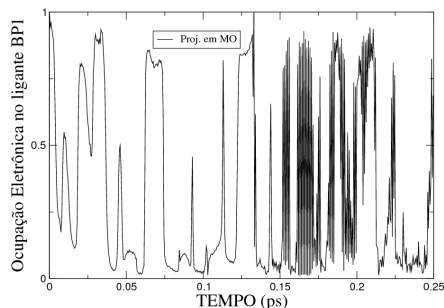


Figura 7: Propagação feita por projeção em MO para o complexo de Ru(II). Aproximação adiabática feita na base dos orbitais moleculares (ver Fig. (22)).

Com este estudo, concluímos que a continuidade dos coeficientes não pode ser aplicada à base molecular deslocalizada, pois nesse caso os resultados não convergem com aqueles obtidos pelo método de Chebyshev.

4.2.3 Aproximação adiabática

A aproximação adiabática, utilizada em nossos cálculos, consiste em escrever o pacote de ondas na nova base do sistema utilizando os mesmos coeficientes da base antiga (configuração anterior). Vamos agora analisar a consequência do método de evolução temporal como função do parâmetro δt .

Iniciamos com $\delta t = 0,25 fs$, ou seja, a base do sistema quântico e o hamiltoniano são trocados a cada $0,25 fs$. Em seguida aumentamos este intervalo de tempo a fim de ver como as curvas se comportam a medida que este parâmetro aumenta. Abaixo, nas Figuras (8) e (9), são mostrados os resultados obtidos para $\delta t = 0,25, 1, 2, 3, 4, 5$ e $10 fs$, através do método da projeção em MO e de Chebyshev, respectivamente.

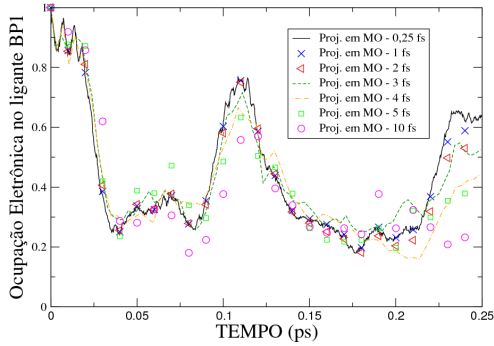


Figura 8: Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando método de projeção em MO (ver Fig. (22)).

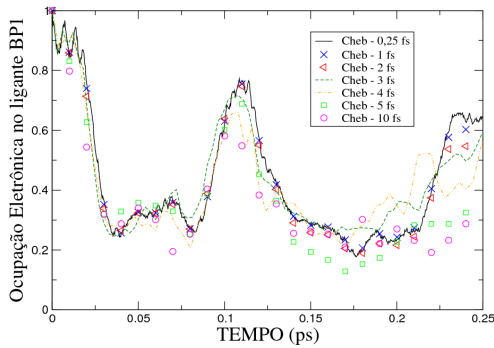


Figura 9: Aproximação adiabática na base localizada para diferentes intervalos de tempo utilizando método de Chebyshev (ver Fig. (22)).

Concluimos, portanto, que um passo de integração de $\delta t = 0,5 \text{ fs}$ é suficiente para propagar o pacote de ondas no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.⁸

⁸Quando δt for muito grande, as curvas feitas pelos métodos de Chebyshev e da projeção em MO não convergem perfeitamente. Isso se dá pelo fato do método de Chebyshev ser mais sensível à aproximação adiabática, sendo que esta imprecisão surge na implementação numérica do método. De acordo com as Figuras (8) e (9), podemos ver que para $\delta t = 0,25$ e 1 fs as curvas feitas pelos dois métodos convergem perfeitamente.

5 PARAMETRIZAÇÃO

Ao longo do texto falamos sobre a modelagem do sistema usando a teoria de Hückel, no entanto, para implementarmos o método precisamos parametrizá-lo. Para isso precisamos de um algoritmo de otimização eficiente e de convergência rápida para obtermos os parâmetros¹ adequados para a simulação.

Durante a parametrização são usados como valores de referência para algumas propriedades de interesse, dados experimentais ou propriedades calculadas por métodos teóricos de primeiros princípios (mais rigorosos). Tais propriedades podem ser, por exemplo, as diferenças de energias entre orbitais de fronteira, o momento de dipolo molecular, a forma e simetria dos orbitais moleculares, análise da população de Mülliken, entre outras.

Existem muitas técnicas de otimização numérica, tanto baseadas em métodos determinísticos (programação quadrática recursiva, quasi-Newton, gradientes conjugados, etc) como em probabilísticos (simulated annealing, algoritmo genético, etc).

Como não temos uma função analítica que descreva as propriedades a serem otimizadas, ou seja, não temos uma função objetivo² bem definida, não podemos usar métodos que necessitem informações de como é o comportamento da função objetivo em relação às variáveis do sistema (derivada, derivada segunda, etc), diante disso optamos pelo método probabilístico denominado Algoritmo Genético (HAUPT; HAUPT, 2004) por ser mais dinâmico e flexível.

A seguir citamos algumas vantagens dos algoritmos probabilísticos em relação aos determinísticos:

- A função objetivo e as restrições não precisam necessariamente ter uma representação matemática;
- Não é necessário que a função objetivo seja contínua ou diferenciável;
- Trabalham adequadamente, tanto com parâmetros contínuos quanto com discretos, ou ainda com uma combinação de ambos;

¹Parâmetros usados na função de Slater.

²Função a ser otimizada, no nosso caso otimizamos algumas propriedades variando algumas variáveis do sistema, assim, nossa função objetivo é do tipo:

$$f(x_1, \dots, x_N) = [\mathcal{P}_1(x_1, \dots, x_{N_g}) - P_1^{ref}]^2 + \dots + [\mathcal{P}_{N_g}(x_1, \dots, x_N) - \mathcal{P}_{N_g}^{ref}]^2, \quad (5.1)$$

onde \mathcal{P}_i são as propriedades a serem otimizadas e \mathcal{P}_i^{ref} são os parâmetros utilizados. Mais adiante será visto mais detalhadamente o método genético.

- Não necessitam de formulações complexas ou reformulações para o problema;
- Não há restrição alguma quanto ao ponto de partida dentro do espaço de busca da solução;
- Realizam buscas simultâneas no espaço de possíveis soluções através de uma população de indivíduos;
- Otimizam um grande número de variáveis, desde que a avaliação da função objetivo não tenha um custo computacional demasiadamente alto;
- Trabalha com dados estocásticos, experimentais ou funções analíticas.

5.1 ALGORITMO GENÉTICO

O algoritmo genético (AG) é um método de otimização probabilístico baseado em seleção natural e genética. Ele permite que uma população composta de alguns indivíduos evolua para um estado de máximo (ou mínimo) respeitando algumas regras de seleção.

O método foi desenvolvido ao longo das décadas de 60 e 70 por John Holland, mas só foi popularizado em 1989 por David Goldberg, um de seus alunos, que foi capaz de resolver em sua dissertação um difícil problema envolvendo controle de transmissão de gás em gasodutos (HAUPT; HAUPT, 2004). Apresentamos a seguir um pequeno esquema de como o método de algoritmo genético trabalha.

5.1.1 Esquema

Define-se uma população P composta de N_i indivíduos³, sendo que cada um destes indivíduos representa uma possível solução para o problema.

A dimensão dos indivíduos é igual ao número de parâmetros que estamos considerando, tais variáveis são denominadas genes em algoritmos genéticos. Os indivíduos da população P_1 serão cruzados entre si e sofrerão possíveis mutações para gerar a próxima geração.

A cada geração, um certo número de indivíduos, os quais possuem genes (parâmetros) que melhor otimizem a função objetivo, são mantidos para

³O que chamamos aqui de indivíduo, na referência (HAUPT; HAUPT, 2004) é chamado de cromossomo, trocamos esta nomenclatura por acharmos mais conveniente.

a próxima geração e novos indivíduos são gerados⁴ para substituir aqueles que foram descartados.

O processo de otimização prossegue através da seleção dos indivíduos mais otimizados (seleção natural). Até que, finalmente, selecionamos a população mais otimizada. A seguir vamos descrever matematicamente o método, descrevendo, passo a passo, como os operadores de evolução são usados para encontrar uma solução otimizada.

5.1.2 Primeira geração

Antes de iniciarmos, vamos estabelecer a nomenclatura utilizada no decorrer do texto:

Genes: São as variáveis de trabalho, ou seja, os parâmetros que serão variados para otimizar as propriedades de nosso interesse. Serão representados pela letra x .

Indivíduos: São possíveis soluções para o problema e serão representados pela letra I .

População: Será representada pela letra P_i e é composta pelos indivíduos de determinada geração, tal geração é representada pelo subíndice i de P .

Função custo: É a função que queremos otimizar, também chamada de função objetivo. Será representada pela letra f .

O método de otimização inicia com a definição de uma população inicial P_1 composta por N_i conjuntos de possíveis soluções. Dado um problema de otimização dependente das variáveis

$$x_1, x_2, \dots, x_l, x_{l+1}, \dots, x_{N_g}, \quad (5.2)$$

sendo que N_g é o número de genes do sistema, a função custo f é dada por

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_l, x_{l+1}, \dots, x_{N_g}). \quad (5.3)$$

A população P_1 é formada por N_i indivíduos:

$$I_i = \{x_1^i, x_2^i, \dots, x_{N_g}^i\} \implies P_1 = \{I_1, I_2, \dots, I_{N_i}\},$$

⁴Por cruzamento e mutação.

ou seja,

$$P_1 = \left\{ \begin{array}{cccc} x_1^1 & x_2^1 & \dots & x_{N_g}^1 \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_{N_g}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{N_i} & x_2^{N_i} & \dots & x_{N_g}^{N_i} \end{array} \right\} = P_{\{N_i \text{ indiv}, N_g \text{ genes}\}},$$

sendo que o subíndice de P indica a geração da população. O subíndice de x indica o gene e o superíndice indica o indivíduo da população, assim o par (i, j) indica o gene j do indivíduo i da população. A população inicial pode ser formada estocasticamente ou com valores já conhecidos, geralmente a população inicial não interfere na velocidade de convergência do método.

Definida a população inicial, calcula-se para cada indivíduo i um custo C_i dado pela função custo $f(\{x^i\})$,

$$C_i = f(x_1^i, x_2^i, \dots, x_{N_g}^i), \quad (5.4)$$

e construímos o vetor \vec{C} composto por todos os custos da população:

$$\vec{C} = (C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_{N_p}). \quad (5.5)$$

Neste ponto, aplicamos o primeiro operador genético⁵: a seleção natural. A ideia da seleção natural é manter apenas os indivíduos $\{x^i\}$ mais adaptados, ou seja, com custos C_i 's menores. Assim, ordenamos a população de forma que

$$C_{i-1} \leq C_i \leq C_{i+1}, \quad (5.6)$$

para i qualquer.

Definimos também o número N_s que será o número de indivíduos a serem preservados para a próxima geração, ou seja, quantos indivíduos serão mantidos na população por seleção natural.

5.1.3 Segunda geração

Tendo o vetor custo \vec{C} da população P_1 sido calculado e a população ordenada de forma que $C_{i-1} \leq C_i \leq C_{i+1}$, formamos a segunda geração da seguinte forma: Os primeiros N_s indivíduos de P_2 serão os mesmos N_s primei-

⁵A otimização genética é feita através de três operadores, seleção natural, cruzamento e mutação.

ros indivíduos de P_1 (seleção natural):

$$P_2 = \left\{ \begin{array}{cccc} X_1^1 & X_2^1 & \dots & X_{N_g}^1 \\ X_1^2 & X_2^2 & \dots & X_{N_g}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1^{N_s} & X_2^{N_s} & \dots & X_{N_g}^{N_s} \\ x_1^{N_s+1} & x_2^{N_s+1} & \dots & x_{N_g}^{N_s+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{N_i} & x_2^{N_i} & \dots & x_{N_g}^{N_i} \end{array} \right\}.$$

A letra maiúscula X acima é para ilustrar que são os valores preservados da primeira geração. Para formar o restante de P_2 aplicamos os operadores de cruzamento e mutação. Primeiramente vamos atuar com o cruzamento que consiste em escolher aleatoriamente dois dos N_s primeiros indivíduos da primeira geração e cruzá-los para formar dois novos indivíduos. Por exemplo, escolhemos dois números aleatórios l e m , entre 1 e N_s , que serão os indivíduos utilizados no cruzamento e também escolhemos aleatoriamente p , entre 1 e N_g , que indicará o ponto de cruzamento,

$$\begin{array}{ccc} & & P \\ & & \downarrow \\ l & \longrightarrow & (X_1^l, X_2^l, \dots, X_p^l, X_{p+1}^l, \dots, X_{N_g}^l) \\ m & \longrightarrow & (X_1^m, X_2^m, \dots, X_p^m, X_{p+1}^m, \dots, X_{N_g}^m) \end{array}$$

Assim formamos dois novos indivíduos,

$$\begin{aligned} (x_1^{N_s+1}, x_2^{N_s+1}, \dots, x_p^{N_s+1}, x_{p+1}^{N_s+1}, \dots, x_{N_g}^{N_s+1}) &= (X_1^l, X_2^l, \dots, X_p^l, X_{p+1}^m, \dots, X_{N_g}^m) \\ (x_1^{N_s+2}, x_2^{N_s+2}, \dots, x_p^{N_s+2}, x_{p+1}^{N_s+2}, \dots, x_{N_g}^{N_s+2}) &= (X_1^m, X_2^m, \dots, X_p^m, X_{p+1}^l, \dots, X_{N_g}^l) \end{aligned}$$

Para encontrar os demais indivíduos $N_s + 3$, $N_s + 4$, ..., N_i , repete-se o mesmo procedimento, sempre adotando diferentes números aleatórios.

Formada a nova população, aplicamos o operador mutação. Este operador serve para tirar a solução de um possível mínimo local. Geralmente este operador não representa grande importância na otimização.

Para fazermos a mutação, devemos escolher aleatoriamente genes de indivíduos não pertencentes à zona de seleção natural (N_s primeiros indivíduos

da população) para modificarmos⁶, ou seja, escolhemos dois números aleatórios: r , entre $N_s + 1$ e N_i , indicando o indivíduo que sofrerá a mutação e s , entre 1 e N_g , indicando qual gene do indivíduo r será modificado. Determinado o gene a ser alterado, atribui-se a ele um novo valor escolhido aleatoriamente:

$$\begin{array}{cccccc}
 & & & s & & \\
 & & & \downarrow & & \\
 x_1^1 & x_2^1 & \dots & x_s^1 & \dots & x_{N_g}^1 \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 x_1^{N_s} & x_2^{N_s} & \dots & x_s^{N_s} & \dots & x_{N_g}^{N_s} \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 x_1^r & x_2^r & \dots & \underline{x_s^r} & \dots & x_{N_g}^r & \leftarrow r \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 x_1^{N_i} & x_2^{N_i} & \dots & x_s^{N_i} & \dots & x_{N_g}^{N_i}
 \end{array}$$

Feito isso, temos, finalmente, a segunda geração da população. Novamente, avalia-se o custo de cada indivíduo criando-se um novo vetor \vec{C} com os custos dos indivíduos formadores da geração, ordena-se os indivíduos de acordo com o seu custo, da mesma forma como foi feito para a primeira geração P_1 ,

$$C_{i-1} \leq C_i \leq C_{i+1}, \quad (5.7)$$

para i qualquer.

5.1.4 Próximas gerações

Para formar as próximas gerações repete-se o procedimento descrito na seção anterior (Seção 5.1.3), esse processo deve ser repetido até que um critério de parada seja atingido. Como critérios de parada do algoritmo são utilizados o grau de otimização do melhor indivíduo ou a limitação do número de iterações. Outros critérios podem envolver, por exemplo, um erro abaixo de um valor especificado para um determinado parâmetro do problema ou, até mesmo, o tempo de computação. Não há um critério único de parada. Neste ponto o algoritmo genético não é eficiente, pois ele não encontra a solução exata para problemas que a possuem.

⁶A percentagem de genes a serem modificados será determinada pelo programador.

Como o cálculo da população P_n depende apenas dos melhores indivíduos de P_{n-1} , não há necessidade de guardar os dados das populações anteriores, resultando em um algoritmo leve e de fácil implementação.

O método de algoritmo genético se torna uma ferramenta muito eficiente quando, a priori, sabemos nada sobre o comportamento do sistema. Ele converge rapidamente, mas como foi observado anteriormente, não é bom para encontrar a solução ideal.

5.2 PARAMETRIZAÇÃO DE UMA ESTRUTURA MOLECULAR

Para descrever o sistema utilizamos o método de Hückel estendido, desenvolvido por Hoffmann e colaboradores (MCGLYNN et al., 1971). Este método é semiempírico, portanto para descrever o sistema molecular de interesse devemos parametrizá-lo.

Utilizamos como referências para o problema de otimização as diferenças de energias entre orbitais de fronteira E_{HOMO-i} e E_{LUMO+i} , com $i \geq 0$, as cargas parciais nos átomos da estrutura molecular, o momento de dipolo da molécula e a simetria dos orbitais moleculares. Representamos estes valores de referência por \mathcal{P}_l^{ref} , os quais podem ser obtidos de dados experimentais ou de cálculos feitos por métodos de primeiros princípios.

Sendo assim, definimos a função custo que será utilizada em nosso método de algoritmo genético como

$$f(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^{N_p} \omega_j [\mathcal{P}_j(x_1, \dots, x_{N_g}) - \mathcal{P}_j^{ref}]^2, \quad (5.8)$$

onde

$x_l \rightarrow$ genes do sistema,

$\omega_l \rightarrow$ peso de cada propriedade,

$\mathcal{P}_l \rightarrow$ propriedades que queremos otimizar⁷,

$\mathcal{P}_l^{ref} \rightarrow$ valores de referência,

$N_p \rightarrow$ número de propriedades que estamos otimizando no sistema.

Os valores de ω são usados para favorecermos alguma propriedade durante a otimização. Assim, o custo C_i do indivíduo i é dado por

$$C_i = f(\{x^i\}) = \sum_{j=1}^{N_p} \omega_j [\mathcal{P}_j(\{x^i\}) - \mathcal{P}_j^{ref}]^2. \quad (5.9)$$

⁷Propriedades estas dependentes dos genes $\{x\}$ do sistema.

Usamos como conjunto de base atômica para o método de Hückel estendido funções do tipo Slater,

$$I_{nlm}(\vec{r}; \zeta) = (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5.10)$$

$$= N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (5.11)$$

Essa teoria já foi detalhada ao longo do texto.

Em particular, os orbitais atômicos do tipo d são descritos como uma combinação linear de orbitais de Slater

$$I_{nlm}^d(\vec{r}; \zeta_1, \zeta_2) = c_1 I_{nlm}(\vec{r}; \zeta_1) + c_2 I_{nlm}(\vec{r}; \zeta_2). \quad (5.12)$$

Portanto, geralmente para os orbitais s e p temos $c_1 = 1$ e $c_2 = 0$ e para orbitais d temos $c_1, c_2 \neq 0$. No entanto, para alguns elementos é conveniente utilizarmos uma combinação de orbitais de Slater para os orbitais p também.

Quando algum orbital atômico for descrito na forma da Eq. (5.12) (orbitais d e possivelmente algum orbital p), a relação de normalização entre c_1 e c_2 é dada por

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \frac{N_1 N_2}{N^2} = 1, \quad (5.13)$$

onde

$$N = (\zeta_1 + \zeta_2)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} \quad (5.14)$$

é a constante de normalização de $\int I_{nlm}(\vec{r}; \zeta_1) I_{nlm}(\vec{r}; \zeta_2) d\vec{r}^3 = 1$ e

$$N_j = (2\zeta_j)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} \quad (5.15)$$

é a constante de normalização do orbital do tipo Slater (Eq. (5.11)).

Para descrever este sistema precisamos encontrar os parâmetros mais adequados para simular a estrutura. Tomamos como variáveis de trabalho⁸ ζ , E_i , κ e os coeficientes c 's (Eq. (5.12)).

⁸ E_i está associado ao potencial de ionização do orbital atômico de valência i e κ é usado para encontrar o parâmetro de Wolfsberg–Helmholtz modificado K que é usado para obter o hamiltoniano do sistema:

$$H_{ij} = \frac{K}{2} (E_i + E_j) S_{ij},$$

Voltando à Eq. (5.8), o custo de cada indivíduo i será

$$f(\{\zeta\}, \{E\}, \{\kappa\}, \{c\}) = \sum_{j=1}^{N_p} \omega_j [\mathcal{P}_j(\{\zeta\}, \{E\}, \{\kappa\}, \{c\}) - \mathcal{P}_j^{ref}]^2. \quad (5.16)$$

Tendo definido a função custo, podemos iniciar a otimização a partir de uma população inicial, como descrito em detalhes nas seções anteriores. Como foi demonstrado ao longo do texto, o algoritmo genético é muito versátil, oferecendo inúmeras possibilidades de utilização.

5.3 CONCLUSÃO

Existe uma infinidade de maneiras de implementar o método de Algoritmo Genético. Pode-se aplicar o operador cruzamento de diferentes formas. Aqui utilizamos apenas dois indivíduos, mas é possível aplicar o cruzamento entre mais indivíduos, por exemplo, pode-se escolher três indivíduos, dando outros três novos indivíduos, ou escolher três pontos de cruzamentos. A mutação pode ser adotada ou não, em particular, é conveniente abdicar da mutação quando estamos refinando a otimização em um conjunto de dados pré-otimizados.

Também foi apresentado um exemplo de como usá-lo para a parametrização de um sistema molecular. Também lembramos que, às vezes, devemos restringir as variáveis dentro de um certo limite para manter seu valor dentro de um intervalo aceitável, por exemplo, se adotarmos como variável o potencial de ionização do hidrogênio, esta não pode se distanciar muito de $13,6eV$.

onde

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

6 POLARIZAÇÃO INDUZIDA

Os dois solventes estudados nesta dissertação, água e acetonitrila, são polares. No estado fundamental e em vácuo, a molécula H_2O possui momento de dipolo elétrico $\mu = 1,85 D$ (GREGORY et al., 1997) e a molécula CH_3CN possui momento de dipolo $\mu = 3,92 D$ (RIVELINO et al., 2005).

O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ possui momento de dipolo elétrico nulo em seu estado fundamental e apresenta simetria octaédrica distorcida triangularmente (T_d), devido as interações dos orbitais atômicos d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do íon central com os orbitais moleculares σ dos ligantes bipyridina. Quando o complexo passa para o estado excitado, por meio de um processo de excitação de carga metal-para-ligante (MLCT-*Metal-to-Ligand Charge Transfer*), a nova configuração eletrônica gera um momento de dipolo não nulo no complexo (Apêndice A).¹

Como consequência, surge uma interação coulombiana do tipo dipolo-dipolo entre solvente e soluto. Há também interação dipolar entre as moléculas polares que constituem o solvente. Além de interação dipolo-dipolo, há o efeito de polarização induzida em cada molécula que altera o momento de dipolo das moléculas, tanto o solvente quanto o soluto.

Nesta seção descreveremos como calcular o momento de dipolo elétrico das moléculas, em vácuo e em solução, para em seguida, apresentarmos os comportamentos dos diferentes solventes considerados, água e acetonitrila.

6.1 MOMENTO DE DIPOLO

O momento de dipolo elétrico de uma distribuição de cargas discretas é obtido por

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \quad (6.1)$$

Se passarmos para o regime contínuo, ou seja, para um sistema com uma distribuição de carga $\rho(\vec{r})$, o momento de dipolo será dado por

$$\vec{p} = \int_V \rho(\vec{r}) \vec{r} dV. \quad (6.2)$$

¹O processo MLCT no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é dado pela promoção de um elétron do orbital d do íon central (Ru^{2+}) para o orbital LUMO (π^*) de um dos ligantes bipyridina (GAWELDA, 2006).

É comum definir a origem do sistema de coordenadas no centro de carga nuclear

$$\vec{O}_q = \frac{1}{Q_T} \sum_i q_i \vec{r}_i, \quad (6.3)$$

onde $Q_T = \sum_i q_i$ é a carga nuclear total do sistema.

O momento de dipolo de uma molécula será nulo quando o baricentro da carga nuclear coincidir com o baricentro da carga eletrônica. Se olharmos para as funções de onda do tipo Slater,

$$\mathcal{X}_{nlm}(r, \theta, \varphi) = (2\zeta)^{n+1/2} (2n!)^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.4)$$

podemos ver que para qualquer orbital atômico teremos $\mathcal{X}(\vec{r}) = \mathcal{X}(-\vec{r})$. Dessa forma, para um átomo isolado, o baricentro da carga eletrônica coincidirá sempre com a origem do sistema de coordenadas ($\vec{r} = 0$). Como definimos a origem do sistema de coordenadas no baricentro da carga nuclear, o baricentro nuclear e eletrônico sempre coincidirão em um átomo, justificando o fato de átomos não apresentarem momento de dipolo elétrico.

Mais especificamente, o baricentro da carga nuclear \mathcal{B}_n de uma molécula qualquer é dado por

$$\mathcal{B}_n = \frac{1}{Q_{T_n}} \sum_l Q_l \vec{R}_l, \quad (6.5)$$

onde a soma em l é feita sobre todos os núcleos (ou íons) atômicos da molécula, \vec{R}_l e Q_l são o vetor posição e a carga de valência do núcleo l , respectivamente, e

$$Q_{T_n} = \sum_l Q_l \quad (6.6)$$

é a carga nuclear total. Para uma molécula neutra temos

$$Q_{T_n} = -eN \implies \mathcal{B}_n = -\frac{1}{eN} \sum_l Q_l \vec{R}_l, \quad (6.7)$$

onde N é o número total de elétrons no sistema.

Para a nuvem eletrônica, seu baricentro é dado por

$$\mathcal{B}_e = \frac{2}{eN} \sum_{\phi} \langle \phi | e\vec{r} | \phi \rangle = \frac{2}{N} \sum_{\phi} \langle \phi | \vec{r} | \phi \rangle, \quad (6.8)$$

sendo que a soma é feita sobre todos os orbitais moleculares $|\phi\rangle$ ocupados $|\phi\rangle$ e \vec{r} é o vetor posição do elétron. O fator 2 na Eq. (6.8) aparece devido à degenerescência de spin do orbital molecular $|\phi\rangle$.

Utilizando as Eqs. (6.7) e (6.8) na Eq. (6.1), temos para o momento de dipolo $\vec{\mu}$ de uma molécula neutra

$$\vec{\mu} = eN(\mathcal{B}_e - \mathcal{B}_n). \quad (6.9)$$

6.2 MATRIZ DIPOLAR ENTRE ORBITAIS MOLECULARES

O momento de dipolo entre orbitais moleculares ϕ e φ é dado por

$$\vec{\mu}_{\phi\varphi} = e\langle\phi|\vec{r}|\varphi\rangle. \quad (6.10)$$

Escrevendo os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos temos

$$\vec{\mu}_{\phi\varphi} = e \sum_i \sum_j C_{i\phi}^* C_{j\varphi} \langle i|\vec{r}|j\rangle. \quad (6.11)$$

Para orbitais atômicos escritos em termos de funções de onda do tipo Slater,

$$\langle \vec{r}|i\rangle = \mathcal{X}_{nlm}(\vec{r}_i) = (2\zeta_i)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r_i^{n-1} e^{-\zeta_i r_i} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.12)$$

podemos reescrever a Eq. (6.12) na forma

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{\phi\varphi} &= e \sum_i \sum_j C_{i\phi}^* C_{j\varphi} \int \mathcal{X}_i(\vec{r}_i) \vec{r} \mathcal{X}_j(\vec{r}_j) d^3\vec{r} \\ &= e \sum_i \sum_j C_{i\phi}^* C_{j\varphi} \int \mathcal{X}_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{r} \mathcal{X}_j(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3\vec{r}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

onde \mathcal{X}_i e \mathcal{X}_j são, respectivamente, as funções de onda dos orbitais atômicos i e j . Os subíndices i e j representam o conjunto de números quânticos n, l e m . A integral é feita sobre todo o espaço. Na Fig. (10) ilustramos os vetores utilizados na Eq. (6.13).

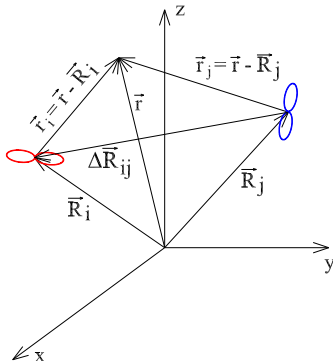


Figura 10: Coordenadas utilizadas no cálculo do momento de dipolo (Eq. (6.13)).

Reescrevendo a Eq. (6.13) em termos da coordenada \vec{r}_i , fazemos as seguintes modificações:

$$\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i \implies \vec{r} = \vec{r}_i + \vec{R}_i \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_j &= \vec{r} - \vec{R}_j \\ &= (\vec{r}_i + \vec{R}_i) - \vec{R}_j \\ &= \vec{r}_i + \Delta\vec{R}_{ij}, \end{aligned} \quad (6.15)$$

com $\Delta\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$. Utilizando tais substituições na Eq. (6.13) obtemos

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{\phi\phi} &= e \sum_i \sum_j C_{i\phi}^* C_{j\phi} \left[\int \mathcal{X}_i(\vec{r}_i) \vec{r}_i \mathcal{X}_j(\vec{r}_i + \Delta\vec{R}_{ij}) d^3\vec{r}_i + \right. \\ &\quad \left. \vec{R}_i \int \mathcal{X}_i(\vec{r}_i) \mathcal{X}_j(\vec{r}_i + \Delta\vec{R}_{ij}) d^3\vec{r}_i \right]. \end{aligned} \quad (6.16)$$

A segunda integral, na equação acima, é o overlap entre os orbitais atômicos i e j . Sendo assim, podemos reescrever essa equação como

$$\vec{\mu}_{\phi\phi} = e \sum_i \sum_j C_{i\phi}^* C_{j\phi} \left[\int \mathcal{X}_i(\vec{r}_i) \vec{r}_i \mathcal{X}_j(\vec{r}_i + \Delta\vec{R}_{ij}) d^3\vec{r}_i + \vec{R}_i S_{ij} \right]. \quad (6.17)$$

Pela Fig. (10) pode-se observar que o primeiro termo é independente da origem e só depende da posição relativa dos orbitais atômicos em questão. O segundo termo, contudo, é dependente da origem. Os elementos S_{ij} da matriz de overlap possuem dependência com relação aos orbitais i e j , a dependência com a origem é devida ao termo \vec{R}_i . Dessa forma, calculamos pela Eq. (6.17) a matriz de dipolo elétrico do sistema molecular.

Podemos representar a matriz dipolar simétrica μ , de ordem N , como

$$\tilde{\mu} = \begin{pmatrix} \bar{\mu}_{11} & \bar{\mu}_{12} & \dots & \bar{\mu}_{1N} \\ \bar{\mu}_{21} & \bar{\mu}_{22} & \dots & \bar{\mu}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{\mu}_{N1} & \bar{\mu}_{N2} & \dots & \bar{\mu}_{NN} \end{pmatrix}$$

sendo N o número de orbitais moleculares do sistema. Os elementos $\bar{\mu}_{ij}$ fora da diagonal principal são responsáveis por transições ópticas na aproximação dipolar. A força de oscilador f de uma transição eletrônica $|\phi\rangle \rightarrow |\psi\rangle$ é dada por (REGO et al., 2010)

$$f_{\phi\psi} = \frac{8\pi^2 k c m_e}{3 h e^2} |\bar{\mu}_{\phi\psi}|^2, \quad (6.18)$$

onde $\bar{\mu}_{\phi\psi} = \langle \phi | e\vec{r} | \psi \rangle$ é o momento de dipolo de transição eletrônica entre os orbitais moleculares $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$, k é o número de onda da transição e m_e é a massa do elétron.

O momento de dipolo elétrico do sistema molecular é dado por

$$\bar{\mu} = \sum_{\phi=1}^{N_F} \bar{\mu}_{\phi\phi}, \quad (6.19)$$

onde N_F representa o nível de Fermi.

6.3 POTENCIAL DIPOLAR

Para considerarmos o potencial coulombiano gerado pelas moléculas do solvente, bem como pelo complexo de Ru , devemos calcular o potencial elétrico gerado pelos orbitais moleculares.

O potencial elétrico gerado por uma distribuição de carga em relação à origem do sistema de coordenadas é dado por

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{|\vec{r}|} + \frac{\bar{\mu} \cdot \vec{r}}{|\vec{r}|^3} + \mathcal{O}(r^n) \right]. \quad (6.20)$$

Como as moléculas do solvente (água e acetonitrila) e do complexo são neutras, o primeiro termo da equação acima é nulo. O segundo termo é o potencial dipolar, onde $\bar{\mu}$ é o momento de dipolo elétrico da distribuição de carga e \vec{r} é o ponto onde se quer calcular o potencial. $\mathcal{O}(r^n)$ representa os multi-

polos elétricos de ordem superior (quadrupolo, octopolo, etc.), os quais serão desprezados por serem muito pequenos.

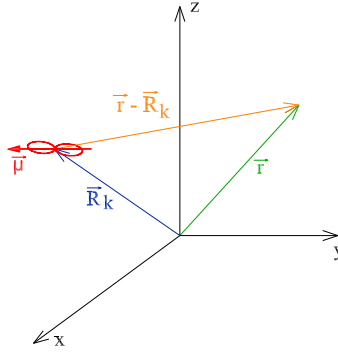


Figura 11: Coordenadas utilizadas no cálculo do potencial elétrico no ponto \vec{r} causado por um momento de dipolo $\vec{\mu}$ em \vec{R}_k (Eq. (6.21)).

Assim, o potencial elétrico gerado pelos momentos de dipolo presentes no sistema é dado por

$$V^{DP}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r} - \vec{R}_k)}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3}, \quad (6.21)$$

sendo que a soma em k é feita sobre todas as moléculas do sistema, \vec{R}_k é o baricentro da carga nuclear da k -ésima molécula e $\vec{r} - \vec{R}_k$ sua posição em relação ao ponto em que se quer calcular o potencial (Fig. (11)).

O momento de dipolo elétrico da k -ésima molécula é dado por

$$\vec{\mu}_k = \sum_{\phi_k=1}^{N_F} \vec{\mu}_{\phi_k} \phi_k, \quad (6.22)$$

onde $\vec{\mu}_{\phi_k}$ é o momento de dipolo elétrico do orbital molecular ϕ_k (para a molécula k isolada²) e é dado pela Eq. (6.17). N_F representa o nível de Fermi da molécula.

Assim, através da Eq. (6.21), conhecemos o potencial dipolar em um ponto qualquer \vec{r} , devido a polarização do meio.

O elemento de matriz para o potencial de dipolo elétrico $V^{DP}(\vec{r})$, ge-

²A molécula é considerada isolada para calcular o seu momento de dipolo $\vec{\mu}$.

rado entre dois orbitais do tipo Slater $|i\rangle$ e $|j\rangle$, é dado por

$$V_{ij}^{DP} = \langle i|V^{DP}|j\rangle \quad (6.23)$$

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

$$\begin{aligned} V_{ij}^{DP} &\approx \langle i|[V^{DP}(\vec{r}_o) + \vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)(\vec{r} - \vec{r}_o)]|j\rangle \\ &= \langle i|V^{DP}(\vec{r}_o)|j\rangle + \langle i|\vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)(\vec{r} - \vec{r}_o)|j\rangle \\ &= \langle i|V^{DP}(\vec{r}_o)|j\rangle + \langle i|\vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\vec{r}|j\rangle - \langle i|\vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\vec{r}_o|j\rangle \\ &= V^{DP}(\vec{r}_o)\langle i|j\rangle + \vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\langle i|\vec{r}|j\rangle - \vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\vec{r}_o\langle i|j\rangle \\ &= V^{DP}(\vec{r}_o)S_{ij} + \frac{1}{e}\vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\vec{\mu}_{ij} - \vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\vec{r}_oS_{ij} \\ &= V^{DP}(\vec{r}_o)S_{ij} + \vec{\nabla}V^{DP}(\vec{r}_o)\left[\frac{1}{e}\vec{\mu}_{ij} - \vec{r}_oS_{ij}\right]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Considerando apenas o termo de ordem mais baixa na expansão do potencial, obtemos

$$V_{ij} \approx V^{DP}(\vec{r}_o)S_{ij}, \quad (6.25)$$

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

$$V_{ij}^{DP} \approx S_{ij}V^{DP}\left(\frac{\vec{R}_i + \vec{R}_j}{2}\right). \quad (6.26)$$

Dessa forma, reescrevemos o hamiltoniano como

$$H_{ij} = H_{ij}^o - eV_{ij}^{DP} \quad (6.27)$$

a fim de considerarmos os efeitos dielétricos do meio. O primeiro termo é o hamiltoniano semiempírico de Wolfsberg-Helmholtz

$$H_{ij}^o = \frac{K}{2}S_{ij}(H_{ii} + H_{jj}), \quad (6.28)$$

onde K é um parâmetro semiempírico e H_{ii} está associado ao potencial de ionização do orbital atômico de valência i . O segundo termo na Eq. (6.28) é a interação dipolar, dada pela Eq. (6.22).

Utilizando as Eqs. (6.26) e (6.28) na Eq. (6.27) obtemos

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \frac{K}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) - e S_{ij} V^{DP} \left(\frac{\vec{R}_i + \vec{R}_j}{2} \right) \\ &= S_{ij} \left[\frac{K}{2} (H_{ii} + H_{jj}) - e V^{DP} \left(\frac{\vec{R}_i + \vec{R}_j}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.29)$$

O primeiro termo da equação acima decai exponencialmente por causa da matriz de overlap S , portanto, descreve as interações de curto alcance, ou seja, o acoplamento intramolecular e entre moléculas próximas umas das outras.

Para melhor descrever as interações de longa distância consideramos a interação dipolar no sistema ($\sim r^{-2}$). Desta forma, o hamiltoniano semiempírico H^o descreve principalmente as interações de curto alcance e o potencial dipolar $V^{DP}(\vec{r})$ descreve interações de longa distância.

Para não considerar a interação dipolar no limite em que $r \rightarrow 0$, adotamos um raio de corte r_{corte} para calcular o potencial dipolar. Assim, para $r \leq r_{corte}$ o sistema é descrito somente pelo termo semiempírico de Hückel (H^o) e para $r > r_{corte}$, o sistema é descrito pelo termo semiempírico e também pela interação dipolar.

A escolha do raio de corte é feita analisando-se a estrutura de solvatação das moléculas do sistema, de acordo com as camadas de solvatação.

6.4 ACETONITRILA

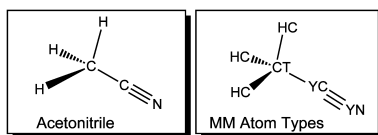


Figura 12: Molécula CH_3CN . Representação por três sítios HC e os demais sítios CT , YC e YN .

A simulação de mecânica molecular (Apêndice B) foi feita representando a molécula de acetonitrila (CH_3CN) por seis sítios de interação (Fig. 12), destes sítios três são metil-hidrogênio (HC), um metil-carbono (CT), um carbono (CT) e um nitrogênio (YN) (SILVA et al., 2010). A acetonitrila na fase líquida foi simulada em uma caixa com aproximadamente 500 moléculas e aplicando condições periódicas de contorno. Desse conjunto de moléculas

escolhemos uma arbitrariamente para fazermos a análise da polarização induzida.

Para isso calculamos, para diversas (~ 200) configurações moleculares não correlacionadas do solvente, o momento de dipolo de uma molécula CH_3CN isolada³, escolhida arbitrariamente. Desse conjunto de dados construímos um histograma e ajustamos uma gaussiana para obtermos o momento de dipolo da molécula. Para a molécula CH_3CN isolada a gaussiana obtida é centrada em $\mu = 3,85 D$ (Figura 6.4), em acordo com o momento de dipolo da acetonitrila no vácuo, $\mu \approx 3,92 D$. Na fase líquida, devido a polarização eletrônica induzida pelo meio, o momento de dipolo encontrado foi $|\vec{\mu}| = 4,65 D$, apresentando boa concordância com dados experimentais e cálculos de primeiros princípios ($\mu = 4,5 D$) (OHBA; IKAWA, 1991).

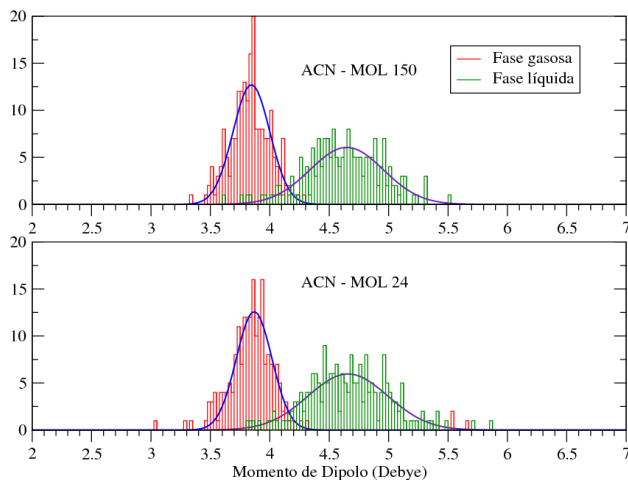


Figura 13: Polarização induzida na acetonitrila líquida. No gráfico superior são os resultados obtidos para a molécula 24 e no gráfico inferior, para a molécula 150. O histograma em vermelho corresponde ao momento de dipolo na fase gasosa ($3,85 \pm 0,25 D$) e o histograma verde corresponde ao momento de dipolo na fase líquida ($4,65 \pm 0,3 D$). Ambos os histogramas são ajustados por uma gaussiana.

Como pode ser observado na Fig. (6.4), há um aumento no momento de dipolo da molécula CH_3CN na fase líquida. Esse aumento é produzido pela polarização eletrônica induzida pelo meio sobre a molécula. A interação dipolar e a eventual transferência de carga geram um rearranjo eletrônico na molécula, o que causa esse aumento do momento de dipolo elétrico.

³Escolhida a molécula para calcular o momento de dipolo, elimina-se as demais moléculas do meio e faz-se os cálculos de $\vec{\mu}$ para a molécula isolada.

6.5 ÁGUA

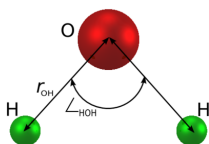


Figura 14: Modelo de três sítios de interação para a molécula H_2O .

Para realizarmos simulações de mecânica molecular com água descrevemos a molécula de H_2O pelo modelo de três sítios SPC/E (*Simple Point Charge*, modelo simples de carga pontual⁴). Nesse modelo a molécula H_2O é representada com uma distância $r_{OH} = 1,00 \text{ \AA}$ e com ângulo $\angle_{HOH} = 109,47^\circ$. As cargas nos sítios H_w (hidrogênio) e O_w (oxigênio) são, $0,4238e$ e $-0,8476e$, respectivamente⁵ (BERENDSEN; GRICERA; STRAATSMA, 1987).

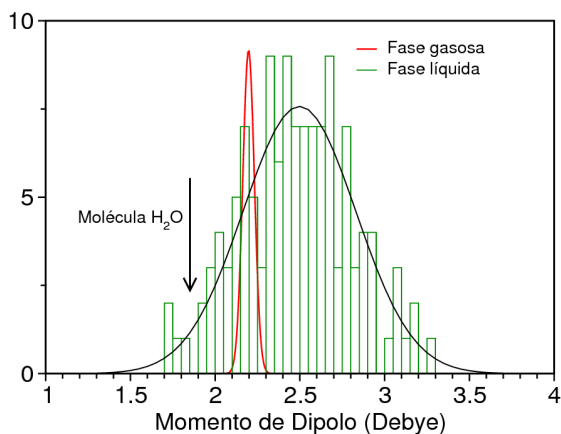


Figura 15: Polarização na água. A curva gaussiana em vermelho indica o momento de dipolo de uma molécula de H_2O qualquer em fase gasosa ($2,2 \pm 0,1 D$). O histograma em verde, fitado por uma gaussiana, indica o momento de dipolo da mesma molécula em solução aquosa ($2,5 \pm 0,5 D$).

A parametrização do método de Hückel estendido foi feita adotando-

⁴A sigla *E*, em SPC/E, denota que o modelo adiciona uma correção média de polarização para a função de energia potencial.

⁵Cálculos com o modelo TIP3P produziram resultados equivalentes.

se a estrutura da molécula H_2O em vácuo, onde $r_{OH} = 0,957 \text{ \AA}$ e o ângulo $\angle_{HOH} = 104,52^\circ$, com momento de dipolo elétrico $\mu = 1,85 D$. No Apêndice B detalhamos a dinâmica molecular do sistema.

Assim como feito para a acetoneitrila, escolhemos arbitrariamente uma molécula da solução aquosa para calcular seu momento de dipolo isoladamente (Fig. (6.5)). Para a molécula H_2O isolada, a gaussiana calculada está centrada em $\mu = 2,2 D$, ou seja, surge um efeito mecânico de polarização induzida de $0,35 D$, produzido pela deformação geométrica da molécula durante a dinâmica molecular com o modelo SPC/E.

Contudo, os cálculos feitos para a fase líquida produzem uma contribuição adicional para a polarizabilidade correspondente à polarização eletrônica induzida, aumentando o momento de dipolo da molécula H_2O para aproximadamente $\mu = 2,50 D$. Tais resultados concordam bem com as estimativas experimentais (GREGORY et al., 1997) e estudos teóricos (ROCHA et al., 2001) para o momento de dipolo da molécula H_2O em solução aquosa ($2,6 D$ a $2,9 D$).

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos o estudo da dinâmica quântica dos estados excitados do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água ou acetonitrila. Para isso usamos a teoria descrita nos capítulos anteriores na simulação do sistema.

Inicialmente descrevemos a solvatação em torno do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, depois as propriedades ópticas do complexo solvatado e, por fim, analisamos a dinâmica dos estados excitados do complexo.

7.1 ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO

Para entendermos a estrutura de solvatação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, calculamos a função de distribuição radial $g(r)$ entre dois tipos de átomos A e B do sistema. A função de distribuição radial g_{AB}^i para uma dada configuração i do sistema é definida por

$$g_{AB}^i(r) = \frac{1}{\rho_B} \frac{\langle n_B(r; \delta r) \rangle}{V(r; \delta r)}, \quad (7.1)$$

onde

$$\rho_B = \frac{N_B}{V} \quad (7.2)$$

é a densidade de átomos B no sistema, $\langle n_B(r; \delta r) \rangle$ é o número médio de átomos B dentro de uma casca esférica de espessura δr que se encontra a uma distância r dos átomos A ,

$$\langle n_B(r; \delta r) \rangle = \frac{1}{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} n_B^k(r; \delta r), \quad (7.3)$$

onde n_B^k é o número de átomos B dentro de uma casca esférica de espessura δr a uma distância r do átomo A_k . N_A e N_B são os números de átomos A e B no sistema e $V(r; \delta r)$ é o volume da casca esférica:

$$V(r; \delta r) = 4\pi r^2 \delta r. \quad (7.4)$$

Assim,

$$g_{AB}^i(r) = \frac{V}{N_A N_B} \frac{1}{4\pi r^2 \delta r} \sum_{k=1}^{N_A} n_B^k(r; \delta r), \quad (7.5)$$

onde V é o volume ocupado pelo sistema. O superíndice i denota a configuração molecular utilizada para o cálculo de g_{AB}^i . A função de distribuição radial entre átomos do tipo A e B será obtida pela média sobre várias configurações do sistema

$$g_{AB}(r) = \langle g_{AB}^i \rangle = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} g_{AB}^i(r), \quad (7.6)$$

onde N_f é o número de configurações consideradas. As configurações i utilizadas para calcular as funções g_{AB}^i não devem ser correlacionadas, sendo geralmente obtidas entre intervalos de tempo $\gtrsim 10$ ps da dinâmica molecular (Apêndice B).

7.1.1 Solvatação em Acetonitrila

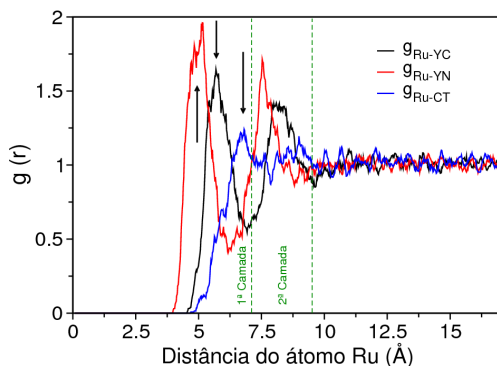


Figura 16: Distribuição radial dos sítios atômicos para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila. A origem é considerada no íon central Ru^{2+} . As curvas de distribuição radial indicam a ocorrência de duas camadas de solvatação, a primeira aproximadamente em 4 e 7,5 Å e a segunda camada aproximadamente entre 7,5 e 10 Å.

Calculamos as curvas g_{Ru-YC} , g_{Ru-YN} e g_{Ru-CT} para analisar a solvatação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila (Fig. (16)).

A posição dos picos na primeira camada de solvatação ($4 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 7,5 \text{ \AA}$) indicam um alinhamento radial das moléculas CH_3CN com o átomo de nitrogênio (YN) apontando para o íon Ru^{2+} , como mostra a Fig (17). A segunda camada de solvatação ($7,5 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 10 \text{ \AA}$) é menos organizada, mas também indica esse alinhamento das moléculas do solvente¹.

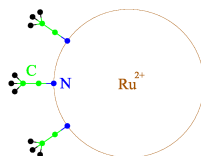


Figura 17: Esquema representativo da orientação das moléculas do solvente (CH_3CN) em torno do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. As moléculas de CH_3CN em torno do complexo orientam-se em direção radial, com o átomo de nitrogênio apontando para o íon Ru^{2+} .

7.1.2 Solvatação em Água

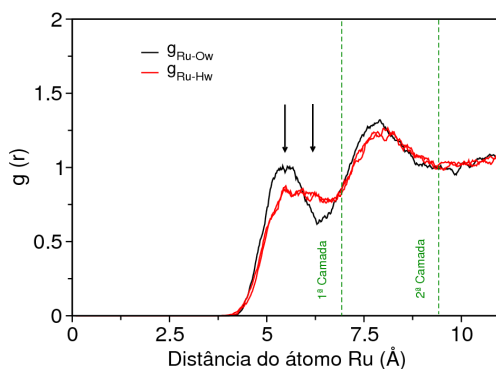


Figura 18: Distribuição radial dos sítios atômicos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ solvatado em água. A origem é considerada no íon central Ru^{2+} . A primeira camada de solvatação ocorre em aproximadamente 4 e 7 Å e a segunda camada em aproximadamente 7 e 9 Å.

Para estudar a solvatação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução aquosa calculamos as funções de distribuição radial para os pares atômicos $\text{Ru} -$

¹O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tem raio de aproximadamente 7 Å.

Ow e $Ru-Hw$ (g_{Ru-Ow} e g_{Ru-Hw} , respectivamente), que apresentamos na Fig. (18).

As curvas $g_{Ru-Ow}(r)$ e $g_{Ru-Hw}(r)$ na primeira camada de solvatação ($4 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 7 \text{ \AA}$) possuem um pico em $5,5 \text{ \AA}$. Para o oxigênio (Ow) este pico é bem definido, enquanto que para o hidrogênio (Hw) é mais amplo, indicando que uma ligação $O-H$ na molécula de H_2O está mais ou menos alinhada na direção radial, como mostra a Fig. (19). A segunda camada de solvatação ($7 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 9 \text{ \AA}$) não mostra direção preferencial na disposição das moléculas do solvente.

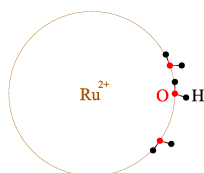


Figura 19: Esquema representativo da orientação das moléculas do solvente (H_2O) em torno do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Uma ligação da molécula H_2O orienta-se em direção radial, com o átomo de oxigênio apontando para o íon Ru^{2+} .

7.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO

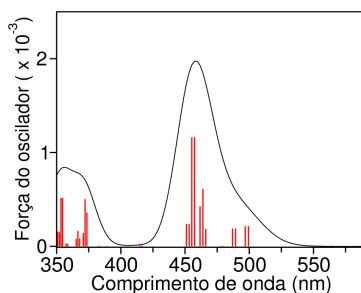


Figura 20: Espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo. Das linhas de transições, em vermelho, é ajustada a gaussiana, em preto. A banda de absorção centrada em 350 nm se deve a transições do tipo ligante-para-ligante (dos orbitais ocupados π no ligante para os orbitais desocupados π^* do mesmo ligante). A banda de absorção entre 400 e 500 nm se deve a transições do tipo metal-para-ligante (dos orbitais d ocupados no íon Ru^{2+} para os orbitais desocupados π^* do ligante).

A força de oscilador f de uma transição eletrônica $|\phi\rangle \longrightarrow |\psi\rangle$ pode

ser escrita na aproximação de dipolo por (REGO et al., 2010)

$$f_{\phi\psi} = \frac{8\pi^2 k c m_e}{3 h e^2} |\vec{\mu}_{\phi\psi}|^2, \quad (7.7)$$

onde $\vec{\mu}_{\phi\psi} = \langle \phi | e\vec{r} | \psi \rangle$ é o momento de dipolo da transição eletrônica entre os orbitais moleculares $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$, k é o número de onda da transição e m_e é a massa do elétron.

O espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo, Fig. (20), demonstra boa concordância com dados experimentais. Na Fig. (20) os picos foram alongados artificialmente por gaussianas de meia-largura de 80 meV . O gap HOMO-LUMO do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ calculado pelo formalismo de Hückel estendido parametrizado (Cap. 5) é de $2,49 \text{ eV}$ (498 nm) e o pico de maior fotoabsorção ocorre em $2,71 \text{ eV}$ (457 nm), como pode ser observado na Fig. (20). A banda de absorção entre $400\text{-}500 \text{ nm}$ se deve a transições do tipo metal para ligante (MLCT), ou seja, dos orbitais d ocupados no íon Ru^{2+} para os orbitais desocupados π^* do ligante.

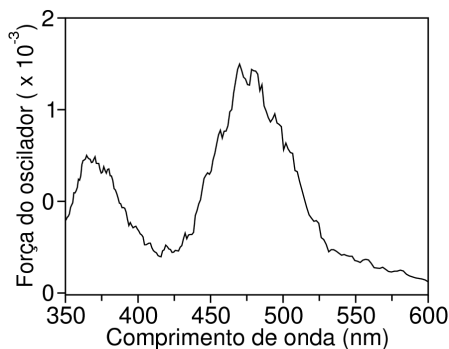


Figura 21: Espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila. A curva é obtida da média de 100 configurações independentes, obtidas por dinâmica molecular clássica.

Experimentalmente, observa-se que os picos de absorção não sofrem mudanças apreciáveis por causa da solvatação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em água ou acetonitrila (WEBB; KNORR; MCHALE, 2001), como mostra nosso espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila, Fig. (21). O espectro mostrado na Fig. (21) foi obtido por uma média configuracional sobre 100 amostras. O alongamento dos picos espectrais, em relação ao calculado em vácuo, é consequência natural dessa média.

7.3 DINÂMICA QUÂNTICA

O estado excitado do complexo é criado por um processo de fotoexcitação do tipo MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*, transferência de carga metal para ligante), resultado de uma transferência de carga do orbital atômico d do íon central Ru^{2+} para o orbital molecular π^* (LUMO) de um dos ligantes bipyridina (Apêndice A).

Na Fig. (22) representamos o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ com os ligantes bipyridina, BP1, BP2 e BP3.² Devido à vibração térmica do complexo, a degenerescência tripla entre os ligantes é quebrada, ocorrendo uma pequena separação energética entre os orbitais LUMO dos ligantes. Assim, definimos como BP1 o ligante bipyridina com a menor energia para o orbital LUMO, BP2 o ligante com a segunda menor energia do orbital LUMO e BP3 como o ligante com a maior energia do orbital LUMO, no instante inicial da simulação $t = 0$. Com a evolução temporal, a energia dos ligantes deve flutuar, mas sua designação permanece a mesma.

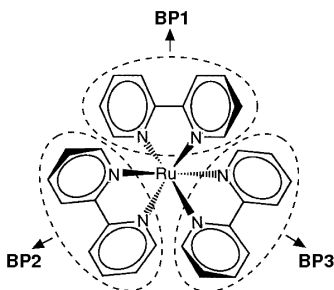


Figura 22: Esquema representativo dos ligantes bipyridina no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

$$R(t) \longrightarrow |i(t)\rangle \longrightarrow H_{ij}(t) \longrightarrow |\psi(t)\rangle. \quad (7.8)$$

A dinâmica quântica é realizada a partir das configurações moleculares geradas, a priori, pela mecânica clássica do sistema no estado fundamental à temperatura ambiente, como representamos no Esquema (7.8)³. A mecânica molecular clássica do sistema é feita por meio do pacote GROMACS (HESS et al., 2008). No apêndice B detalhamos como é feita a mecânica clássica do sistema.

²BP denota o ligante bipyridina.

³Da configuração molecular $R(t)$ obtemos os orbitais atômicos $|i(t)\rangle$, com isso construímos semiempiricamente o hamiltoniano do sistema ($H_{ij}(t)$) e, por diagonalização, temos os orbitais moleculares $|\psi(t)\rangle$.

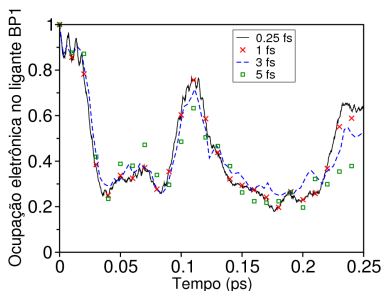


Figura 23: Comportamento da ocupação eletrônica no ligante BP1 com o intervalo de tempo δt . Pode-se observar a boa concordância das curvas para os intervalos 0,25 e 1 *fs*.

A cada intervalo de tempo δt da dinâmica molecular guardamos a configuração molecular do sistema para posterior utilização no método de Hückel estendido. O intervalo de tempo δt influencia diretamente a simulação do sistema, pois estaremos perdendo informação sobre a dinâmica nuclear se δt for muito grande. Por outro lado, se δt for muito pequeno o custo computacional será muito elevado.

Portanto, fizemos uma análise da convergência do método com relação ao passo temporal δt . Pela Fig. (23) observamos uma boa concordância na simulação da ocupação eletrônica no ligante BP1 para intervalos de tempo entre 0,25 a 1 *fs*. Em nossas simulações adotamos $\delta t = 0,5$ *fs*. Todos os resultados que serão apresentados aqui foram obtidos com este intervalo de tempo.

A dinâmica quântica é realizada a partir das configurações moleculares geradas pela mecânica clássica, com a estrutura molecular em seu estado fundamental. Esta aproximação é feita devido à dificuldade de simular a mecânica molecular clássica simultaneamente acoplada com a dinâmica eletrônica. Além disso, adotamos essa aproximação pois a estrutura geométrica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ não se altera muito quando este passa para o estado excitado (MORET; TAVERNELLI; ROTH LISBERGER, 2009; BRANDT; NORRBY; AKERMARK, 1998). Outro motivo pelo qual fazemos esta aproximação é que a relaxação nuclear (translação e rotação) das moléculas do solvente pertencentes à primeira camada de solvatação se dá em tempos da ordem de picosegundos, durante mudanças de polarização do complexo (PAL et al., 2002).

Definimos o pacote de ondas fotoexcitado inicial como

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{FMO} A_i(0)|i_0\rangle, \quad (7.9)$$

onde FMO = BP1, BP2 ou BP3 designa um dos ligantes, individualmente, ou uma combinação deles. O subíndice 0 em $|i_0\rangle = |i(0)\rangle$ denota que a base para os orbitais atômicos corresponde à configuração $t = 0$ ps. O estado utilizado na Eq. (7.9) que descreve o orbital do ligante FMO isolado é obtido pela equação de autovalores

$$H_{FMO}A = \varepsilon S_{FMO}A. \quad (7.10)$$

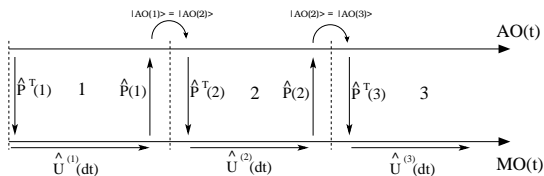


Figura 24: Aproximação adiabática na base localizada. O pacote de ondas é projetado para a base localizada t para escrevê-lo na base $t + \delta t$.

Para fazermos as projeções da base atômica (AO) para a base molecular (MO), e vice-versa, utilizamos os operadores projeção descritos na seção 3.1. Para projetarmos o pacote de ondas eletrônico na base molecular utilizamos o operador

$$\mathcal{P} = \sum_{i,\phi} (C^T)_{\phi,i} |\phi\rangle \langle i| \quad (7.11)$$

e para a operação inversa utilizamos

$$\mathcal{P}^T = \sum_{i,\phi} (C)_{i,\phi} |i\rangle \langle \phi|. \quad (7.12)$$

A propagação é feita na base molecular aplicando-se o operador de evolução temporal

$$|\Psi(t + \delta t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t} |\Psi(t)\rangle \quad (7.13)$$

e a aproximação adiabática é feita na base atômica como é ilustrado no Esquema (24). Os detalhes do método estão apresentados no capítulo 4.

7.4 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Os resultados das simulações da dinâmica do pacote de ondas eletrônico são difíceis de interpretar. Além disso, os resultados obtidos para uma

única simulação representam uma dinâmica particular do sistema. É preciso fazer médias sobre várias simulações independentes para obtermos resultados representativos. Portanto, é preciso utilizar métodos estatísticos para descrevermos com mais clareza o processo de transferência de carga no complexo.

Na seção seguinte, detalhamos os métodos estatísticos que utilizamos.

7.4.1 Análise estatística

7.4.1.1 Correlação de pares

Para podermos entender como a transferência de carga entre ligantes está correlacionada, fazemos uma análise estatística da correlação das populações eletrônicas entre pares de ligantes.

Chamamos de f_α e f_β as funções que descrevem, em função do tempo, a ocupação eletrônica do pacote de ondas fotoexcitado nos ligantes α e β . Definimos a função de correlação temporal $C_{\alpha\beta}(t)$ entre estas duas funções como

$$C_{\alpha\beta}(t) = \frac{\langle f_\alpha(t)f_\beta(t) \rangle - \langle f_\alpha(t) \rangle \langle f_\beta(t) \rangle}{\sqrt{(\langle f_\alpha^2(t) \rangle - \langle f_\alpha(t) \rangle^2) \cdot (\langle f_\beta^2(t) \rangle - \langle f_\beta(t) \rangle^2)}}, \quad (7.14)$$

onde

$$\langle f_\alpha(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_\alpha(t') dt', \quad (7.15)$$

$$\langle f_\alpha^2(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_\alpha(t') f_\alpha(t') dt', \quad (7.16)$$

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_\alpha(t') f_\beta(t') dt'. \quad (7.17)$$

A correlação de pares $C_{\alpha\beta}(t)$ assume valores entre -1 e 1 . Para alguns casos particulares temos o seguinte comportamento para a dinâmica da ocupação eletrônica nos pares α e β :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \rightarrow \text{Completamente correlacionados;} \\ 0 & \rightarrow \text{Não correlacionados;} \\ -1 & \rightarrow \text{Completamente anticorrelacionados.} \end{cases}$$

Por exemplo, para um sistema simples contendo uma molécula for-

mada por dois átomos (dímero), o caso em que $C_{\alpha\beta} \rightarrow 1$ representa a situação em que os dois átomos do sistema estão simultaneamente ganhando ou perdendo carga eletrônica. Para $C_{\alpha\beta} \rightarrow 0$, a dinâmica eletrônica de um dos átomos não se correlaciona à dinâmica eletrônica do outro, assim, este regime representa o caso em que não há fluxo de carga entre os dois átomos. Para $C_{\alpha\beta} \rightarrow -1$, temos o caso em que há um fluxo de carga eletrônica de um átomo para o outro, ou seja, a carga eletrônica está aumentando em um átomo e diminuindo no outro.

Outro caso particular ocorre quando o sistema possui $N > 2$ sítios participando da dinâmica eletrônica, quando a transferência eletrônica entre dois sítios assume um regime aleatório temos que

$$C_{\alpha\beta} = \frac{-1}{N-1}. \quad (7.18)$$

Portanto, essa análise de correlação de pares nos mostra a perda de correlação a medida que o sistema evolui no tempo.

7.4.1.2 Autocorrelação

A autocorrelação é a correlação de uma certa propriedade com ela mesma. No caso da autocorrelação temporal, por exemplo, ela descreve a correlação de um processo entre diferentes intervalos de tempo. Serve para encontrar padrões de repetição, como por exemplo, identificar a presença de um sinal periódico que está imerso em um ruído, ou observar como a informação é perdida com o decorrer do tempo.

Sendo f_α a função que descreve uma certa propriedade do sistema, por exemplo, a ocupação eletrônica em algum ligante ou o momento de dipolo molecular, podemos fazer uma análise de autocorrelação para observarmos o comportamento desta propriedade. A função de autocorrelação C_α é definida por

$$C_\alpha(t) = \left(\frac{1}{t_{max}-t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} f_\alpha(t') f_\alpha(t'+t) \right) - \left(\frac{1}{t_{max}-t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} f_\alpha(t') \right) \left(\frac{1}{t_{max}-t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} f_\alpha(t'+t) \right), \quad (7.19)$$

onde t_{max} é o número de pontos simulados. Na forma contínua, temos

$$C_{\alpha}(t) = \int_0^{\infty} f_{\alpha}(t')f_{\alpha}(t'+t)dt'. \quad (7.20)$$

Dessa forma, pode-se saber por quanto tempo a dinâmica carrega a informação sobre processos ocorridos anteriormente no sistema. Devido ao fato dos dados obtidos por uma simulação numérica serem finitos, a função de autocorrelação perde precisão à medida que a análise chega ao fim dos dados.

7.4.2 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo no estado fundamental

Na Fig. (25) mostramos, como referência, a curva de ocupação eletrônica para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo no estado fundamental.

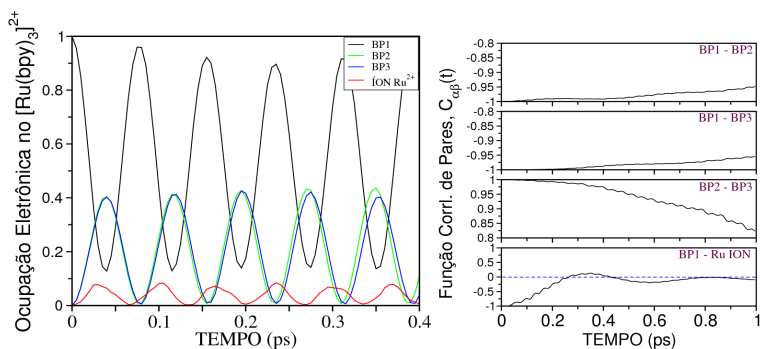


Figura 25: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas em cada um dos três ligantes $BP\alpha$, $\alpha = 1, 2$ e 3. A densidade eletrônica no íon central (Ru) é dada pela curva em vermelho. À direita, função correlação de pares $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.

Como podemos ver no painel esquerdo da Fig. (25), a carga eletrônica fica oscilando correntemente do ligante BP1 para os ligantes BP2 e BP3. A carga no íon Ru^{2+} (curva em vermelho) também apresenta comportamento oscilatório, mas com valores menores. De acordo com a figura à direita percebemos que o par Ru -BP1 entra no regime não correlacionado ($C_{\alpha\beta} = 0$) em torno de 300 fs , indicando que os demais processos de transferência eletrônica no complexo acontecem sem grande interferência do íon Ru^{2+} . Através das curvas $C_{BP1,BP2}$, $C_{BP1,BP3}$ e $C_{BP2,BP3}$ podemos ver que os processos de transferência de carga inter-ligantes permanecem correntes por tempos

da ordem de vários picosegundos.

A seguir apresentaremos os resultados para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução à temperatura ambiente, para vermos como a dinâmica eletrônica se comporta adicionando o solvente no sistema e considerando a dinâmica nuclear.

7.4.3 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila

7.4.3.1 Caso simétrico

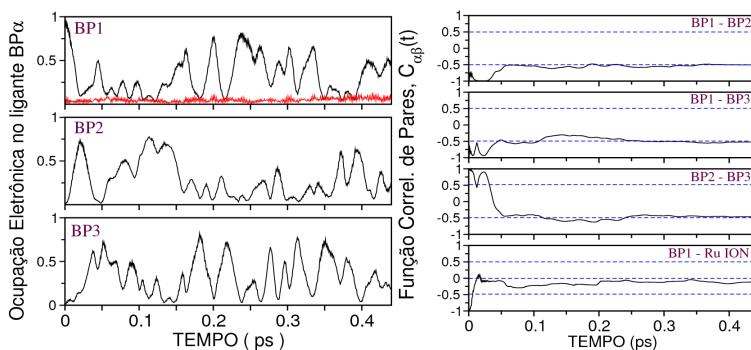


Figura 26: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila líquida. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas MLCT em cada um dos três ligantes BP α , $\alpha = 1, 2$ e 3. A densidade eletrônica no íon central (Ru) é dada pela curva em vermelho. À direita, função correlação de pares $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.

Na Fig. (26), painel esquerdo, mostramos as curvas de ocupação eletrônica do pacote de ondas nos ligantes bipyridina e no íon Ru^{2+} (curva vermelha) obtidas para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila. Na painel direito da Fig. (26), mostramos as funções $C_{\alpha\beta}(t)$ para os pares de ligantes e para o par BP1- Ru .

A análise estatística nos permite concluir que a densidade eletrônica dos pares (BP1-BP2) e (BP1-BP3) se mantém anti-correlacionada durante os primeiros 50 fs, indicando que a carga do ligante BP1 está sendo transferida, simultaneamente, para os ligantes BP2 e BP3. A dinâmica do par (BP2-BP3) se mantém correlacionada nos primeiros 50 fs, indicando um ganho simultâneo de carga para o par. Após o período transiente inicial, a transferência de carga inter-ligantes atinge um comportamento aproximadamente

constante em torno de $C_{\alpha\beta} = -0,5$, evidenciando um regime aleatório de transferência eletrônica inter-ligantes. A correlação do par (BP2-BP3) decai de 1 para -0,5 no mesmo tempo característico. Esse regime aleatório foi alcançado em todas as simulações realizadas, após um período inicial, variando entre 100 a 300 fs para solvatação em acetonitrila.

De acordo com a curva $C_{BP1,Ru}$, ocorre uma rápida transferência eletrônica do ligante BP1 para o íon Ru^{2+} em tempos da ordem de algumas dezenas de femtosegundos. Isso acontece porque a carga eletrônica está inicialmente localizada em BP1, como assumido pela Eq. (7.10). Assim, o íon recebe uma pequena quantidade de carga e posteriormente sua população eletrônica se mantém aproximadamente constante e não correlacionada com os processos de transferências inter-ligantes.

7.4.3.2 Caso assimétrico

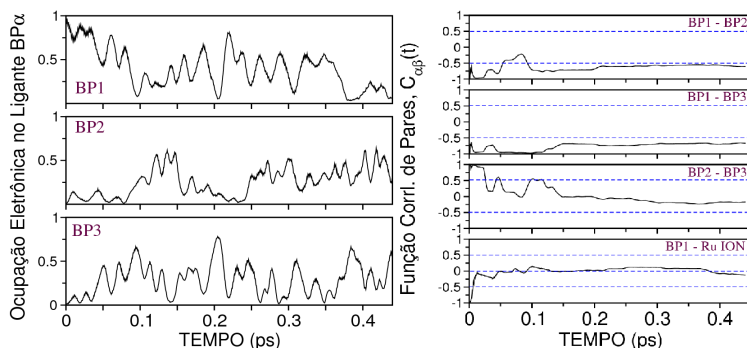


Figura 27: Dinâmica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila feita com uma configuração nuclear diferente da usada na Fig. (26). *Painel esquerdo*: Ocupação eletrônica ao longo do tempo nas bipyridinas. Devido a pequena ocupação eletrônica no íon central, a mesma não será apresentada. *Painel direito*: Funções $C_{\alpha\beta}$ calculadas para os pares de ligantes bipyridinas e para o par Ru -BP1.

Na Fig. (27) mostramos a simulação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila, feita a partir de uma configuração nuclear diferente da usada anteriormente. Nesse caso é importante observar que a correlação dos pares (BP1-BP2), (BP1-BP3) e (BP2-BP3) tem um comportamento assintótico, um pouco diferente do obtido na simulação da Fig. (26)⁴. Portanto con-

⁴Na Fig. (26) o transporte de carga inter-ligantes possui mesma intensidade para ambos os pares de ligantes, as curvas $C_{BP\alpha,BP\beta}$ assumem o regime aleatório aproximadamente ao mesmo

cluimos que há um acoplamento inter-ligante diferente para cada par: $(BP2-BP3) < (BP1-BP3) < (BP1-BP2)$, mostrando uma assimetria nos processos de transferência eletrônica interligante. Voltaremos a discutir este comportamento na seção 7.4.6.

7.4.4 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila, pacote de ondas deslocalizado

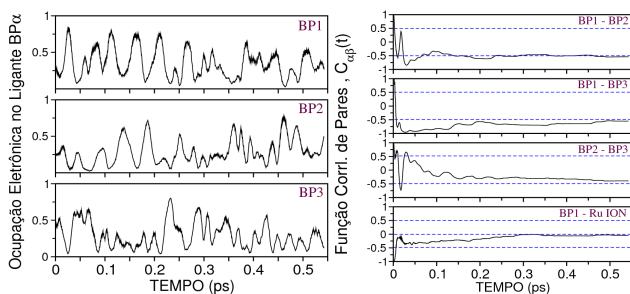


Figura 28: Dinâmica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila com estado inicial deslocalizado. *Painel esquerdo*: Densidades eletrônicas ao longo do tempo do pacote de ondas nos ligantes BP1, BP2 e BP3. *Painel direito*: Funções $C_{\alpha\beta}$ calculadas para os pares de ligantes e para o par Ru-BP1.

As dinâmicas apresentadas até aqui foram feitas a partir do pacote de ondas localizado em um único ligante bipyridina (BP1). Porém, também realizamos simulações com o pacote de ondas deslocalizado, ou seja, com a carga inicialmente distribuída nos três ligantes bipyridina, como pode ser visto na Fig. (28).

Nos primeiros 50 fs há uma rápida localização de carga sobre um dos ligantes (BP1) e, então, a dinâmica eletrônica segue o processo descrito anteriormente, alcançando o regime aleatório em ~ 200 fs.

7.4.5 Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água

Na Fig. (29) apresentamos a dinâmica de ocupação eletrônica para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução aquosa. Seguimos a mesma análise

tempo. Enquanto que na Fig. (27) a dinâmica eletrônica possui intensidade diferente para os pares de ligantes, as curvas $C_{BP1,BP3}$ e $C_{BP2,BP3}$ se aproximam mais lentamente do regime aleatório do que a curva $C_{BP1,BP2}$.

estatística que foi feita para a solvatação em acetonitrila. Da correlação do par (BP1-BP3), Fig. (29), painel direito, observamos que a transferência eletrônica inicia com a transferência de carga do ligante BP1 para o ligante BP3 e entra no regime aleatório ($C_{BP1,BP3} \rightarrow -0,5$) em aproximadamente 300 *fs*, mantendo este comportamento no restante da dinâmica. Portanto, concluímos que o acoplamento entre ligantes obedece a relação (BP1-BP2) > (BP1-BP3) > (BP2-BP3), ilustrado no esquema da Fig. (30).

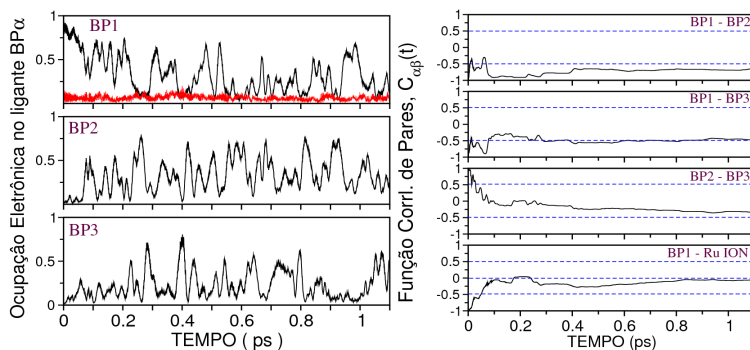


Figura 29: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução aquosa. À esquerda, densidade eletrônica do pacote de ondas MLCT em cada um dos três ligantes, BP1, BP2 e BP3. A densidade eletrônica no íon central (Ru^{2+}) é dada pela curva em vermelho. A direita, função $C_{\alpha\beta}$ calculada para os pares de ligantes e para o par Ru -BP1.

A dinâmica do par (BP1-BP2) mostra uma oscilação inicial, seguida por uma evolução lenta para um comportamento assintótico entre BP1 e BP2, com $C_{BP1,BP2} \simeq -0,7$. Isso revela que a dinâmica inter-ligantes não é completamente aleatória, mas há um pouco de anti-correlação na dinâmica. Para o par (BP2-BP3) observamos que $C_{BP2,BP3} \simeq -0,3$ em aproximadamente 400 *fs*.

Assim como na solvatação em acetonitrila, vemos que os processos ILET ocorrem sem grande participação do íon Ru^{2+} (curva vermelha na Fig. (29)). A análise da correlação do par (Ru-BP1) mostra um aumento de carga eletrônica no íon central nos primeiros 100 *fs*, mantendo-se aproximadamente não correlacionado ao longo da dinâmica.

7.4.6 Acoplamento entre ligantes: Casos Simétrico e Assimétrico

Com base nas simulações realizadas, observamos que o processo de transferência de carga entre ligantes no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em

água ou acetonitrila pode ocorrer de forma simétrica ou assimétrica no regime assintótico. Representamos estes dois comportamentos esquematicamente na Fig (30).

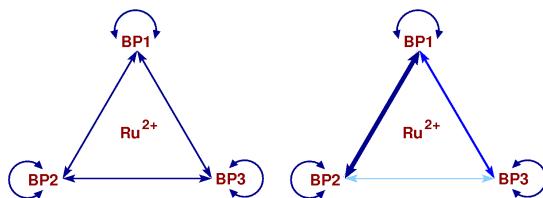


Figura 30: Acoplamento inter-ligante simétrico (painel esquerdo) e assimétrico (painel direito) que representam a cinética de transferência eletrônica do estado MLCT. O esquema simétrico caracteriza o ILET da Fig. (26) e o esquema assimétrico caracteriza o ILET da Fig. (29).

Para a solvatação em acetonitrila, a transferência eletrônica atinge um regime estacionário (aleatório) em 350 *fs* e para a solvatação em água, esse regime ocorre em tempos maiores, até 700 *fs*.

O acoplamento assimétrico inter-ligantes, como visto nos resultados das simulações nas seções 7.4.3, 7.4.4 e 7.4.5, não ocorre sempre. Atribuímos esse comportamento ao efeito causado pela ligação de moléculas do solvente com a estrutura de coordenação do complexo, causando uma quebra de simetria entre os ligantes ao longo da dinâmica. Esse efeito é minimizado quando o solvente não é incluído nas simulações. Comportamento similar foi obtido em simulações de dinâmica eletrônica feitas por Moret (MORET et al., 2010), onde o elétron fotoexcitado é constantemente localizado em um ou dois ligantes ao longo de toda a simulação.

7.4.7 Função de autocorrelação das ocupações eletrônicas no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solvatação

Na Figura (31) mostramos a função de autocorrelação das ocupações eletrônicas no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solvatação. Podemos ver que, tanto para a solvatação em água quanto em acetonitrila, a autocorrelação eletrônica nos ligantes bipyridina ($BP\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3$) é perdida em aproximadamente 25 *fs*, ou seja, os ligantes perdem memória sobre sua ocupação eletrônica pregressa. Para o íon Ru^{2+} (painel inferior), podemos ver que sua autocorrelação é perdida tão logo quanto inicia-se a transferência eletrônica inter-ligantes.

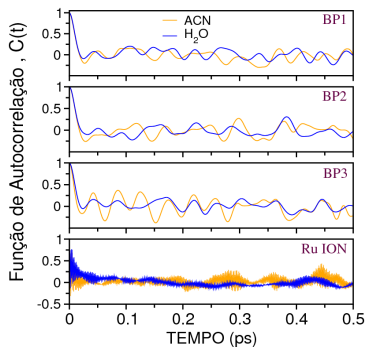


Figura 31: Função de autocorrelação (seção 7.4.1.2) das ocupações eletrônicas nos ligantes BP1, BP2 e BP3 e no íon Ru^{2+} . Curva em azul: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução aquosa. Curva em laranja: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila.

7.4.8 Interação com o solvente

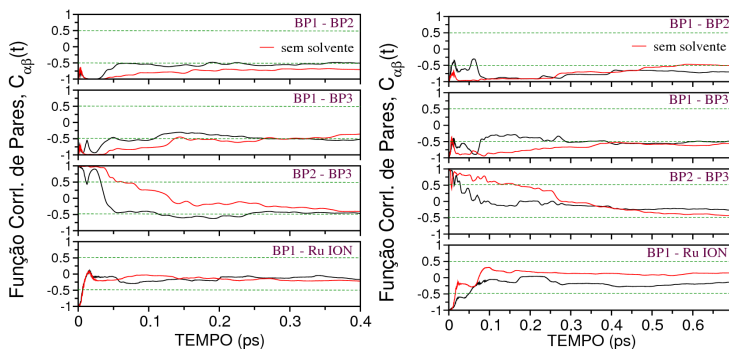


Figura 32: Funções $C_{\alpha\beta}(t)$ para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila (*painel esquerdo*) e água (*painel direito*). As curvas em preto foram feitas considerando o efeito do solvente (copiadas das Figs. (26) e (29)) e as curvas em vermelho desconsiderando a interação soluto-solvente ($V_{ij}^{DP} = 0$).

Para avaliar a influência do solvente também realizamos simulações desprezando a interação com o solvente. Para isso fizemos $V_{ij}^{DP} = 0$ em

$$H_{ij} = H_{ij}^o - eV_{ij}^{DP} \quad (7.21)$$

e eliminamos o acoplamento direto soluto-solvente em H_{ij}^o . A análise de

correlação de pares resultante dessas simulações encontra-se na Fig. (32). À esquerda estão as curvas para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em acetonitrila e à direita para o complexo solvatado em água.

Sem o campo de polarização, a cinética de ambos pacotes de ondas são similares, com tempos característicos de decaimento de coerência para processos ILETs na região de 500-700 *fs*, maiores que os obtidos com campo de polarização. Vemos que o solvente acelera a descoerência do processo de transferência de carga e que a influência devido à dinâmica de solvatação inicia-se em aproximadamente 10 *fs*.

7.4.9 Modelo do solvente rígido

Comparamos as simulações anteriores com simulações feitas utilizando moléculas do solvente rígidas (Fig. (33)), isto é, tratando as moléculas do solvente como um corpo rígido, sem modos de deformação internos (vibração e torção), mas permitindo movimentos de translação e rotação.

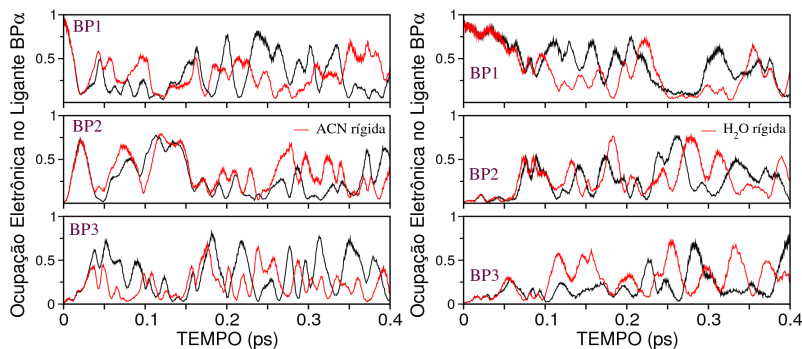


Figura 33: Dinâmica eletrônica com o solvente rígido (curvas em vermelho). À esquerda, solvatação de acetonitrila e à direita, solvatação de água.

Fizemos isso para analisar se é possível simular o sistema com um modelo de solvatação mais simples, o que representa um maior rendimento computacional. Para o sistema solvatado em água, o modelo de solvente rígido reproduziu bem a dinâmica do pacote de ondas nos primeiros 100 *fs* e para solvatação em acetonitrila, o modelo reproduziu bem o sistema somente para os 30 *fs* iniciais. Atribuímos essa diferença ao fato da molécula CH_3CN ser maior e mais flexível que a molécula H_2O .

7.4.10 Momento de dipolo elétrico do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ possui momento de dipolo elétrico nulo apenas em seu estado fundamental. Quando o complexo é fotoexcitado a distribuição de carga muda produzindo um momento de dipolo diferente de zero. Obter experimentalmente o momento de dipolo do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é uma tarefa difícil, pois a molécula não apresenta uma orientação preferencial. A dinâmica eletrônica inter-ligantes faz com que o momento de dipolo mude de direção muito rapidamente com o tempo. Nós calculamos diretamente o momento de dipolo elétrico $|\vec{\mu}|$ do estado excitado MLCT ao longo do tempo e fizemos a média temporal. A Fig. (34) apresenta o cálculo de $\mu(t)$ para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila e a Fig. (35) para o complexo em solução aquosa. De acordo com os dados das simulações, em ambas soluções, o momento de dipolo elétrico médio foi $\mu \simeq 6 \pm 2$ Debye. Através de experimentos de efeito Stark, Oh e Boxer (OH; BOXER, 1989) estimaram o momento de dipolo elétrico como $7,3 \pm 0,7 D$ para transições $S_0 \rightarrow S_1$ e para a transição $S_0 \rightarrow T_1$ o resultado obtido por esses autores foi $8,3 D$. Lembramos que $|\vec{\mu}| = 0$ para o estado fundamental S_0 . Kober et al. (KOBER; SULLIVAN; MEYER, 1984) encontraram, via solvatocromismo, $14 \pm 7 D$ para a transição $S_0 \rightarrow S_1$. Para o complexo $[Ru(phen)_3]^{2+}$ que tem estrutura semelhante ao $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, o momento de dipolo obtido por efeito Stark foi $6,7 \pm 1 D$. Cálculos teóricos também variam muito, para a transição fosforescente $T_1 \rightarrow S_0$ foi obtido $\mu = 7,5 D$ (NOZAKI et al., 2006). Simulações do tipo Mecânica Quântica/Mecânica Molecular (QM/MM) similares às apresentadas nessa dissertação forneceram $\mu = 8,9 D$ (MORET et al., 2010).

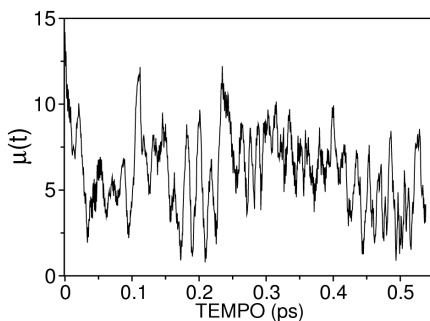


Figura 34: Momento de dipolo elétrico ao longo do tempo do estado excitado MLCT do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em acetonitrila.

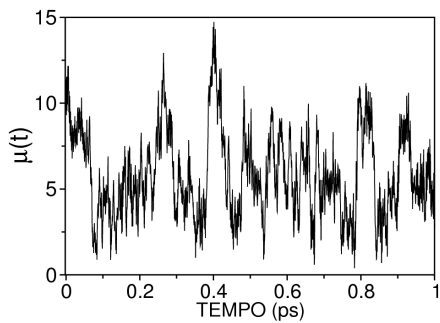


Figura 35: Momento de dipolo elétrico ao longo do tempo do estado excitado MLCT do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água.

8 CONCLUSÃO

Utilizando um método computacional misto de mecânica clássica e quântica, descrevemos a cinética do estado excitado MLCT no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ solvatado em água ou acetonitrila.

A parametrização dos componentes do sistema ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$, CH_3CN e H_2O) foi feita individualmente, utilizando as propriedades do estado fundamental de cada molécula, em vácuo. Foram utilizados como referência a diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira, o momento de dipolo elétrico, a simetria dos orbitais moleculares e as populações eletrônicas.

O método semiempírico desenvolvido descreveu bem a polarização induzida nas moléculas de CH_3CN e H_2O , em solução de acetonitrila e água, respectivamente, em comparação com os momentos de dipolo elétrico em vácuo.

A dinâmica molecular utilizada pelo método de dinâmica quântica foi calculada a priori, para o sistema no estado fundamental. Justificamos essa aproximação pelo fato da estrutura de coordenação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ não se alterar muito quando esta passa de seu estado fundamental para o estado excitado. Além disso, a resposta das moléculas do solvente na primeira camada de solvatação se dá em tempos da ordem de picosegundos, devido à mudança de polarização do soluto, o que justifica a aproximação feita nas dinâmicas quânticas de subpicosegundos.

Estudamos a estrutura de solvatação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ com a função de distribuição radial. Para a solvatação em acetonitrila observamos que as moléculas de CH_3CN da primeira camada de solvatação (4 a 7,5 Å) possuem um alinhamento radial, com o átomo de nitrogênio apontando para o íon Ru^{2+} . Para a segunda camada de solvatação (7,5 a 10 Å) este alinhamento também ocorre, porém de forma mais fraca. Para o complexo solvatado em solução aquosa tem-se, na primeira camada de solvatação (5 a 7 Å), uma das ligações O-H das moléculas H_2O orientadas radialmente. Na segunda camada de solvatação (7 a 9 Å) as moléculas do solvente não apresentam orientação preferencial.

Analisamos a relaxação do solvente através da função de correlação temporal energia-energia. De acordo com os nossos cálculos, tanto no caso da acetonitrila quanto da água, a relaxação é descrita por uma curva multi-exponencial composta por um regime de relaxação ultrarápido e um regime de relaxação lento. Para a acetonitrila o tempo característico de relaxação ultrarápida é $\tau_1 \sim 150 - 380 fs$ e o tempo de relaxação lenta $\tau_2 = 9,6 ps$. Para a água, os tempos característicos são $\tau_1 = 260 fs$ (relaxação rápida) e $\tau_2 = 3,6 ps$ (relaxação lenta).

O estado fotoexcitado do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é caracterizado por uma transferência de carga do tipo metal para ligante (MLCT), onde um elétron do orbital d do íon Ru^{2+} é promovido para o orbital molecular LUMO (π^*) de um dos ligantes bipyridina.

O espectro de absorção calculado para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em vácuo apresentou uma banda de absorção entre 400 e 500 nm, com máximo em 2,71 eV (457 nm), correspondente à transição metal para ligante (MLCT). Para o complexo em solução, constatou-se, por meio de médias configuracionais, que o espectro de absorção não apresenta mudanças apreciáveis nos picos de absorção devido a presença de solvente.

Utilizamos um método de análise estatística para interpretar com mais clareza os resultados da dinâmica do pacote de ondas eletrônico. Por meio das simulações de dinâmica quântica observamos que o processo de transferência eletrônica inter-ligantes no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ atinge um regime aleatório de transferência, tanto em acetonitrila quanto em solução aquosa. Para solvatação em acetonitrila o regime aleatório ocorre em aproximadamente 350 fs e para solvatação em água em aproximadamente 700 fs.

Foram observados dois tipos de cinética de transferência eletrônica inter-ligantes, sendo que em ambos o íon central Ru^{2+} exerce pouca influência na cinética do pacote de ondas eletrônico. Os dois processos foram caracterizados como: *simétrico*, onde todos os ligantes estão igualmente acoplados entre si e *assimétrico*, onde o acoplamento eletrônico inter-ligantes é diferente para cada par. Este comportamento assimétrico foi atribuído à ligação de moléculas do solvente com os ligantes bipyridina, causando a quebra de simetria dos ligantes no decorrer da dinâmica eletrônica.

Os efeitos da dinâmica de solvatação sobre a cinética do pacote de ondas eletrônico são causados pela flutuação térmica do potencial dipolar de longo alcance, gerado por todas as moléculas do solvente. Também foi verificado que é importante incluir na dinâmica eletrônica as flutuações geométrica internas em moléculas de solvente com tamanho grande, como CH_3CN .

Concluimos que os modos de vibração e torção do complexo são os principais geradores da transferência de carga inter-ligantes. Alguns trabalhos mencionam também a relevância do campo de interação do solvente (MALONE; KELLEY, ; ÖNFELT et al., 2000; SHAW; BROWN; PAPANIKOLAS, 2002). No entanto, apesar da estrutura de coordenação octaédrica do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ser bastante rígida (MORET; TAVERNELLI; ROTHLIBERGER, 2009; BRANDT; NORRBY; AKERMARK, 1998) e a maior parte do movimento nuclear ocorrer dentro dos ligantes, acreditamos que os modos internos de vibração e torção são os principais responsáveis pela dinâmica dos processos ILET em escalas temporais de subpicosegundos. Tais modos internos são muito eficientes na quebra da simetria da estrutura eletrônica dos

ligantes, levando à transferência eletrônica inter-ligantes.

Também calculamos o momento de dipolo elétrico do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ no estado excitado MLCT ao longo do tempo, obtendo um momento de dipolo elétrico médio de $\mu \simeq 6 \pm 2$ Debye em acetonitrila ou água.

O método semiempírico quanto-dinâmico que desenvolvemos mostrou-se bastante eficiente para o tratamento desse sistema e pode ainda ser utilizado para descrever vários outros complexos de metais de transição em solução.

8.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para finalizar esta dissertação, além da apresentação dos resultados obtidos das simulações de dinâmica quântica, iremos apresentar algumas perspectivas para trabalhos futuros, em continuação a esta dissertação.

8.1.1 Interação dipolar

No capítulo 6 apresentamos os cálculos da interação de longa distância no sistema, dada pelo potencial dipolar

$$V^{DP}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r} - \vec{R}_k)}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3}, \quad (8.1)$$

onde a soma em k é feita sobre todas as moléculas do sistema (Fig. (11)). Em uma primeira aproximação consideramos apenas o termo de ordem mais baixa da expansão do potencial em torno do ponto médio entre os orbitais i e j , resultando em

$$V_{ij}^{DP} \approx S_{ij} V^{DP}\left(\frac{\vec{R}_i + \vec{R}_j}{2}\right), \quad (8.2)$$

onde \vec{R}_i e \vec{R}_j são as posições dos orbitais atômicos i e j , respectivamente.

Futuramente pretendemos considerar termos de ordem mais alta dessa interação a fim de analisarmos o peso destes termos na dinâmica eletrônica do sistema. Vamos verificar se é relevante usá-los na descrição do sistema ou se apenas o termo de ordem mais baixa é suficiente para representar a interação de longa distância de maneira adequada.

8.1.2 Interação coulombiana elétron-buraco

Quando o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é fotoexcitado, surge um buraco no orbital atômico d do íon Ru^{2+} e um elétron é transferido para o orbital molecular π^* de um dos ligantes bipyridina. Nas simulações realizadas nesses dois anos de estudo, não foi considerada esta interação. Pretendemos incluir a interação coulombiana entre o elétron fotoexcitado e o buraco. Essa interação é importante para descrever a dinâmica quântica coerente do par elétron-buraco, que é muito importante em sistemas poliméricos e em processos de transferência de energia, por exemplo.

A energia de interação coulombiana entre o pacote de ondas eletrônico $\rho_e(\vec{r})$ e o buraco $\rho_b(\vec{r}')$ pode ser escrita como

$$U = \int d^3r' \int d^3r \frac{\rho_e(\vec{r}) \rho_b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (8.3)$$

Onde¹

$$\rho_e(\vec{r}) = \sum_{i,j} C_i^{e*} C_j^e \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad \text{e} \quad \rho_b(\vec{r}') = \sum_{k,l} C_k^{b*} C_l^b \phi_k^*(\vec{r}') \phi_l(\vec{r}'). \quad (8.4)$$

Assim, temos que

$$U = \sum_{i,j} \sum_{k,l} C_i^{e*} C_j^e C_k^{b*} C_l^b \int d^3r' \int d^3r \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}') \phi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (8.5)$$

$$= \sum_{i,j,k,l} C_i^{e*} C_j^e C_k^{b*} C_l^b V_{ijkl}^{Coul}. \quad (8.6)$$

Na equação acima, V_{ijkl}^{Coul} é a integral coulombiana bieletrônica que inclui termos de 2, 3 e 4 termos (ÖZMEN et al., 2003; MADJET; ABDURAHMAN; RENGGER, 2006; GUSEINOV; MAMEDOV; AYDIN, 2000; RICO et al., 2004).

8.1.3 Dinâmicas quântica e clássica acopladas

Como foi mencionado ao longo desta dissertação, nosso método utiliza a configuração molecular obtida por mecânica molecular clássica com o sistema no estado fundamental, para posteriormente fazer a dinâmica quântica.

¹Aqui representamos os orbitais atômicos pela letra ϕ .

Os motivos pelos quais fazemos essa aproximação já foram mencionados no texto. Porém, para estudarmos o sistema por tempos mais longos e de forma mais rigorosa, ou para estudarmos o efeito na dinâmica eletrônica na estrutura nuclear do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e do solvente, precisamos calcular as mecânicas clássica e quântica simultaneamente.

APÊNDICE A – Estrutura eletrônica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Metais de transição se caracterizam por possuírem uma camada atômica d incompleta e, como já foi mencionado anteriormente, esses complexos apresentam grande interesse científico devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas que, desde o final da década de 50, vem sendo amplamente investigados, principalmente suas propriedades luminescentes (GAWELDA, 2006). Abaixo detalharemos a estrutura eletrônica do complexo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

A.1 $[Ru(BPY)_3]^{2+}$

O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é formado por três fragmentos 2,2'-bipiridina (bpy) ligados ao íon central Ru^{2+} , como ilustra a Fig. (36).

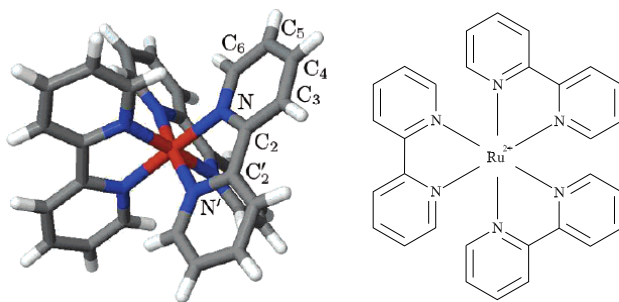


Figura 36: Complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. No esquema da esquerda, o fragmento vermelho representa o íon de rutênio, o fragmento cinza representa átomos de carbono, o azul nitrogênio e o branco hidrogênio.

O átomo de rutênio (Ru) pode assumir diferentes estados de oxidação, desde Ru^{2+} a Ru^{8+} . A estrutura eletrônica do Ru^{2+} é

$$Ru^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4, \quad (A.1)$$

totalizando 42 elétrons. Abaixo ilustramos a forma dos orbitais atômicos s (momento angular $l = 0$), p ($l = 1$) e d ($l = 2$).

Na Fig. (37), o primeiro orbital atômico do tipo d é o d_{z^2} , orientado no eixo z , o segundo orbital é o orbital $d_{x^2-y^2}$, com orientação sobre os eixos x e y e os três orbitais restantes, d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} , respectivamente, estão orientados entre os eixos cartesianos. Da estrutura eletrônica do rutênio (Esquema (A.1)), sabemos que o íon de rutênio apresenta orbitais de fronteira do tipo d .

Antes da formação do complexo, todos os orbitais atômicos d possuem mesma energia, ou seja, são degenerados. Porém, quando o complexo

se forma, há uma separação energética entre os orbitais d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , devido à perturbação eletrostática causada pelos ligantes (Fig. 38). Tal separação pode ser entendida analisando-se a geometria do complexo, pois os orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} estão orientados entre os eixos cartesianos, enquanto que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} orientam-se ao longo dos eixos cartesianos, alinhados na direção dos orbitais moleculares σ (HOMO) dos ligantes.

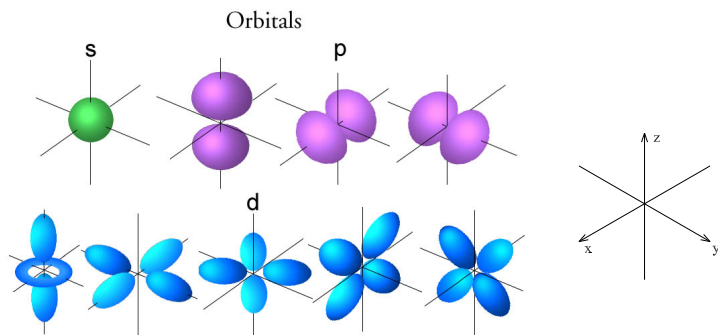


Figura 37: Orbitais atômicos s (verde), p (roxo) e d (azul). À direita estão representados os eixos utilizados nas figuras à esquerda. O orbital atômico p é triplamente degenerado ($l = 1 \implies m = -1, 0, 1$) (p_x , p_y e p_z) e o orbital d é cinco vezes degenerado ($l = 2 \implies m = -2, -1, 0, -1, -2$) (d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

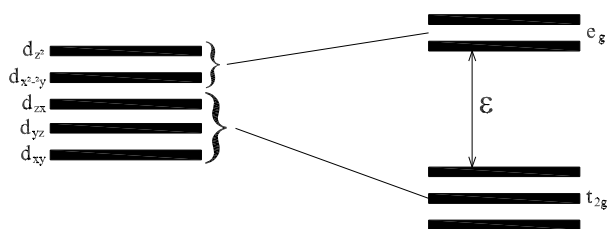


Figura 38: Separação dos orbitais $4d$ do metal central após a formação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Os orbitais atômicos d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} do íon central são responsáveis pela simetria tetraédrica (T_d) do íon central e os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ formam a simetria octaédrica (O_h). No complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, os orbitais moleculares σ dos ligantes estão orientados sobre os eixos cartesianos, interagindo com os orbitais atômicos d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do íon central. Devido à distorção geométrica

causada pelos ligantes, a simetria octaédrica do complexo é distorcida triangularmente (simetria D_3), como visto na Fig. (39). Os nitrogênios dos ligantes distam 2,056 Å do íon central e o ângulo N-Ru-N, para nitrogênios do mesmo ligante, é de $78,7^\circ$ (GAWELDA, 2006), correspondendo a uma pequena distorção na simetria octaédrica, como mencionado anteriormente.

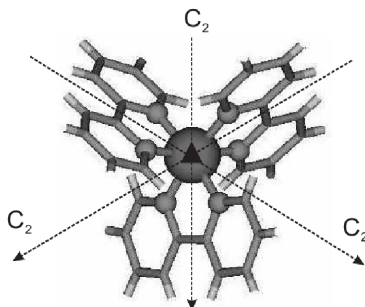


Figura 39: Simetria do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ no estado fundamental. O íon central de Ru é rodeado por três ligantes bipyridinas. O triângulo no centro do Ru representa o eixo de simetria tripla de rotação C_3 (perpendicular ao plano da folha). C_2 representa os eixos de simetria dupla de rotação do complexo, perpendiculares a C_3 . Figura retirada da referência (GAWELDA, 2006).

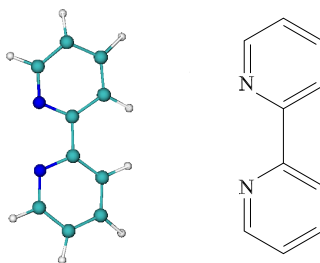


Figura 40: Geometria da molécula 2,2'-bipyridina. Os átomos de hidrogênio (branco), carbono (verde) e nitrogênio (azul) possuem, respectivamente, 1, 6 e 7 elétrons, sendo assim, só há orbitais atômicos do tipo s e p na molécula ($H = 1s^1$; $C = 1s^2 2s^2 2p^2$; $N = 1s^2 2s^2 2p^3$), consequentemente, os orbitais moleculares dos ligantes são do tipo σ e π .

Abaixo ilustramos a formação dos orbitais moleculares do complexo, tendo à esquerda os orbitais do átomo Ru , à direita os orbitais moleculares do fragmento bpy e no centro, os orbitais moleculares do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

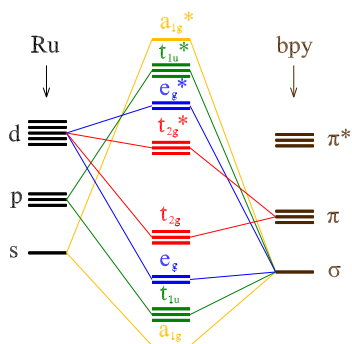


Figura 41: À esquerda, na cor preta, temos os orbitais atômicos da camada 4 do metal central, à direita temos os orbitais moleculares de fronteira dos ligantes bipyridinas e no centro, os orbitais moleculares do complexo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

A.2 FOTOEXCITAÇÃO

O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ apresenta uma diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) de aproximadamente 2,65 eV.

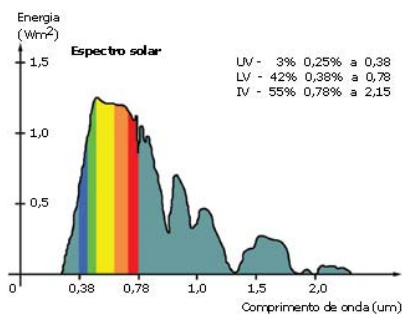


Figura 42: Espectro solar na superfície terrestre.

Portanto, a radiação incidente para a qual ocorre fotoexcitação do complexo está na faixa do espectro visível (400 nm a 700 nm)¹. Este é um dos principais motivos pelo qual o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ desperta grande

¹No capítulo 7 apresentamos o espectro de absorção do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

interesse científico e tecnológico, pois apresenta absorção no visível, onde se encontra grande parte da energia da radiação solar, na superfície terrestre (Fig. (42)).

Há controvérsias na literatura sobre o processo de fotoexcitação do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, com respeito ao estado eletrônico que o complexo assume logo após a absorção do fóton. Sabe-se que após a relaxação, a população eletrônica do estado fotoexcitado se localiza em um dos ligantes bipyridina. O questionamento é se a fotoexcitação ocorre diretamente para um dos ligantes ou se o estado inicialmente fotoexcitado é deslocalizado antes de relaxar para um estado localizado em um dos ligantes. Em resumo, há duas propostas distintas; a primeira, ilustrada na Fig. (43a), sugere que o elétron fotoexcitado assume imediatamente um estado localizado em um dos ligantes, ou seja, o complexo passa do estado fundamental 1GS (*Ground State*, estado fundamental) para o estado excitado, localizado em um dos três ligantes bipyridina (WALLIN et al., 2005; WEBB; KNORR; MCHALE, 2001), conforme o Esquema (A.2),

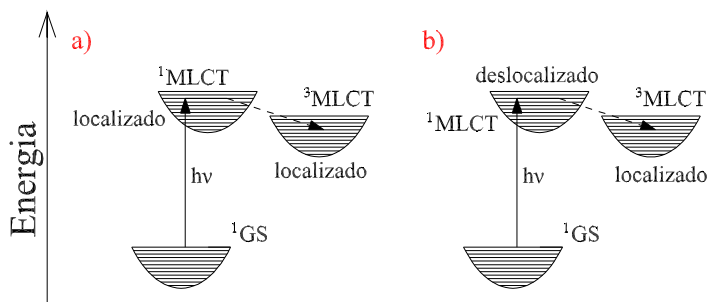
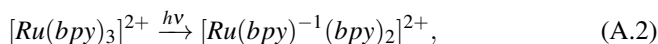
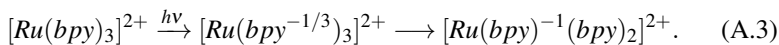


Figura 43: **a)** O complexo, devido a fotoabsorção, passa de seu estado fundamental 1GS para o estado excitado 1MLCT , localizado em um dos ligantes bipyridina, posteriormente relaxa para o estado 3MLCT . **b)** A carga eletrônica, após fotoexcitação, assume inicialmente um estado deslocalizado 1MLCT e em seguida relaxa para um estado 3MLCT , localizado em um dos ligantes. Alguns trabalhos sugerem que a relaxação do estado molecular 1MLCT para o estado 3MLCT ocorre em ~ 300 , 100 e 100 fs (SHANK; MCCUSKER, 2000; MCCUSKER, 2003; GAWELDA et al., 2006).

A segunda proposta, Fig. (43b), sugere que a população eletrônica assume primeiramente um estado molecular deslocalizado, estando a carga distribuída nos três ligantes bipyridina, e posteriormente relaxa para um es-

tado localizado em um dos ligantes ($^3\text{MLCT}$) (SHANK; MCCUSKER, 2000; MCCUSKER, 2003; GAWELDA et al., 2006; CANNIZZO et al., 2006), conforme Esquema (A.3)



Após a carga eletrônica assumir o estado $^3\text{MLCT}$, o elétron pode decair radiativamente para o estado fundamental ^1GS (fluorescência²), processo este que acontece em escala temporal de nanosegundos (MCCUSKER, 2003; GAWELDA et al., 2006). Para estudar processos de decaimento no complexo é preciso utilizar outros métodos de simulação (DALIBARD; CASTIN, 1992; ARNOLDUS; SMAALEN; GEORGE, 1986), devido ao alto custo computacional para propagar o sistema até escalas de tempo de nanosegundos.

Quando o complexo é fotoexcitado, o elétron promovido para o estado singleto $^1\text{MLCT}$ possui a mesma projeção de spin que tinha quando ocupava o estado fundamental ^1GS do complexo. O complexo relaxa para um estado tripleto $^3\text{MLCT}$ localizado sobre um dos ligantes bipyridina, com um tempo característico τ .

Essa relaxação do estado excitado singleto $^1\text{MLCT}$ para o estado tripleto $^3\text{MLCT}$ é caracterizada pela inversão do spin eletrônico do elétron excitado. Este processo de relaxação com mudança de spin chama-se *Inter-System Crossing* (ISC) e ocorre devido ao acoplamento spin-órbita do elétron com o átomo *Ru*. Quanto maior o acoplamento spin-órbita, menor será o tempo de relaxação τ .

Em algumas moléculas orgânicas o tempo de decaimento, após fotoexcitação, é da ordem de 1 ns e a relaxação de spin ocorre em tempos muito maiores (τ da ordem de 10 a 100 ns). Desta forma, em tais moléculas, a relaxação de spin não exerce grande influência na dinâmica eletrônica. Contudo, em complexos com metais de transição, o tempo de relaxação de spin pode ser drasticamente reduzido devido ao acoplamento singleto-tripletto induzido pela interação spin-órbita³ e pela redução da separação energética entre singleto e tripleto. Nestes complexos a relaxação de spin pode chegar a escala temporal de femtosegundos, exercendo grande importância na dinâmica

²Fluorescência ocorre quando o elétron fotoexcitado de uma substância decai para o estado fundamental emitindo um fóton na faixa visível. No fenômeno de fosforescência, o processo é análogo, porém, o tempo de decaimento, ao contrário da fluorescência, é longo, podendo chegar a horas até ocorrer o decaimento, devido ao aprisionamento do elétron excitado em um estado meta-estável. A principal diferença entre estes dois fenômenos é o tempo de decaimento, ultrarrápido para fluorescência ($< 10 \mu\text{s}$), onde o decaimento ocorre de um estado singleto e longo para fosforescência, onde o decaimento radiativo acontece de um estado tripleto.

³Quanto maior o caráter metálico do estado excitado, mais forte é o acoplamento spin-órbita no elétron, diminuindo o tempo de relaxação τ .

eletrônica fotoinduzida do complexo.

Canizzo et al. (CANNIZZO et al., 2006), mediram como tempo de ISC para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, através de transiente de absorção, $\tau \simeq 15$ *fs*. Brasikuttan et al. (BRASIKUTTAN et al., 2002) mediram $\tau \simeq 40$ *fs* através de espectroscopia. Através de medidas de anisotropia de absorção de tempo-resolvido, Yeh et al. (SHANK; MCCUSKER, 2000) mediram $\tau \simeq 100$ *fs*. Damrauer, et al. (DAMRAUER et al., 1997), através de espectroscopia de absorção de tempo resolvido, encontraram $\tau \simeq 300$ *fs*.

APÊNDICE B – Dinâmica molecular

A dinâmica molecular clássica do solvente, do soluto e do sistema soluto/solvente foi feita com o pacote GROMACS (HESS et al., 2008). Os dois solventes considerados foram água e acetonitrila.

No método de mecânica molecular (URAHATA; RIBEIRO, 2004), a interação entre dois sítios i e j é descrita por potenciais intramoleculares (U_{intra}) e intermoleculares (U_{inter})

$$U = U_{inter} + U_{intra}. \quad (\text{B.1})$$

A interação intermolecular é descrita pelo potencial de Lennard-Jones e pela interação coulombiana

$$U_{inter} = \sum_{i < j} f \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}, \quad (\text{B.2})$$

onde a soma é feita sobre todos os pares de átomos i e j . q_i e q_j são as cargas elétricas nos átomos i e j , respectivamente, e r_{ij} a distância entre eles. O fator $f = 1,0$ é usado quando o par atômico é formado por átomos de diferentes moléculas e $f = 0,5$ é usado para interações entre átomos da mesma molécula, com distância mínima de três ligações entre eles.

A interação intramolecular é dada por

$$U_{intra} = \sum_{\text{ligações}} k_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diédros}} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)], \quad (\text{B.3})$$

sendo que as somas são feitas sobre todos os vínculos intramoleculares no sistema (distância r entre átomos, ângulo de flexão θ e ângulos diédros de torção ψ). r_{eq} e θ_{eq} são a distância e o ângulo de equilíbrio, respectivamente.

A acetonitrila é representada por um modelo de seis sítios de interação, composto por três sítios metil-hidrogênio (HC), um sítio metil-carbono (CT), um carbono (YC) e um nitrogênio (YN) (SILVA et al., 2010) e os respectivos parâmetros do campo de força foram derivados por Nikitin and Lyubartsev (ANDRADE; FREIRE, 2007) (Tabs (1) e (3)). A molécula de água foi descrita pelo modelo SPC/E de três sítios de interação (SPC - *Simple Point Charge*, modelo simples de carga pontual) (BERENDSEN; GRICERA; STRAATSMA, 1987) (Tabs. (1) e (3))¹. Nas simulações com água, a estrutura inicial para os cálculos de mecânica molecular foi gerada com o programa DICE (COUTINHO; CANUTO, 1997; ROCHA et al., 2001), baseado

¹Cálculos com o modelo TIP3P produziram resultados equivalentes.

no método de Monte Carlo.

Parâmetros de interação intermolecular			
Átomo	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)	q (e)
Ow	0,316557	0,650194	-0,8200
Hw	0,000000	0,000000	0,4100
HC	0,264953	0,065689	0,1904
CT	0,339967	0,457730	-0,5503
YC	0,354578	0,561070	0,4917
YN	0,301124	0,556890	-0,5126
Ru	0,527947	2,343040	1,4650
N	0,325000	0,711280	-0,2460
C	0,355000	0,292880	0,0250
H	0,242000	0,125520	0,0528

Tabela 1: De cima para baixo, parâmetros de interação intermolecular para a água, acetonitrila e o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, respectivamente. $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i + \epsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ (SILVA, 2011).

Parâmetros de interação intramolecular - SOLVENTE		
Parâmetros de ligação		
Átomos	r_{eq} (nm)	k_r (KJ/(mol.nm ²))
Ow-Hw	0,1000	345000,0
HC-CT	0,1090	284512,0
CT-YC	0,1458	334720,0
YC-YN	0,1157	502080,0

Parâmetros angulares		
Átomos	θ_{eq} (graus)	k_θ (KJ/(mol.rad ²))
Hw-Ow-Hw	109,5	383,00
YN-YC-CT	180,0	669,44
YC-CT-HC	110,0	292,88
HC-CT-HC	109,5	292,88

Tabela 2: Parâmetros de interação intramolecular para a água e para a acetonitrila. As moléculas H_2O e CH_3CN não possuem ângulo diédrico de torção (SILVA, 2011).

As simulações de mecânica molecular do solvente foram feitas com aproximadamente 500 moléculas usando condições de contorno periódicas no ensemble NPT (isotérmico e isobárico). Para preparar o sistema, a temperatura inicial foi de 10 K, aumentando gradualmente até 298 K em um período

Parâmetros de interação intramolecular - SOLUTO			
Parâmetros de ligação			
Átomos	r_{eq} (nm)	k_r (KJ/(mol.nm ²))	
Ru-N	0,2081	224262,4	
C-H	0.1080	307105.6	
C-N	0.1339	404174.4	
C-C	0.1400	392459.2	
Parâmetros angulares			
Átomos	θ_{eq} (graus)	k_θ (KJ/(mol.rad ²))	
C-C-C	120,0	527,18	
C-C-N	124,0	585,76	
C-N-C	117,0	585,76	
C-C-H	120,0	292,88	
N-C-H	116,0	292,88	
Ru-N-C	123,5	866,92	
N-Ru-N (<i>cis</i>)	91,1	679,90	
N-Ru-N (<i>trans</i>)	180.0	204.93	
* Ângulos diédros de torção			
Átomos	θ_{eq} (graus)	k_ψ (KJ/mol)	n
Ru-N-C/C'-C	0.00	5.06264	2
Ru-N-C'-C'	180.00	5.89944	1
Ru-N-C-H	180.00	22.04968	2
N-Ru-N-C	180.00	1.04600	4

Tabela 3: Parâmetros de interação intramolecular para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. * Para os ângulos diédros, os sítios C e C' estão representados na Fig. (44), para os demais parâmetros, não há distinção entre os átomos de carbono.

de 30 ps, em condições de volume constante, seguido por uma simulação de 400 ps a volume constante. A temperatura foi mantida a 298 K usando uma constante de acoplamento de 0,1 ps. Em seguida, uma simulação de 400 ps foi realizada, mantendo o sistema à pressão de 1 bar, através do algoritmo de Berendsen, com constante de acoplamento de 0,2 ps e compressibilidade isotérmica ($10^{11} \kappa$) de $81,7 Pa^{-1}$ (GRABULEDA; JAIME; KOLLMAN, 2000). A constante dielétrica utilizada foi $\epsilon = 1$. A lista de pares não-ligantes foi atualizada a cada dez passos e o raio de corte de interação foi definido como 8 Å. O método de Ewald foi utilizado para calcular a energia eletrostática e uma correção de longo alcance foi aplicada para a interação de van der Waals. Após o equilíbrio, a densidade média ρ e o calor de vaporização

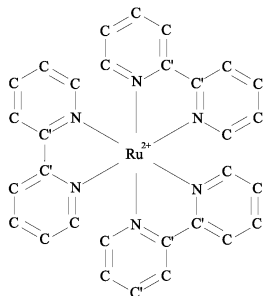


Figura 44: Representação dos sítios atômicos do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Tab. (3)).

ΔH_{vap} foram calculados e comparados com os valores experimentais.

O calor de vaporização foi calculado a partir da média da energia de interação intermolecular $\Delta H_{vap} = -U_{int} + RT$. Os valores obtidos mostram boa concordância com resultados experimentais para a acetonitrila líquida (ANDRADE; FREIRE, 2007; GRABULEDA; JAIME; KOLLMAN, 2000).

Modelo	ρ (kg/m^3)	ΔH_{vap} ($kcal/mol$)
1 ^(a)	760,2	7,93
2 ^(b)	753,8	7,87
Exp ^(c)	776,8	8,01

Tabela 4: Densidade média ρ e calor de vaporização ΔH_{vap} obtidos na dinâmica molecular para a acetonitrila líquida em baixa temperatura (298 K). ^(a)Sistema contendo 216 moléculas, $P = 0,94$ bar. ^(b)Sistema contendo 512 moléculas, $P = 0,98$ bar. ^(c)Experimental, $P = 1,00$ bar (AN; MANSSON, 1983).

Nós analisamos a função de correlação temporal da solvatação que, no regime linear, corresponde à função de correlação temporal energia-energia (MARONCELLI; FLEMING, 1988)

$$C_E(t) = \frac{\langle \delta E_{sol}(0) \delta E_{sol}(t) \rangle}{\langle \delta E_{sol}(0)^2 \rangle}. \quad (B.4)$$

Na Fig. (45) mostramos os cálculos de $C_E(t)$. Tanto no caso da acetonitrila como na água, a relaxação é descrita por uma curva multiexponencial composta por um regime de relaxação ultrarápida devido, principalmente, aos modos inerciais (vibração e libração) e um regime de relaxação lento devido aos modos difusivos (rotação e translação).

Ajustando $C_E(t)$ por uma função multiexponencial, obtemos para a

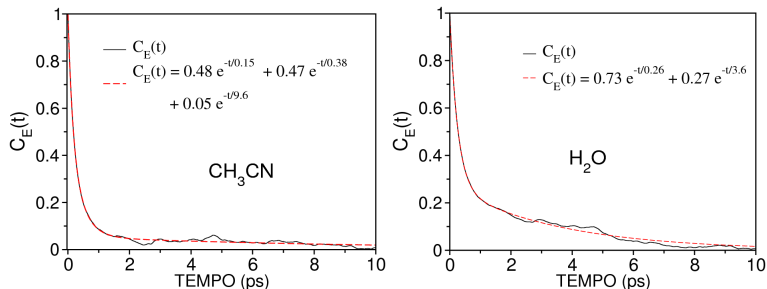


Figura 45: Função de correlação energia-energia, $C_E(t)$, para água (H_2O) e acetoni-trila (CH_3CN) pura. As curvas simuladas (preto) foram ajustadas por exponenciais do tipo $\sum_i a_i \exp(-t/\tau_i)$, com $\sum_i a_i = 1$.

acetonitrila

$$C_E(t) \approx 0,48 \exp\left(-\frac{t}{0,15}\right) + 0,47 \exp\left(-\frac{t}{0,38}\right) + 0,05 \exp\left(-\frac{t}{9,6}\right) \quad (\text{B.5})$$

e para a água

$$C_E(t) \approx 0,73 \exp\left(-\frac{t}{0,26}\right) + 0,27 \exp\left(-\frac{t}{3,6}\right), \quad (\text{B.6})$$

com o tempo em picosegundo.

De acordo com nossos cálculos, o mecanismo de relaxação ultra-rápida da acetonitrila tem tempos característicos $\tau_1 \sim 150\text{-}380 \text{ fs}$ e um tempo de relaxação lenta $\tau_2 \sim 9,6 \text{ ps}$. Para a água, os tempos característicos de relaxação são $\tau_1 \sim 260 \text{ fs}$ (relaxação rápida) e $\tau_2 \sim 3,6 \text{ ps}$ (relaxação lenta).

Os resultados obtidos com a dinâmica molecular clássica evidenciaram concordância qualitativa com resultados da literatura (NOME, 2010; BAGCHI; JANA, 2010; HORNG; GARDECKI; MARONCELLI, 1995) que atribuem tempos característicos de relaxação ultra-rápida $\tau_1 \sim 100\text{-}300 \text{ fs}$ para ambos os solventes e tempos de relaxação τ_2 na escala de picosegundos.

APÊNDICE C – Ortogonalidade das bases atômica e molecular

Como foi mencionado anteriormente, o conjunto de orbitais atômicos não formam uma base ortogonal, enquanto que a base molecular, formada através da aproximação LCAO, forma uma base ortogonal. Neste apêndice iremos demonstrar estas propriedades.

C.1 BASE ATÔMICA

Aproximamos os orbitais atômicos $|i\rangle$ como funções do tipo Slater,

$$\begin{aligned}\langle \vec{r}|i\rangle &= i_{n_i l_i m_i}(r, \theta, \varphi) = R_{n_i}(r)Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) \\ &= (2\zeta_i)^{n_i+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!}} r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi),\end{aligned}\tag{C.1}$$

onde n_i , l_i e m_i são os números quânticos do orbital i .

Dados dois orbitais quaisquer, $|i\rangle$ e $|j\rangle$, o overlap destes dois orbitais atômicos é dado por

$$\begin{aligned}\langle i|j\rangle &= \int_V i_{n_i l_i m_i}(r, \theta, \varphi)^* j_{n_j l_j m_j}(r, \theta, \varphi) dV \\ &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{n_i}^*(r) R_{n_j}(r) Y_{l_i m_i}^*(\theta, \varphi) Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi) r^2 \sin\varphi d\varphi d\theta dr \\ &= \int_0^\infty R_{n_i}(r) R_{n_j}(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_i m_i}^*(\theta, \varphi) Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi) \sin\varphi d\varphi d\theta \\ &= I(r)I(\theta\varphi).\end{aligned}\tag{C.2}$$

Vamos analisar separadamente a parte radial da angular, começando

pela radial:

$$\begin{aligned}
I_r(r; \zeta_i, \zeta_j) &= \int_0^\infty R_{n_i}(r, \zeta_i) R_{n_j}(r, \zeta_j) r^2 dr \\
&= \int_0^\infty \left((2\zeta_i)^{n_i+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n_i)!}} \right) \left((2\zeta_j)^{n_j+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n_j)!}} \right) \\
&\quad r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} r^{n_j-1} e^{-\zeta_j r} r^2 dr \\
&= 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} \int_0^\infty r^{n_i+n_j-2} e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r} r^2 dr \\
&= 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} \int_0^\infty r^{n_i+n_j} e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r} dr \\
&= 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} \left[(-1)^{n_i+n_j} \frac{d^{n_i+n_j}}{d(\zeta_i + \zeta_j)^{n_i+n_j}} \int_0^\infty e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r} dr \right] \\
&= (-1)^{(n_i+n_j)} 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} \frac{d^{n_i+n_j}}{d(\zeta_i + \zeta_j)^{n_i+n_j}} \\
&\quad \left[-(\zeta_i + \zeta_j)^{-1} e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r} \right] \Big|_0^\infty \\
&= (-1)^{(n_i+n_j)} 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} \frac{d^{n_i+n_j} (\zeta_i + \zeta_j)^{-1}}{d(\zeta_i + \zeta_j)^{n_i+n_j}} \\
&= (-1)^{(n_i+n_j)} 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} (n_i + n_j)! (\zeta_i + \zeta_j)^{-(n_i+n_j+1)} \\
&= (-1)^{(n_i+n_j)} 2^{(n_i+n_j+1)} \frac{\zeta_i^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} \frac{\zeta_j^{n_j+1/2}}{\sqrt{(2n_j)!}} (n_i + n_j)! (\zeta_i + \zeta_j)^{-(n_i+n_j+1)} \\
&= (-1)^{(n_i+n_j)} \frac{(n_i + n_j)!}{\sqrt{(2n_i)!} \sqrt{(2n_j)!}} \zeta_i^{n_i+1/2} \zeta_j^{n_j+1/2} \left(\frac{2}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{n_i+n_j+1}. \tag{C.3}
\end{aligned}$$

Na equação acima foi usado que $n_i + n_j$ é sempre inteiro para escrever

$$r^{n_i+n_j} e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r} = (-1)^{n_i+n_j} \frac{d^{n_i+n_j} (e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r})}{d(\zeta_i+\zeta_j)^{n_i+n_j}} = \frac{d^{n_i+n_j} (e^{-(\zeta_i+\zeta_j)r})}{d(\zeta_i+\zeta_j)^{n_i+n_j}}.$$

Vamos agora analisar a parte angular $I_{\theta, \varphi}$:

$$\begin{aligned}
 I(\theta, \varphi) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_i m_i}^*(\theta, \varphi) Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \\
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (-1)^{m_i} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i-m_i)!}{4\pi(l_i+m_i)!}} \left[e^{im_i\varphi} P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) \right]^* \\
 &\quad (-1)^{m_j} \sqrt{\frac{(2l_j+1)(l_j-m_j)!}{4\pi(l_j+m_j)!}} \left[e^{im_j\varphi} P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta) \right] \sin\theta d\theta d\varphi \\
 &= (-1)^{m_i} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i-m_i)!}{4\pi(l_i+m_i)!}} (-1)^{m_j} \sqrt{\frac{(2l_j+1)(l_j-m_j)!}{4\pi(l_j+m_j)!}} \\
 &\quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[e^{im_i\varphi} P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) \right]^* \left[e^{im_j\varphi} P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta) \right] \sin\theta d\theta d\varphi \\
 &= C_{l_i m_i} C_{l_j m_j} \int_0^{2\pi} e^{-im_i\varphi} e^{im_j\varphi} d\varphi \int_0^\pi \left[P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) \right]^* \left[P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta) \right] \sin\theta d\theta \\
 &= C_{l_i m_i} C_{l_j m_j} \int_0^{2\pi} e^{i(m_j-m_i)\varphi} d\varphi \int_0^\pi \left[P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) \right]^* \left[P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta) \right] \sin\theta d\theta \\
 &= C_{l_i m_i} C_{l_j m_j} I_{m_i m_j}(\varphi) I_{l_i l_j}^{m_i m_j}(\theta). \tag{C.4}
 \end{aligned}$$

Acima separamos a parte em φ e θ , sendo que P_l^m são os polinômios associados de Legendre e $C_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$.

Resolvendo $I_{m_i m_j}(\varphi)$, para $m_i = m_j$:

$$\begin{aligned}
 I_{mm}(\varphi) &= \int_0^{2\pi} e^{i(m-m)\varphi} d\varphi \\
 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= 2\pi. \tag{C.5}
 \end{aligned}$$

Para $m_i \neq m_j$:

$$\begin{aligned}
 I_{m_i m_j}(\varphi) &= \int_0^{2\pi} e^{i(m_j - m_i)\varphi} d\varphi \\
 &= \frac{-i}{m_j - m_i} [(e^{i(m_j - m_i)\varphi}]_0^{2\pi} \\
 &= \frac{-i}{m_j - m_i} [e^{2\pi i(m_j - m_i)} - 1] \\
 &= \frac{i}{m_j - m_i} [1 - \cos[2\pi(m_j - m_i)]] \\
 &= \frac{i}{m_j - m_i} (1 - 1) = 0.
 \end{aligned} \tag{C.6}$$

Assim, temos que

$$I_{m_i m_j}(\varphi) = 2\pi \delta_{m_i m_j} \tag{C.7}$$

Resolvendo $I_{l_i l_j}^{m_i m_j}(\theta)$:

$$I_{l_i l_j}^{m_i m_j}(\theta) = \int_0^\pi [P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta)]^* [P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta)] \text{sen}\theta d\theta. \tag{C.8}$$

Fazendo a seguinte mudança de variável: Substituindo $\cos\theta = x \implies -\text{sen}\theta d\theta = dx$:

$$\begin{aligned}
 I_{l_i l_j}^{m_i m_j}(\theta) &= \int_0^\pi [P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta)]^* [P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta)] \text{sen}\theta d\theta \\
 &= \int_0^\pi [P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta)] [P_{l_j}^{m_j}(\cos\theta)] \text{sen}\theta d\theta \\
 &= -\int_1^{-1} [P_{l_i}^m(x)] [P_{l_j}^m(x)] dx \\
 &= \int_{-1}^1 [P_{l_i}^m(x)] [P_{l_j}^m(x)] dx
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

$$= I_{l_i l_j}^m(\theta). \tag{C.10}$$

Onde usamos que $I_{m_i m_j}(\varphi) \neq 0 \iff m_i = m_j$. P_l^m são os polinômios associados

de Legendre e são dados por

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (\text{C.11})$$

$$= (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)^l. \quad (\text{C.12})$$

Voltando a Eq. (C.7), temos

$$\begin{aligned} I_{l_i l_j}^m(\theta) &= \int_{-1}^1 \left[\frac{1}{2^{l_i} l_i!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \right] \\ &\quad \left[\frac{1}{2^{l_j} l_j!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} (x^2-1)^{l_j} \right] dx \\ &= \frac{1}{2^{l_i+l_j} l_i! l_j!} \int_{-1}^1 \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \right] \\ &\quad \left[\frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} (x^2-1)^{l_j} \right] dx. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Integrando por partes na forma:

$$\begin{aligned} u &= (1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \\ dv &= \frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} (x^2-1)^{l_j} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

temos

$$\begin{aligned} I_{l_i l_j}^m(\theta) &= \frac{1}{2^{l_i+l_j} l_i! l_j!} \left\{ (1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \frac{d^{m+l_j-1}}{dx^{m+l_j-1}} (x^2-1)^{l_j} \Big|_{-1}^1 - \right. \\ &\quad \left. \int_{-1}^1 \frac{d}{dx} \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \right] \frac{d^{m+l_j-1}}{dx^{m+l_j-1}} (x^2-1)^{l_j} dx \right\} \\ &= \frac{-1}{2^{l_i+l_j} l_i! l_j!} \int_{-1}^1 \frac{d}{dx} \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2-1)^{l_i} \right] \\ &\quad \left[\frac{d^{m+l_j-1}}{dx^{m+l_j-1}} (x^2-1)^{l_j} \right] dx. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Integrando por partes $m + l_j - 1$ vezes¹, temos que

$$I_{l_i l_j}^m(\theta) = \frac{(-1)^{m+l_j}}{2^{l_i+l_j} l_i! l_j!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^{l_j} \frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2 - 1)^{l_i} \right] dx. \quad (\text{C.16})$$

Expandindo o segundo termos de integração usando a regra de Leibniz:

$$\frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2 - 1)^{l_i} \right] = \sum_{r=0}^{m+l_j} \left\{ \frac{(l_j + m)}{r!(l_j + m - r)!} \frac{d^r}{dx^r} [(1-x^2)^m] \frac{d^{l_i+l_j+2m-r}}{dx^{l_i+l_j+2m-r}} [(x^2 - 1)^{l_j}] \right\}. \quad (\text{C.17})$$

A derivada à esquerda não é nula se $r \leq 2m$ (o maior grau de $(1-x^2)^m$ é $2m$) e a da direita quando $l_i + l_j + 2m - r \leq 2l_j$ (o maior grau de $(x^2 - 1)^{l_j}$ é $2l_j$). Como $l_j \geq l_i$, destas duas condições temos que o termo acima é não nulo quando $l_i = l_j = l$ e $r = 2m$. Assim, a equação acima se torna

$$\frac{d^{m+l_j}}{dx^{m+l_j}} \left[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l_i}}{dx^{m+l_i}} (x^2 - 1)^{l_i} \right] = \frac{(l+m)!!}{(2m)!(l-m)!} \frac{d^{2m}}{dx^{2m}} [(1-x^2)^m] \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} [(x^2 - 1)^l], \quad (\text{C.18})$$

com $l = l_i$. Voltando a Eq. (C.14), temos que

$$I_{l_i l_j}^m(\theta) = \delta_{l_i l_j} \frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l} (l!)^2} \frac{(l+m)!}{(2m)!(l-m)!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^l \frac{d^{2m}}{dx^{2m}} [(1-x^2)^m] \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} [(x^2 - 1)^l] dx \quad (\text{C.19})$$

$$= (-1)^l \delta_{l_i l_j} \frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l} (l!)^2} \frac{(l+m)!}{(2m)!(l-m)!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^l \frac{d^{2m}}{dx^{2m}} [(1-x^2)^m] \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} [(1-x^2)^l] dx. \quad (\text{C.20})$$

¹Assumimos que $l_j \geq l_i$, sem perda de generalização. Pela Eq. (C.11) podemos ver que l_i e l_j ocorrem simetricamente.

Usando que

$$(1-x^2)^n = \sum_{i=0}^n \frac{n!}{i!(n-i)!} (-1)^{n-i} x^{2(n-i)} \quad (\text{C.21})$$

sabemos que o único termo de $(1-x^2)^n$ que sobrevive a $2n$ diferenciações é para $i=0$:

$$\begin{aligned} \frac{d^{2n}}{dx^{2n}}(1-x^2)^n &= \sum_{i=0}^n \frac{n!}{i!(n-i)!} (-1)^{n-i} \frac{d^{2n}}{dx^{2n}} x^{2(n-i)} \\ &= (-1)^n \frac{d^{2n}}{dx^{2n}} x^{2n} \\ &= (-1)^n (2n)! \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Voltando para a integral,

$$\begin{aligned} I_{i,l_j}^m(\theta) &= (-1)^l \delta_{i,l_j} \frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l}(l!)^2} \frac{(l+m)!}{(2m)!(l-m)!} \\ &\quad \int_{-1}^1 (x^2-1)^l \left[(-1)^m (2m)! \right] \left[(-1)^l (2l)! \right] dx \\ &= \delta_{i,l_j} \frac{(-1)^l}{2^{2l}(l!)^2} \frac{(2l)!(l+m)!}{(l-m)!} \int_{-1}^1 (x^2-1)^l dx. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Vamos calcular agora $\int_{-1}^1 (x^2-1)^l dx = (-1)^l \int_{-1}^1 (1-x^2)^l dx$. Fazendo $x = \cos\theta$ temos

$$\begin{aligned} (-1)^l \int_{-1}^1 (1-x^2)^l dx &= (-1)^{l+1} \int_{\pi}^0 (1-\cos^2\theta)^l \text{sen}\theta d\theta \\ &= (-1)^{l+1} \int_{\pi}^0 (\text{sen}\theta)^{2l+1} d\theta. \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

Usando uma tabela de integrais, obtemos que

$$(-1)^l \int_{-1}^1 (1-x^2)^l dx = (-1)^l \frac{2^{2l+1}(l!)^2}{(2l+1)!}. \quad (\text{C.25})$$

Voltando a Eq. (C.21), temos que

$$\begin{aligned}
 I_{l_i l_j}^m(\theta) &= \delta_{l_i l_j} \frac{(-1)^l (2l)!(l+m)!}{2^{2l} (l!)^2 (l-m)!} \left[(-1)^l \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l+1)!} \right] \\
 &= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l_i l_j} = \frac{2}{2l_i+1} \frac{(l_i+m)!}{(l_i-m)!} \delta_{l_i l_j}, \quad (C.26)
 \end{aligned}$$

lembrando que fizemos $l = l_i$ para simplificar a notação nas equações acima. Voltando a Eq. (C.4), temos que

$$\begin{aligned}
 I_{l_i l_j}^{m_i m_j}(\varphi, \theta) &= (-1)^{m_i+m_j} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i-m_i)!}{4\pi (l_i+m_i)!}} \sqrt{\frac{(2l_j+1)(l_j-m_j)!}{4\pi (l_j+m_j)!}} \\
 &\quad \frac{2}{2l_i+1} \frac{(l_i+m_i)!}{(l_i-m_i)!} \delta_{l_i l_j} 2\pi \delta_{m_i m_j} \\
 &= \frac{(-1)^{m_i+m_j} (l_i+m_i)!}{2l_i+1 (l_i-m_i)!} \sqrt{(2l_i+1) \frac{(l_i-m_i)!}{(l_i+m_i)!}} \\
 &\quad \sqrt{(2l_j+1) \frac{(l_j-m_j)!}{(l_j+m_j)!}} \delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j}. \quad (C.27)
 \end{aligned}$$

Usando as Eqs. (C.3) e (C.27) na Eq. (C.2), obtemos que

$$\begin{aligned}
 \langle i|j \rangle &= \frac{(-1)^{m_i+m_j} (l_i+m_i)!}{2l_i+1 (l_i-m_i)!} \sqrt{(2l_i+1) \frac{(l_i-m_i)!}{(l_i+m_i)!}} \sqrt{(2l_j+1) \frac{(l_j-m_j)!}{(l_j+m_j)!}} \\
 &\quad (-1)^{(n_i+n_j)} \frac{(n_i+n_j)!}{\sqrt{(2n_i)!(2n_j)!}} \zeta_i^{n_i+1/2} \zeta_j^{n_j+1/2} \left(\frac{2}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{-(n_i+n_j+1)}. \quad (C.28)
 \end{aligned}$$

Para $|j\rangle = |i\rangle$, temos que $n_j = n_i = n$, $l_j = l_i = l$, $m_j = m_i = m$ e $\zeta_j = \zeta_i = \zeta$:

$$\begin{aligned}
 \langle i|i\rangle &= \frac{(-1)^{2m}}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \\
 &\quad (-1)^{(2n)} \frac{(2n)!}{\sqrt{(2n)!(2n)!}} \zeta^{n+1/2} \zeta^{n+1/2} \left(\frac{2}{\zeta + \zeta} \right)^{2n+1} \\
 &= \frac{1}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \zeta^{2n+1} \left(\frac{2}{2\zeta} \right)^{2n+1} \\
 &= 1.
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

Agora analisamos dois orbitais do mesmo átomo em três casos, o primeiro com $l_i \neq l_j$, o segundo com $m_i \neq m_j$ e o terceiro caso com $l_i \neq m_i$ e $m_i \neq m_j$. Pela Eq. (C.27) temos que

$$\langle i|i\rangle = 0 \tag{C.30}$$

devido a ortogonalidade dos harmônicos esféricos.

Pegamos agora dois orbitais de dois átomos quaisquer ($n_j \neq n_i$) com $l_j = l_i = l$ e $m_j = m_i = m$, o overlap será

$$\begin{aligned}
 \langle i|j\rangle &= \frac{(-1)^{2m}}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{(2l+1) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \\
 &\quad (-1)^{(n_i+n_j)} \frac{(n_i+n_j)!}{\sqrt{(2n_i)!(2n_j)!}} \zeta_i^{n_i+1/2} \zeta_j^{n_j+1/2} \left(\frac{2}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{-(n_i+n_j+1)} \\
 &= (-1)^{(n_i+n_j)} \frac{(n_i+n_j)!}{\sqrt{(2n_i)!(2n_j)!}} \zeta_i^{n_i+1/2} \zeta_j^{n_j+1/2} \left(\frac{2}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{-(n_i+n_j+1)}
 \end{aligned} \tag{C.31}$$

Ou seja, temos que

$$\langle i|j\rangle \neq 1 \implies \langle i|j\rangle = S_{ij}, \tag{C.32}$$

onde S_{ij} é o overlap eletrônico entre os orbitais atômicos i e j . S_{ij} será

$$\begin{aligned} S_{ij} &= 1, \text{ se } n_i = n_j, l_i = l_j, m_i = m_j \\ S_{ij} &= 0, \text{ se } l_i \neq l_j \text{ ou } m_i \neq m_j \text{ ou ambos,} \\ S_{ij} &= (-1)^{(n_i+n_j)} \frac{(n_i+n_j)!}{\sqrt{(2n_i)!(2n_j)!}} \zeta_i^{n_i+1/2} \zeta_j^{n_j+1/2} \left(\frac{2}{\zeta_i + \zeta_j} \right)^{n_i+n_j+1}, \\ &\text{se } n_i \neq n_j, l_i = l_j \text{ e } m_i = m_j. \end{aligned}$$

C.2 BASE MOLECULAR

Agora que provamos a não ortogonalidade da base atômica, vamos analisar a ortogonalidade da base molecular.

O orbitais moleculares são escritos como uma combinação de orbitais atômicos,

$$|\phi\rangle = \sum_{\phi=1}^N C_{i\phi} |i\rangle, \quad (\text{C.33})$$

onde os coeficientes $C_{i\phi}$ são obtidos através da equação de autovalores

$$H|\phi\rangle = \varepsilon_\phi |\phi\rangle, \quad (\text{C.34})$$

onde ε_ϕ é a energia do orbital molecular ϕ .

Lembrando como é definido o hamiltoniano do sistema², sabemos que o mesmo é simétrico e real, da álgebra linear temos que a base formada por estes autovetores é ortogonal e que os mesmos são reais³. Portanto, a base formada pelos orbitais moleculares é ortogonal, ao contrário da base atômica.

² $H = H_o + V$, onde H_o é o hamiltoniano semiempírico de Wolfsberg-Helmholtz (simétrico e real) e V é o potencial dipolar (simétrico e real).

³Assim como os autovetores, os autovalores (energias) também são reais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN, X. M.; MANSSON, M. Enthalpies of combustion and formation of acetonitrile. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 15, 1983.
- ANDRADE, P. C. P.; FREIRE, J. A. Effective hamiltonians for the nonorthogonal basis set. *J. Chem. Phys.*, v. 118, 2003.
- ANDRADE, P. C. P.; FREIRE, J. A. New six-site acetonitrile model for simulations of liquid acetonitrile and its aqueous mixtures. *A. P. J. Comput. Chem.*, v. 28, 2007.
- ARNOLDUS, H. F.; SMAALEN, S. van; GEORGE, T. F. Theriiial relaxation of adsorbed atoms in an intense laser field. *Phys. Rew. B*, v. 34, 1986.
- BAGCHI, B.; JANA, B. Solvation dynamics in dipolar liquids. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, 2010.
- BALZANI, V.; JURIS, A.; VENTURI, M. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 759–833, 1996.
- BERENDSEN, H. J. C.; GRICERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 91, 1987.
- BRADLEY, P. G. et al. Vibrational spectroscopy of the electronically excited state. 5. time-resolved resonance raman study of tris(bipyridine)ruthenium(ii) and related complexes. definitive evidence for the "localized"mlct state. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, 1981.
- BRANDT, P.; NORRBY, T.; AKERMARK, B. Molecular mechanics (mm3*) parameters for ruthenium(ii)-polypyridyl complexes. *Inorg. Chem.*, v. 37, 1998.
- BRASIKUTTAN, A. C. et al. Ultrafast fluorescence detection in tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(ii) complex in solution: Relaxation dynamics involving higher excited states. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, 2002.
- CANNIZZO, A. et al. Broadband femtosecond fluorescence spectroscopy of $[ru(bpy)_3]^{2+}$. *Angew. Chem.*, v. 118, 2006.
- CARLOS, R. M. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Quim. Nova*, v. 30, p. 1686–1694, 2007.

- COOLEY, L. F. et al. Intramolecular electron transfer in linked tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(ii)/diquat complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 110, 1988.
- COUTINHO, K.; CANUTO, S. *DICE*. São Paulo, 1997.
- DALIBARD, J.; CASTIN, Y. Effective hamiltonians for the nonorthogonal basis set. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, 1992.
- DAMRAUER, N. H. et al. Femtosecond dynamics of excited-state evolution in $[ru(bpy)_3]^{2+}$. *Science*, v. 275, 1997.
- DOBROVITSKI, V. V.; RAEDY, H. A. D. Efficient scheme for numerical simulations of the spin-bath decoherence. *Phys. Rev.*, v. 67, 2003.
- GAWELDA, W. *Time-resolved x-ray absorption spectroscopy of transition metal complexes*. Tese (Doutorado) — École Polytechnique Fédéral de Lausanne, Lausanne, 2006.
- GAWELDA, W. et al. Effective hamiltonians for the nonorthogonal basis set. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, 2006.
- GRABULEDA, X.; JAIME, C.; KOLLMAN, P. Effective hamiltonians for the nonorthogonal basis set. *A. J. Comput. Chem.*, v. 21, 2000.
- GREGORY, J. K. et al. The water dipole moment in water clusters. *Science*, v. 275, 1997.
- GUSEINOV, I. I.; MAMEDOV, B. A.; AYDIN, R. Computation of molecular integrals over slater-type orbitals. iv. calculation of multicenter electron-repulsion integrals using recurrence relations for overlap integrals. *J. of Mol. Struct.*, v. 503, 2000.
- HAUPT, R. L.; HAUPT, S. E. *Practical Genetic Algorithm*. New Jersey, EUA: Wiley-Interscience, 2004. 253 p.
- HESS, B. et al. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 4, 2008.
- HORNG, M. L.; GARDECKI, A. P.; MARONCELLI, M. Effective hamiltonians for the nonorthogonal basis set. *J. Phys. Chem.*, v. 99, 1995.
- KOBER, E. M.; SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. Solvent dependence of metal-to-ligand charge-transfer transitions. evidence for initial electron localization in mlct excited states of 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(ii) and osmium(ii). *Inorg. Chem.*, v. 23, 1984.

MADJET, M. E.; ABDURAHMAN, A.; RENGER, T. Intermolecular coulomb couplings from ab initio electrostatic potentials: Application to optical transitions of strongly coupled pigments in photosynthetic antennae and reaction centers. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, 2006.

MALONE, R. A.; KELLEY, D. F. Interligand electron transfer and transition state dynamics in ru(II)trisbipyridine, journal = *J. Chem. Phys.*, year = 1991, volume = 95 pages = 8970-8976.

MARKMANN, A. *Propagation Methods*. Outubro 2003. <<http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/andreas/academic/handouthtml/index.html>>. Acessado em 22/10/2003.

MARONCELLI, M.; FLEMING, G. R. Computer simulation of the dynamics of aqueous solvation. *J. Chem. Phys.*, v. 89, 1988.

MCCUSKER, J. K. Femtosecond absorption spectroscopy of transition metal charge-transfer complexes. *Acc. Chem. Res.*, v. 36, 2003.

MCGLYNN, S. P. et al. *Introduction to Applied Quantum Chemistry*. New York, EUA: Holt, Rinehart and Winston, 1971. 472 p.

MORET, M. et al. Electron localization dynamics in the triplet excited state of $[ru(bpy)_3]^{2+}$ in aqueous solution. *Chem. Eur. J.*, v. 16, 2010.

MORET, M.; TAVERNELLI, I.; ROTHLISBERGER, U. Combined qm/mm and classical molecular dynamics study of $[ru(bpy)_3]^{2+}$ in water. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, 2009.

NOME, R. A. Ultrafast dynamics of solvation: the story so far. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 21, 2010.

NOZAKI, K. et al. Theoretical studies of phosphorescence spectra of tris(2,2'-bipyridine) transition metal compounds. *Inorg. Chem.*, v. 45, 2006.

OH, D. H.; BOXER, S. G. Stark effect spectra of $ru(diimine)_3^{2+}$ complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, 1989.

OHBA, T.; IKAWA, S. Far-infrared optical-constants of liquid acetonitrile at 238 to 373-k as measured with a synchrotron radiation source. *Mol. Phys.*, v. 73, 1991.

PAL, S. K. et al. Biological water: Femtosecond dynamics of macromolecular hydration. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, 2002.

- REGO, L. G. C. *Coherent electron-phonon states in suspended quantum dots: decoherence and dissipation effects*. Novembro 2007. <<http://arxiv.org/abs/0711.1630>>. Acessado em 11/11/2007.
- REGO, L. G. C. et al. Visible light sensitization of TiO_2 surfaces with alq3 complexes. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, 2010.
- RICO, J. F. et al. Efficiency of the algorithms for the calculation of Slater molecular integrals in polyatomic molecules. *J. of Comp. Chem.*, v. 25, 2004.
- RIVELINO, R. et al. Electronic polarization in liquid acetonitrile: A sequential monte carlo/quantum mechanics investigation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 407, 2005.
- ROCHA, W. R. et al. An efficient quantum mechanical/molecular mechanics monte carlo simulation of liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, v. 335, 2001.
- SHANK, A. T. Y. and C. V.; MCCUSKER, J. K. Ultrafast electron localization dynamics following photo-induced charge transfer. *Science*, v. 289, 2000.
- SHAW, G. B.; BROWN, C. L.; PAPANIKOLAS, J. M. Investigation of interligand electron transfer in polypyridyl complexes of os(II) using femtosecond polarization anisotropy methods: Examination of $os(bpy)_3^{2+}$ and $os(bpy)_2(mab)^{2+}$. *J. Phys. Chem. A*, v. 106, 2002.
- SILVA, R. da. *Investigação da interface TiO_2 /eletrolito em células solares de corantes por métodos de dinâmica molecular e estrutura eletrônica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- SILVA, R. da et al. Study of redox species and oxygen vacancy defects at TiO_2 -electrolyte interfaces. *J. Phys. Chem C*, v. 114, 2010.
- URAHATA, S. M.; RIBEIRO, M. C. C. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, v. 120, 2004.
- WALLIN, S. et al. Femtosecond transient absorption anisotropy study on $[ru(bpy)_3]^{2+}$ and $[ru(bpy)(py)_4]^{2+}$. ultrafast interligand randomization of the mlct state. *J. Phys. Chem. A*, v. 109, 2005.
- WEBB, M. A.; KNORR, F. J.; MCHALE, J. L. Resonance raman spectrum of $[ru(bipyridine)_3]^{2+}$ in water, acetonitrile and their deuterated derivatives: The possible role of solvent in excited-state charge localization. *J. Raman Spectrosc.*, v. 32, 2001.

ÖNFELT, B. et al. Femtosecond linear dichroism of dna-intercalating chromophores: Solvation and charge separation dynamics of $[ru(phen)_2dppz]^{2+}$ systems. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v. 97, 2000.

ÖZMEN, A. et al. Computation of two-center coulomb integrals over slater-type orbitals using elliptical coordinates. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 118, 2003.