

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

Bruno Clasen Hames

**POLARIZAÇÃO INTRAMOLECULAR E  
SEPARAÇÃO DE CARGA EM  
ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES**

**Florianópolis(SC)**

**2014**



Bruno Clasen Hames

**POLARIZAÇÃO INTRAMOLECULAR E  
SEPARAÇÃO DE CARGA EM ESTRUTURAS  
SUPRAMOLECULARES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Orientador: Luis Guilherme de Carvalho Rego

Florianópolis(SC)

2014

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

Hames, Bruno Clasen  
Polarização Intramolecular e Separação de Carga em  
Estruturas Supramoleculares / Bruno Clasen Hames ;  
orientador, Luis Guilherme de Carvalho Rego -  
Florianópolis, SC, 2014.  
127 p.

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

Inclui referências

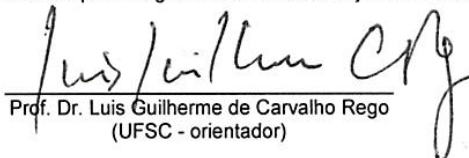
1. Física. 2. Polarização Intramolecular. 3. Dinâmica  
Nuclear. 4. Separação de Carga. I. Rego, Luis Guilherme de  
Carvalho. II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

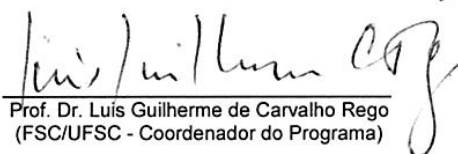


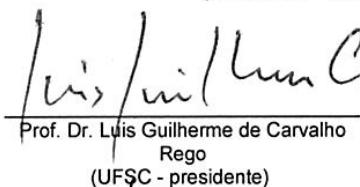
**Polarização Intramolecular e Separação de Carga em  
Estruturas Supramoleculares**

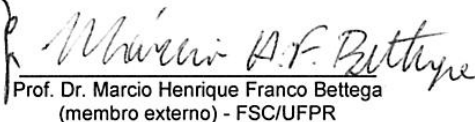
**Bruno Clasen Hames**

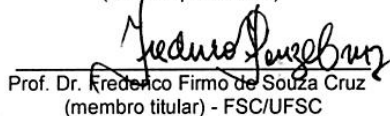
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

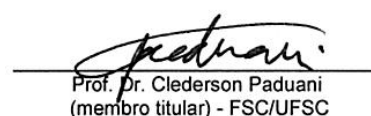
  
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(UFSC - orientador)

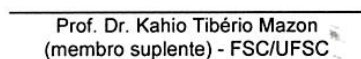
  
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)

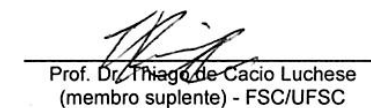
  
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho  
Rego  
(UFSC - presidente)

  
Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega  
(membro externo) - FSC/UFPR

  
Prof. Dr. Frederico Firmino de Souza Cruz  
(membro titular) - FSC/UFSC

  
Prof. Dr. Clederson Paduani  
(membro titular) - FSC/UFSC

  
Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon  
(membro suplente) - FSC/UFSC

  
Prof. Dr. Thiago de Cacio Luchese  
(membro suplente) - FSC/UFSC



*Este trabalho dedico à minha família e amigos.*



# Agradecimentos

Agradeço ao meu pai, minha mãe e minha irmã por todo apoio, carinho, incentivo e suporte que sempre me deram.

Aos meus avós que sempre estiveram presente em todas as etapas da minha vida.

A minha tia Vânia que me ajudou na época de graduação quando passei por momentos difíceis, tornando possível minha formação.

A minha tia Sandra, tio Emir, tia Rita, tia Oni, tio Tony e tio Baumann que sempre me estenderam a mão, estando dispostos a me ajudar caso precisasse.

Ao meu tio Kiliano que sempre acreditou em mim.

Aos meus amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram com meu trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao professor Luis Guilherme de Carvalho Rego, por toda ajuda e pela paciente orientação.

Ao professor Kahio Tiberio Mazon pela sua colaboração.

Ao projeto REUNI pela concessão da bolsa de mestrado.



# Resumo

Estruturas supramoleculares artificiais coletoras de luz são produzidas para reproduzir os mecanismos de transdução de energia luminosa para eletroquímica observados na fotossíntese natural. Dentre elas o protótipo carotenóide(C)-porfirina(P)-fulereno( $C_{60}$ ) tem sido o mais estudado. Vários experimentos realizados em tal estrutura, e em outras semelhantes, mostram que o estado fotoexcitado  $C^{-1}P-C_{60}$  decai para o estado de carga separada metaestável  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  dentro de poucos picossegundos, enquanto que o estado de carga separada final,  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$ , é obtido dentro de centenas de picossegundos. Este trabalho introduz um hamiltoniano de Hückel Estendido polarizável não linear que descreve a dinâmica da carga e o efeito de separação de carga de elétron e buraco em tais tríades por meio de simulações de dinâmica quântica realizadas para o par elétron-buraco fotoexcitado. Os resultados são interpretados com base no efeito de autoconfinamento produzido pela Equação de Schrödinger não linear e esclarecem o papel desempenhado pela polarizabilidade no fenômeno de separação de carga.

**Palavras chave:** Supramolecular, Hamiltoniano de Hückel polarizável não linear, separação de carga, tríades, autoconfinamento, dinâmica quântica.





# Abstract

Artificial light-harvesting supramolecular structures reproduce the light-to-electrochemical energy transduction mechanisms observed in natural photosynthesis. Among them the prototypical carotenoid(C)–porphyrin(P)–fullerene(C<sub>60</sub>) type of structures have been the most studied. Several experiments performed in such structures, and others alike, have shown that the photoexcited state C<sup>-1</sup>P–C<sub>60</sub> decays to the metastable charge-separated state  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  within a few picoseconds, whereas the final charge-separated state,  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$ , is obtained within hundreds of picoseconds. This work introduces a nonlinear polarizable extended Hückel Hamiltonian that describes the charge dynamics and charge-separation effects in such triads by means of quantum dynamics simulations performed on the photoexcited electron-hole pair. The results are interpreted on the basis of the discrete self-trapping equation and enlighten the role played by the polarizability on charge-separation phenomena.

**Key-words:** Supramolecular, nonlinear polarizable extended Hückel Hamiltonian, charge separation, triads, self-trapping, quantum dynamics.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Processos de perda de eficiência numa célula solar de silício . . . . .	20
Figura 2 – A) Diagrama de energia para células solares sensibilizadas por corante. B) Visão esquemática de um CSSC. C) Um exemplo de um módulo CSSC flexível . . . . .	24
Figura 3 – Heterojunção interpenetrada de P3HT/PCBM . . . . .	25
Figura 4 – Esquema dos níveis de energia das heterojunções de P3HT/PCBM . . . . .	27
Figura 5 – Eficiência e custo por metro quadrado referente as três gerações de células solares . . . . .	28
Figura 6 – Espectro solar e os comprimentos de onda que sensibilizam a célula solar de três junções . . . . .	29
Figura 7 – Evolução da eficiência das células solares ao longo dos anos. <a href="http://www.nrel.gov/ncpv/">www.nrel.gov/ncpv/</a> . . . . .	30
Figura 8 – Estrutura da tríade Carotenóide-Porfirina-Fulereo . . . . .	34
Figura 9 – Estrutura da hexade $(P_{ZP})_3 - (P_{ZC}) - (P-C_{60})$ . . . . .	36
Figura 10 – Estrutura da díade $OPV_n-C_{60}$ e dos compostos $MP-C_{60}$ e $OPV_n$ . . . . .	36
Figura 11 – Estrutura do tipo doador/ponte/aceitador . . . . .	38
Figura 12 – Estrutura química de alguns carotenóides . . . . .	40
Figura 13 – Espectro de alguns carotenóides . . . . .	41
Figura 14 – Sistema de nomenclatura de Fischer para a porfirina . . . . .	43
Figura 15 – Típico espectro de absorção na região UV-visível de uma porfirina de base livre . . . . .	44
Figura 16 – Orbitais da porfirina de base livre . . . . .	45

Figura 17 – Estrutura do fulereno $C_{60}$ . . . . .	46
Figura 18 – Espectro de absorção do $C_{60}$ em hexano . . . . .	47
Figura 19 – Estrutura química do fulereno $C_{70}$ . . . . .	48
Figura 20 – Espectro de absorção do $C_{70}$ em hexano . . . . .	49
Figura 21 – Relação entre o número de carbonos e o gap de energia HOMO – LUMO dos fulerenos . . . . .	50
Figura 22 – Diagrama de energia para os estados eletrônicos do $C_{60}$ e do $C_{70}$ . . . . .	51
Figura 23 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares do fulereno . . . . .	51
Figura 24 – A) Estrutura química da tríade C-P- $C_{60}$ . B) Espectro de absorção da tríade . . . . .	52
Figura 25 – A) Estados transientes da tríade <b>1</b> , ilustrada à direita. B) Estrutura química das tríades do tipo carotenóide–porfirina–fulereno . . . . .	55
Figura 26 – A) Estrutura química da tríade C – P – $C_{60}$ estudada nesta dissertação. B) Típica conformação obtida da geometria após a termalização em fase gasosa a 300K . . . . .	78
Figura 27 – Densidade de carga dos pacotes de ondas fotoexcitados do buraco (azul) e do elétron (vermelho)	81
Figura 28 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos da tríade, sem levar em conta os efeitos da dinâmica nuclear e da polarização . . . . .	82
Figura 29 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos da tríade, considerando apenas a dinâmica nuclear . . . . .	83

Figura 30 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos que compõem a tríade, levando em conta a combinação dos efeitos da dinâmica nuclear e da polarização . . . . .	83
Figura 31 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo . . . . .	85
Figura 32 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade	86
Figura 33 – Plote da intensidade do campo de dipolo-induzido produzido pela presença de um par elétron-buraco fotoexcitado . . . . .	87
Figura 34 – Densidade de estados (DOS) para a tríade . . .	89
Figura 35 – O gráfico da esquerda mostra a evolução temporal das energias dos orbitais moleculares desocupados sobre o qual os pacotes de ondas são propagados. Na direita, os orbitais correspondentes calculados em $t = 0$ . . . . .	90
Figura 36 – A) Estrutura química da tríade $C - P - C_{60}$ formada por meso-substituinte-tetraarila porfirina. B) Típica conformação geométrica obtida após a termalização da dinâmica molecular em fase gasosa a 300 K . . . . .	91
Figura 37 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde) . . . . .	92

Figura 38 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde). As linhas contínuas e descontínuas representam diferentes procedimentos de construção do pacote de ondas inicial. . .	93
Figura 39 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde). As linhas contínuas e descontínuas representam diferentes procedimentos de construção do pacote de ondas inicial. . .	95
Figura 40 – Funções de correlação de pares dependente do tempo $C_{\alpha\beta}$ para as probabilidades de ocupação nos fragmentos que compõem a tríade . . . . .	97
Figura 41 – Representação esquemática da cinética para o pacote de ondas do elétron . . . . .	98
Figura 42 – Representação esquemática da cinética para o pacote de ondas do buraco. . . . .	98
Figura 43 – Correlação de carga-energia dependente do tempo, para a ocupação eletrônica no fragmento FUL . .	99
Figura 44 – Entropia dos pacotes de ondas do elétron e do buraco . . . . .	101
Figura 45 – Método de propagação do pacote de ondas . . .	110
Figura 46 – Cálculos da força de oscilador como função do número de onda para a tríade, para o fragmento carotenóide, porfirina e fulereno . . . . .	114

# Lista de abreviaturas e siglas

AO	Atomic Orbital
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAR	Carotenóide
CR	Centro de Reação
CSC	Célula Solar Convencional
CSE	Célula Solar Excitônica
CSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
DFT	Density Functional Theory
DFTB	Density Functional based Tight Binding
DM	Dinâmica Molecular
DOS	Density of States
EHT	Extended Hückel Theory
FUL	Fulereno
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital

MO	Molecular Orbital
PPH	Porfirina
STO	Orbital do Tipo Slater
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
TDDFTB	Time Dependent Density Functional Tight Binding
VSIP	Potencial de Ionização do Estado de Valência



# Sumário

	Lista de ilustrações . . . . .	9
1	INTRODUÇÃO . . . . .	17
	Introdução . . . . .	17
1.1	Dispositivos Fotovoltaicos . . . . .	17
1.2	Fotoconversão Natural na Fotossíntese . . . . .	31
1.3	Estruturas Supramoleculares Coletoras de Luz . . . . .	32
2	TRÍADE C-P-C <sub>60</sub> . . . . .	39
2.1	Carotenóide . . . . .	39
2.2	Porfirina . . . . .	42
2.3	Fulereno . . . . .	45
2.4	Tríade Carotenóide - Porfirina - Fulereno . . . . .	52
3	MÉTODOS TEÓRICOS . . . . .	57
	Métodos Teóricos . . . . .	57
3.1	Método DFT-TB . . . . .	57
3.2	Método de Hückel Polarizável Não Linear . . . . .	64
3.3	Dinâmica Quântica Eletrônica . . . . .	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	77
	Resultados e Discussões . . . . .	77
4.1	Influência da Dinâmica Nuclear e da Polarização no Processo de Separação de Carga . . . . .	81
4.2	Simulação de Separação de Carga . . . . .	84

4.3	O Pacote de Ondas Inicial Definido Como Uma Combinação Linear dos Orbitais de Fronteira . . . . .	92
4.4	Dinâmica de Transferência de Carga . . . . .	95
5	CONCLUSÃO . . . . .	103
	Conclusões e Perspectivas . . . . .	103
A	. . . . .	105
A.1	Equação de Schrödinger Não Linear Dependente do Tempo . . . . .	105
B	. . . . .	109
B.1	Mudança de Base . . . . .	109
C	. . . . .	113
C.1	Espectro de Absorção . . . . .	113
	Referências . . . . .	115

# 1 Introdução

## 1.1 Dispositivos Fotovoltaicos

O interesse por fontes renováveis de energia tem crescido de maneira inaudita nos últimos anos. Dentre as alternativas energéticas mais promissoras podemos destacar a eólica, a nuclear, a geotérmica, a hídrica, a biomassa e a solar, entre outras. Em particular, inúmeros estudos vêm sendo realizados a fim de utilizar a energia proveniente do Sol, uma energia limpa, ilimitada e de fluxo abundante, porém pouco explorada. É possível converter a luz solar em eletricidade nas células fotovoltaicas, também é possível convertê-la em combustível nas células fotoeletroquímicas acopladas à catalisadores sem nenhum impacto ambiental [1]. Para ocorrer a conversão da energia luminosa do Sol em eletricidade ou combustível uma série efeitos físico-químicos devem acontecer: fotoexcitação de um material, separação de carga, coleta dos portadores livres e armazenamento da energia eletroquímica em outros materiais. Dependendo do tipo de célula estas etapas podem ocorrer sequencialmente ou simultaneamente, também podem ocorrer no mesmo material ou em diferentes materiais. Nesta dissertação apresentamos um estudo teórico sobre uma das etapas intermediárias desse processo: a separação de carga (dissociação do par elétron-buraco fotoexcitado) em estruturas supramoleculares.

Os dispositivos fotovoltaicos estão em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento desde 1839, quando o físico francês

Alexandre-Edmond Becquerel [2] observou pela primeira vez este efeito. O efeito fotovoltaico é a conversão da energia de uma fonte luminosa em energia elétrica. São muitas as tecnologias capazes de produzir tal efeito, e são diversas as pesquisas realizadas a fim de obter um melhor rendimento e estabilidade na produção de energia, uma longa vida útil e baixo preço dos dispositivos.

De uma maneira geral, os dispositivos fotovoltaicos ou células solares podem ser divididos em dois grupos: as células solares convencionais (CSC) como as de junção  $p - n$  no silício e as células solares excitônicas (CSE), cujo grupo inclui as células solares sensibilizadas por corantes, as células solares de pontos quânticos e as células solares orgânicas [3].

Nas células solares excitônicas os pares elétron-buraco gerados após a absorção dos fótons difundem pelo material até encontrar uma heterojunção, onde os éxcitons são dissociados, gerando portadores de carga livres. Como resultado, temos os elétrons de um lado da interface e os buracos do outro. Nas células solares convencionais os elétrons e buracos livres são produzidos no próprio semicondutor inorgânico. É relevante mencionar algumas outras diferenças entre as CSE e as CSC: como a mobilidade dos portadores, o valor da constante dielétrica que é muito maior nas CSC do que nas CSE, e o grau de pureza, entre outras.

O transporte dos portadores, a recombinação e a separação dos éxcitons são processos fundamentais nas duas classes de células solares, porém, são mais difíceis de serem tratadas nas CSE do que nas CSC. A energia de ligação de um éxciton no polímero fotoativo ou no cromóforo é maior que a energia de ligação entre um elétron e um buraco nas células convencionais, isso graças ao baixo valor da constante dielétrica que é

característico dos materiais orgânicos, além da fraca interação eletrônica intermolecular. Ainda hoje o processo de separação de carga não é muito bem compreendido nas interfaces do tipo orgânico/orgânico.

Os dispositivos fotovoltaicos podem ser classificados historicamente em três gerações, cujas características depreciamos a seguir.

A primeira geração está baseada nas pastilhas de silício monocristalino e correspondem atualmente a cerca de 85% do mercado comercial [1]. Os dispositivos desse tipo possuem um amplo espectro de absorção partindo do ultravioleta até a região próxima do infravermelho [4], o que acaba refletindo de forma positiva na sua eficiência que gira em torno dos 18% nas células comerciais, chegando a 25% em laboratório [1]. Embora tenham uma boa eficiência, esses sistemas são caros e o processo de produção é bastante complexo, pois os materiais precisam ter um alto grau de pureza, da ordem de 99.9999%, o que acaba encarecendo essas células [5].

A estrutura básica desse dispositivo é a junção semicondutora  $p - n$ . Essa junção surge quando se adiciona impurezas doadoras e receptoras em quantidades precisas ao silício fundido, criando assim o silício do tipo  $p$  (Si- $p$ ) e o silício do tipo  $n$  (Si- $n$ ). O semicondutor do tipo  $p$  é dopado com impurezas aceitadoras, ou seja, alguns átomos de silício são substituídos por átomos com pelo menos um elétron a menos na camada de valência, em comparação ao Si. Em geral se utiliza o elemento boro para esse fim. Já no semicondutor do tipo  $n$ , a impureza doadora possui pelo menos um elétron a mais na camada de valência. A dopagem do tipo  $n$  pode ser feita com átomos de fósforo. Na

junção os elétrons livres do semiconductor tipo  $n$  difundem para o material tipo  $p$  produzindo um campo elétrico na junção, pois os átomos dopados com impurezas aceitadoras, na região  $p$ , ficam ionizados negativamente e os da região tipo  $n$  ficam ionizados positivamente. À medida em que esse campo aumenta, a difusão de elétrons da região  $n$  para a região  $p$  fica mais difícil. As bandas de valência (BV) e de condução (BC), que são bem definidas para cada um dos materiais separadamente, curvam-se na junção formando uma região de depleção caracterizada pela ausência de elétrons e buracos, conforme pode ser visto na Figura 1 [6, 7].

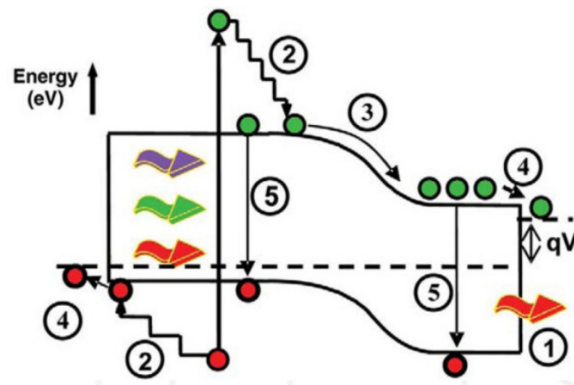


Figura 1 – Processos de perda de eficiência numa célula solar de silício [8].

Quando este dispositivo é exposto a uma fonte luminosa absorve fótons, que excitam elétrons da BV para a BC, gerando assim pares elétron-buraco que são facilmente dissociados pela energia térmica e são separados na junção devido a presença do campo elétrico. O éxciton é mantido coeso pela atração Coulombiana, mas o rompimento dessa atração é facilitado pelo alto valor da constante dielétrica do silício,  $\epsilon_r \approx 12$  [9], pelo fato dos estados envolvidos estarem altamente deslocalizados [9], e pela junção  $p - n$ .

A eficiência das células solares baseadas na junção  $p - n$  depende de alguns fatores. Em primeiro lugar, nem todo fóton é capaz de promover o efeito fotovoltaico. Se a energia dos fótons for menor do que o *band gap*, essa energia não pode ser aproveitada, uma vez que o fóton não possui energia suficiente para promover um elétron da BV para a BC e gerar um par elétron-buraco, o qual, após sua dissociação, poderá ser convertido em eletricidade. Caso a energia do fóton seja maior do que a energia do *band gap*, o excesso é dissipado na estrutura cristalina em forma de calor. A recombinação do par elétron-buraco também é um dos efeitos que compromete a eficiência do dispositivo. Além desses, o trabalho realizado pelo campo elétrico da junção para dissociar o éxciton também prejudica a eficiência do dispositivo.

Em 1961 William Shockley e Hans Queisser estabeleceram um marco fundamental para o desempenho das células solares [1, 4, 10]. Esse resultado foi obtido sob quatro suposições: a célula deve ser composta por uma única junção  $p - n$ , cada fóton coletado pelo dispositivo é responsável pela excitação de um par elétron-buraco, todo excesso de energia proveniente do fóton é convertido em relaxação térmica e, por fim, a célula deve ser exposta a luz solar não concentrada. Nessas condições as células com uma única junção, em particular as de silício monocristalino estão limitadas a uma eficiência de aproximadamente 31%. O limite de Shockley-Queisser pode ser excedido se uma das premissas citadas anteriormente for violada. Por exemplo, usando luz solar concentrada pode-se aumentar o limite de 31% para 41% nas células com uma única junção, ainda levando-se em conta a relaxação térmica. Uma desvantagem das células solares de junção única é que apenas uma fração dos fótons é capturada, fótons com energia menor que o gap da junção não

são absorvidos, e aqueles com energia superior dissipam o excesso de energia na relaxação térmica. O progresso dessas células com o passar dos anos pode ser observado na Figura 7, através do ícone quadrado azul com um círculo branco no meio, para o caso das células solares submetidas a luz concentrada. O quadrado azul totalmente preenchido designa os dispositivos irradiados com luz não concentrada.

A segunda geração de células solares surgiu com o intuito de produzir dispositivos com custo mais baixo do que os da primeira geração. Nesse quadro temos as células solares de silício policristalino e de silício amorfo, que são mais baratas que as células de silício monocristalino. Entretanto, sua eficiência não é comparável aos dispositivos da primeira geração. Fazendo parte deste grupo temos também os filmes finos, que apresentam características de extremo interesse como leveza e flexibilidade, principalmente quando produzidos sobre substratos poliméricos. Vantagens como essas estimulam as pesquisas de novos materiais, mesmo que estes não garantam uma eficiência tão alta quanto a das células convencionais de silício monocristalino. Um dos motivos de interesse dessa tecnologia é a facilidade de produção em grande escala com preços acessíveis. Dentre os vários tipos de células solares baseadas em filmes finos, os filmes de telureto de cádmio (CdTe) têm despertado interesse na comunidade científica. O composto CdTe tem sido intensamente estudado devido a sua grande capacidade de absorção e por possuir um *band gap* de aproximadamente 1.5 eV [11]. A eficiência dos módulos comerciais de CdTe passa dos 10%. Na Figura 7 o círculo verde com fundo amarelo representa o avanço que essa tecnologia alcançou nos últimos anos. Recentemente, células fotovoltaicas que utilizam perovisquita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  como camada fotoativa e material



transportador de carga atingiram eficiências acima de 15% [12].

A terceira geração das células solares veio para tentar melhorar o baixo desempenho e a funcionalidade das células da segunda geração. Para isso novas tecnologias e novos materiais foram desenvolvidos. O estudo sobre o mecanismo de separação de carga em estruturas orgânicas supramoleculares que apresentaremos nesta dissertação está diretamente relacionado ao efeito fotovoltaico que ocorre em estruturas supramoleculares utilizadas nos dispositivos da terceira geração.

Dispositivos fotovoltaicos mais baratos podem ser produzidos utilizando outros tipos de materiais. No entanto, sua eficiência pode ficar comprometida. Neste contexto podemos citar algumas tecnologias de menor custo, como as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC), que constituem uma classe de dispositivos híbridos pois são formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos, vide Figura 2. Essas células são constituídas de duas placas de vidro recobertas por filmes finos de um substrato semiconductor transparente, por exemplo, o óxido de índio dopado com flúor (FTO). Sobre o lado condutor de uma dessas placas é depositada uma fina camada com espessura de algumas dezenas de micrometros de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que é um material não tóxico. Após um tratamento térmico essas placas são dopadas com corantes orgânicos ou organo-metálicos. Sobre a superfície condutora da outra placa de vidro é depositado uma fina camada de platina, para que a mesma execute a função de eletrodo positivo da célula. O espaço entre as duas lâminas é preenchido com um eletrólito que transporta elétrons para regenerar o corante, após a dissociação do éxciton na interface corante/ $\text{TiO}_2$ . A injeção do elétron no

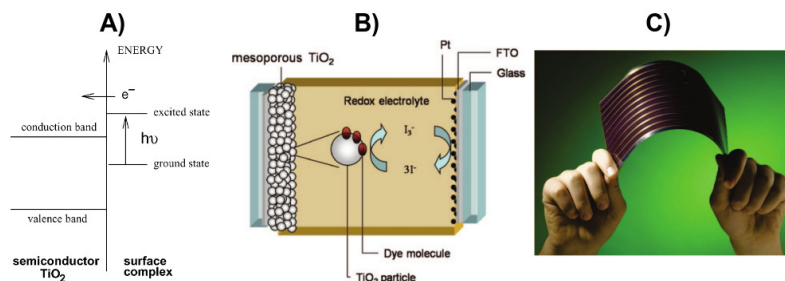


Figura 2 – A) Diagrama de energia para células solares sensibilizadas por corante [13]. B) Visão esquemática de um CSSC [15]. C) Um exemplo de um módulo CSSC flexível [15].

TiO<sub>2</sub> se dá numa escala de tempo de centenas de femtossegundos [13]. O dióxido de titânio é transparente à luz visível e possui um band gap de 3,2 eV, sendo necessário luz ultravioleta para gerar um éxciton, daí a necessidade de sensibilização óptica por uma camada de corante sobre o mesmo. A escolha do corante é fundamental para se obter uma boa eficiência de conversão. Para minimizar perdas e otimizar a taxa de transferência eletrônica, deve haver um adequado alinhamento entre os níveis de energia do TiO<sub>2</sub>, do corante e do par redox dissolvido no eletrólito. Em geral essas células possuem um único pigmento o que acaba limitando seu espectro de absorção e sua eficiência, que está em torno de 12%[14]. A evolução dessas células pode ser vista na Figura 7 através do círculo vermelho com fundo branco.

Um outro sistema bastante estudado são os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, com destaque para as heterojunções interpenetradas, compostas pelos materiais do tipo poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico-metil ester (PCBM). Morfologias desse tipo são produzidas para aumentar a área ativa de absorção e minimizar a distância de difusão do par elétron-buraco gerado na fotoexcitação até a interface. Nesses dispositivos, o

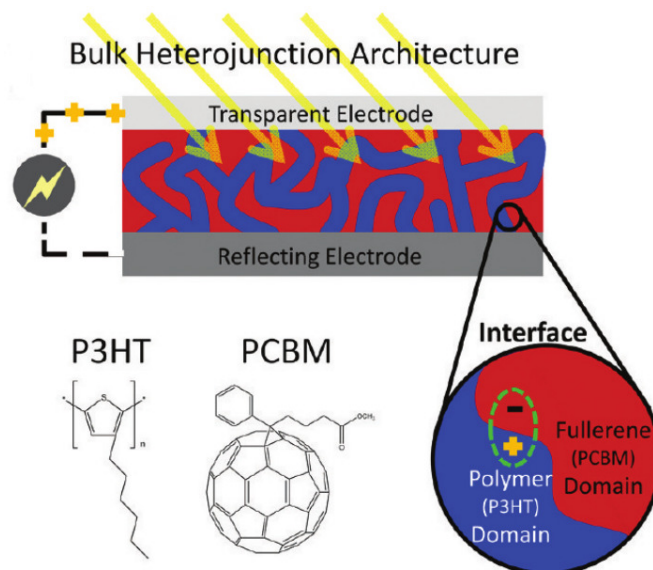


Figura 3 – Heterojunção interpenetrada de P3HT/PCBM [16].

polímero P3HT é o material fotoativo, doador de elétrons e transportador de buracos. A luz incidente excita um elétron do P3HT, da banda de estados ocupados para a banda de estados desocupados, criando assim um par elétron-buraco no P3HT que se difunde até a interface entre os materiais, onde só então o éxciton é dissociado, como pode ser visto na Figura 3. Após a dissociação excitônica o buraco permanece na banda de valência do polímero P3HT, enquanto o elétron é transferido para o estado LUMO do PCBM. O processo de separação do par elétron-buraco ainda hoje não está satisfatoriamente descrito. Um entendimento detalhado sobre esse processo pode ser fundamental para a produção de células solares baratas mais eficientes.

Alguns estudos indicam que os éxcitons podem ser dissociados algumas dezenas de ângstrons da interface [17, 18], gerando elétrons e buracos parcialmente separados, os quais são efetivamente dissociados na interface. Segundo Forrest [19] a

separação do éxciton na interface gera um par elétron buraco com excesso de energia vibracional, a qual pode ser usada para superar a forte atração Coulombiana [17]. Caruso estudou a dissociação do par elétron-buraco a uma certa distância da interface, para tal foi feita uma analogia com as reações de transferência eletrônica em uma molécula do tipo doador/ponte/aceitador, onde a transferência de carga ocorre a longas distâncias. Outros estudos indicam que a estrutura eletrônica do P3HT, quando em contato com o PCBM, fica diferente daquela obtida no *bulk* do polímero [18]. As cadeias de P3HT nas proximidades da interface tornam-se desordenadas e, conseqüentemente, são caracterizadas por um aumento do *band gap*. Como nas camadas mais internas a estrutura tende a permanecer mais planar, o *gap* de energia é menor nessa região. O elétron na região desordenada do P3HT pode facilmente migrar para o estado LUMO do PCBM, mas o buraco é repellido por causa da existência de um gradiente de energia próximo da interface. Este mecanismo está ilustrado na Figura 4. A formação de um estado de carga separada é energeticamente favorável quando comparada ao processo de recombinação do par. A eficiência dessa classe de dispositivos está um pouco acima dos 8% [16].

Ainda outra tecnologia pertencente à terceira geração, as células solares baseadas em pontos quânticos estão sendo pesquisadas nos últimos anos devido à possibilidade de se atingir eficiência maior do que as células solares tradicionais. Pontos quânticos, produzidos a partir de nanopartículas de materiais semicondutores, já são utilizados com êxito para melhorar o desempenho de diodos emissores de luz e fotodetectores [20]. A vantagem desses materiais está no controle sobre o tamanho das nanopartículas, que permite controlar o *band gap* entre as

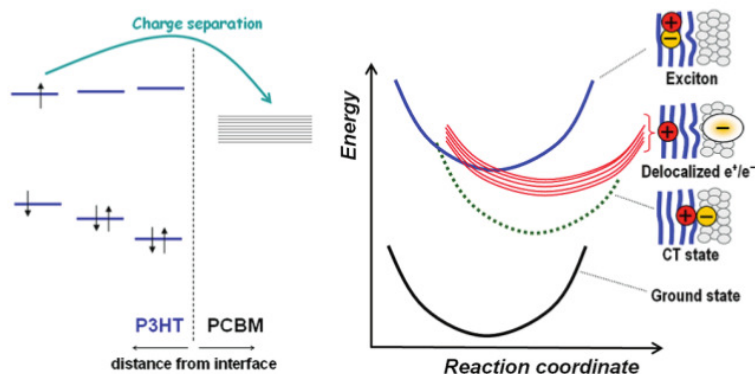


Figura 4 – Esquema dos níveis de energia das heterojunções de P3HT/PCBM [18].

bandas de energia e a transferência de carga. Nanopartículas têm sido empregadas em diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos, mostrando-se sempre uma alternativa bastante promissora. Por exemplo, compostos de  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$  e  $\text{SnO}_2\text{CdS}$  têm sido utilizados com sucesso em células solares sensibilizadas por corante para melhorar os processos de separação e propagação de carga. Em particular, nanopartículas de CdSe, InP e PbS possuem um estreito *band gap* e seu espectro de absorção está na região do espectro visível. Neste caso, nanopartículas são utilizadas para aumentar a coleta de energia luminosa. Nas células solares de  $\text{TiO}_2$  dopadas com nanopartículas, a rede porosa de  $\text{TiO}_2$  é preenchida pelas nanopartículas de CdSe que absorvem radiação no visível. Nanopartículas de CdSe também são utilizadas nas heterojunções interpenetradas de P3HT com PCBM para facilitar a separação de carga e a geração de fotocorrente com luz visível. Apesar de ser uma tecnologia nova, o progresso ilustrado na Figura 7 pelo losango vermelho de fundo branco indica um futuro promissor para essa classe de dispositivos fotovoltaicos.

A Figura 5 mostra um quadro das três gerações de

dispositivos fotovoltaicos, relacionando o percentual de eficiência com o custo em dolares por metro quadrado.

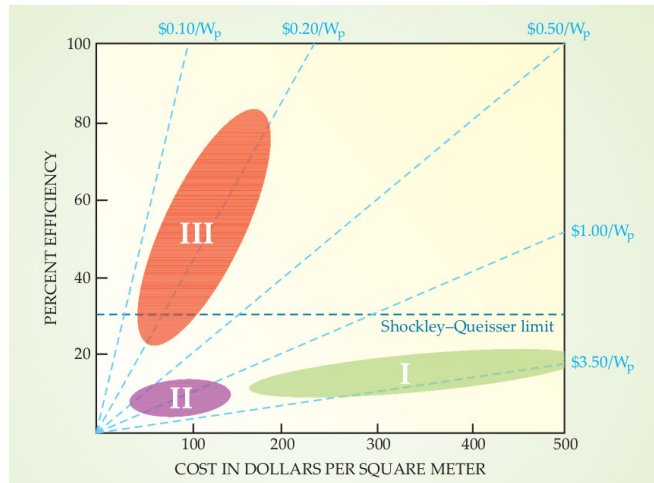


Figura 5 – Eficiência e custo por metro quadrado referente as três gerações de células solares [1].

Um exemplo de dispositivos fotovoltaicos que ultrapassam o limite de Shockley e Hans Queisser são os dispositivos com múltiplas junções, que são construídos por empilhamento de subcélulas sensíveis à radiação de diferentes comprimentos de onda, como pode ser visto na Figura 6. O uso de tal tecnologia aumenta o espectro de absorção do dispositivo fotovoltaico. A subcélula superior é responsável por absorver os fótons mais energéticos. À medida que penetram na célula, fótons com comprimento de onda mais longos excitam as camadas mais internas. Entre uma subcélula e outra existe uma junção túnel: uma fina camada da ordem de dezenas de nanômetros, transparente e altamente dopada. Essa junção separa a região tipo *p* da subcélula do topo da região tipo *n* da célula do meio. Portanto, essa junção é uma das partes mais importantes destas células, pois o rendimento e eficiência da mesma podem ser extremamente afetados por ela. Essas células

podem absorver fótons com comprimento de onda da região do ultravioleta ao infravermelho. A radiação com comprimento de onda curto possui um alto coeficiente de absorção e é absorvida logo nas primeiras camadas. Fótons de maior comprimento de onda passam pela subcélula inicial, sendo absorvidos nas camadas seguintes [21]. Um mecanismo semelhante ocorre no processo fotossintético natural, onde diferentes pigmentos capturam fótons de diferentes comprimentos de onda [4].

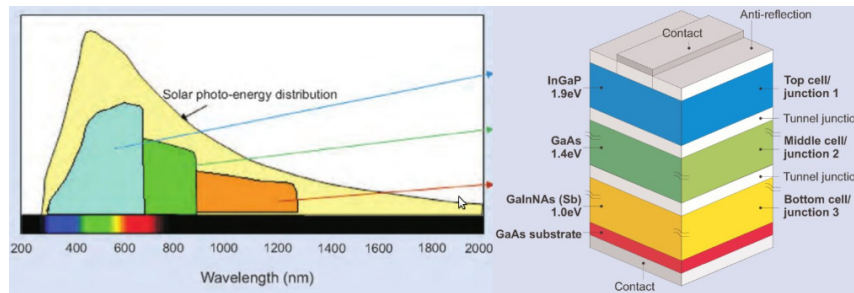


Figura 6 – Espectro solar e os comprimentos de onda que sensibilizam a célula solar de três junções [21].

Nesse aspecto as células de três junções se destacam como as mais eficientes até o momento, passando dos 40%, como pode ser visto na Figura 7. O limite teórico de eficiência para as células solares de duas junções irradiadas com luz não concentrada é de 43%; para três junções é de 49% e para infinitas junções 66%[1]. Essa classe de dispositivos possui uma eficiência ímpar, vide Figura 7. O triângulo invertido roxo totalmente preenchido representa as células iluminadas com luz não concentrada, enquanto que os triângulos invertidos roxo com círculo branco no meio indicam as células irradiadas com luz concentrada. Infelizmente o custo desses dispositivos é extremamente elevado, o que acaba restringindo a aplicação dessas células. Em geral seu uso é voltado às aplicações espaciais, como por exemplo em satélites.



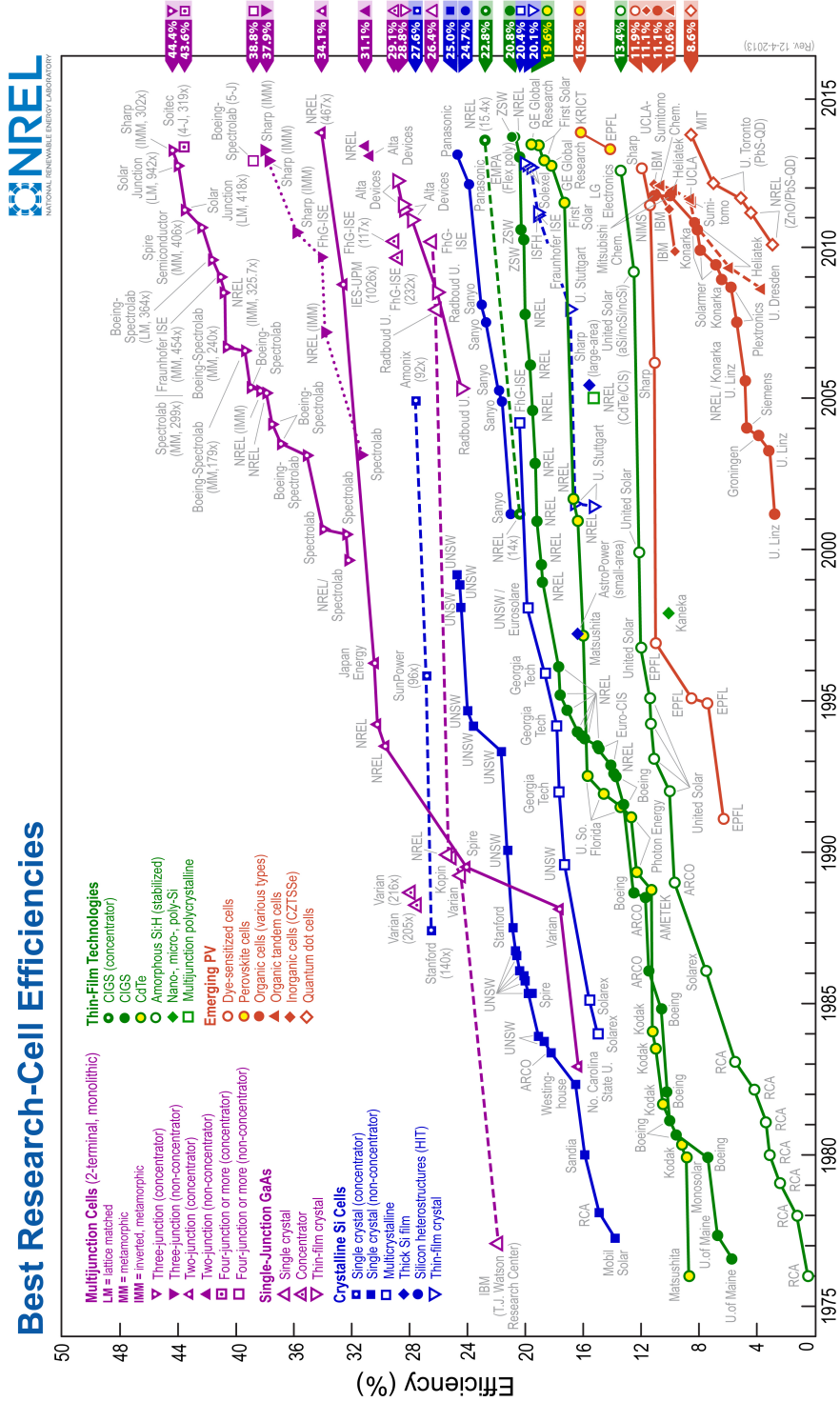


Figura 7 – Evolução da eficiência das células solares ao longo dos anos. [www.nrel.gov/ncpv/](http://www.nrel.gov/ncpv/).



## 1.2 Fotoconversão Natural na Fotossíntese

As plantas, algas e algumas bactérias, ao longo de sua evolução, desenvolveram sofisticados receptores fotossensíveis (antenas) capazes de absorver a luz solar com grande eficiência e convertê-la em energia química através do processo de fotossíntese. A absorção de luz (fótons) gera excitações eletrônicas nas estruturas moleculares denominadas antenas. Essas excitações são rapidamente transferidas até um centro de reação (CR), numa escala de tempo de 1 - 10 picossegundos [22], onde ocorre a separação do par elétron-buraco fotoexcitado [4, 14, 23, 24, 25]. Segundo Devens Gust os CR são basicamente dispositivos fotovoltaicos, pois é neles que ocorre a separação de carga [26] e, conseqüentemente, a energia luminosa é convertida em energia eletroquímica.

Os dispositivos fotovoltaicos do tipo excitônicos possuem algumas características em comum com a fotossíntese natural. Os dois processos capturam a energia solar, no entanto, possuem diferentes finalidades. Nos organismos fotossintéticos o produto final é a geração de biomassa ou combustível químico, enquanto que nas células solares o objetivo é a produção de eletricidade.

Na fotossíntese, um mecanismo utilizado pelas plantas para aumentar a eficiência da coleta de luz consiste na utilização de diferentes cromóforos. Centenas deles garantem a absorção dos fótons provenientes da região visível do espectro (400 - 700 nm). Nas células solares a base de silício o espectro de absorção é ainda mais amplo, do ultravioleta até regiões próximas do infravermelho.

A estimativa da eficiência da fotossíntese na produção

de carboidratos não é uma tarefa muito simples, porém o limite teórico para tal está em torno de 12%. Quando se leva em conta fatores como a perda de fótons coletados e o processo de respiração necessário para manter o organismo vivo a eficiência cai pela metade. No caso dos dispositivos fotovoltaicos baseados nas células de silício monocristalino de uma única junção  $p - n$  o limite teórico estabelecido por Shockley-Queisser é de aproximadamente 31% como já mencionado anteriormente.

### 1.3 Estruturas Supramoleculares Coletoras de Luz

Estruturas supramoleculares coletoras de luz são sintetizadas artificialmente com o objetivo de compreender e reproduzir os mecanismos presentes na fotossíntese natural. Sua arquitetura constitui-se do acoplamento de moléculas capazes de doar e receber elétrons. Os cromóforos são responsáveis pela absorção dos fótons nas antenas, sendo assim, essas moléculas são selecionadas pelo seu tamanho, forma, *gap* de energia, características espectrais e funcionalidade [22]. Na fotossíntese natural são encontrados cromóforos dos tipos carotenóides e clorofilas, este último um pigmento baseado na molécula da porfirina.

Com o avanço no campo da síntese de compostos orgânicos, inúmeras estruturas moleculares dos mais variados tamanhos e complexidade vêm sendo estudados, a fim de reproduzir e aperfeiçoar os mecanismos iniciais, de coleta de energia e separação de cargas, que ocorrem na fotossíntese. Uma das grandes vantagens da fotossíntese artificial é a enorme variedade de cromóforos disponíveis para construir o sistema [23]. Estruturas artificiais têm sido construídas a partir dos mesmos pigmentos encontrados na fotossíntese natural. Para isso cromóforos constituídos

por carotenóides e porfirinas têm sido extensivamente utilizados [24, 26, 27, 28, 29, 30]. A transferência de energia é uma das etapas mais importantes nas células solares orgânicas, pois elas são estágios que antecedem o estado de carga separada. A dissociação do par elétron-buraco fotoexcitado é um dos primeiros passos, de uma série de eventos, para que se consiga converter a energia do fóton em energia eletroquímica. Um entendimento detalhado acerca do processo transferência de carga e energia entre polímeros conjugados (doadores de elétrons) e o fulereno (aceitador de elétrons) é necessário para que se possa aprimorar a conversão de energia nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos [31, 32, 33, 34]. A eficiência da separação do par elétron-buraco é ditada pela escolha das moléculas doadoras e aceitadoras que compõem a estrutura supramolecular.

O estado de carga separada deve possuir um longo tempo de vida. Após a absorção dos fótons e a separação do éxciton em cargas livres, fenômenos como recombinação podem ocorrer e precisam ser minimizados para garantir uma melhor eficiência, tanto na fotossíntese natural quanto na fotossíntese artificial. Estados de carga separada com longo tempo de vida são fundamentais. Na fotossíntese natural esses estados são garantidos por uma série de eventos que aumentam a distância entre o elétron e o buraco. O aumento da distância entre as cargas implica na redução do acoplamento eletrônico e na redução da taxa de recombinação. Díades, tríades e sistemas maiores tem sido desenvolvidos com o objetivo de gerar esses estados de carga separada com longo tempo de vida.

Um programa de pesquisas pioneiro na área de estudos sobre fotossíntese artificial foi criado no *Center for the Study*

of *Early Events in Photosynthesis*, na Universidade do Arizona. Desde a década de 1990, o grupo vem sintetizando uma família de estruturas moleculares compostas pelos grupos carotenóide(C), porfirina(P) e fulereno( $C_{60}$ ), dentre outros. Uma das estruturas mais conhecidas e estudadas é a tríade C-P- $C_{60}$ , ilustrada na Figura 8. Vários outros grupos têm estudado e realizado experimentos sobre diferentes sistemas de captura de luz, no entanto a arquitetura da tríade C-P- $C_{60}$  permanece sendo uma das mais investigadas. Essas estruturas são sintetizadas com o objetivo de reproduzir os processos iniciais da fotossíntese que, essencialmente, consistem na fotoexcitação seguida por uma transferência eletrônica entre os fragmentos da tríade e a produção de um estado meta-estável de carga separada. Essas estruturas supra-moleculares foram sintetizadas visando obter a dissociação do par elétron-buraco fotoinduzido, numa escala de poucos picossegundos, para gerar o estado  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ . À formação deste último, segue-se uma transferência eletrônica secundária para gerar o estado  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$  com um rendimento próximo de 100%. Essa última configuração deveria ter um longo tempo de vida tornando possível o acesso a energia gerada pela separação de carga.

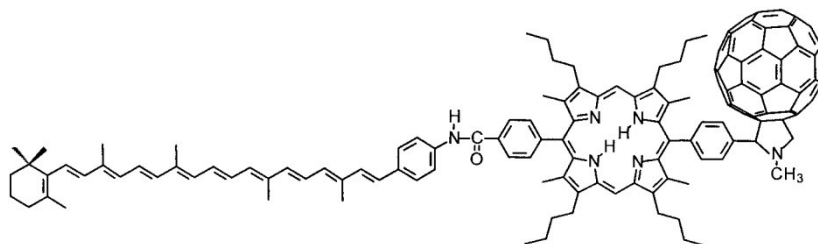


Figura 8 – Estrutura da tríade Carotenóide-Porfirina-Fulereno [24].

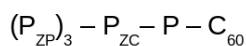
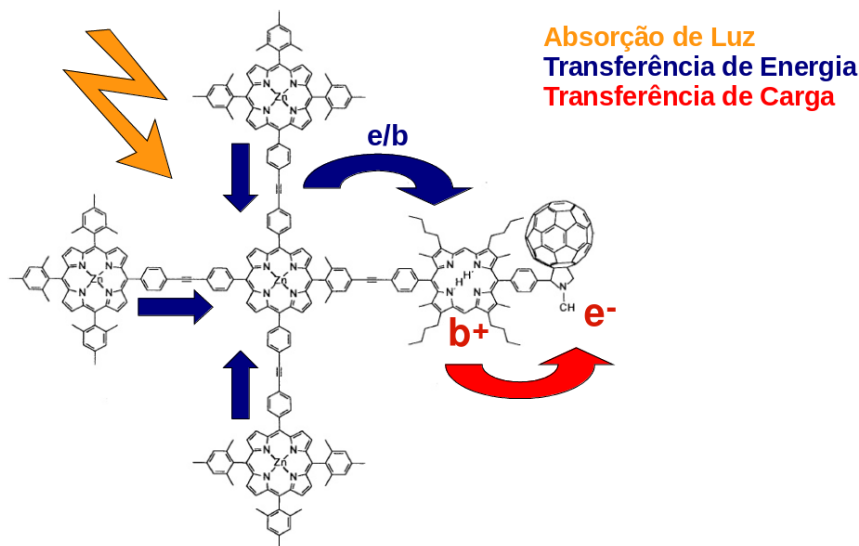
A porfirina tem um papel fundamental nessas estruturas, pois atua como antena ao absorver a energia de um fóton,

passando para o estado excitado. Uma importante característica dessa classe de moléculas – que desempenham diversas funções biológicas – é seu espectro de absorção na região UV-visível [35, 36, 37]. Além de atuar como antena ela desempenha a função de doador de elétron nesses sistemas. O fulereno, por sua vez, devido a geometria que lhe confere grande afinidade eletrônica, consegue acomodar a baixo custo energético alguns elétrons, fazendo dele um excelente aceitador de cargas. O grupo carotenóide foi acrescentado a esta estrutura para tornar o tempo de vida do estado carga separada cerca de mil vezes mais estável, quando comparado à mesma estrutura sem a presença deste [24]. O grupo do professor Denves Gust publicou uma série de artigos relacionados a essas estruturas, investigando a influência da temperatura, do solvente e dos ligantes da porfirina [30]. Uma outra característica que essas moléculas deveriam ter seria uma alta solubilidade numa grande variedade de solventes [28].

Além da tríade ilustrada na Figura 8, moléculas de porfirina podem ser combinadas de diversas maneiras para formar antenas que capturam os fótons direcionando sua energia aos centros de reação. Um exemplo são as estruturas ilustradas na Figura 9 [25]. Nesse caso há três porfirinas periféricas ( $P_{ZP}$ )<sub>3</sub> que desempenham o papel de antenas ao capturar a energia dos fótons, convertendo-a em excitação eletrônica, e transferindo para uma porfirina central ( $P_{ZC}$ ) e, depois, ao centro de reação (P-C<sub>60</sub>), que promove a separação do par elétron-buraco.

Há diferentes mecanismos capazes de produzir separação de carga em sistemas orgânicos, um caso interessante ocorre com as estruturas ilustradas na Figura 10, compostas por oligômeros (p-fenileno vinileno) (OPV) ligados ao fulereno. Os processos

### Estruturas Fotossintéticas Artificiais: Imitando a Fotossíntese



J. Phys. Chem. A 2002; 106: 2036 – 2048

Figura 9 – Estrutura da hexade  $(P_{ZP})_3 - (P_{ZC}) - (P-C_{60})$  [25].

de transferência de energia e carga nessas estruturas tem sido extensivamente estudadas tanto em solução quanto na forma de filmes finos. Os resultados observados nesses dois sistemas são significativamente diferentes [32, 33, 34, 38, 39].

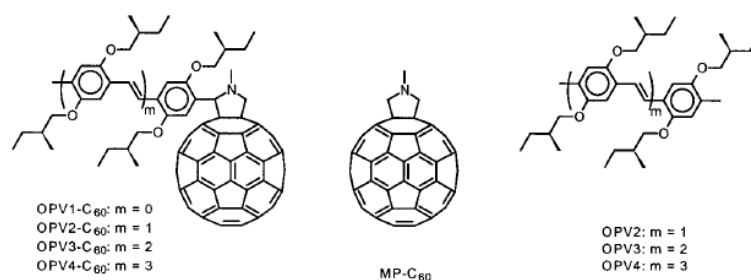


Figura 10 – Estrutura da díade  $OPV_n-C_{60}$  e dos compostos  $MP-C_{60}$  e  $OPV_n$  [32].

Resultados experimentais e cálculos teóricos [32, 33, 38]

indicam que o mecanismo fotoinduzido de transferência intramolecular de carga nessas estruturas ocorre em duas etapas: a primeira é caracterizada pela transferência fotoinduzida de energia do polímero para o fulereno, numa escala de tempo que varia entre 100-200 femtossegundos, tanto em solvente polar quanto em solvente apolar. De acordo com a teoria de Marcus [40] a taxa de transferência eletrônica aumenta ou diminui conforme a polaridade do meio. A segunda etapa deste mecanismo de transferência de carga consiste da transferência de um buraco do  $C_{60}$  para o polímero, ou, de maneira equivalente, da transferência de um elétron do polímero para o  $C_{60}$ . Note que esta segunda etapa só é observada em solventes polares. Além da dependência com a polaridade do solvente percebe-se neste processo uma dependência com o comprimento do polímero, pois a transferência eletrônica ocorre nas díades  $OPV4 - C_{60}$  e  $OPV3 - C_{60}$ , mas nunca no  $OPV1 - C_{60}$ , e em alguns casos para o  $OPV2 - C_{60}$ . A transferência eletrônica é mais lenta que a transferência de energia e acontece em cerca de 10 a 13 ps. Ao final das duas etapas um estado de carga separada é gerado, cujo tempo de vida varia de 50 a 100 ps [32, 33, 38]. Nos filmes finos, a reação de transferência eletrônica ocorre em menos de 500 fs após a fotoexcitação, não importando o comprimento  $OPV_n$  do fragmento fotoexcitado. Acredita-se que isso acontece devido a transferência de carga intermolecular entre duas moléculas adjacentes, pois na forma de filmes finos as moléculas estão bastante próximas umas das outras, possibilitando a migração intermolecular de carga. Desta forma fica evidente que as taxas de transferência de energia e carga são geralmente muito mais rápidas nos filmes finos do que em solução.

A transferência de carga e energia em estruturas supra-

moleculares do tipo doador/ponte/aceitador, ilustrado na Figura 11, também tem sido muito estudada. Experimentos acerca da dependência dos processos de separação e recombinação de carga com a temperatura foram efetuados e indicam que a transferência de carga ocorre com tempos característicos de 5 a 25 ps, tempo em que o doador fotoexcitado transfere um elétron para o  $C_{60}$  seguido de uma lenta recombinação que varia de 200 a 650 ps [41]. Para oligômeros curtos a separação de carga se dá de forma

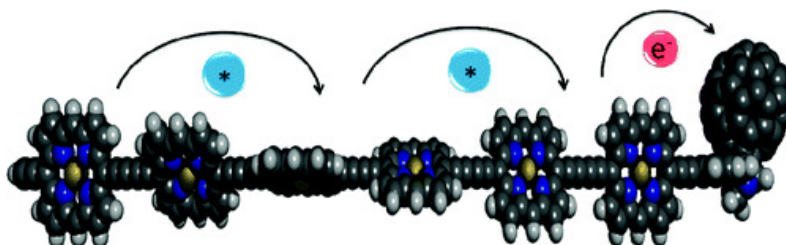


Figura 11 – Estrutura do tipo doador/ponte/aceitador [41].

direta, sem a dependência com a temperatura. Para oligômeros longos a separação de carga ocorre em duas etapas: primeiro dá-se a transferência de energia através da ponte até um monômero vizinho à estrutura aceitadora; em seguida ocorre a transferência de carga deste monômero para o aceitador.



## 2 Tríade C-P-C<sub>60</sub>: Carotenóide(C) - Porfirina(P) - Fulereo(C<sub>60</sub>)

Neste capítulo destacamos as principais propriedades: eletrônicas, estruturais e físico-químicas que caracterizam as tríades do tipo carotenóide-porfirina-fulereo. Essa classe de estruturas constituiu-se num sistema molecular cuja arquitetura é amplamente investigada para compreender os mecanismos responsáveis pela coleta de fótons e os processos fotoinduzidos de separação de carga. Em particular, as estruturas supramoleculares cujo estudo apresentamos nesta dissertação são compostas por três grupos moleculares conjugados: um grupo carotenóide, uma porfirina de base livre, e o fulereo C<sub>60</sub>. Ao longo deste capítulo apresentaremos algumas informações sobre cada uma dessas moléculas, individualmente, para depois abordarmos as propriedades que caracterizam a tríade, tais como: influência da temperatura, dos solventes e dos ligantes presentes na porfirina.

### 2.1 Carotenóide

Carotenóides são pigmentos encontrados em abundância na natureza e responsáveis por uma série de fenômenos, dentre os quais a coleta de luz e os processos de transferência de energia na fotossíntese. Os carotenóides são longas cadeias conjugadas alternando ligações duplas e simples que podem ser facilmente

modificadas, dando origem a uma grande família contendo mais de 600 compostos diferentes [42]. As propriedades dos carotenóides são determinadas pela estrutura molecular do composto. Fatores como tamanho, modelo e a presença de alguns grupos funcionais determinam suas propriedades físicas e químicas [42].

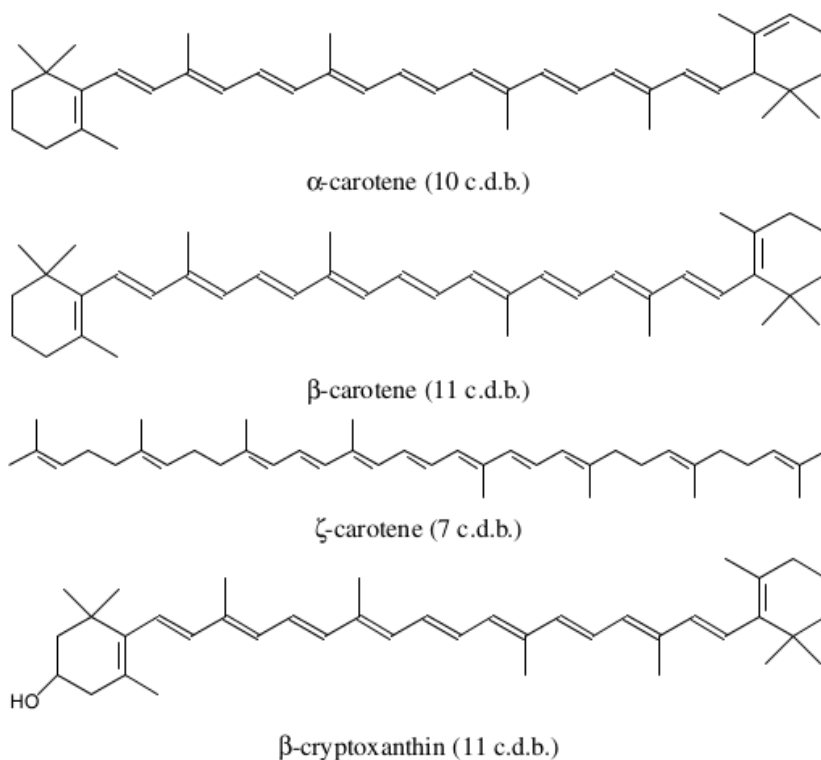


Figura 12 – Estrutura química de alguns carotenóides [43].

Nos carotenóides a transição relevante é a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , em que um elétron- $\pi$  ligante é promovido para um orbital anti-ligante  $\pi^*$  não ocupado. Os elétrons- $\pi$  são muito deslocalizados, portanto, a energia necessária para provocar a transição é relativamente pequena e corresponde à luz visível com comprimento de onda variando de 400 – 500 nm. Como consequência, os carotenóides apresentam uma intensa coloração

amarela, laranja ou vermelha [42, 43].

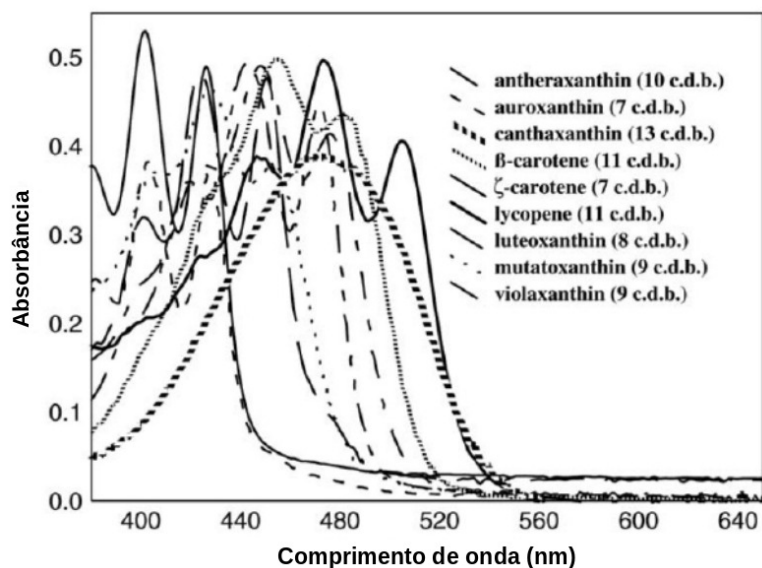


Figura 13 – Espectro de alguns carotenóides [43].

Essas moléculas são extremamente hidrofóbicas, mostrando uma forte tendência de se agregar ou cristalizar em meio aquoso. Quando ocorre a agregação, as propriedades dos carotenóides, como por exemplo seu tamanho efetivo, espectro de absorção, solubilidade são alteradas. Em algumas plantas é comum encontrar um acúmulo de agregados microcristalinos nos cloroplastos.

Como sua estrutura é bastante versátil, a adição de grupos funcionais polares altera a polaridade dos carotenóides e também afeta suas interações com outras moléculas, o que permite que os carotenóides participem de eventos em meios subcelulares aquosos. Os carotenóides podem ser efetivamente estabilizados por proteínas, por isso são muito mais estáveis *in vivo* do que quando isolados em soluções orgânicas.

Na fotossíntese os carotenóides presentes na clorofila são responsáveis pelo processo de coleta de luz, juntamente com outros pigmentos, aumentando o espectro de absorção de fótons. Além da coleta de luz essas moléculas também atuam como fotoprotetores [44] dissipando o excesso de energia que poderia danificar o sistema [45, 46]. Por causa do seu espectro de absorção na região UV-visível [43], os carotenóides são utilizados na produção de dispositivos fotovoltaicos [47], em estruturas artificiais que visam reproduzir os mecanismos da fotossíntese natural [24, 26].

## 2.2 Porfirina

As porfirinas são cromóforos orgânicos que podem ser dopados com íons metálicos. Seu espectro óptico está localizado na região de energia UV-visível [35, 36, 37, 48, 49, 50], o que lhe confere fundamental importância em uma série de fenômenos biofotônicos. O interesse por essa classe de moléculas tem crescido muito em razão de sua relevância na fisiologia de animais e plantas.

Há uma grande variedade de compostos de porfirina, já que a mesma pode se ligar a inúmeros metais, entre eles, Fe, Mg, Co, Ni, Zn. Porém, todos esses derivam de uma estrutura comum, mais simples, denominada porfirina de base livre (vide Figura 14). Sua estrutura molecular é composta de 20 átomos de carbono, 14 átomos de hidrogênio e 4 átomos de nitrogênio como podemos ver na Figura 14.

Na clorofila, pigmento verde das plantas, o metal ligado à porfirina é o magnésio. Suas principais bandas de absorção encontram-se na região do UV-visível. Nas unidades fotossintéticas, as moléculas de clorofila não trabalham de forma isolada.

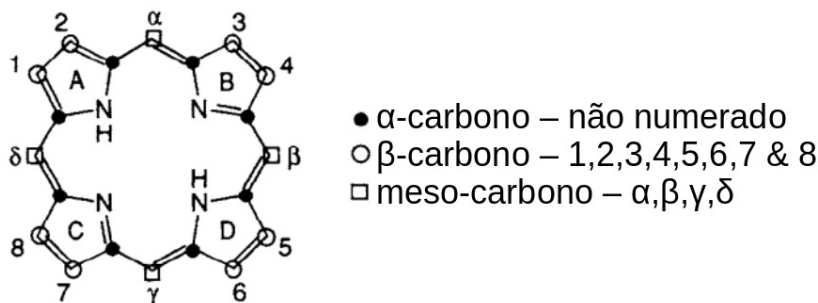


Figura 14 – Sistema de nomenclatura de Fischer para a porfirina [37].

Esses macrociclos formam estruturas organizadas denominadas antenas, cuja função é capturar os fótons provenientes da luz solar. Centenas de moléculas de clorofila são organizadas dentro de minúsculas antenas moleculares, que colhem uma grande quantidade de fótons em um curto espaço de tempo, e transportam essa energia na forma de éxcitons até um centro de reação, cuja função é separar o par elétron-buraco fotoexcitado. Na hemoglobina, pigmento vermelho responsável pelo transporte de oxigênio para as células, temos um átomo de ferro no centro da porfirina. Por desempenhar um papel fundamental na fotossíntese e na respiração, muitos descrevem a porfirina como o “pigmento da vida”.

O espectro de absorção das porfirinas talvez seja a característica mais impressionante dessa classe de moléculas. Seu espectro consiste de duas regiões bastante distintas. Há uma intensa absorção entre 390 – 425 nm, denominada banda de Soret ou banda B, e duas ou quatro bandas muito mais fracas na região de 480 – 700 nm chamadas de bandas Q, como pode ser visto na Figura 15. Nas porfirinas de base livre observa-se a presença de quatro bandas Q. Em geral observa-se quatro bandas Q nas estruturas sem metal (de base livre), já nas porfirinas metaladas,

por serem mais simétricas, normalmente apenas duas bandas Q são observadas. Alterações na estrutura básica do macrociclo, produzidas por reduções, adição de metais ou grupos ligantes, modificam o espectro de absorção e a intensidade das bandas.

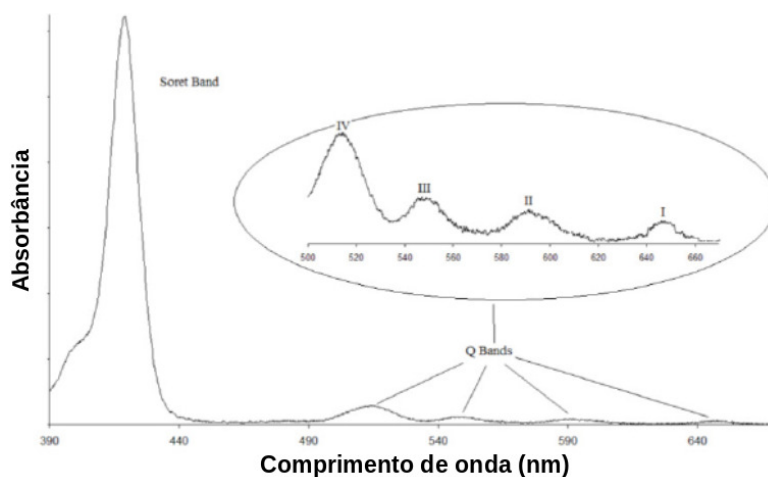


Figura 15 – Típico espectro de absorção na região UV-visível de uma porfirina de base livre [51].

A primeira teoria bem sucedida para descrever o espectro das porfirinas foi desenvolvida por Martin Gouterman, e foi denominada por ele de Teoria dos Quatro Orbitais. O nome foi escolhido por considerar apenas os dois orbitais moleculares ocupados mais altos (HOMO e HOMO-1) e os dois orbitais moleculares desocupados mais baixos (LUMO e LUMO+1). Os orbitais moleculares de fronteira estão ilustrados na Figura 16. Os LUMOs são praticamente degenerados, e Gouterman supôs que os HOMOs também fossem degenerados. Portanto a transição entre os estados eletrônicos resultantes desta interação entre orbitais de fronteira gera quatro transições.

M. Saitow, Y. Mochizuki/Chemical Physics Letters 525–526 (2012) 144–149

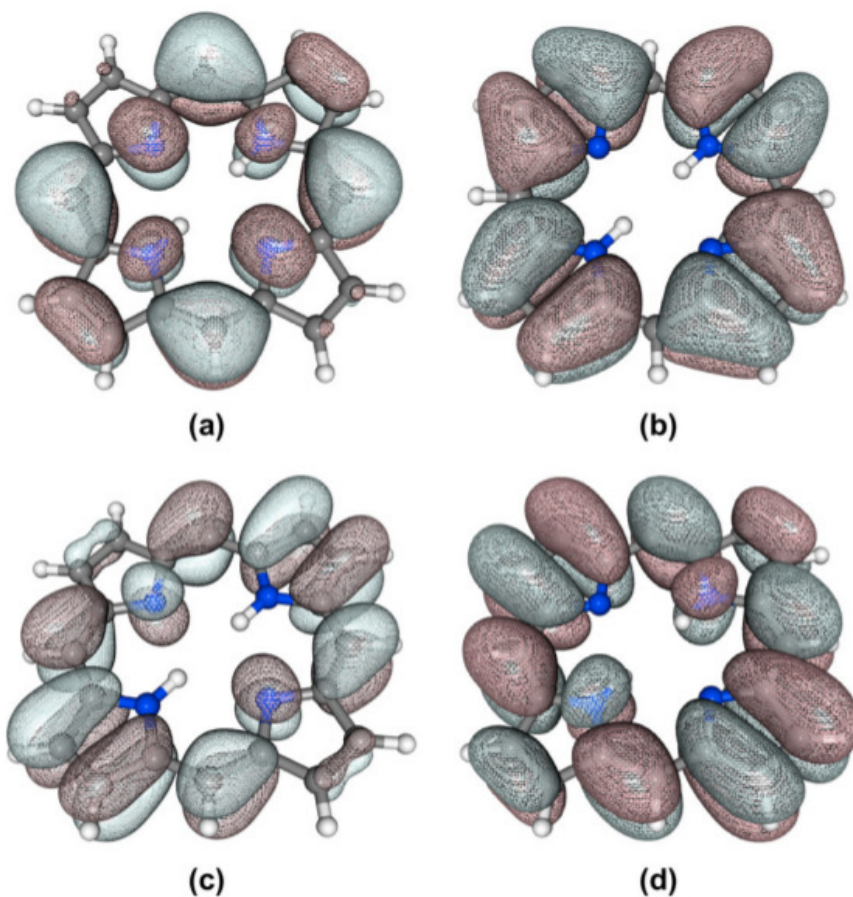


Figura 16 – Orbitais da porfirina de base livre (a) HOMO-1, (b) HOMO, (c) LUMO, (d) LUMO+1 [52].

## 2.3 Fulereno

Em 1985 os pesquisadores Harold Kroto, James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl, e Richard Smalley publicaram um trabalho sobre a descoberta de uma molécula altamente simétrica, composta inteiramente por átomos de carbono [53]. A essa molécula foi dado o nome de Buckminsterfullerene, em homenagem a Richard Buckminster Fuller o inventor dos domos

geodésicos, ou mais simplesmente fulereno ou C<sub>60</sub>. A descoberta rendeu a Curl, Kroto e Smalley o prêmio Nobel de química de 1996.

A estabilidade do fulereno é atribuída, em parte, à sua geometria que resulta da combinação de 12 pentágonos e 20 hexágonos de carbono [54], como pode ser visto na Figura 17 [55]. Para isso, o fulereno faz dois tipos de ligações C–C distintas, uma com comprimento de 1.38Å e outra, um pouco mais longa, com 1.45Å. Com uma estrutura diferente do grafite e do diamante,

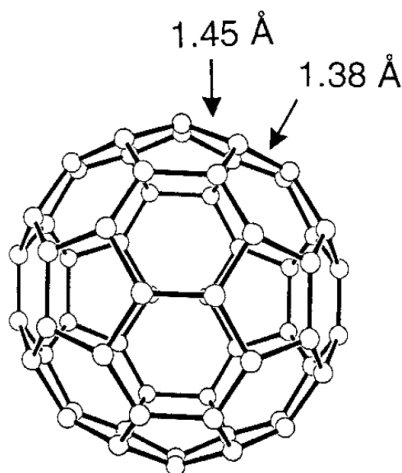


Figura 17 – Estrutura do fulereno C<sub>60</sub> [55].

esse icosaedro truncado é altamente simétrico [56], e não tem nenhum elétron desemparelhado, portanto, e por sua geometria, a forma do C<sub>60</sub> é estável. O espectro de absorção do fulereno é dominado por três intensas bandas em 220, 270 e 340 nm [55], vide Figura 18. A coloração roxa da solução de C<sub>60</sub> resulta de um conjunto de transições mais fracas na região de 400 – 600 nm.

Um dos aspectos que torna o fulereno tão interessante é sua capacidade de aceitar elétrons. Os fulerenos possuem uma alta



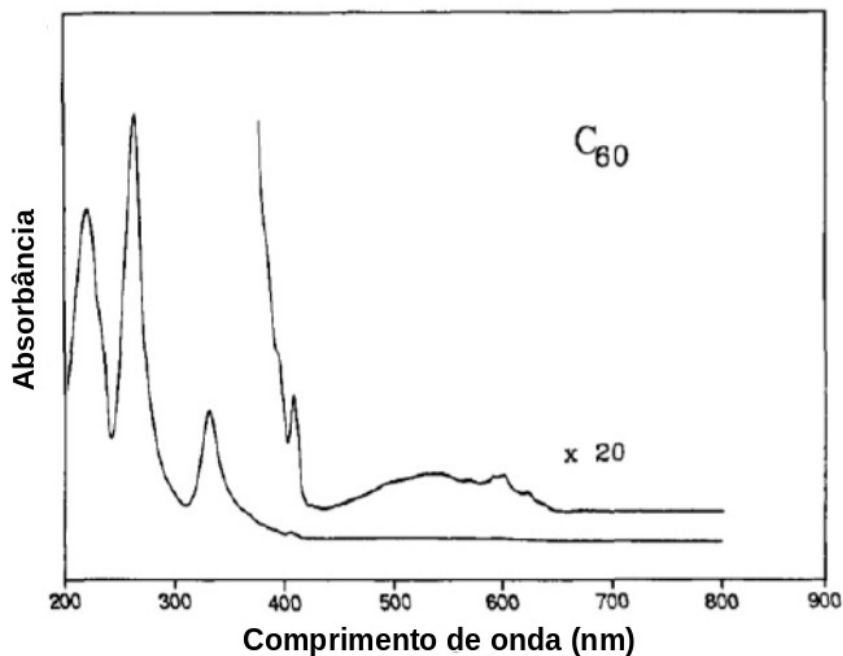


Figura 18 – Espectro de absorção do C<sub>60</sub> em hexano [57].

afinidade eletrônica, consequência do nível de energia LUMO que é capaz de acomodar até seis elétrons neste orbital triplamente degenerado, assim como o LUMO+1. O orbital HOMO é cinco vezes degenerado, vide Figura 23. No C<sub>60</sub> há 30 orbitais do tipo  $\pi$  preenchidos, como mostra o diagrama de energias. O fulereno, quando em contato com outras moléculas orgânicas cuja energia do orbital LUMO é maior, devido a sua alta afinidade eletrônica pode favorecer o processo de transferência de carga para o C<sub>60</sub>. Além disso, uma grande vantagem no uso do fulereno como aceitador no processo de transferência de carga fotoinduzida, quando comparadas com outras moléculas, é sua alta simetria que faz com que o fulereno tenha um contato quase que independente da orientação com moléculas vizinhas. Por essas razões o fulereno é utilizado em células solares [3, 18], e tem sido extensivamente

utilizado nas arquiteturas construídas a fim de reproduzir a fotossíntese natural [25]. A energia de ionização do orbital HOMO é de 6.1 eV e a afinidade do C<sub>60</sub> é de 4.3 eV, portanto a diferença de energia entre os estados HOMO – LUMO é de 1.8 eV [58, 59].

O rendimento quântico da luminescência do fulereno, tanto em solução quanto em filmes, é em geral muito baixo. Isto porque a transição HOMO – LUMO é proibida. Por causa desse efeito os fulerenos são pouco utilizados como camada opticamente ativa em dispositivos fotovoltaicos e emissores de luz [58]. Com uma estrutura molecular muito similar ao C<sub>60</sub>, o fullereno C<sub>70</sub> (Figura 19) também pode ser reduzido seis vezes [60, 61]. No

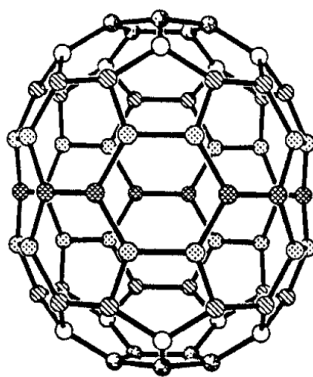


Figura 19 – Estrutura química do fullereno C<sub>70</sub> [55].

entanto, seu espectro de absorção começa com uma banda de baixa intensidade em 650 nm, seguida de uma série de picos (637, 624, 610, 600 e 594 nm) sobrepostos, que aumentam de intensidade gradativamente até as bandas mais fortes em 544 e 469 nm. Picos ainda mais intensos são observados na região do azul e violeta com 378, 359 e 331 nm. As bandas de absorção dominantes dessa molécula são encontradas em 236 e 215 nm, como pode ser visto na Figura 20 [62]. Como já mencionado, a

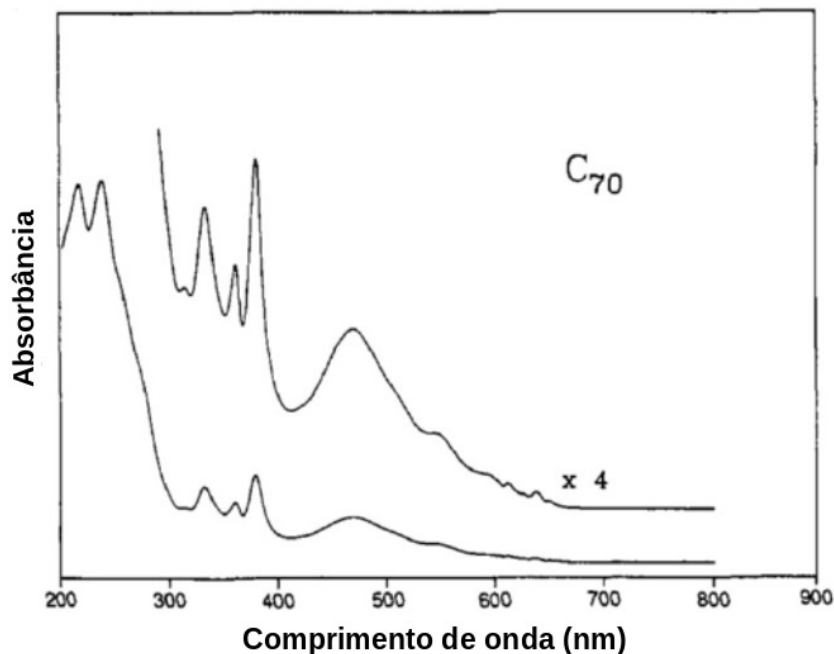


Figura 20 – Espectro de absorção do C<sub>70</sub> em hexano [57].

absorção do C<sub>60</sub> é desprezível na região visível do espectro por causa de sua simetria que torna proibida as transições HOMO–LUMO. Nos fulerenos com um maior número de carbonos como os C<sub>70</sub> e C<sub>84</sub>, no entanto, há uma redução na simetria, o que torna possível as transições originalmente proibidas [58]; tal propriedade faz com que o C<sub>70</sub> seja ocasionalmente usado em células solares para contribuir com a captação de luz. A respeito do *band gap* dos fulerenos, nota-se que à medida que o número de átomos de carbono presentes na molécula aumenta e sua simetria diminui, observa-se uma redução no valor da energia entre os estados HOMO e LUMO, Figura 21. Essa alteração de simetria acaba mudando a natureza das transições eletrônicas e vibracionais da molécula [63].

Apesar da similaridade entre o C<sub>60</sub> e o C<sub>70</sub>, as duas

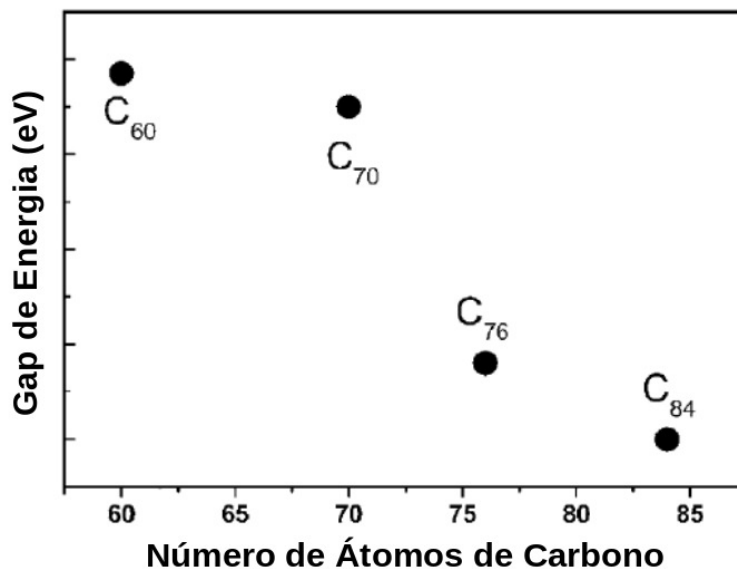


Figura 21 – Relação entre o número de carbonos e o gap de energia HOMO – LUMO dos fulerenos [63].

estruturas possuem propriedades bastante diferentes, resultado da diferente estrutura eletrônica causada pela redução de simetria [64], como mostra o diagrama de estados eletrônicos da Figura 22.

É relevante mencionar que o fulereno é praticamente insolúvel em solventes polares, tais como acetona, acetonitrila, metano e etano. O C<sub>60</sub> é moderadamente solúvel em alcanos, como pentano, hexano e decano, sendo que a solubilidade aumenta com o número de carbonos da molécula do solvente. Sua solubilidade aumenta ainda mais em solventes apolares como benzeno e tolueno [65].

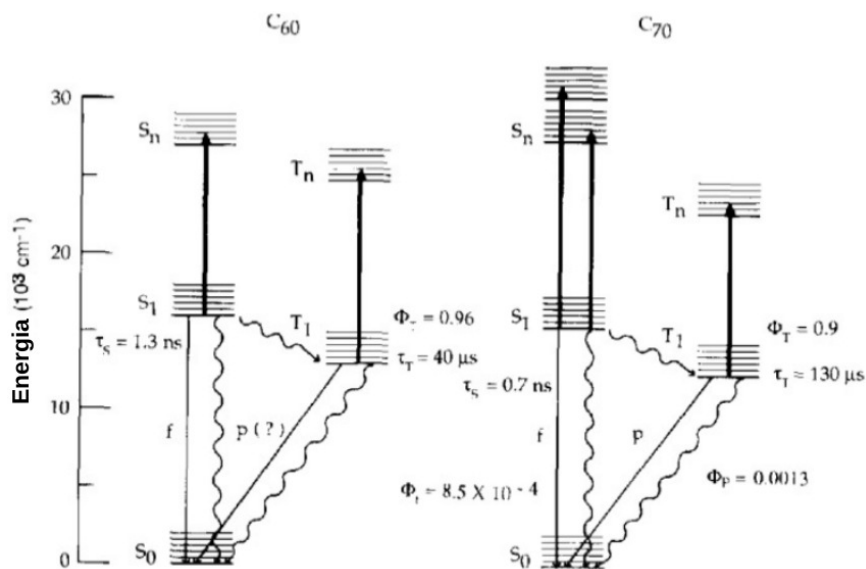


Figura 22 – Diagrama de energia para os estados eletrônicos do C<sub>60</sub> e do C<sub>70</sub>, baseado nas propriedades fotofísicas e no transiente dos espectros de absorção do artigo [64].

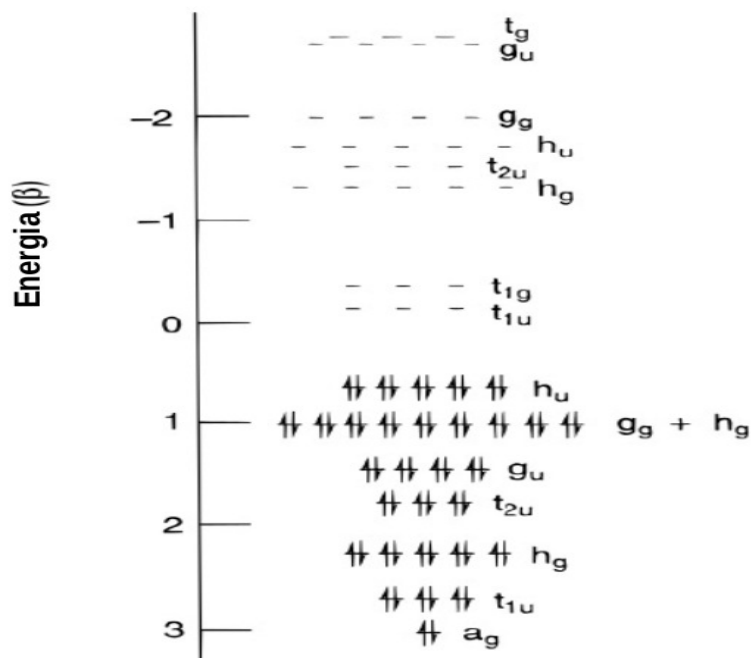


Figura 23 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares do fulereno [55].

## 2.4 Tríade Carotenóide - Porfirina - Fullereno

O espectro de absorção da tríade C-P-C<sub>60</sub> (Figura 24) em tolueno foi apresentado pelo grupo do professor Denves Gust [30]. Nele observa-se a sobreposição de bandas em 629, 576 e 411 nm, as quais pertencem à porfirina, e o espectro do carotenóide com máximos em 509, 477 e 448 nm. A fraca absorção do fullereno na região visível com comprimento de onda de 705 nm não é observada no gráfico pois sua amplitude é muito pequena. O espectro de absorção da tríade é basicamente uma combinação linear dos espectros do carotenóide, da porfirina e do fullereno. Portanto, verifica-se que o acoplamento eletrônico entre os cromóforos é pequeno, pois não causa perturbação significativa no espectro da tríade. A mesma medida foi realizada em solventes com polaridade diferente do tolueno e observou-se um pequeno deslocamento ( $\leq 3$  nm) nos picos de absorção [30].

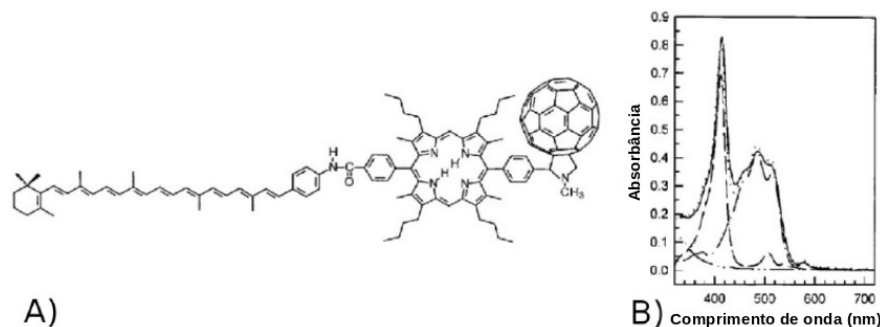


Figura 24 – A) Estrutura química da tríade C-P-C<sub>60</sub>. B) Espectro de absorção da tríade em tolueno a 292 K (—). Espectro da porfirina (- - -), carotenóide (- · - · -), e do fullereno (· · · · ·). Também é apresentado o espectro referente a combinação linear de cada fragmento que é aproximadamente o espectro de absorção da tríade (...) [30].

Experimentos de absorção transiente foram realizados

a fim de entender melhor o processo de transferência eletrônica fotoinduzida entre os fragmentos da tríade. Para isso, uma solução contendo a tríade foi irradiada com um pulso de laser de 590 nm, onde a maior parte da luz é absorvida pelo cromóforo porfirina, gerando assim o primeiro estado fotoexcitado  $C^{-1}P-C_{60}$ , que decai produzindo o estado metaestável de carga separada  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ , como mostra o passo 2 ilustrado pela Figura 25. A real escala de tempo deste processo é um problema em aberto que estudamos nesta dissertação; resultados serão apresentados nos capítulos seguintes.

A transferência secundária de outro elétron, do carotenóide para a porfirina, também é observada, etapa 4 no esquema da Figura 25, mas esta transferência ocorre de dezenas a centenas de picossegundos, gerando o estado de carga separada  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$  que tem tempo de vida da ordem de microssegundos. Estados moleculares de carga separada com tempo de vida longa são desejados pois nesse caso é possível aproveitar a energia eletroquímica que foi convertida a partir da energia luminosa do fóton. Essa última configuração possui um momento de dipolo muito grande, acima de 150 D [66], portanto só é produzida em solventes polares.

A realização dessas medidas nos mostra o papel de cada fragmento da tríade. A porfirina é o cromóforo responsável por absorver a luz, fotoexcitando um elétron do seu estado HOMO para o estado LUMO o qual irá decair para o estado LUMO do fulereo. Portanto a porfirina atua como doador de carga primário e o fulereo como um aceitador de carga na primeira etapa do processo. O carotenóide tem a função de agir como doador de carga secundário, aumentando a distância entre o elétron e o

buraco e o tempo de vida do estado de carga separada.

A formação do radical cátion do carotenóide em função do tempo no solvente 2-metiltetrahydrofurano foi analisado e detectado que quanto menor for a temperatura mais demorada será a formação do radical, reforçando a idéia de que o solvente tem papel importante no segundo evento de transferência de carga. O radical é formado em 59 ps a 292K, 90 ps a 200 K, 247 ps 120 K e 615 ps a 77K [30]. O solvente tem uma forte influência no segundo evento de transferência de carga, pois os dipolos do solvente podem reorientar-se para estabilizar o estado de carga separada  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$ , ou seja, diminuindo a alta energia deste estado produzido com grande momento de dipolo. Por outro lado, experimentos mostram que o solvente tem pouca influência sobre o primeiro evento de separação de carga [30].

O decaimento do primeiro estado excitado da porfirina é diferente para cada uma das tríades presente na Figura 25. A diferença entre elas é basicamente o grupo funcional ligado ao fragmento da porfirina. Os ligantes da porfirina estão diretamente relacionados com a solubilidade da tríade, além de alterar a flexibilidade do macrociclo da porfirina e a taxa de transferência eletrônica nessas estruturas supramoleculares. Por exemplo, a síntese da tríade **1** (ilustrado na Figura 25 - B) é relativamente fácil, ela é altamente solúvel numa vasta gama de solventes orgânicos devido a presença do grupo arila na porfirina [28].

A transferência eletrônica fotoinduzida partindo de C-<sup>1</sup>P-C<sub>60</sub> para produzir o estado de carga separada  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  na tríade **1** é consideravelmente mais lenta quando comparada com as tríades **3** e **4**. A diferença na taxa de transferência pode ser considerável, porém em todas as tríades a taxa de produção



do estado  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  é quase unitária. A recombinação do estado de carga separada  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$  para o estado fundamental não é observada em nenhuma das quatro tríades em 2-metiltetrahidrofurano. Em solventes muito polares como benzonitrila, foi observado a recombinação para o estado fundamental nas tríades **2** e **3**, mas em solventes menos polares apenas a recombinação para produzir o estado tripleto do carotenóide foi observado. Em solvente apolar como no tolueno, não foi observado o estado de carga separada  $C^{\bullet+} - P - C_{60}^{\bullet-}$  [30, 67, 68].

A tabela 1 evidencia a velocidade e a eficiência dos processos de separação de carga para as tríades da Figura 25. A tríade **3** encontra-se destacada por ser o principal foco de estudo desta dissertação.

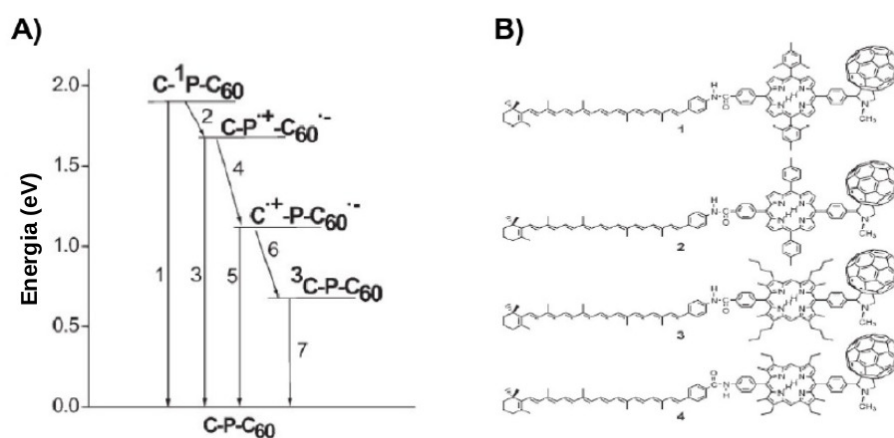


Figura 25 – A) Estados transientes da tríade **1**, ilustrada à direita. B) Estrutura química das tríades do tipo carotenóide-porfirina-fullereno [28].

Tríade	Passo 2 tempo (ps)	Passo 3 tempo (ps)	Passo 4 tempo (ps)	$C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ eficiência
1	32	> 3000	125	0.99
2	37	> 2000	~ 34	0.97
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>476</b>	<b>66</b>	<b>1.0</b>
4	≤ 10	90	322	1.0

Tabela 1 – Tempos de formação de diversos estados, segundo esquema ilustrado na Figura 25 para as diferentes tríades **1**, **2**, **3** e **4**. Os valores foram obtidos por Kodis et al. [28] em experimentos de espectroscopia óptica resolvida no tempo. Na última coluna é apresentada a eficiência quântica para cada uma das quatro tríades na produção do estado de carga separada  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ .

## 3 Métodos Teóricos

Neste trabalho, o estudo da transferência de carga na tríade C-P-C<sub>60</sub> foi realizada por meio de uma combinação de métodos teóricos, os quais descreveremos a seguir. O procedimento utilizado consiste de método sequencial de duas etapas: primeiramente, a dinâmica nuclear clássica é realizada pelo método DFTB-TB (*density functional theory - tight binding*); em seguida a dinâmica eletrônica quântica é calculada, esta por sua vez é baseada na Teoria Estendida de Hückel com a adição de um potencial intramolecular de polarização induzida. Apesar das dinâmicas não serem acopladas, esta aproximação mostra-se bastante adequada para o estudo dos processos de transferência de carga que ocorrem em tempos menores que 1 picossegundo [69, 70], principalmente em sistemas moleculares considerados rígidos. Neste caso, podemos justificá-la pelo fato de que o potencial de polarização induzida modifica a energia dos orbitais moleculares do sistema de forma mais contundente que a interação entre o par elétron-buraco fotoexcitado e os núcleos; tal ponto será discutido mais adiante com base nos resultados obtidos.

### 3.1 Método DFT-TB

A dinâmica nuclear do sistema foi realizada pelo método DFTB (*density-functional-based tight-binding*, denominação equivalente a DFT-TB), que é um método derivado da teoria do funcional da densidade (DFT) que utiliza aproximações e parametrizações das integrais de interação [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77].

Embora os métodos aproximados sejam menos precisos que os métodos *ab initio* e o DFT puro, eles possuem suas vantagens: são consideravelmente mais rápidos do ponto de vista computacional e seu desempenho se compara ao dos métodos semi-empíricos [71, 75]. O método DFTB é aplicado em problemas físicos, químicos, biológicos e na área de ciência dos materiais [73], onde os métodos de primeiros princípios são inviáveis. Teorias mais precisas são extremamente dispendiosas do ponto de vista computacional, restringindo-se normalmente a sistemas com poucas dezenas de átomos; no entanto, algumas moléculas e sistemas periódicos com algumas centenas de átomos podem ser tratados com o método DFT. Para tratar de sistemas ainda maiores são utilizados métodos de química quântica semi-empíricos os quais são capazes de analisar sistemas com milhares de átomos [76]. O método DFTB, além de ser capaz de tratar grandes sistemas, pode alcançar escalas de tempo maiores [72]. O DFTB evidentemente não é um método *ab initio* [72], no entanto, também não é um método semi-empírico no sentido rigoroso, uma vez que seu processo de parametrização é completamente baseado em cálculos de DFT, nenhum ajuste a dados empíricos tem de ser realizado [75].

O método DFTB apesar de ter sua origem no DFT, está estritamente ligado ao método *tight binding* (TB), portanto pode ser considerado como um método TB não ortogonal parametrizado via DFT. Algumas extensões do método melhoram significativamente sua precisão, como no caso da carga corrigida auto-consistentemente (SCC-DFTB) [74].

A teoria do funcional da densidade é uma das técnicas mais utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica. Determinar

propriedades do estado fundamental para um sistema de muitos corpos via solução da equação de Schrödinger é impraticável, no entanto, tais informações podem ser obtidas por meio do método DFT, que substitui as complexas funções de onda de muitos corpos pela densidade de carga, como argumento do funcional de energia.

A expressão para a energia total de um sistema de elétrons interagentes pode ser escrita da seguinte forma,

$$E_{tot} = T + E_{ext} + E_{ee} + E_{nn} , \quad (3.1)$$

onde  $T$  é a energia cinética,  $E_{ext}$  é a energia devido às interações externas ao sistema eletrônico, incluindo interações elétron-núcleo,  $E_{ee}$  energia de interação elétron-elétron e  $E_{nn}$  energia de interação núcleo-núcleo,

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\beta}^N \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}.$$

Na teoria do funcional da densidade a energia é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , portanto, a energia do sistema de elétrons não interagentes de Kohn-Sham (KS) pode ser escrita como [72]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{nn} , \quad (3.2)$$

onde  $T_s$  é a energia cinética dos elétrons não interagentes  $T_s[\rho] = \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$ ,  $E_H$  é a energia de Hartree, e  $E_{xc}$  é a energia de correlação e troca, que pode ser definida como  $E_{xc} = (T - T_s) + (E_{ee} - E_H)$ . Mais explicitamente,

$$E[\rho] = \sum_i^M \langle \psi_i | \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r' \right) | \psi_i \rangle + E_{xc} + E_{nn} . \quad (3.3)$$

De acordo com Foulkes e Haydock [78], para reescrever o hamiltoniano de Kohn-Sham na forma tight-binding, a densidade eletrônica pode ser escrita como uma densidade  $\rho_0$  mais uma pequena flutuação  $\delta\rho$  [74, 76, 77]

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) . \quad (3.4)$$

Substituindo essa densidade eletrônica na equação 3.3 obtemos

$$\begin{aligned} E[\rho_0 + \delta\rho] = & \sum_i^M n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ & - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int V_{xc}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta\rho'(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{nn} . \quad (3.5) \end{aligned}$$

O segundo termo ao lado direito desta equação corrige a dupla contagem do termo Coulombiano; o terceiro termo corrige a nova contribuição advinda do termo de correlação e troca; o quarto termo resulta da divisão da energia Coulombiana em duas partes, uma relacionada ao  $\rho_0$  e a outra a  $\delta\rho$  [74, 77].

Expandindo o funcional de correlação e troca  $E_{xc}$  em série de Taylor até segunda ordem teremos [74, 78],

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] = & E_{xc}[\rho_0] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \Big|_{\rho_0} \delta\rho d\vec{r} + \\ & \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (3.6) \end{aligned}$$

Substituindo a expansão acima na equação anterior e usando a definição de  $(\delta E_{xc}/\delta\rho)_{\rho_0} = V_{xc}[\rho_0]$  obtem-se

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i^M n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0] - \int V_{xc}[\rho_0] \rho_0 d\vec{r} + E_{nn} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} \Big|_{\rho_0} \right) \delta \rho \delta \rho' d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (3.7)
\end{aligned}$$

O primeiro termo ao lado direito da equação 3.7 é o Hamiltoniano que depende apenas da densidade de carga  $\rho_0$

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] \quad (3.8)$$

cuja soma fornece a estrutura eletrônica do sistema (ou as bandas de energia  $E_{BS}$ , no caso de um sólido) [72],

$$E_{BS} = \sum_i^M n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle \quad (3.9)$$

Na equação 3.7 temos também a presença de um termo de repulsão [74],

$$\begin{aligned}
E_{rep}[\rho_0] &= -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0] \\
&\quad - \int V_{xc}[\rho_0] \rho_0 d\vec{r} + E_{nn} \quad (3.10)
\end{aligned}$$

Por fim, o último termo na equação 3.7 inclui as correções relacionadas as flutuações na densidade eletrônica

$$E_{2nd}[\rho_0, \delta \rho] = \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} \Big|_{\rho_0} \right) \delta \rho \delta \rho' d\vec{r} d\vec{r}' , \quad (3.11)$$

sendo assim, a energia pode ser escrita da seguinte forma

$$E = \sum_i^M n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + E_{rep}[\rho_0] + E_{2nd}[\rho_0, \delta \rho] . \quad (3.12)$$

Na forma padrão do método DFTB, sem a correção de carga auto-consistente, o termo de correção de segunda ordem  $E_{2nd}$  é negligenciado e, conseqüentemente, a energia total não depende das flutuações da densidade eletrônica  $\delta\rho$ . No método tight-binding os orbitais de Kohn-Sham são representados por uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO). As funções de base são indicadas por  $\phi_\nu$ , e os coeficientes da expansão são designados por  $C_{i\nu}$ . Portanto, podemos escrever os orbitais de KS como [74, 77]:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu}^N C_{i\nu} \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_a) . \quad (3.13)$$

O método LCAO nos leva a uma equação secular,

$$\sum_{\nu}^N C_{i\nu} (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad (3.14)$$

para qualquer  $\mu$  e  $\nu$ . Os elementos de matriz do Hamiltoniano  $H_{\mu\nu}^0$  e da matriz de *overlap* são definidos da seguinte forma,

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | \hat{H}^0 | \phi_{\nu} \rangle \quad (3.15)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle , \quad (3.16)$$

de maneira a ficar consistente com a construção de um potencial efetivo de um elétron. Várias contribuições são negligenciadas na construção dos elementos de matriz do Hamiltoniano,

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon_{\mu}^{\text{átomo livre neutro}} & \text{se } \mu = \nu \\ \langle \varphi_{\mu}^{\alpha} | \hat{T} + V_0^{\alpha} + V_0^{\beta} | \varphi_{\nu}^{\beta} \rangle & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{caso contrario.} \end{cases} \quad (3.17)$$

os índices  $\alpha$  e  $\beta$  indicam os átomos nos quais as funções de onda e os potenciais estão centrados. Apenas os elementos de matriz



do Hamiltoniano e de *overlap* de dois centros são tratados e avaliados explicitamente. Na equação 3.17, os autovalores dos átomos livres são os elementos da diagonal principal, garantindo o limite correto para os átomos isolados [77].

Calculando o gradiente da energia total em um determinado sítio atômico, obtemos as forças interatômicas para a dinâmica molecular [77],

$$M_\alpha \ddot{\vec{R}}_\alpha = -\frac{\partial E_0^{TB}}{\partial \vec{R}_\alpha} = -\sum_i n_i \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} \left[ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\partial E_{rep}(|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|)}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (3.18)$$

Esta é a aproximação não auto-consistente do método DFTB, que tem sido utilizada com bastante eficiência em vários sistemas e materiais [77].

A fim de obter uma maior precisão nos resultados e ampliar o campo de aplicações utiliza-se uma extensão com carga corrigida auto-consistentemente SCC-DFTB. Nessa extensão a densidade eletrônica é corrigida pela inclusão do termo  $E_{2nd}$  de segunda ordem que era até então negligenciado. Com intuito de incluir as flutuações de densidade de uma maneira simples e eficiente, de acordo com a aproximação TB,  $\delta\rho$  é escrito da seguinte maneira [74]:

$$\delta\rho = \sum_\alpha^N \delta\rho_\alpha \quad (3.19)$$

que decai rapidamente com a distância de um determinado centro atômico. Os  $\delta\rho_\alpha$  podem ser expandidos numa série de funções radiais e angulares [75],

$$\delta\rho_\alpha \approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha Y_{00} , \quad (3.20)$$

onde  $\Delta q_\alpha$  é a carga de Mulliken que é determinada através da diferença entre a população atômica de Mulliken  $q_\alpha$  e o número de elétrons de valência de um átomo livre neutro  $q_\alpha^0$ , ( $\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$ ) [74].  $F_{00}^\alpha$  denota a dependência radial normalizada do funcional de densidade no átomo  $\alpha$  na aproximação esférica, dada pela função angular  $Y_{00}$  [74, 75]. A expressão 3.20 preserva a carga total do sistema, ou seja,  $\sum_\alpha \Delta q_\alpha = \int \delta\rho(\vec{r})$  [77]. Fazendo as devidas substituições na equação 3.11 o termo da energia de segunda ordem pode ser escrito como

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta_\alpha \Delta_\beta \gamma_{\alpha\beta} , \quad (3.21)$$

onde

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) F_{00}^\alpha F_{00}^\beta Y_{00}^2 d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (3.22)$$

Sendo assim, finalmente podemos escrever a energia total do método SCC-DFTB como [74, 75, 76, 79]:

$$\begin{aligned} E^{SCC-DFTB} &= \sum_i^M n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \\ &+ E_{rep} . \end{aligned} \quad (3.23)$$

## 3.2 Método de Hückel Polarizável Não Linear

Os cálculos de dinâmica eletrônica foram realizados por um método baseado na Teoria Estendida de Hückel, que foi desenvolvida por Roald Hoffmann em 1963 [80, 81] visando aprimorar o trabalho do físico Erich Hückel de 1931, o qual negligenciava as integrais de *overlap* e os elétrons- $\sigma$ .

A Teoria Estendida de Hückel é um formalismo semiempírico de mecânica quântica, capaz de descrever aproximadamente, mas de modo muito claro e direto, várias propriedades eletrônicas de sistemas moleculares e dos sólidos. Em particular esta teoria reproduz de maneira fiel a influência das simetrias na estrutura dos níveis de energia [82, 83].

A função de onda dos elétrons de valência é escrita como o produto de funções de onda de um elétron, ou seja,

$$\Phi_{valência} = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_i(n) \quad (3.24)$$

onde  $n$  é o número do elétron e  $i$  indica o orbital molecular, assim como é feito na teoria do orbital molecular de Hückel proposta em 1931. Os orbitais moleculares são obtidos através de uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO).

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N c_{ji}|j\rangle \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.25)$$

onde  $c_{ji}$  são os pesos das contribuições dos orbitais atômicos para formar os orbitais moleculares. Os coeficientes podem ser determinados através do Princípio Variacional. Os *kets*  $|j\rangle$  são os orbitais atômicos de valência do átomo  $j$ , ressaltando que o número de orbitais moleculares é igual ao número de orbitais atômicos. Esses orbitais atômicos de valência são escolhidos de forma a incluir os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  dos carbonos e heteroátomos na molécula, e os orbitais  $1s$  dos átomos de hidrogênios. No caso de haver metais na composição da estrutura molecular (ou sólido), orbitais  $d$  e  $f$  podem ser incluídos no formalismo sem

maiores dificuldades. Estes orbitais são chamados de *conjunto de base*. Um conjunto de base é um conjunto de funções de onda de um elétron que são combinadas para formar as funções de onda moleculares, sendo assim, para uma certa molécula  $C_nH_m$  o conjunto de base consiste de  $m$  funções de onda  $1s$  do hidrogênio,  $n$   $2s$  e  $3n$   $2p$  para os orbitais do carbono – também para os orbitais N e O, porém com diferentes parametrizações para cada elemento químico. Usamos os Orbitais do Tipo Slater (STO) para descrever os orbitais atômicos, tais orbitais possuem a seguinte forma:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (3.26)$$

Há uma parte angular  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  dada pelos harmônicos esféricos e uma parte radial representada pela fórmula

$$R_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta \cdot r} , \quad (3.27)$$

que pode ser reescrita na forma

$$R_n(r) = Nr^{n-1}e^{\frac{-(Z-s)r}{n}} , \quad (3.28)$$

para oferecer uma interpretação física ao parâmetro semiempírico  $\zeta$ . Ademais,  $N$  é a constante de normalização,  $n$  é o número quântico principal e  $\zeta = \frac{Z-s}{n}$ , sendo que  $Z - s$ , é a carga nuclear efetiva; consequentemente  $\zeta$  é um parâmetro relacionado com a carga efetiva do núcleo.

A constante de normalização  $N$  é determinada da seguinte maneira

$$\int_0^\infty N^2(r^{n-1}e^{-\zeta \cdot r})^2 r^2 dr = 1 , \quad (3.29)$$

para isso podemos usar a relação

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha \cdot x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} . \quad (3.30)$$

Sendo assim,

$$N = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} . \quad (3.31)$$

Por fim obtemos a parte radial é escrita como

$$R_n(r) = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta \cdot r} . \quad (3.32)$$

Com isso somos capazes de escrever todos os orbitais atômicos. Em nosso estudo trataremos de sistemas moleculares orgânicos compostos pelos elementos H, C, N e O, portanto, a seguir, vamos detalhar os cálculos apenas para os orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Para o orbital  $s$ , cujo número quântico principal  $n = 1$  e os números quânticos do momento angular ( $l$ ) e magnético ( $m$ ) são iguais a zero temos

$$\begin{aligned} |s\rangle &= (2\zeta) \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} e^{-\zeta \cdot r} Y_{0,0}(\theta, \phi) \\ &= (2\zeta) \sqrt{\frac{2\zeta}{2}} e^{-\zeta \cdot r} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Da mesma forma para o orbital  $p$  que possui os número quânticos

$n, l, m$  iguais a 2, 1 e (-1,0,1) temos

$$\begin{aligned}
 |p\rangle &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{(4)!}} r.e^{-\zeta.r} Y_{l,m}(\theta, \phi), \\
 |p_{-1}\rangle &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{24}} r.e^{-\zeta.r} Y_{1,-1}(\theta, \phi) \\
 &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} r.e^{-\zeta.r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}, \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |p_0\rangle &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} r.e^{-\zeta.r} Y_{1,0}(\theta, \phi) \\
 &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{24}} r.e^{-\zeta.r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |p_1\rangle &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} r.e^{-\zeta.r} Y_{1,1}(\theta, \phi) \\
 &= (2\zeta)^2 \sqrt{\frac{2\zeta}{24}} r.e^{-\zeta.r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{i\phi}. \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

Os orbitais do tipo Slater não formam uma base ortogonal, ou seja,

$$\langle i|j\rangle \neq \delta_{ij}. \quad (3.37)$$

Na Teoria Estendida de Hückel as integrais de superposição não são negligenciadas. Assim, a superposição entre os orbitais atômicos  $i$  e  $j$  são dados por  $\langle i|j\rangle = S_{ij}$  se os orbitais  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$  estão localizados em átomos diferentes e  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$  se os orbitais estão centrados no mesmo átomo.

As integrais de overlap podem ser resolvidas através de vários métodos, por exemplo: translação, coordenadas elipsoidais, transformada de Gauss. No caso mais simples – orbitais  $s$  – as integrais de overlap podem ser escritas na forma abaixo

$$\langle \chi | \chi' \rangle = \int d\vec{r} \frac{e^{-\zeta r_I - \zeta' r_J}}{r_I r_J}, \quad (3.38)$$

que resulta em

$$\langle \chi | \chi' \rangle = \frac{4\pi}{R} \frac{e^{-\zeta' R} - e^{-\zeta R}}{\zeta^2 - \zeta'^2} \quad (3.39)$$

onde  $R = |R_I - R_J|$ . Para os casos mais gerais, as integrais de superposição entre orbitais do tipo Slater estão tabuladas, no entanto utilizamos uma rotina numérica para o cálculo das integrais que é baseada em relações de recorrência. O método foi desenvolvido por Jaime Fernandez Rico e Rafael Lopez, ambos do Departamento de Química da Universidade Autónoma de Madri [84].

Na Teoria Estendida de Hückel são atribuídos valores baseados em grandezas experimentais aos elementos diagonais da matriz  $H$ . Aos elementos  $H_{ii}$  são atribuídos valores associados aos potenciais de ionização dos estados de valência (VSIP) para cada átomo distintamente, com sinal negativo indicando a ligação.

$$H_{ii} = -VSIP. \quad (3.40)$$

Já os elementos  $H_{ij}$ , fora da diagonal, são calculados através do potencial de ionização de acordo com a equação de Wolfsberg-Helmholz:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (3.41)$$

O parâmetro  $K_{ij}$  é uma constante que determina a intensidade do acoplamento atômico. Na teoria de Hoffmann  $K_{ij} = 1,75$  para todos os átomos, mas diferentes valores podem ser ajustados

para melhor descrever o sistema. Neste trabalho os átomos de carbono do  $C_{60}$  foram descritos por  $K = 2.05$  para melhor ajustar a energia entre os estados HOMO e LUMO do fulereno.

A polarização eletrônica intramolecular que é induzida no sistema pela presença do par elétron-buraco fotoexcitado é essencial para estabilizar o estado de carga separada na tríade. Neste trabalho, este efeito é formalmente tratado pela inclusão de um potencial de campo médio ao hamiltoniano Estendido de Hückel  $H^0(t)$ , Eq. (3.41). O efeito é implementado no formalismo pelo mecanismo de acoplamento entre carga e dipolo-induzido. Caso ocorra uma perturbação na carga, na distribuição fundamental de carga da molécula, por exemplo causada pela sua fotoexcitação ou pela transferência de um elétron para a molécula, isto produz no  $k$ -ésimo sítio atômico um campo local  $\vec{E}_k = \sum_{l \neq k} (q_l^{Hl} - q_l^{El})(\vec{r}_k - \vec{r}_l)/|\vec{r}_k - \vec{r}_l|^3$ , onde  $q_l^{El}$  e  $q_l^{Hl}$  são as cargas de Mulliken locais no átomo  $l$  devido a fotoexcitação do pacote de ondas do elétron e do buraco

$$q_l = e\Re \left[ \sum_i^{\text{átomo } l} \sum_j S_{ij}(t) C_i^*(t) C_j(t) \right], \quad (3.42)$$

onde  $\Re$  designa a parte real da expressão,  $e$  é a carga fundamental do elétron,  $S$  é a matriz de superposição e os vetores  $\vec{C}(t)$  descrevem os pacotes de ondas do elétron ou do buraco – conforme o caso – em função do tempo, na base dos orbitais de Slater.

Na aproximação da resposta linear o momento de dipolo atômico  $\vec{p}_k$  pode ser escrito de forma aproximada como

$$\begin{aligned} \vec{p}_k &= \sum_{l \neq k} \alpha_{kl} \vec{E}_{kl} \\ &= \sum_{l \neq k} \left[ \alpha_k^0 \int_0^{r_l} R_n^2(r) r^2 dr \right] \frac{(\vec{r}_k - \vec{r}_l)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|^3} \left( q_l^{Hl} - q_l^{El} \right). \end{aligned} \quad (3.43)$$



O termo  $\alpha_k^0$  é a polarizabilidade atômica escalar do  $k$ -ésimo átomo [85] e  $\alpha_{kl}$  é definido para produzir a polarizabilidade atômica dependente da distância que desaparece quando  $r_l \rightarrow r_k$ ,

$$\alpha_{kl} = \alpha_k^0 \int_0^{r_l} R_n^2(r) r^2 dr \quad (3.44)$$

onde  $R_n(r) = (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}$  é a parte radial normalizada dos orbitais atômicos do tipo Slater com número quântico principal  $n$ . O limite superior de integração,  $r_l$ , corresponde à distância entre os átomos  $l$  e  $k$  – distância que varia no tempo por causa do movimento nuclear; detalhes da propagação temporal eletrônica e nuclear serão apresentados adiante. O potencial produzido na posição  $\vec{r}$  devido a todos os dipolos atômicos induzidos na molécula é dado por,

$$\begin{aligned} V^{DP} &= \sum_k \frac{\vec{p}_k \cdot (\vec{r} - \vec{r}_k)}{|\vec{r} - \vec{r}_k|^3} \\ &= \sum_l \left[ \sum_{k \neq l} \alpha_k^0 \frac{(\vec{r} - \vec{r}_k) \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_l)}{|\vec{r} - \vec{r}_k|^3 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|^3} \int_0^{r_l} R_n^2(r) r^2 dr \right] \left( q_l^{Hl} - q_l^{El} \right). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Como esperávamos, o potencial resultante decai com  $\sim (1/\text{distância})^4$ . Por fim, os elementos de matriz gerados por este efeito de polarizabilidade podem ser obtidos por expansão do potencial  $V^{DP}$  em torno do ponto médio entre os dois centros

atômicos,  $\vec{r}_0 = (\vec{r}_i + \vec{r}_j)/2$ ,

$$\begin{aligned}
V_{ij}^{DP} &\approx \langle i | [V^{DP}(\vec{r}_0) + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_0)(\vec{r} - \vec{r}_0)] | j \rangle \\
&\approx \langle i | V^{DP}(\vec{r}_0) | j \rangle + \langle i | \nabla V^{DP}(\vec{r}_0)(\vec{r} - \vec{r}_0) | j \rangle \\
&\approx \langle i | V^{DP}(\vec{r}_0) | j \rangle + \langle i | \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \vec{r} | j \rangle - \langle i | \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \vec{r}_0 | j \rangle \\
&\approx V^{DP}(\vec{r}_0) \langle i | j \rangle + \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \langle i | \vec{r} | j \rangle - \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \vec{r}_0 \langle i | j \rangle \\
&\approx V^{DP}(\vec{r}_0) S_{ij} + \frac{1}{e} \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \vec{\mu}_{ij} - \nabla V^{DP}(\vec{r}_0) \vec{r}_0 S_{ij} \\
&\approx V^{DP}(\vec{r}_0) S_{ij} + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_0) \left[ \frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - \vec{r}_0 S_{ij} \right], \quad (3.46)
\end{aligned}$$

onde  $S_{ij} = \langle i | j \rangle$  é o elemento de matriz de superposição e  $\vec{\mu}_{ij} = e \langle i | \vec{r} | j \rangle$  é o elemento de matriz da transição de dipolo entre os orbitais atômicos  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$ . Realizando os cálculos da equação (3.46) obtém-se a seguinte expressão para o elemento de matriz do potencial de polarização intramolecular induzido

$$V_{ij}^{DP} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \left[ S_{ij}(\vec{r}_0 - \vec{r}_k) - 2 \left( \frac{1}{e} \mu_{ij} - S_{ij} \vec{r}_0 \right) \right] \cdot \frac{\vec{p}_k}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_k|^3} \quad (3.47)$$

Para evitar divergências numéricas na equação (3.47), que ocorrem quando o momento de dipolo  $\vec{p}_k$  é localizado no ponto médio dos orbitais  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$ , isto é,  $\vec{r}_k = \vec{r}_0$ , é adotado um raio de corte de  $\sim 2.5 \text{ \AA}$ , de modo que  $V_{ij}^{DP} = 0$  para  $|\vec{r}_0 - \vec{r}_k| \leq r_{\text{corte}}$ , em caso contrário  $V^{DP}$  é dado pela equação (3.47). O raio de corte foi adotado também para eliminar o acoplamento dipolar entre os vizinhos próximos, pois consideramos que o hamiltoniano de Hückel na forma original já descreve as interações de curto alcance que dão origem às ligações químicas. A distância aproximada entre dois carbonos C-C na estrutura das tríades é de aproximadamente  $1.4 \text{ \AA}$ . Variações de  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  no raio de corte não alteram qualitativamente os resultados.

Sendo assim, o hamiltoniano total que será utilizado para descrever a dinâmica do par elétron-buraco fotoexcitado é composto pelos elementos de matriz

$$H_{ij}(t) = H_{ij}^0(t) + V_{ij}^{DP}(t) . \quad (3.48)$$

É importante notar que o mecanismo de polarizabilidade descrito pelo potencial  $V^{DP}(t)$  acrescenta uma não linearidade local ao hamiltoniano original de Hückel. Do ponto de vista formal, a inclusão do potencial de dipolo induzido gera uma equação de Schrödinger não linear que é equivalente a [86, 87, 88]

$$i\hbar \frac{dSC}{dt} = H_0C + \eta F(|C|^2)C , \quad (3.49)$$

onde  $S$  é a matriz de superposição,  $C = (C_1, C_2, \dots, C_n)^T$  é um vetor de  $n$  componentes complexas que descreve os pacotes de ondas na base atômica e  $H_0$  é a matriz hamiltoniana de Hückel. O último termo da Eq. (3.49),  $\eta F(|C|^2)$ , é o potencial não linear de autoconfinamento que pode ser associado à matriz  $\{V_{ij}^{DP}\}$ , descrita pela Eq. (3.47). Note, em referência à Eq. (3.44), que o momento de dipolo induzido  $\vec{p}_k$  é produzido pelas cargas parciais dos átomos  $l$  circundantes. Em particular, na literatura  $\eta$  é denominado parâmetro de não linearidade; ele induz o efeito de autoconfinamento quando seu valor fica acima de um valor crítico  $\eta_c$ , que é dependente do sistema. De acordo com nossos estudos, o efeito de autoconfinamento produzido pelo hamiltoniano de Hückel polarizável é o responsável pela separação de carga nas tríades  $C-P-C_{60}$  investigadas, uma vez que o elétron é confiando no fragmento do fulereno (FUL) e dissocia-se do pacote de ondas do buraco, o qual permanece deslocalizado durante todo o tempo

de simulação. Mais informações sobre a equação de Schrödinger não linear estão incluídas no Apêndice A.

### 3.3 Dinâmica Quântica Eletrônica

Para realizar os cálculos de dinâmica quântica eletrônica utilizamos o método sequencial de duas etapas: dinâmica molecular clássica / dinâmica quântica eletrônica. Primeiro as coordenadas nucleares,  $\vec{R}_n(t)$ , são obtidas de simulações de dinâmica molecular clássica (DM), realizadas sem levar em conta a propagação dos pacotes de ondas. Neste trabalho a dinâmica molecular foi realizada pelo método DFTB, no estado eletrônico fundamental. Durante a simulação DM salvamos as estruturas moleculares a intervalos de tempo  $\delta t$  menores que 1 femtossegundo. Com o conhecimento das coordenadas  $\vec{R}_n(t)$  obtemos funções de base localizadas do tipo Slater (AO) centradas nas posições atômicas  $\vec{R}_n(t)$ ,  $|i(t)\rangle$ . Este conjunto de funções de base é denominada *diabática*. O hamiltoniano dependente do tempo  $H_{ij}(t) = H_{ij}^0(t) + V_{ij}^{DP}(t)$  é construído na base das funções  $|i(t)\rangle$ , levando em conta os coeficientes  $C^{El}(t)$  e  $C^{Hl}(t)$  para o cálculo do potencial não-linear  $V^{DP}(t)$ . O Hamiltoniano total  $H(t)$  é diagonalizado em cada intervalo de tempo para produzir uma base de orbitais moleculares *adiabáticos*  $|\varphi(t)\rangle$ , os quais são deslocalizados por todo o sistema.

A propagação temporal do pacote de ondas dentro do intervalo  $\delta t$  correspondente à conformação molecular  $\vec{R}_n(t)$  é realizada na base adiabática (MO) pelo operador unitário  $\hat{U}(dt)$ , como mostra a Figura 45. A transmissão dos coeficientes do pacote de ondas para a próxima conformação nuclear  $\vec{R}_n(t + \delta t)$  é realizada na base diabática (AO), para evitar problemas numéricos causa-

dos pelo cruzamento dos níveis e as degenerescências acidentais entre os orbitais moleculares. O operador  $P(t)$  é responsável pela transformação da representação dos pacotes de ondas entre as bases AO e MO em diferentes instantes de tempo. Informações adicionais sobre os operadores de projeção podem ser encontradas no Apêndice B, junto com a representação esquemática da propagação do pacote de ondas.

Os resultados da dinâmica quântica aqui descritos foram obtidos com  $\delta t = 0.3 fs$ , pois este foi o melhor valor que encontramos para descrever os efeitos adiabáticos e não adiabáticos da propagação das dinâmicas nuclear e eletrônica. Como as dinâmicas moleculares são calculadas independentemente da propagação do pacote de ondas, o método não descreve vibrações coerentes do tipo elétron-núcleo. Este efeito é mais importante nas primeiras centenas de femtossegundos até 1 picossegundo, principalmente para sistemas moleculares [89]. A importância do efeito tende a diminuir após 1 - 2 picossegundos, que é o tempo necessário para relaxar o excesso de energia do par elétron-buraco fotoexcitado. Maiores detalhes do procedimento podem ser encontrados em [69, 90].

Resta definir o estado inicial do par elétron-buraco fotoexcitado que será propagado no tempo pelo método de dinâmica quântica. Neste trabalho os estados iniciais do elétron e do buraco fotoexcitados são atribuídos aos orbitais moleculares de fronteira do cromóforo (porfirina PPH). Nesta aproximação os estados iniciais são inicialmente descritos como  $|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{PPH} C_i(0)|i(0)\rangle$ , com  $\mathbf{C}(0)$  obtido através da solução da equação de autovalores  $H_{PPH}C^\epsilon = \epsilon S_{PPH}C^\epsilon$ . Por precaução nós realizamos simulações considerando dois tipos de condições iniciais para o sistema: em

um dos casos definimos que o elétron estava inicialmente localizado no primeiro orbital molecular desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) e o buraco era localizado no orbital molecular ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital, HOMO*) no fragmento PPH. A outra condição inicial foi definida com o elétron ocupando inicialmente uma combinação linear dos estados LUMO e LUMO+1, e para o buraco uma combinação dos estados HOMO e HOMO-1. O efeito de separação de carga é igual nos dois casos, apesar de algumas pequenas diferenças no transiente oscilatório da carga antes da separação.

A definição mais apropriada para o estado fotoexcitado inicial é um problema não trivial e ainda bastante discutido. A utilização de estados diabáticos – como foi feito neste trabalho – é uma aproximação muito utilizada, mas que não leva em conta a dinâmica do processo de fotoexcitação. Para descrevermos de maneira mais rigorosa o processo de fotoexcitação devemos tomar o sistema no estado fundamental e incluir o termo de acoplamento radiação-matéria  $\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$  ao hamiltoniano do sistema, onde  $\vec{\mu}$  é a matriz de transição dipolar e  $\vec{E}(t)$  é o campo elétrico da radiação [91, 92]. A aproximação de estados iniciais diabáticos considera o processo de fotoexcitação como sendo instantâneo.

Além da natureza semiempírica do método, algumas aproximações utilizadas no formalismo de propagação quântica são: a ausência de solvente, a aproximação de fotoexcitação instantânea e a prática do método de propagação sequencial que primeiramente gera a dinâmica nuclear para depois realizar a dinâmica quântica eletrônica.

## 4 Resultados e Discussões

A estrutura química da tríade  $C - P - C_{60}$  investigada nesta dissertação é apresentada na Figura 26 - A), juntamente com uma típica conformação geométrica, Figura 26 - B), obtida por simulações de DM a 300K em fase gasosa. Cores são utilizadas para identificar as três componentes da tríade: diarilooctaalkuilporfirina (preto), [60]Fulerenopirrolidina (verde) e carotenóide (vermelho), os quais são denotados pelas siglas PPH, FUL e CAR, respectivamente.

O tamanho das estruturas moleculares, ainda hoje, continuam sendo um desafio para as simulações teóricas, as quais são regularmente executadas em fase gasosa, desprezando-se os efeitos da temperatura, do solvente e do ambiente circundante. Neste estudo não levamos em conta a presença do solvente, pelas razões apontadas a seguir. Em alguns estudos, a realização de cálculos em níveis teóricos como DFT e TDDFT, juntamente com nossos próprios cálculos o método TD-DFTB, demonstram que o espectro de absorção da tríade pode ser descrito como uma combinação dos espectros de cada fragmento (Apêndice C), corroborando os resultados de medidas espectroscópicas.

É importante notar que em condições ambientais a tríade não é encontrada na configuração completamente estendida (linear), que caracteriza a geometria otimizada na fase gasosa do seu estado fundamental. Foram realizadas detalhadas simulações de dinâmica molecular da tríade em solução de  $H_2O$  [93] que demonstram que a energia livre do sistema possui vários

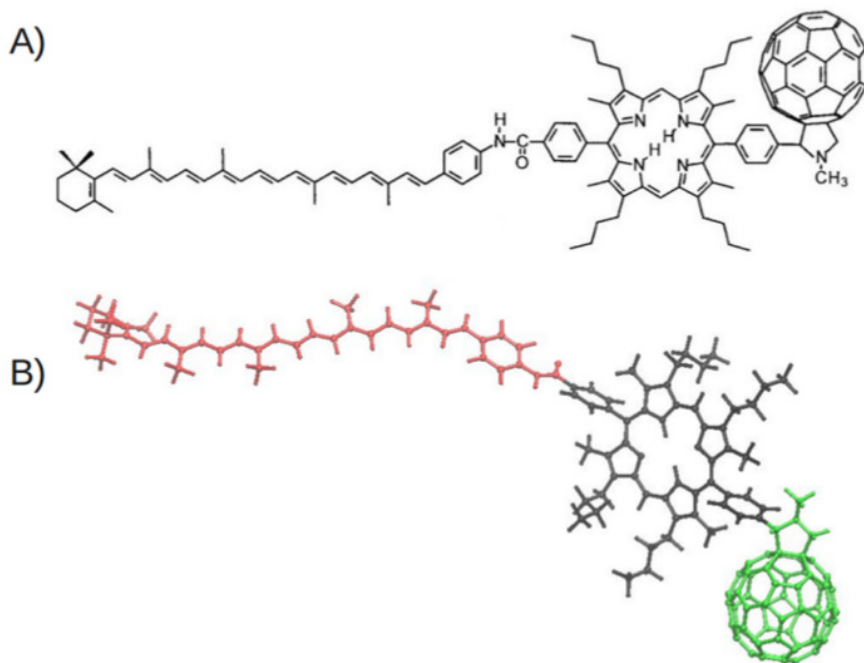


Figura 26 – A) Estrutura química da tríade  $C-P-C_{60}$  estudada nesta dissertação. B) Típica conformação obtida da geometria após a termalização em fase gasosa a 300K. Cores são utilizadas para identificar as três componentes da tríade: diaril-octaalquilporfirina (preto), [60]Fulrenopirrolidina (verde) e carotenóide (vermelho), os quais são denotados pelos siglas PPH, FUL e CAR, respectivamente.

mínimos locais caracterizados por energias menores do que  $1 k_B T$ . A estrutura típica, portanto, é uma conformação retorcida análoga àquela apresentada na Figura 26 - B), que foi obtida por simulações de DM a 300 K em fase gasosa. Também tem sido apontado que efeitos entrópicos e de solvatação são particularmente importantes para escalas de tempo de centenas de picossegundos [94]. No entanto, para a inclusão do solvente na simulação, onde tem-se presente uma molécula longa tal como são as tríades, faz-se necessário milhares de moléculas de solvente [93] tornando os cálculos de mecânica quântica impraticáveis. Basea-



dos em conclusões experimentais [30, 67, 68] nós acreditamos ser admissível desprezar os efeitos do solvente para o primeiro evento de separação de carga, que ocorre nos primeiros 5 picossegundos.

O estudo aqui apresentado concentra-se no primeiro evento de separação de carga que produz o estado metaestável  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  em poucos picossegundos. Foi demonstrado por inúmeras medidas de espectroscopia resolvida no tempo que a cinética deste evento é influenciada pelo grupo substituínte ligado à porfirina [25, 28, 95, 96], por exemplo alquilas ou arilas. Do ponto de vista prático, a escolha do grupo substituínte é feita de maneira a facilitar a síntese do composto, ao favorecer a solubilidade e limitar a agregação de moléculas do soluto. Ademais os substituíntes também determinam a taxa de transferência de carga e o correspondente rendimento quântico dos processos. Por exemplo, medidas de absorção e emissão resolvidas no tempo realizadas com substituíntes  $\beta$ -alquila, tal como os ligados na tríade da Figura 26, mostram que o primeiro evento de transferência eletrônica fotoinduzida, da porfirina para o fragmento fulereno, ocorre com um tempo característico que varia entre  $3 \text{ ps} < \tau < 12 \text{ ps}$  e com uma eficiência quântica unitária [28]; também foi observado uma insensibilidade com relação ao solvente e à temperatura [30]. No entanto, variando-se a estrutura, se anéis de arila são ligados nas posições *meso* da porfirina de base livre, o tempo de transferência eletrônica que se tem observado fica em de 30 a 40 ps, com uma eficiência quântica igualmente alta [25, 28]. O mesmo comportamento na separação de carga tem sido evidenciado em medidas realizadas com diferentes sistemas supramoleculares coletores de luz, tal como a hexade  $(ZnP)_3 - ZnP - H_2P - C_{60}$ , composta por uma antena  $(ZnP)_3 - ZnP$  covalentemente ligada a um centro de reação  $H_2P - C_{60}$  [25, 96]. Neste caso o estado

de carga separada fotoinduzida,  $(ZnP)_3 - ZnP - H_2P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ , é formado em um tempo característico de 3 ps ou 25 ps, dependendo se o grupo substituinte ligado à porfirina de base livre é  $\beta$ -alquila ou *meso*-arila, respectivamente.

Sabe-se que o macrociclo da porfirina é bastante flexível, e as deformações em sua conformação são fortemente influenciadas pelo tipo e pela posição dos substituintes [97, 98, 99, 100]. De fato, diferentes macrociclos dão origem a diferentes propriedades físico-químicas que podem definir as funções biológicas da porfirina. Neste trabalho realizamos simulações de DM para as tríades compostas pela diarila-octaalquila-porfirina (Figura 26) e pela meso-tetraarila-porfirina (Figura 36). Verificamos que a última destas tríades é consideravelmente mais flexível, em acordo com estudos similares relatados em outros trabalhos [98, 99, 101]. Nós também verificamos, através de simulações de dinâmica quântica pelo método (*Extended Hückel Theory*) EHT, que o macrociclo da porfirina mais flexível dá origem a flutuações ligeiramente mais amplas para a energia dos orbitais moleculares, o que acreditamos resultar em um processo de separação de carga com menor eficiência.

A seguir, descrevemos as simulações de dinâmica quântica realizadas para um par elétron-buraco inicialmente localizado na porfirina e assumimos um processo de fotoexcitação vertical. As densidades de carga iniciais dos pacotes de ondas do elétron e do buraco são ilustradas na Figura 27 e correspondem ao LUMO (vermelho) e ao HOMO (azul) do fragmento porfirina. A Figura 31 mostra os resultados das simulações da dinâmica de transferência e separação de carga para o elétron e o buraco fotoexcitados.

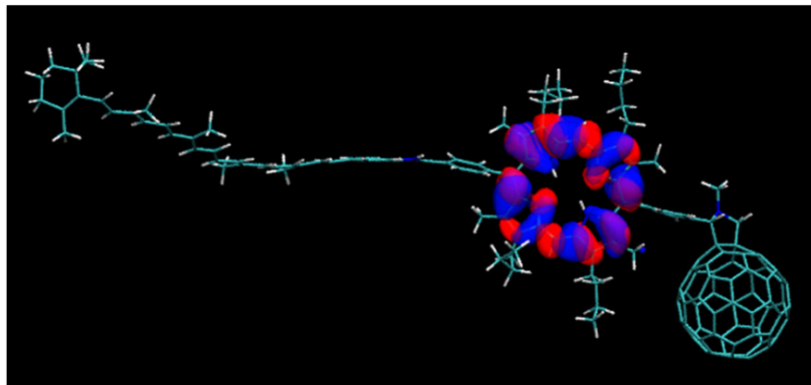


Figura 27 – Densidade de carga dos pacotes de ondas fotoexcitados do buraco (azul) e do elétron (vermelho), correspondendo aos orbitais moleculares HOMO e LUMO da porfirina de base livre, respectivamente.

#### 4.1 Influência da Dinâmica Nuclear e da Polarização no Processo de Separação de Carga

Em nossos estudos nós investigamos a influência da dinâmica nuclear e os efeitos de polarização no processo de separação de carga nas estruturas supramoleculares e constatamos que para que ocorra tal fenômeno os dois efeitos precisam ser combinados.

Inicialmente consideramos uma estrutura estática durante os 5 ps da simulação, sem influência do potencial de polarização e o que observamos foi que uma fração do pacote de ondas do elétron fica oscilando entre a porfirina e o carotenóide sem que haja separação de carga. Na dinâmica do buraco também uma fração do pacote de ondas oscila, só que desta vez entre a porfirina e o fulereno como pode ser visto na Figura 28.

Quando consideramos os efeitos nucleares, verificamos que os pacotes de ondas evoluem de maneira completamente diferente, mostrando que nosso sistema é sensível a variações

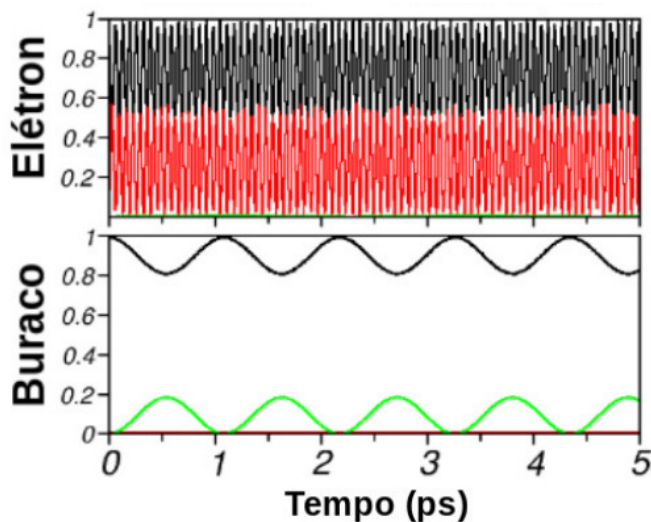


Figura 28 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos que compõem a tríade: carotenóide (**CAR** em vermelho), porfirina (**PPH** em preto) e fulereno (**FUL** em verde), sem levar em conta os efeitos da dinâmica nuclear e da polarização.

da geometria. Neste caso, observamos que o pacote de ondas se difunde por todos os fragmentos da tríade, no entanto, apesar de oscilar por toda estrutura não é observada a separação de carga, Figura 29.

Na situação em que se combina os efeitos da dinâmica nuclear com o potencial de polarização intramolecular induzido, averiguamos que o pacote de ondas inicialmente se difunde por toda estrutura durante um pequeno intervalo de tempo, em seguida começa um processo de estabilização do pacote de ondas do elétron até que por volta de 2 ps ocorre a separação de carga Figura 30.

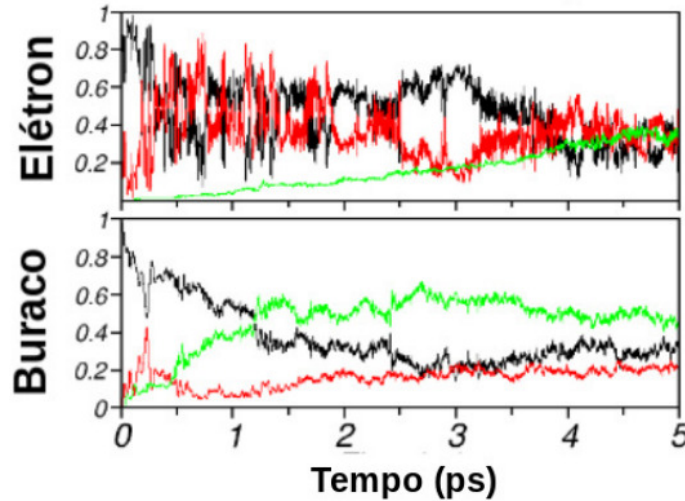


Figura 29 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos que compõem a tríade: carotenóide (**CAR** em vermelho), porfirina (**PPH** em preto) e fulereno (**FUL** em verde), considerando apenas a dinâmica nuclear.

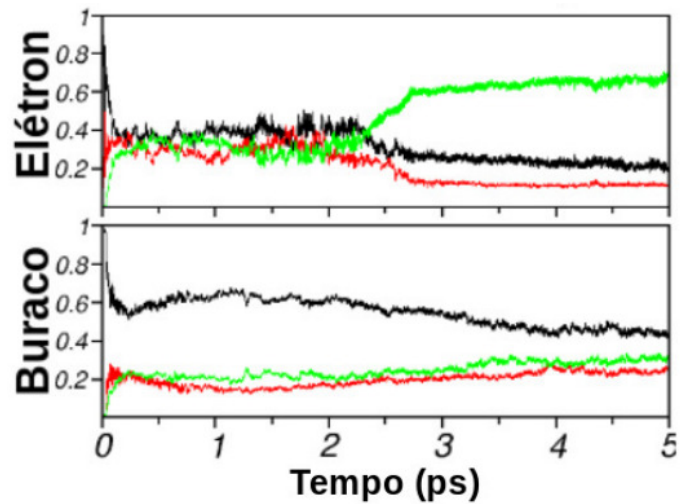


Figura 30 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos que compõem a tríade: carotenóide (**CAR** em vermelho), porfirina (**PPH** em preto) e fulereno (**FUL** em verde), levando em conta a combinação dos efeitos da dinâmica nuclear e da polarização.

## 4.2 Simulação de Separação de Carga

Os cálculos seguiram o método de propagação quântica descrito anteriormente. Nas Figuras 31, as curvas descrevem, respectivamente, a ocupação dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade: **CAR** (vermelho), **PPH** (preto) e **FUL** (verde). Os pacotes de ondas do elétron e do buraco possuem dinâmicas bastante distintas. Desde o início, as simulações evidenciam três regimes diversos para o elétron. Partindo do LUMO do fragmento PPH, o elétron é espalhado por toda a tríade em  $\sim 150$  fs. Embora menos intenso, um comportamento semelhante é observado para o buraco neste mesmo período. A dispersão inicial da carga é regida pelo efeito combinado do acoplamento eletrônico inicial entre os orbitais moleculares dos fragmentos, pela relaxação da polarização dentro da porfirina e pelo movimento nuclear. Após o transiente inicial a carga eletrônica permanece deslocalizada pela tríade por aproximadamente 2 picossegundos, até que a densidade eletrônica começa a se acumular no fragmento [60]Fuleropirrolidina (FUL) e finalmente é estabilizada naquele fragmento. Nós atribuímos este comportamento ao efeito de autoconfinamento que é produzido pelo potencial não linear de dipolo induzido. Concomitantemente, a polarização intramolecular aumenta na junção **PPH-FUL**, como pode ser visto na Figura 33. A dinâmica do buraco, no entanto, procede de forma independente da dinâmica do elétron. Destacamos o efeito estabilizador do campo de polarização induzida, o qual amortece grandes oscilações da carga que ocorrem quando não se leva em conta esse campo no modelo.

A Figura 32 mostra, de maneira alternativa, a dinâmica

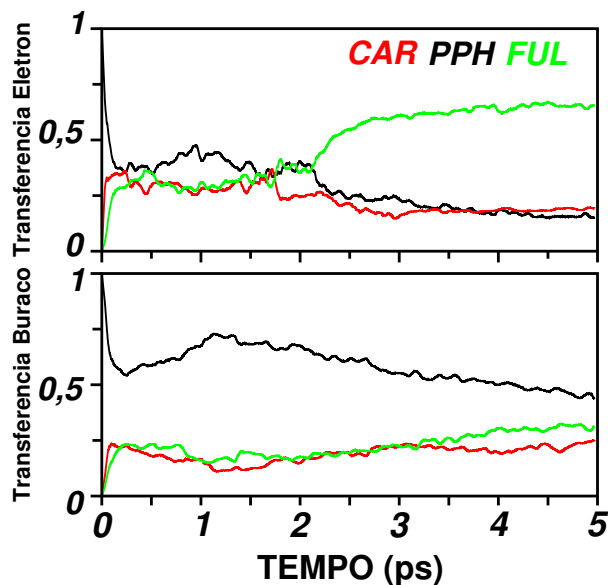


Figura 31 – Ocupações dos pacotes de ondas do elétron e do buraco em função do tempo para cada um dos fragmentos que compõem a tríade: carotenóide (**CAR** em vermelho), porfirina (**PPH** em preto) e fulereno (**FUL** em verde). Por orientação referem-se a Figura 26-A) [102].

da carga líquida produzida pelo elétron e pelo buraco fotoexcitados, definida como a diferença entre as ocupações dos pacotes de ondas do buraco (positivo) e o elétron (negativo), em cada um dos fragmentos da tríade. As curvas exibem a tendência que foi regularmente observada nas simulações: o fragmento PPH fica positivamente carregado durante toda a simulação. Inicialmente parte da carga eletrônica é transferida da porfirina para os fragmentos CAR e FUL. Na etapa final a carga eletrônica é transferida simultaneamente dos fragmentos CAR e PPH para o fragmento FUL. Mais informações sobre a cinética dos pacotes de ondas são apresentadas e discutidas na seção seguinte. Concluímos, baseados na física do modelo, que a carga do pacote de ondas eletrônico migra para o fulereno e nele estabiliza-se de

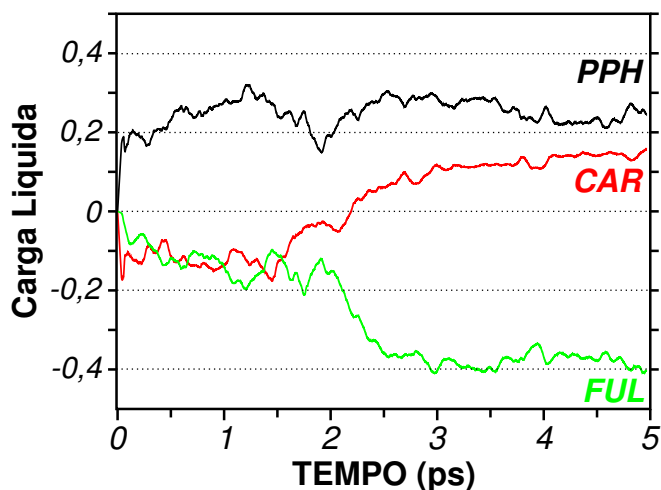


Figura 32 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade: carotenóide (**CAR** em vermelho), porfirina (**PPH** em preto) e fulereno (**FUL** em verde) [102].

vido ao efeito de autoconfinamento produzido pelo potencial não linear de polarização induzida. Em comparação com os resultados experimentais, associamos à formação do estado metaestável de carga separada  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$ , que é medido em experimentos fotoquímicos na escala de picossegundos [24, 25, 28, 41, 103, 104].

A dinâmica do campo de polarização induzida,  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  é apresentada através dos painéis da Figura 33, nos tempos:  $t = 0, 0.1 \text{ ps}, 1.7 \text{ ps}, 2.0 \text{ ps}, 3.3 \text{ ps}$  e  $5 \text{ ps}$ . As imagens mostram a intensidade do campo  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  variando desde a polarização nula (vermelho) até regiões muito polarizadas (azul); a cor branca designa as regiões de polarização moderada. A polarização intramolecular é inicialmente produzida pela criação de um par elétron-buraco fotoexcitado, portanto apenas os átomos do fragmento PPH são polarizados (cores azul e branco) no tempo  $t=0$ . Durante o período de dispersão de carga, o campo de polariza-



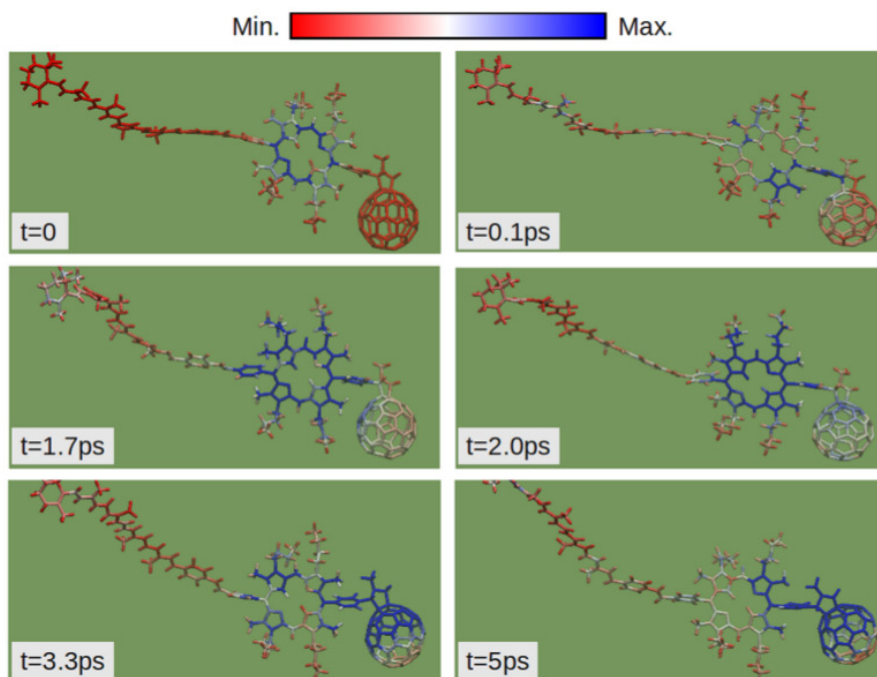


Figura 33 – Plote da intensidade do campo de dipolo-induzido produzido pela presença de um par elétron-buraco fotoexcitado nos tempos  $t = 0, 0.1 \text{ ps}, 1.7 \text{ ps}, 2.0 \text{ ps}, 3.3 \text{ ps}$  e  $5 \text{ ps}$ , em correspondência com a dinâmica de carga apresentada na Figura 31. Os átomos não polarizados estão representados pela cor vermelha e os átomos muito polarizados são exibidos na cor azul, os átomos em branco são moderadamente polarizados [102].

ção oscila e muda de orientação em torno da porfirina, até se localizar na junção entre os fragmentos PPH e FUL, em aproximadamente  $t = 2 \text{ ps}$ . As figuras indicam que parte do efeito de indução de polarização ocorre através do espaço entre os fragmentos PPH e FUL. O campo  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  se estabiliza na junção entre os fragmentos PPH-FUL, quando suficiente quantidade de carga é transferida para o fragmento FUL. O efeito de concentração de  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  aumenta à medida que mais carga é transferida

para aquela região, como consequência da natureza não linear da polarização induzida.

As simulações iniciadas com a configuração definida pela combinação linear dos orbitais moleculares  $\text{HOMO}\pm 1$  (buraco) e  $\text{LUMO}\pm 1$  (elétron) apresentam comportamento análogo. Esta é mais uma evidência de que o primeiro evento de separação de carga na tríade  $C - P - C_{60}$  é produzido pelo autoconfinamento do elétron no fragmento FUL.

Também estudamos os níveis de energia dos orbitais moleculares da tríade. A Figura 34 mostra a densidade de estados (DOS) para a tríade, calculada a partir da conformação inicial, em  $t = 0$ . O HOMO da tríade está localizado em  $-11.12$  eV. De cima para baixo, os gráficos mostram a DOS total (azul) e suas projeções no fragmento FUL (verde), PPH (preto) e CAR (vermelho). Alguns orbitais moleculares são compartilhados entre fragmentos vizinhos. Por exemplo: CAR-PPH (por exemplo em  $-8.92$  eV,  $-9.23$  eV,  $-9.37$  eV e  $-9.58$  eV) e PPH-FUL ( $-8.45$  eV e  $-8.3$  eV).

Em particular, atribuímos a transferência eletrônica inicial para o carotenóide à ressonância eletrônica entre os orbitais de fronteira dos fragmentos PPH e CAR. No entanto, tais acoplamentos evoluem no tempo como consequência das dinâmicas nuclear e eletrônica, como pode ser visto na Figura 35. No lado esquerdo da Figura vemos a energia para alguns orbitais moleculares de fronteira como função do tempo. As curvas destacadas (vermelha, verde e preta) evidenciam que os orbitais moleculares apresentam uma forte correlação com a dinâmica eletrônica durante o evento de separação de carga. No lado direito, mostramos os respectivos orbitais calculados em  $t=0$ . O comportamento dos

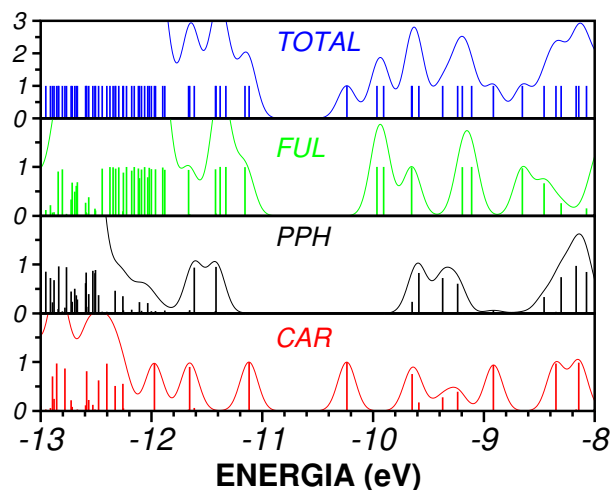


Figura 34 – Densidade de estados (DOS) para a tríade, calculada para a conformação molecular em  $t = 0$ . O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) da tríade encontra-se em  $-11.12$  eV. De cima para baixo, os gráficos mostram a DOS total (azul) e suas projeções nos fragmentos FUL (verde), PPH (preto) e CAR (vermelho) [102].

orbitais em destaque ilustra o mecanismo que causa a transferência de carga para o fragmento FUL em  $\sim 2$  picossegundos.

O autoconfinamento do pacote de ondas do elétron, é regido pelo hamiltoniano de Hückel polarizável não linear que começa a acontecer quando a contribuição do termo não linear aumenta acima de um valor crítico, que ocorre em torno de 2 ps. Nesse regime a componente de campo médio da energia, a energia de polarização, produz um forte desvio na energia de alguns autoestados do hamiltoniano. Tal desvio nesses níveis de energia permite a transferência da carga devido ao alinhamento de orbitais moleculares localizados em diferentes fragmentos, promovendo o efeito de autoconfinamento. Por meio deste mecanismo, o fragmento PPH atua como uma ponte que conecta

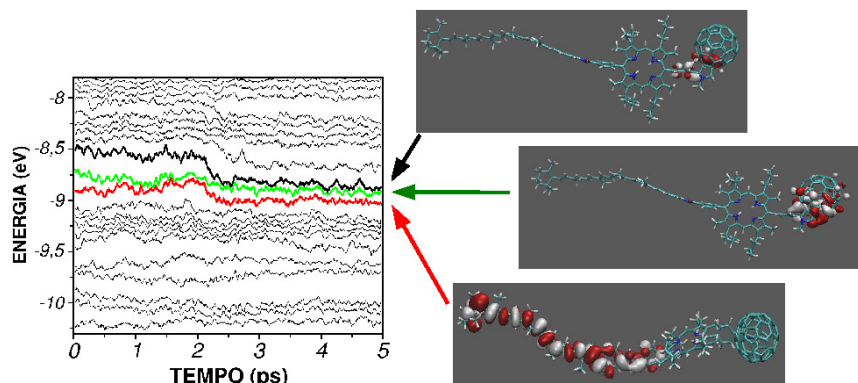


Figura 35 – O gráfico da esquerda mostra a evolução temporal das energias dos orbitais moleculares desocupados sobre o qual os pacotes de ondas são propagados. Nas cores (vermelha, verde e preto, conforme definido na Figura 26 - B) evidenciam que os MOs apresentam uma forte correlação com a dinâmica eletrônica durante o evento de separação de carga. Na direita, os orbitais correspondentes calculados em  $t = 0$  [102].

os fragmentos CAR e FUL. Conforme a quantidade de carga transferida aumenta, a intensidade do campo de polarização fica maior. Analisando as funções de correlação de pares dependente do tempo para as probabilidades de ocupação em cada fragmento que compõem a tríade, é evidente que os fragmentos CAR e PPH transferem carga para o fragmento FUL, como mostra a Figura 32. Por fim, verificamos que a temperatura atua contra a localização da carga porque as flutuações térmicas da molécula tendem a distribuir a densidade de carga dos pacotes de ondas pela tríade, ao tempo que o mecanismo de autoconfinamento atua para estabilizar a distribuição de carga pela produção de um campo de polarização localizado entre os fragmentos da junção. No entanto, acreditamos que flutuações térmicas também podem favorecer o processo de separação de carga, livrando a

distribuição de carga de estados de energia metaestável, para colocá-lo em um estado de carga separada mais estável.

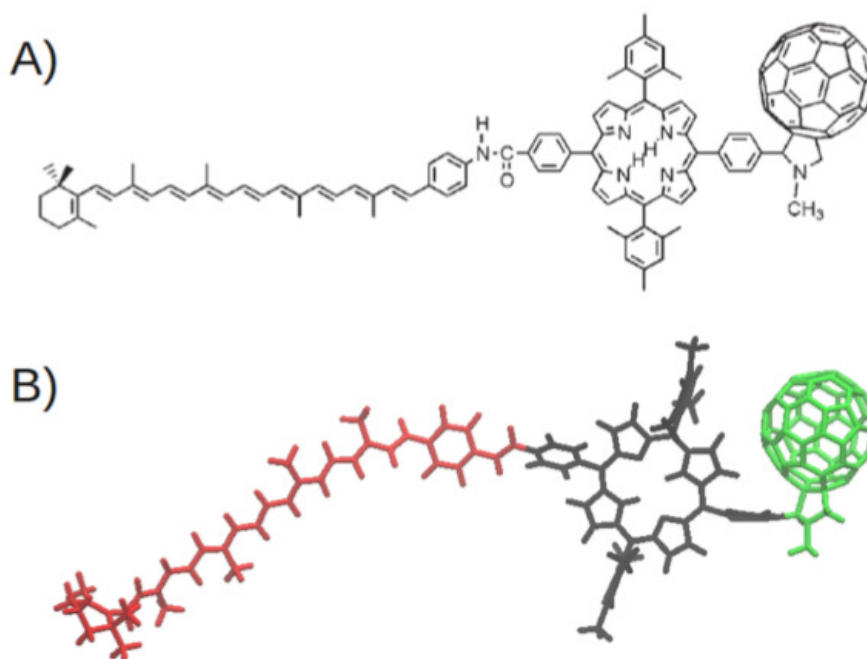


Figura 36 – A) Estrutura química da tríade  $C - P - C_{60}$  formada por meso-substituínte-tetraarila porfirina. B) Típica conformação geométrica obtida após a termalização da dinâmica molecular em fase gasosa a 300 K. Cores são utilizadas para identificar as três componentes da tríade: mesotetraarilaporfirina (preto), [60]Fulerenopirrolidina (verde) e carotenóide (vermelho), os quais são denotados pelas siglas PPH, FUL e CAR, respectivamente [102].

Simulações de dinâmica quântica para a tríade meso-tetraarila-porfirina, Figura 36 também foram realizadas, (ver Figura 37), seguindo os modelos teóricos previamente descritos. Nesses cálculos, assim como nos anteriores, o elétron foi inicialmente associado ao LUMO e o buraco ao HOMO do fragmento PPH (resultados para diferentes configurações iniciais podem ser vistos na seção seguinte). As simulações de dinâmica quântica

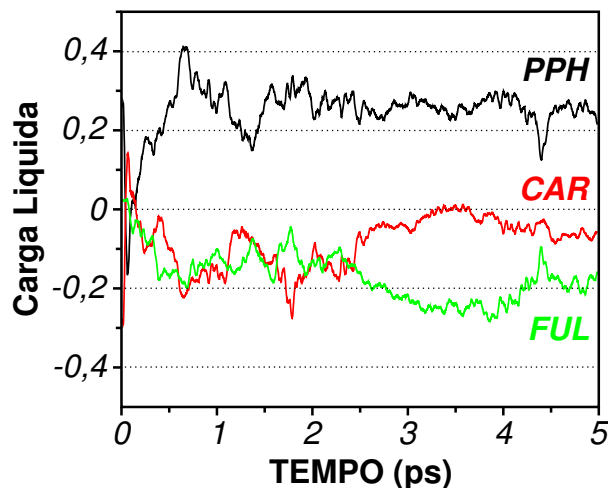


Figura 37 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde) [102].

mostraram que a separação de carga é menos efetiva para a tríade meso-tetraarila-porfirina. Do ponto de vista experimental, estudos fotoquímicos indicam que o primeiro evento de separação de carga na tríade meso-arila-porfirina ocorre com tempo característico mais longo ( $20 \text{ ps} < \tau < 40 \text{ ps}$ ) [25, 28] do que nas tríades  $\beta$ -substituente-arila porfirina ( $3 \text{ ps} < \tau < 12 \text{ ps}$ ) [24, 25, 28, 30, 67, 103].

### 4.3 O Pacote de Ondas Inicial Definido Como Uma Combinação Linear dos Orbitais de Fronteira

A dinâmica quântica do par elétron-buraco obtida para uma configuração inicial diferente daquela descrita anteriormente também foi investigada. Vemos que, apesar da diferença, o processo de separação de carga é o mesmo para ambas as configurações iniciais. A Figura 38 mostra a carga líquida do par

elétron-buraco como função do tempo em cada um dos fragmentos da tríade: a linha contínua descreve o caso em que o elétron é inicialmente associado ao LUMO e o buraco ao HOMO do fragmento porfirina. A linha tracejada descreve o mesmo processo, mas quando o pacote de ondas eletrônico é inicialmente construído como uma combinação linear do LUMO e LUMO+1 e o buraco como uma combinação do HOMO e HOMO-1. O efeito de separação de carga é igual salvo algumas diferenças durante o regime transitório da carga.

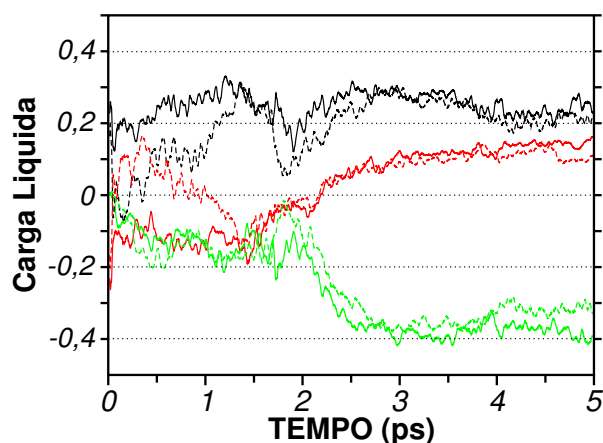


Figura 38 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde). As linhas contínuas e descontínuas representam diferentes procedimentos de construção do pacote de ondas inicial.

A mesma análise foi feita para a tríade  $C - P - C_{60}$  formada pelo meso-substituinte-tetraarila porfirina. Foram realizadas simulações de dinâmica molecular para as tríades com mesotetraarilaporfirina, apresentada na Figura 36, e verificamos que esta estrutura é apreciavelmente mais flexível do que aquela composta pela diarilooctaalquilporfirina. Constatou-se também,

através da realização de simulações de dinâmica quântica, que a molécula mais flexível dá origem a maiores flutuações de energia, o que diminui a eficiência da separação de carga.

Para a tríade formada por meso-substituinte-tetraarila porfirina, as simulações de dinâmica quântica indicam que o comportamento de separação de carga é menos eficiente, o que é consistente com a maior flexibilidade do macrociclo.

Como descrito anteriormente, a Figura 39 mostra a dependência temporal da carga líquida do par elétron-buraco em cada um dos fragmentos da tríade produzidos através da construção de dois pacotes de ondas iniciais distintos, da maneira acima descrita. Em ambos os casos a separação de carga não é completamente realizada, por causa da ação de dois mecanismos que produzem efeitos contrários: as flutuações térmicas da molécula tendem a distribuir a densidade de carga do estado excitado por toda a tríade enquanto que o mecanismo de polarização induzida tende a estabilizar o sistema produzindo um momento de dipolo localizado entre os fragmentos da junção.



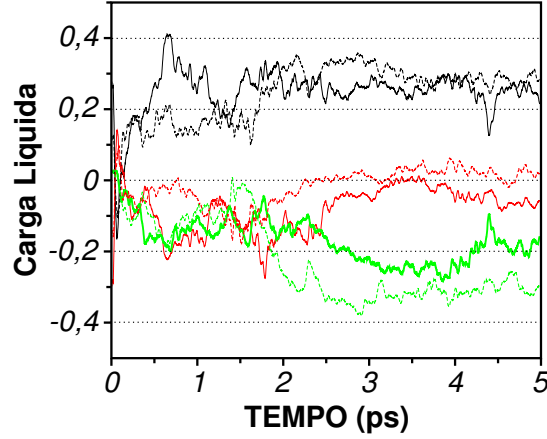


Figura 39 – Carga líquida do elétron e do buraco em função do tempo em cada um dos fragmentos: carotenóide (CAR, em vermelho), porfirina (PPH, em preto) e fulereno (FUL, em verde). As linhas contínuas e descontínuas representam diferentes procedimentos de construção do pacote de ondas inicial.

#### 4.4 Dinâmica de Transferência de Carga

Para melhor analisarmos a dinâmica de transferência de carga que é produzida pela fotoexcitação da porfirina, fizemos uso de funções de correlação de pares temporais,  $C_{\alpha\beta}(t)$ , para as probabilidades de ocupação do pacote de ondas em cada fragmento da tríade:

$$C_{\alpha\beta}(t) = \frac{\langle f_{\alpha}(t)f_{\beta}(t) \rangle - \langle f_{\alpha}(t) \rangle \langle f_{\beta}(t) \rangle}{\sqrt{\left( \langle f_{\alpha}^2(t) \rangle - \langle f_{\alpha}(t) \rangle^2 \right) \left( \langle f_{\beta}^2(t) \rangle - \langle f_{\beta}(t) \rangle^2 \right)}}, \quad (4.1)$$

onde  $f_{\alpha}(t)$  é a ocupação do pacote de ondas em função do tempo, no fragmento  $\alpha$  (CAR, PPH ou FUL) e

$$\langle f_{\alpha}(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_{\alpha}(t') dt' . \quad (4.2)$$

$$\langle f_\alpha(t)^2 \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_\alpha(t') f_\alpha(t') dt' . \quad (4.3)$$

$$\langle f_\alpha(t) f_\beta(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f_\alpha(t') f_\beta(t') dt' . \quad (4.4)$$

Dentre os diversos regimes de transferência de carga, a correlação de pares  $C_{\alpha\beta}$  assume valores bem definidos para os seguintes modos particulares de transferência de carga entre os fragmentos  $\alpha$  e  $\beta$ : completamente correlacionado,  $C_{\alpha,\beta} = 1$ , se ambos fragmentos atuam como doadores ou aceitadores de carga simultaneamente; completamente anti-correlacionado,  $C_{\alpha,\beta} = -1$ , se um dos fragmentos tem o comportamento de doador e o outro de aceitador de carga, ou vice-versa; não correlacionado,  $C_{\alpha,\beta} = 0$ ; além destes, e uma transferência aleatória entre os  $N$  fragmentos ligados pela condição  $\sum_\alpha^N f_\alpha = 1$  é caracterizado por  $C_{\alpha,\beta} = -1/(N-1)$ . Para a tríade  $N = 3$ , e o último caso corresponde a  $C_{\alpha,\beta} = -0.5$ . Os resultados da correlação de pares temporal foi calculada para a dinâmica de transferência de cargas apresentada na Figura 31, para os pacotes de ondas eletrônico e do buraco.

Para o elétron, (ver Figuras 40 e 41), classificamos a dinâmica do pacote de ondas eletrônico em três regimes que ocorrem sucessivamente: A) para  $t < 200$  fs o pacote eletrônico fotoexcitado no fragmento PPH, em  $t=0$ , espalha-se rapidamente para os fragmentos CAR e FUL. B) Depois que a carga eletrônica é dispersada por toda a tríade, a dinâmica de ocupação dos fragmentos CAR e FUL é descorrelacionada,  $C_{CAR,FUL} \simeq 0$ , devido à troca de carga com o fragmento intermediário PPH entre eles. Concomitantemente, um regime de troca de cargas aleatório é estabelecido entre CAR e PPH ( $C_{CAR,PPH} \simeq -0.5$ ), enquanto que o movimento de cargas entre os fragmentos PPH e

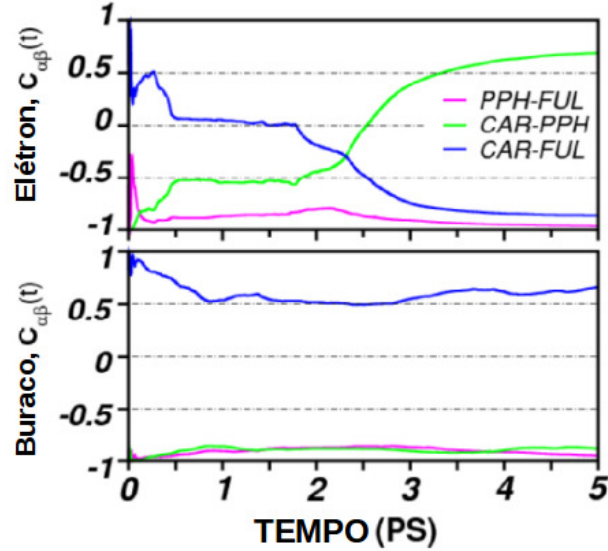


Figura 40 – Funções de correlação de pares dependente do tempo  $C_{\alpha\beta}$  para as probabilidades de ocupação nos fragmentos que compõem a tríade, definido pela Eq. 4.1, para os pacotes de ondas do elétron e do buraco.

FUL permanece fortemente anticorrelacionado ( $C_{PPH,FUL} \simeq -1$ ). C) No estágio final ocorre o autoconfinamento eletrônico e carga eletrônica de todos os fragmentos é transferida para o fragmento FUL. Os regimes ora descritos estão esquematizados na Figura 41.

A cinética do pacote de ondas do buraco é, contudo, completamente diferente, Figura 42; notamos apenas 1 regime nas correlações temporais. A troca de carga entre os pares de fragmentos  $C_{CAR,PPH} \simeq C_{PPH,FUL} \simeq -1$ , o que mostra que esses fragmentos permanecem coerentemente acoplados por toda simulação. A curva  $C_{CAR,FUL}$  evolui em torno do valor  $+0.5$ , que indica que estes fragmentos não estão diretamente acoplados entre si – por exemplo, por um mecanismo de tunelamento (*su-*

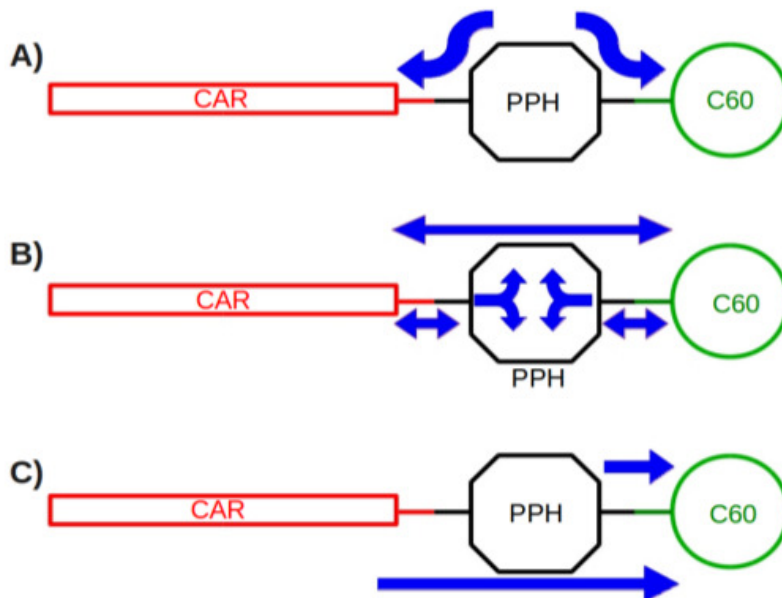


Figura 41 – Representação esquemática da cinética para o pacote de ondas do elétron: A) para  $t < 200$  fs, B)  $200$  fs  $< t < 2$  ps e C)  $t > 2$  ps.

*perexchange* – pois neste caso  $C_{CAR,FUL}$  deveria ser negativo). Outrossim, a carga da porfirina é coerentemente puxada e empurrada para os fragmentos vizinhos e nenhum sinal de separação de carga é observado na cinética do buraco.

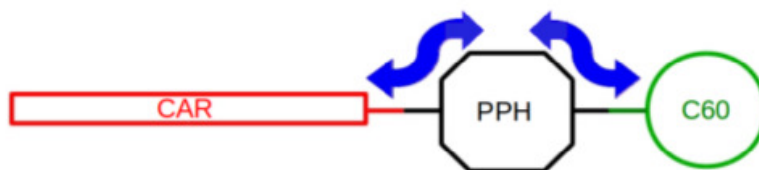


Figura 42 – Representação esquemática da cinética para o pacote de ondas do buraco.

A correlação entre a dinâmica da carga e a dinâmica dos níveis de energia também pode ser analisada por uma função de

correlação de pares análoga à Eq. 4.1, associando  $f_\alpha(t)$  à carga no fragmento  $\alpha$  e  $E_\beta(t)$  à energia do orbital molecular  $\phi_\beta(t)$ ,  $f_\beta(t) \equiv E_\beta(t)$ , de maneira que escrevemos

$$C_{f_\alpha, E_\beta}(t) = \frac{\langle f_\alpha(t) E_\beta(t) \rangle - \langle f_\alpha(t) \rangle \langle E_\beta(t) \rangle}{\sqrt{\left( \langle f_\alpha^2(t) \rangle - \langle f_\alpha(t) \rangle^2 \right) \left( \langle E_\beta^2(t) \rangle - \langle E_\beta(t) \rangle^2 \right)}} \quad (4.5)$$

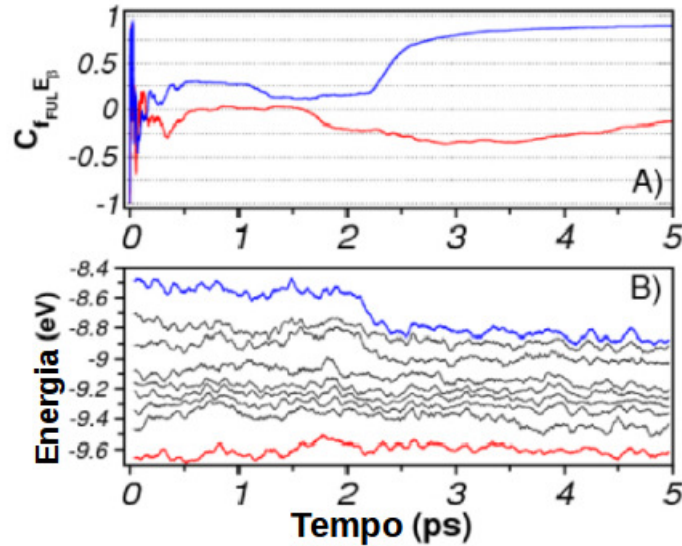


Figura 43 – A) Correlação de carga-energia dependente do tempo, definida de acordo com a Eq. 4.5, para a ocupação eletrônica no fragmento FUL com os orbitais moleculares cujas energias são destacadas em B) com as cores azul e vermelho.

A Figura 43 apresenta resultados típicos da correlação carga-energia dependente do tempo. No painel superior, as duas curvas típicas para  $C_{f_{FUL}, E_\beta}$  representam a correlação entre a ocupação eletrônica no fragmento FUL e dois níveis  $E_\beta(t)$  distintos, designados por curvas coloridas no painel inferior. Para ambos níveis  $E_\beta(t)$  as correlações carga-energia oscilam fortemente

para  $t < 200$  fs, por causa da relaxação do estado fotoexcitado. Este comportamento é comum na maioria dos níveis de energia analisados. Após a relaxação inicial observamos um regime de pequena correlação carga-energia que dura aproximadamente 2 ps. Por volta de 2 ps alguns estados apresentam um aumento repentino na correlação carga-energia (curva azul) enquanto que as outras curvas continuam essencialmente descorrelacionadas. Portanto, entendemos que alguns orbitais moleculares participam mais diretamente do autoconfinamento do elétron. É importante notar que a correlação carga-energia exemplificada na equação 4.5 ocorre para vários orbitais moleculares  $\phi_\beta(t)$  da tríade.

Por fim, para analisarmos as cinéticas dos pacotes de ondas de um ponto de vista diferente utilizamos a entropia

$$S(t) = - \sum_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2 \ln |C_{\phi}(t)|^2, \quad (4.6)$$

que não deve ser confundida com a entropia termodinâmica.

O pacote de ondas eletrônico  $|\Psi(t)^{El}\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}^{El} |\phi(t)\rangle$  e do buraco  $|\Psi(t)^{Hl}\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}^{Hl} |\phi(t)\rangle$  são descritos em termos de uma base de orbitais moleculares dependentes do tempo; alguns destes orbitais de base são restritos a um único fragmento enquanto outros são deslocalizados pela tríade. Além disso, os orbitais moleculares mudam com o tempo por causa do hamiltoniano  $H(t)$ .

A quantidade  $S(t)$  é usada para estudar efeitos de localização de sistemas quânticos [105]. Na Figura 44 apresentamos os resultados de  $S(t)$  para o elétron e para o buraco. Como foi feito para os resultados anteriores, em  $t=0$  o pacote de ondas eletrônico é associado ao orbital LUMO e o buraco ao HOMO do fragmento PPH. Sendo assim, inicialmente ambos são paco-

tes muito estreitos que rapidamente se alargam à medida que evoluem no tempo, impulsionados pelas dinâmicas nucleares e a relaxação da polarização interna. Quando começa a ocorrer

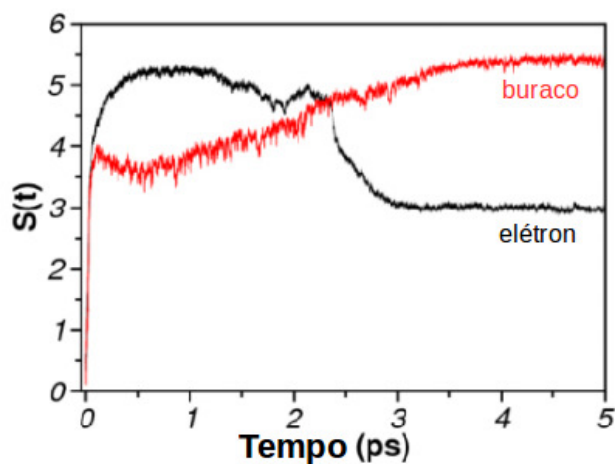


Figura 44 – Entropia dos pacotes de ondas do elétron e do buraco, como definido na Eq. 4.6.

o autoconfinamento eletrônico no fragmento FUL a largura do pacote de ondas eletrônico diminui – medido em termos da entropia  $S$  – mas a largura do pacote de ondas do buraco continua aumentando. Portanto, levando-se em conta o alargamento inicial do pacote de ondas eletrônico, concluímos que vários orbitais moleculares participam do processo do efeito de autoconfinamento eletrônico.





## 5 Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação desenvolvemos um método que pode ser utilizado para descrever o processo de separação de cargas em estruturas supramoleculares fotoexcitadas; o método foi empregado no estudo da dinâmica de formação do estado  $C-P^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$  fotoexcitado em tríades do tipo carotenóide-porfirina-fulereno. Este trabalho introduz um hamiltoniano fenomenológico que naturalmente descreve a dinâmica das excitações e o evento de separação de cargas nas tríades supramoleculares. Foram revelados dois regimes principais para a dinâmica do par elétron-buraco: inicialmente um comportamento oscilatório, seguido por um efeito de autoconfinamento regido por uma dinâmica não linear. O primeiro regime estabelece-se após os primeiros 200 femtossegundos, tempo necessário para os pacotes de ondas do elétron e do buraco, que inicialmente estavam localizados no cromóforo (porfirina), distribuírem-se por toda a tríade. O estudo esclarece o papel desempenhado pela polarizabilidade intramolecular no efeito separação de carga. Neste trabalho, o efeito é descrito em termos do autoconfinamento promovido pela equação de Schrödinger não linear, que é bastante conhecida e utilizada na descrição de fenômenos similares na matéria condensada e em sistemas atômicos. O autoconfinamento do pacote de ondas do elétron é conduzido pelo hamiltoniano de Hückel polarizável não linear. Ele começa a se manifestar quando o campo de polarização aumenta acima de um valor crítico, como observado em torno de 2 ps. Nesse regime, a energia de polarização causa o alinhamento de alguns orbitais moleculares, favorecendo a transferência de

carga entre os fragmentos e, conseqüentemente, cria condições para o autoconfinamento. Simulações de dinâmica quântica foram realizadas para a tríade  $C - P - C_{60}$  composta por dois tipos de fragmentos PPH distintos, um deles com o grupo substituinte  $\beta$ -alquila e outro com meso-arila. Embora a separação de carga seja observada para ambas as estruturas, o efeito ocorre com menos eficiência no caso dos macrociclos mais flexíveis, como a porfirina com meso-substituinte-tetraarila.

Com base nos resultados das simulações, consideramos ser irreversível na escala de tempo das simulações o efeito de transferência de carga e associamos este resultado ao decaimento do estado fotoexcitado  $C^{-1}P-C_{60}$  para formar o estado de carga separada  $C - P^{\bullet+} - C_{60}^{\bullet-}$  que é medido em experimentos fotoquímicos com resolução de tempo na escala de picossegundos [24, 25, 28, 41, 103, 104].

Este trabalho de pesquisa foi publicado no final de 2013 na revista **The Journal of Physical Chemistry C** [102] e deve prosseguir com o estudo do processo de separação de cargas em outros sistemas moleculares, como, por exemplo, os sistemas descritos na seção 1.3. Também pretendemos aprimorar os métodos teóricos, para tratar os problemas descritos no final da seção 3.3, em particular vamos descrever as dinâmicas eletrônica e nuclear simultaneamente.

# A

## A.1 Equação de Schrödinger Não Linear Dependente do Tempo

Definindo-a de maneira geral, a equação de Schrödinger não linear é qualquer equação formalmente escrita como

$$\left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + f(|\Psi(\vec{r}, t)|^2) \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{A.1})$$

em que a  $f(|\Psi(\vec{r}, t)|^2)$  é diferenciável e satisfaz  $f(0) = 0$ . Apesar de não ser rigorosa do ponto de vista microscópico, a equação de Schrödinger não linear descreve inúmeros fenômenos da física da matéria condensada, óptica não linear e física atômica [88, 106, 107]. No que diz respeito ao problema de dissociação do par elétron-buraco descrito nesta dissertação, o potencial de dipolo induzido torna o hamiltoniano não linear, pois  $V^{DP}(t)$  é uma função da densidade local do pacote de ondas. Na sua forma mais simples e mais conhecida  $f(|\Psi(\vec{r}, t)|^2) = \eta(|\Psi(\vec{r}, t)|^2)$ , produzindo

$$\left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \eta(|\Psi(\vec{r}, t)|^2) \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{A.2})$$

a qual é conhecida como equação de Gross-Pitaevskii (GP). A equação GP é frequentemente utilizada para descrever a dinâmica de condensados bosônicos confinados em armadilhas magnéticas, a baixas temperaturas [108, 109, 110]. Entretanto, pode ser também utilizada para descrever fenômenos físicos bastante diferentes, tais como a propagação da luz em meios não lineares [111], a dinâmica de pólarons, localização de energia vibracional

em sistemas moleculares [87, 112], entre outros. O exemplo mais simples da forma geral (A.1) é uma equação de Schrödinger de campo médio com uma não linearidade cúbica, que descreve a fraca interação das partículas entre si ou com um meio não linear. Equações desse tipo têm sido bastante aplicadas no estudo da propagação de pacotes de ondas pelo fato de produzirem uma rica variedade de resultados que diferem fundamentalmente dos casos lineares [109]. Por exemplo, a não linearidade dá origem à transição do movimento da partícula livre para o autoconfinamento [86, 113], ela também introduz soluções de quebra de simetria para um potencial de poços duplos simétricos [113, 114, 115, 116]. Métodos numéricos devem ser utilizados para resolver o problema no caso de um potencial confinante geral, entretanto, soluções analíticas podem ser obtidas para alguns poços duplos quadrados [86, 113, 114, 115, 116], as quais são úteis para esclarecer a quebra de simetria e os efeitos de autoconfinamento produzidos pela equação de Schrödinger não linear. Em tais sistemas modelo verifica-se que soluções de simetria bem definida –simétricas e antissimétricas – são obtidas quando a não linearidade é fraca (regime linear da equação de Schrödinger), mas novas soluções assimétricas ramificam-se das soluções lineares com o aumento do parâmetro  $\eta$ , acima do valor crítico  $\eta_c$ . Tais estados assimétricos podem descrever o efeito de autoconfinamento nos condensados bosônicos armadilhados [108], e na distribuição de cargas em um dímero [86].

A equação de Schrödinger não linear, Eq. A.1, é também a base para a definição da equação de autoconfinamento discreta [87, 112],

$$i\hbar \frac{dSC}{dt} = H_0 C + \eta F(|C|^2) C . \quad (\text{A.3})$$

Tal equação foi introduzida para descrever a localização de energia vibracional em proteínas, em analogia aos sólitons de Davydov nos sistemas moleculares. A equação de Hückel polarizável não linear, definida neste trabalho, é formalmente análoga à Eq. A.3, onde

$$C = (C_1, C_2, \dots, C_n)^T \quad (\text{A.4})$$

são os coeficientes dos pacotes de ondas na base atômica que formam um vetor de  $n$  componentes complexas,  $H_0$  é a matriz hamiltoniana de Hückel – no caso do problema da análise vibracional,  $H_0$  é a matriz de dispersão – e  $\eta F(|C|^2)$  é o potencial de autoconfinamento não linear produzido pela polarização induzida – ou a anarmonicidade no caso da análise vibracional. De acordo com nossos estudos, o efeito de autoconfinamento produzido pelo hamiltoniano de Hückel polarizável não linear é responsável pela separação de carga nas tríades do tipo  $C - P - C_{60}$ , uma vez que o elétron é confinado no fragmento fulereno (FUL) e dissocia-se do pacote de ondas do buraco, o qual permanece deslocalizado. Nossos cálculos realizados com a equação de Hückel polarizável não linear mostram que o autoconfinamento pode ocorrer mesmo com estados iniciais deslocalizados, em concordância com outros estudo teóricos [114].

Se a não linearidade é fraca, as características dos auto-estados do operador linear prevalecem. Com o aumento da não linearidade, aparecem os modos não lineares que são caracterizados pela dependência em relação à densidade local da função de onda [113, 117]. A energia total do sistema pode ser dividida em duas partes, uma linear e outra não linear. Para um parâmetro de não linearidade negativo, a componente da energia não linear é favorecida, porque ela é proporcional a densidade local do pacote

de ondas.

# B

## B.1 Mudança de Base

A dinâmica de propagação do pacote de ondas eletrônico no tempo é implementada pelo formalismo *tight-binding*, onde a conexão entre sucessivas conformações moleculares é realizada através dos orbitais atômicos (AO) diabáticos.

Em princípio, qualquer implementação de *tight-binding* é viável, como por exemplo, o método DFTB que foi utilizado neste trabalho.

Neste método híbrido QMMM, o pacote de onda eletrônico é submetido aos efeitos produzidos pela variação da dinâmica nuclear. As coordenadas nucleares  $\vec{R}(t)$  produzem os orbitais atômicos localizados dependentes da posição  $|i(t)\rangle$  que são utilizados para construir um hamiltoniano dependente do tempo  $H_{ij}(t)$ , que pode ser diagonalizado para cada configuração geométrica  $\vec{R}(t)$  produzindo uma base adiabática dependente do tempo de orbitais moleculares (MO) delocalizados  $|\varphi(t)\rangle$ . Portanto, para uma determinada conformação da estrutura, nós temos  $\vec{R}(t) \Rightarrow |i(t)\rangle \Rightarrow H_{ij}(t) \Rightarrow |\varphi(t)\rangle$ . Dentro de uma fração de tempo  $\delta t$ , que pode ser tão pequena quanto quisermos, entre duas configurações consecutivas  $\vec{R}_{n+1}$  e  $\vec{R}_n$ , o hamiltoniano  $\hat{H}_n$  é tratado como independente do tempo. Podemos definir operadores de projeção que mudam a representação dos pacotes de ondas de um conjunto de base para outro, fazendo uso da equação de autovalor generalizada  $HC = SCE_{diagonal}$ , onde  $E_{diagonal}$  é uma

matriz diagonal com autovalores  $E_\varphi$ . Transformações entre as representações localizada  $|i^{(n)}\rangle$  e delocalizada  $|\varphi^{(n)}\rangle$  podem ser realizadas com o operador

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(n)} &= \sum_{\varphi} \sum_{ij} |i^{(n)}\rangle S_{ij}^{-1(n)} \langle j^{(n)} | \varphi^{(n)} \rangle \langle \varphi^{(n)} | \\ &= \sum_{i\varphi} |i^{(n)}\rangle C^{(n)} \langle \varphi^{(n)} |,\end{aligned}\quad (\text{B.1})$$

enquanto que o operador transposto realiza o procedimento inverso,

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(n)T} &= \sum_{\varphi} \sum_{ij} |\varphi^{(n)}\rangle \langle \varphi^{(n)} | i^{(n)} \rangle S_{ij}^{-1(n)} \langle i^{(n)} | \\ &= \sum_{j\varphi} |\varphi^{(n)}\rangle C^{T(n)} \langle j^{(n)} |,\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

onde  $n$  indica o quadro como pode ser visto na Figura 45.

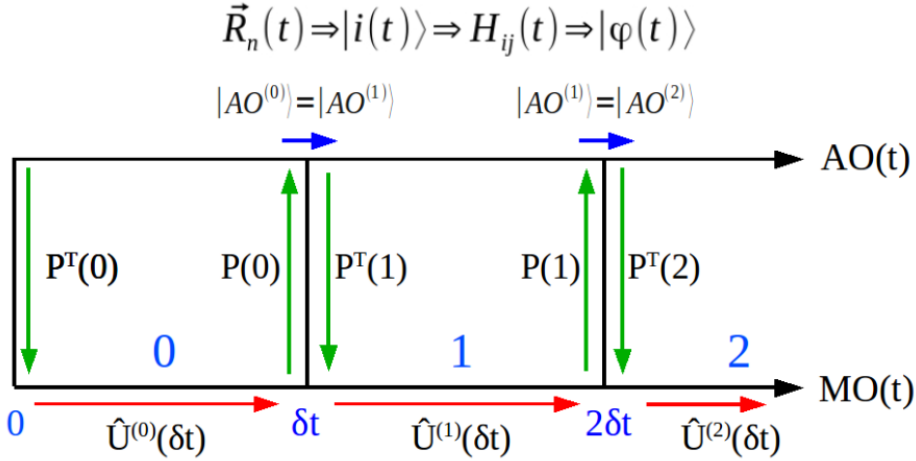


Figura 45 – Método de propagação do pacote de ondas [69].

O método combinado AO/MO aproveita a forma simples que as equações de propagação no tempo assumem dentro de



um intervalo de tempo  $\delta t$  no conjunto de base MO adiabática. A evolução temporal de um dado pacote de ondas  $|\Psi(t)\rangle$  é obtida com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{B.3})$$

Projetando a Eq. B.3 no conjunto de base dos orbitais moleculares, obtém-se a seguinte para equação para os coeficientes do pacote de ondas  $|\Psi(t)\rangle = \sum_{\varphi} C_{\varphi}(t) |\varphi(t)\rangle$

$$\dot{C}_{\varphi} + \sum_{\phi} C_{\phi} \langle \varphi | \dot{\phi} \rangle + \frac{i}{\hbar} C_{\varphi} E_{\varphi} = 0 \quad (\text{B.4})$$

Se a estrutura nuclear é tratada como estática durante um determinado  $\delta t$ , nós teremos  $\langle \varphi | \dot{\phi} \rangle = 0$  e a solução é facilmente obtida na base dos orbitais moleculares para um intervalo de tempo  $\delta t$ ,  $C_{\varphi}(\delta t) = C_{\varphi}(0) \exp(-iE_{\varphi} \delta t / \hbar)$ . Esta aproximação está correta no limite em que  $\delta t \rightarrow 0$  e proporciona bons resultados para  $\delta t \approx 0.1 - 0.5$  fs se as trajetórias nucleares forem calculadas *a priori* – método sequencial MM-QM. A escolha adequada do  $\delta t$  depende também do tempo total de simulação.

Para levar em conta o movimento nuclear, a transferência dos coeficientes do pacote de ondas entre quadros consecutivos é realizada na base atômica do hamiltoniano *tight-binding*. Como resultado do movimento nuclear, os centros dos estados da base dos orbitais atômicos mudam de um quadro para o outro, porém, se  $\delta t \rightarrow 0$  as translações são suficientemente pequenas e a aproximação  $|i^{(n)}\rangle \approx |i^{(n+1)}\rangle$  é válida.

Assim o método combinado de propagação no tempo AO/MO é implementado como: o pacote de onda inicial  $|\Psi(0)\rangle = \sum_i A_i(0)|i^{(0)}\rangle$  é primeiro projetado pelo operador  $\hat{P}^{(0)T}$  para o conjunto de base dos orbitais moleculares, onde a evolução do tempo ocorre de acordo com

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\delta t\right]\hat{P}^{(0)T}|\Psi(0)\rangle. \quad (\text{B.5})$$

Durante o curto passo de propagação descrito pela Equação B.5, o hamiltoniano  $\hat{H}(0) \equiv \hat{H}_0$  e as funções de base MO  $|\varphi^{(0)}\rangle$  são consideradas constantes. Após um  $\delta t$  o pacote de ondas  $|\Psi(\delta t)\rangle$  é projetado de volta no conjunto de base dos orbitais atômicos pelo operador  $\hat{P}^{(0)}$ , produzindo  $|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i(\delta t)|i^{(0)}\rangle$ . Do quadro 0 para o quadro 1, assume-se que  $|i^{(0)}\rangle \approx |i^{(1)}\rangle$ , que produz  $|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i(\delta t)|i^{(1)}\rangle$ . A propagação através do próximo passo de tempo é realizada como

$$|\Psi(2\delta t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1\delta t\right]\hat{P}^{(1)T}|\Psi(\delta t)\rangle. \quad (\text{B.6})$$

O procedimento é repetido durante toda simulação e é ilustrado através da Figura 45.

# C

## C.1 Espectro de Absorção

A Figura 46 mostra o espectro de excitação óptica da tríade (linha pontilhada) calculado na aproximação da resposta linear pelo método TD-DFTB [118] – os cálculos foram realizados pelo Dr. Jan-Ole Joswig, do Departamento de Físico-Química da *Technische Universität Dresden*, que colaborou conosco neste trabalho. Para realização dos cálculos foi utilizada uma estrutura molecular típica obtida de uma trajetória de dinâmica molecular. Além disso, o espectro dos três fragmentos CAR-PPH-FUL, independentemente, foram também calculados, saturando as ligações quebradas com hidrogênio. A contribuição de cada fragmento individual é claramente observada no espectro da tríade, que pode ser interpretada como uma combinação linear dos espectros de cada parte separadamente.

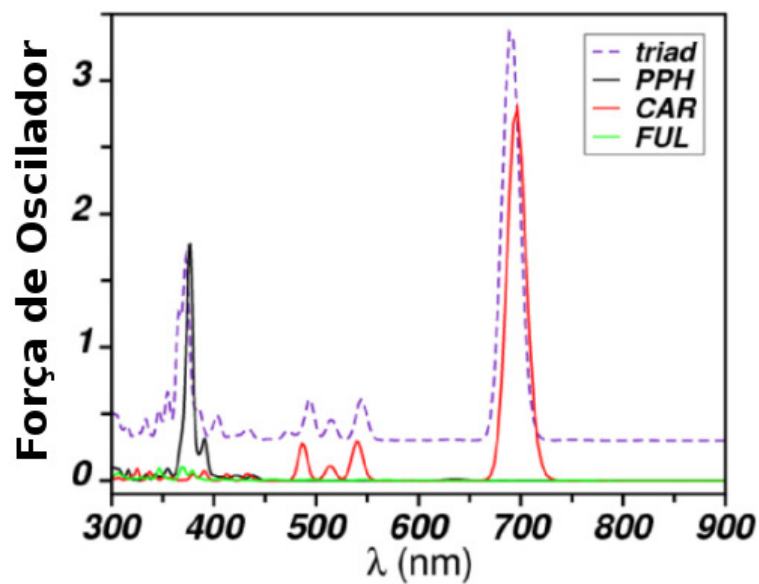


Figura 46 – Cálculos da força de oscilador como função do número de onda para a tríade (linha pontilhada), o fragmento carotenóide (CAR) em (vermelho), a porfirina (PPH) em (preto) e o fragmento fulereno (FUL) em (verde).

## Referências

- 1 CRABTREE, G. W.; LEWIS, N. S. Solar energy conversion. *Print edition*, v. 60, n. 3, p. 37–42, 2007.
- 2 WILLIAMS, R. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *The Journal of Chemical Physics*, v. 32, n. 5, p. 1505–1514, 1960.
- 3 GREGG, B. A. Excitonic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 20, p. 4688–4698, 2003.
- 4 BLANKENSHIP, R. E. et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, v. 332, n. 6031, p. 805–809, 2011.
- 5 LI, X. et al. Upgraded silicon nanowires by metal-assisted etching of metallurgical silicon: A new route to nanostructured solar-grade silicon. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 25, n. 23, p. 3187–3191, 2013.
- 6 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 7 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- 8 SOHRABI ARASH NIKNIAZI, H. M. F. Optimization of third generation nanostructured silicon-based solar cells. 2013-03-06.
- 9 CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 2010.
- 10 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, AIP, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.

- 11 WU, X. High-efficiency polycrystalline cdte thin-film solar cells. *Solar Energy*, v. 77, n. 6, p. 803 – 814, 2004. ISSN 0038-092X.
- 12 SNAITH, H. J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 4, n. 21, p. 3623–3630, 2013.
- 13 REGO, L. G. C.; BATISTA, V. S. Quantum dynamics simulations of interfacial electron transfer in sensitized tio2 semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 26, p. 7989–7997, 2003.
- 14 MCCONNELL, I.; LI, G.; BRUDVIG, G. W. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. *Chemistry & Biology*, v. 17, n. 5, p. 434 – 447, 2010. ISSN 1074-5521.
- 15 HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.
- 16 COLLINS, B. A.; TUMBLESTON, J. R.; ADE, H. Miscibility, crystallinity, and phase development in p3ht/pcbm solar cells: Toward an enlightened understanding of device morphology and stability. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 24, p. 3135–3145, 2011.
- 17 CARUSO, D.; TROISI, A. Long-range exciton dissociation in organic solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 109, n. 34, p. 13498–13502, 2012.
- 18 MCMAHON, D. P.; CHEUNG, D. L.; TROISI, A. Why holes and electrons separate so well in polymer/fullerene photovoltaic cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 21, p. 2737–2741, 2011.
- 19 PEUMANS, P.; FORREST, S. R. Separation of geminate charge-pairs at donor–acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters*, v. 398, n. 1–3, p. 27 – 31, 2004.

- 20 RAFFAELLE, R. P. et al. Quantum dot solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 10, n. 6, p. 433–439, 2002.
- 21 COOKE, M. Moving forward from 44% to 50% conversion for iii-v solar cells. *semiconductor TODAY Compounds&AdvancedSilicon*, semiconductorTODAY, v. 7, p. 72–77, 2013. ISSN 1752-2935 (online).
- 22 SCHOLES, G. D. et al. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 10, p. 763–774, 2011.
- 23 FRISCHMANN, P. D.; MAHATA, K.; WÜRTHNER, F. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 4, p. 1847–1870, 2013.
- 24 GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 1, p. 40–48, 2001.
- 25 KODIS, G. et al. Efficient energy transfer and electron transfer in an artificial photosynthetic antenna - reaction center complex. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 10, p. 2036–2048, 2002.
- 26 GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Realizing artificial photosynthesis. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 155, p. 9–26, 2012.
- 27 SPALLANZANI, N. et al. Photoexcitation of a light-harvesting supramolecular triad: A time-dependent dft study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 16, p. 5345–5349, 2009.
- 28 KODIS, G. et al. Synthesis and photochemistry of a carotene-porphyrin-fullerene model photosynthetic reaction center. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 17, n. 9, p. 724–734, 2004. Cited By (since 1996)34.

- 29 BARUAH, T.; PEDERSON, M. R. Density functional study on a light-harvesting carotenoid-porphyrin-c<sub>60</sub> molecular triad. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 16, 2006.
- 30 KUCIAUSKAS, D. et al. Photoinduced electron transfer in carotenoporphyrin-fullerene triads: Temperature and solvent effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 18, p. 4307–4321, 2000.
- 31 TOIVONEN, T. L. J.; HUKKA, T. I. A density functional theory (dft) and time-dependent density functional theory (tddft) study on optical transitions in oligo(p-phenylenevinylene)-fullerene dyads and the applicability to resonant energy transfer. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 22, p. 4821–4828, 2007.
- 32 PEETERS, E. et al. Synthesis, photophysical properties, and photovoltaic devices of oligo(p-phenylene vinylene)-fullerene dyads. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 44, p. 10174–10190, 2000.
- 33 HAL, P. A. van et al. Two-step mechanism for the photoinduced intramolecular electron transfer in oligo(p-phenylene vinylene)-fullerene dyads. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 075206, Jul 2001.
- 34 HAL, P. van et al. Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy–electron transfer in a fullerene–oligothiophene–fullerene triad using sub-10 fs pump–probe spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 345, n. 1–2, p. 33 – 38, 2001.
- 35 GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 6, n. 0, p. 138 – 163, 1961.
- 36 GOUTERMAN, M.; WAGNIÈRE, G. H.; SNYDER, L. C. Spectra of porphyrins: Part ii. four orbital model. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 11, n. 1–6, p. 108 – 127, 1963.
- 37 MILGROM, L. R.; WARREN, M. J. *The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*. [S.l.]: Oxford University Press Oxford, 1997.



- 38 HAL, P. van; MESKERS, S.; JANSSEN, R. Photoinduced energy and electron transfer in oligo(p-phenylene vinylene)-fullerene dyads. *Applied Physics A*, Springer-Verlag, v. 79, n. 1, p. 41–46, 2004. ISSN 0947-8396.
- 39 HUKKA, T. et al. Pathways for resonant energy transfer in oligo(phenylenevinylene)–fullerene dyads: An atomistic model. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 18, n. 10, p. 1301–1306, 2006. ISSN 1521-4095.
- 40 NITZAN, A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006.
- 41 KAHNT, A. et al. Temperature dependence of charge separation and recombination in porphyrin oligomer–fullerene donor–acceptor systems. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 25, p. 9863–9871, 2011.
- 42 BRITTON, G. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB Journal*, v. 9, n. 15, p. 1551–1558, 1995.
- 43 MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J. et al. Relationship between the colour and the chemical structure of carotenoid pigments. *Food Chemistry*, v. 101, n. 3, p. 1145 – 1150, 2007.
- 44 BURKE, M. et al. Carotenoid triplet state lifetimes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 59, n. 1–3, p. 132 – 138, 2000.
- 45 COGDELL, R. J.; FRANK, H. Carotenoids in photosynthesis. *Pure Appl Chem*, v. 57, p. 723–728, 1985.
- 46 RENGER, G.; WOLFF, C. Further evidence for dissipative energy migration via triplet states in photosynthesis. the protective mechanism of carotenoids in rhodospseudomonas spheroides chromatophores. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, v. 460, n. 1, p. 47 – 57, 1977.

- 47 YAMAZAKI, E. et al. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, v. 81, n. 4, p. 512 – 516, 2007.
- 48 HASEGAWA, J. ya; KIMURA, T.; NAKATSUJI, H. Aza-substitution effect on the q-band excitations of free-base porphin, chlorin, and bacteriochlorin: Sac-ci theoretical study. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 09, n. 05, p. 305–315, 2005.
- 49 LOBODA, O. et al. Theoretical study of triplet state properties of free-base porphin. *Chemical Physics*, v. 312, n. 1–3, p. 299 – 309, 2005.
- 50 ZENG, Z. et al. A key point of porphyrin structure affect {DSSCs} performance based on porphyrin sensitizers. *Dyes and Pigments*, v. 100, n. 0, p. 278 – 285, 2014. ISSN 0143-7208.
- 51 ZABARDASTI, A. Molecular interactions of some free base porphyrins with  $\sigma$ -and  $\pi$ -acceptor molecules. p. 49 – 78, 2012.
- 52 SAITOW, M.; MOCHIZUKI, Y. Excited state calculation for free-base and metalloporphyrins with the partially renormalized polarization propagator approach. *Chemical Physics Letters*, v. 525–526, n. 0, p. 144 – 149, 2012.
- 53 Kroto, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature Publishing Group*, v. 318, p. 162 – 163, 1985.
- 54 STONE, A.; WALES, D. Theoretical studies of icosahedral c< sub>60</sub> and some related species. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 128, n. 5, p. 501–503, 1986.
- 55 BALCH, A. L.; OLMSTEAD, M. M. Reactions of transition metal complexes with fullerenes (c60, c70, etc.) and related materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 98, n. 6, p. 2123–2166, 1998.
- 56 HEATH, J. R.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. The uv absorption spectrum of c60 (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 Å. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 7, p. 4236–4238, 1987.

- 57 DIEDERICH, F.; WHETTEN, R. L. Beyond c60: The higher fullerenes. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 25, n. 3, p. 119–126, 1992.
- 58 KOEPPE, R.; SARICIFTCI, N. Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 12, p. 1122–1131, 2006.
- 59 ZHANG, X.; LI, X.-D. Effect of the position of substitution on the electronic properties of nitrophenyl derivatives of fulleropyrrolidines: Fundamental understanding toward raising {LUMO} energy of fullerene electron-acceptor. *Chinese Chemical Letters*, n. 0, p. –, 2013.
- 60 ECHEGOYEN, L.; ECHEGOYEN, L. E. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 31, n. 9, p. 593–601, 1998.
- 61 XIE, Q.; PEREZ-CORDERO, E.; ECHEGOYEN, L. Electrochemical detection of c606- and c706-: Enhanced stability of fullerides in solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 10, p. 3978–3980, 1992.
- 62 AJIE, H. et al. Characterization of the soluble all-carbon molecules c60 and c70. *Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 94, n. 24, p. 8630–8633, 1990.
- 63 CHO, H. S. et al. Singlet excited state (s1) of higher fullerenes {C76} and c84: correlation between lifetime and homo–lumo energy gap. *Chemical Physics Letters*, v. 375, n. 3–4, p. 292 – 298, 2003.
- 64 LEE, M. et al. Low-lying electronically excited states of {C60} and {C70} and measurement of their picosecond transient absorption in solution. *Chemical Physics Letters*, v. 196, n. 3–4, p. 325 – 329, 1992.
- 65 RUOFF, R. et al. Solubility of fullerene (c60) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 97, n. 13, p. 3379–3383, 1993.

- 66 SMIRNOV, S. N. et al. Characterization of the giant transient dipole generated by photoinduced electron transfer in a carotene–porphyrin–fullerene molecular triad. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, n. 38, p. 7567–7573, 2003.
- 67 LIDDELL, P. A. et al. Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 119, n. 6, p. 1400–1405, 1997.
- 68 GUST, D. et al. Mimicry of carotenoid photoprotection in artificial photosynthetic reaction centers: triplet-triplet energy transfer by a relay mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 43, n. 3, p. 209 – 216, 1998.
- 69 HOFF, D. A.; SILVA, R.; REGO, L. G. C. Subpicosecond dynamics of metal-to-ligand charge-transfer excited states in solvated [ru(bpy)3]2+ complexes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 31, p. 15617–15626, 2011.
- 70 HOFF, D. A.; SILVA, R. da; REGO, L. G. C. Coupled electron–hole quantum dynamics on dye-sensitized tio2 semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 40, p. 21169–21178, 2012.
- 71 GAUS, M.; CUI, Q.; ELSTNER, M. Dftb3: Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (scc-dftb). *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 4, p. 931–948, 2011.
- 72 KOSKINEN, P.; MÄKINEN, V. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, v. 47, n. 1, p. 237 – 253, 2009.
- 73 SEIFERT, G. Tight-binding density functional theory: an approximate kohn-sham dft scheme. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 111, n. 26, p. 5609–5613, 2007.
- 74 OLIVEIRA, A. F. et al. Density-functional based tight-binding: an approximate dft method. *Journal of the*

- Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 20, n. 7, p. 1193–1205, 2009.
- 75 ELSTNER, M. The scc-dftb method and its application to biological systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 116, n. 1-3, p. 316–325, 2006.
- 76 FRAUENHEIM, T. et al. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *physica status solidi(b)*, v. 217, n. 1, p. 41–62, 2000.
- 77 ELSTNER, M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, p. 7260–7268, Sep 1998.
- 78 FOULKES, W. M. C.; HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 12520–12536, 1989.
- 79 SEABRA, G. d. M. et al. Implementation of the scc-dftb method for hybrid qm/mm simulations within the amber molecular dynamics package†. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 26, p. 5655–5664, 2007.
- 80 HOUSE, J. E. *Fundamentals of quantum chemistry*. [S.l.]: Academic Press, 2004.
- 81 LOWE, J. P. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Academic Press, 2006.
- 82 HOFFMANN, R. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 26, n. 9, p. 846–878, 1987.
- 83 HOFFMANN, R. A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 60, p. 601–628, 1988.

- 84 EMA, I. et al. Auxiliary functions for molecular integrals with slater-type orbitals. ii. gauss transform methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 108, n. 1, p. 25–39, 2008.
- 85 LIDE, D. R. Crc handbook of chemistry and physics, 85th edition. CRC Press: USA, 2005.
- 86 KENKRE, V. M.; CAMPBELL, D. K. Self-trapping on a dimer: Time-dependent solutions of a discrete nonlinear schrödinger equation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 34, p. 4959–4961, 1986.
- 87 EILBECK, J.; LOMDAHL, P.; SCOTT, A. The discrete self-trapping equation. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 16, n. 3, p. 318 – 338, 1985.
- 88 BISHOP, A. et al. *Nonlinearity in Condensed Matter*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1987. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 69).
- 89 TURNER, D. B. et al. Comparison of electronic and vibrational coherence measured by two-dimensional electronic spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 15, p. 1904–1911, 2011.
- 90 HOFF, D. A.; REGO, L. G. Modelling electron quantum dynamics in large molecular systems. *Chemical Modelling: Applications and Theory*, Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 102, 2013.
- 91 NEGRE, C. F. A. et al. Quantum dynamics of light-induced charge injection in a model dye–nanoparticle complex. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 28, p. 14748–14753, 2012.
- 92 OVIEDO, M. B. et al. Quantum dynamical simulations as a tool for predicting photoinjection mechanisms in dye-sensitized tio2 solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 18, p. 2548–2555, 2012.

- 93 SU, G. et al. Multiscale simulation on a light-harvesting molecular triad. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 116, n. 29, p. 8460–8473, 2012.
- 94 RIZZI, A. C. et al. Entropic changes control the charge separation process in triads mimicking photosynthetic charge separation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 18, p. 4215–4223, 2008.
- 95 HOLTEN, D.; BOCIAN, D. F.; LINDSEY, J. S. Probing electronic communication in covalently linked multiporphyrin arrays. a guide to the rational design of molecular photonic devices. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, n. 1, p. 57–69, 2002.
- 96 GULDI, D. M. Fullerene-porphyrin architectures; photosynthetic antenna and reaction center models. *Chem. Soc. Rev.*, v. 31, p. 22–36, 2002.
- 97 NURCO, D. J. et al. Conformational flexibility in dodecasubstituted porphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 44, p. 10918–10919, 1996.
- 98 HADDAD, R. E. et al. Origin of the red shifts in the optical absorption bands of nonplanar tetraalkylporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 5, p. 1253–1268, 2003.
- 99 SENGE, M. O. Exercises in molecular gymnastics-bending, stretching and twisting porphyrins. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 243–256, 2006.
- 100 ZAKAVI, S. et al. Substitution effects on the uv–vis and  $^1\text{H}$  {NMR} spectra of the dications of meso and or  $\beta$  substituted porphyrins with trifluoroacetic acid: Electron-deficient porphyrins compared to the electron-rich ones. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 14, n. 11, p. 1827 – 1832, 2011.
- 101 ROSA, A.; RICCIARDI, G.; BAERENDS, E. J. Synergism of porphyrin-core saddling and twisting of meso-aryl substituents. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 15, p. 5180–5190, 2006.

- 102 REGO, L. G. C. et al. Intramolecular polarization induces electron–hole charge separation in light-harvesting molecular triads. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 1, p. 126–134, 2014.
- 103 KUCIAUSKAS, D. et al. An artificial photosynthetic antenna-reaction center complex. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 37, p. 8604–8614, 1999.
- 104 SOUZA, F. D. et al. Corrole-fullerene dyads: Formation of long-lived charge-separated states in nonpolar solvents. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 43, p. 14263–14272, 2008.
- 105 CASATI, G.; CHIRIKOV, B. Quantum chaos: between order and disorder. Cambridge University Press, 1995.
- 106 SULEM, C.; SULEM, P.-L. *The nonlinear Schrödinger equation: self-focusing and wave collapse*. [S.l.]: Springer, 1999.
- 107 SCOTT, A. *Encyclopedia of nonlinear science*. [S.l.]: Taylor & Francis, New York, 2005.
- 108 ALBIEZ, M. et al. Direct observation of tunneling and nonlinear self-trapping in a single bosonic josephson junction. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 010402, 2005.
- 109 D’AGOSTA, R.; PRESILLA, C. States without a linear counterpart in bose-einstein condensates. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 65, p. 043609, 2002.
- 110 SMERZI, A. et al. Quantum coherent atomic tunneling between two trapped bose-einstein condensates. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 4950–4953, 1997.
- 111 HASEGAWA, A.; MATSUMOTO, M. *Optical Solitons in Fibers*. [S.l.]: Springer: Berlin, Germany, 2003.
- 112 FEDDERSEN, H. Localization of vibrational energy in globular protein. *Physics Letters A*, v. 154, n. 7–8, p. 391 – 395, 1991.



- 113 OSTROVSKAYA, E. A. et al. Coupled-mode theory for bose-einstein condensates. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 61, p. 031601, 2000.
- 114 TSIRONIS, G.; KENKRE, V. Initial condition effects in the evolution of a nonlinear dimer. *Physics Letters A*, v. 127, n. 4, p. 209 – 212, 1988.
- 115 MAHMUD, K. W.; KUTZ, J. N.; REINHARDT, W. P. Bose-einstein condensates in a one-dimensional double square well: Analytical solutions of the nonlinear schrödinger equation. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 66, p. 063607, 2002.
- 116 ZIÑ, P. et al. Method for obtaining exact solutions of the nonlinear schrödinger equation for a double-square-well potential. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 73, p. 022105, 2006.
- 117 KIVSHAR, Y. S.; ALEXANDER, T. J.; TURITSYN, S. K. Nonlinear modes of a macroscopic quantum oscillator. *Physics Letters A*, v. 278, n. 4, p. 225 – 230, 2001.
- 118 NIEHAUS, T. A. et al. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 085108, 2001.