

Robson da Silva Oliboni

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA O ESTUDO
TEÓRICO DA DINÂMICA DE SISTEMAS
MOLECULARES**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química para a obtenção
do Grau de Doutor.

Giovanni Finoto Caramori
Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr.

Luis Guilherme de Carvalho Rego
Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr.

Florianópolis

2015

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

A ficha de identificação é elaborada pelo próprio autor

Maiores informações em:
<http://portalbu.ufsc.br/ficha>

Robson da Silva Oliboni

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA O ESTUDO
TEÓRICO DA DINÂMICA DE SISTEMAS
MOLECULARES**

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 03 de março 2015.

Prof. Dr.
Hugo Gallardo
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Maximiliano Segala
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Davi Serradella Vieira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Hérica Aparecida Magosso
Universidade Federal de Santa Catarina

Vanderlei Gagueiro Machado
Universidade Federal de Santa Catarina

Bernardo de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

À instituição Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Química, e a todos da instituição envolvidos direta e indiretamente com o desenvolvimento deste trabalho, sejam eles servidores, funcionários ou professores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro.

Aos professores Giovanni F. Caramori e Luis Guilherme de Carvalho Rego, por todo o apoio, ensino, dedicação e conhecimento passado por todos os anos durante o doutorado.

Aos membros da banca Maximiliano Segala, Davi S. Vieira, Hérica A. Magosso, Bernardo de Souza e Vanderlei G. Machado, por aceitarem o convite para participar da avaliação de meu trabalho.

À minha família, que consiste basicamente de minha mãe e meu irmão, por todo o apoio direto e indireto.

À Alessandra, pelo carinho, compreensão e apoio.

Aos amigos dos departamentos de Física e Química que cultivei durante o período.

RESUMO

Três fenômenos dinâmicos em sistemas moleculares e condensados foram investigados por simulações de dinâmica molecular e eletrônica. Foram estudados dois tipos de transferência eletrônica, a transferência eletrônica interfacial e a transferência eletrônica acoplada com próton (PCET), ambas relacionadas a processos de conversão de energia. Para isso, um método computacional para realizar simulações de mecânica molecular foi desenvolvido e implementado, junto ao método híbrido QM/MM para simulação de sistemas atomísticos de grande escala. Foram realizadas simulações com o método híbrido QM/MM para calcular a transferência eletrônica de um corante orgânico do tipo doador- π -aceitador em células solares de corantes. Observou-se que os efeitos do acoplamento elétron-buraco e do movimento nuclear têm pouco efeito na escala ultrarrápida de injeção eletrônica. Foram encontradas componentes lentas da injeção eletrônica na escala de tempo de picossegundos. A reação PCET no composto 2-(2'-hidroxifenol)benzotiazol foi estudada com o método QM/MM. Observou-se que o método foi capaz de descrever a física do problema, porém demonstrou variar bastante com a estrutura utilizada e a temperatura da simulação. Além disso, foi estudada a solvatação preferencial de um corante 4-[(fenilmetileno)imino]-fenolato nitrossubstituído em misturas metanol/água, e observou-se que interações específicas solvente-solvente são formadas na mistura, e a mudança na solvatação do grupo fenol do corante é a principal responsável pelo efeito solvatocrômico observado em solução.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. Transferência eletrônica. Método QM/MM.

ABSTRACT

Three dynamic phenomena in molecular and condensed systems were investigated by molecular and electron dynamics simulations. Two types of electron transfer reactions, interfacial electron transfer and proton-coupled electron transfer (PCET), were studied, both related to energy conversion processes. A computational method to perform molecular mechanics simulations was developed and implemented with a hybrid QM/MM method to simulate atomistic systems. It was performed dynamical simulations with the hybrid QM/MM method to calculate the electron transfer of an organic dye of the type donor- π -bridge-acceptor in dye-sensitized solar cells. It was observed that the effects of electron-hole coupling and nuclear dynamics have little effect in the ultrafast scale of electron transfer. It was found slow components of the electron injection in the picosecond time scale. The PCET reaction in the compound 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole was studied with the QM/MM method. It was observed that the method was capable of describing the underlying physics of the problem, although it demonstrated dependence with the initial structure and the temperature of the simulation. The preferential solvation of a nitro-substituted 4-[(phenylmethylene)imino]-phenolate in methanol/water mixtures was also studied and it was observed that specific solvent-solvent interactions are formed in the mixture, and the change of solvation in the phenolate group of the dye is the main responsible for the solvatochromic effect observed in solution.

Keywords: Molecular dynamics. Electron transfer. QM/MM Methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Típicas escalas de tempo em sistemas condensados. . . .	23
Figura 2	Diagrama de solvatação durante o processo de absorção. 28	
Figura 3	Compostos estudados no trabalho de Nandi e colaboradores.	30
Figura 4	Efeito solvatocrômico para os compostos em diferentes solventes e misturas metanol/água.	31
Figura 5	Solvatocromismo observado para o composto IIIId	32
Figura 6	Representação esquemática de uma reação química através da TST.	33
Figura 7	Representação esquemática da diferença de configurações em uma súbita mudança de carga em um sistema soluto/solvente. 36	
Figura 8	Representação da transferência eletrônica entre os complexos hexaminicobalto(II)/(III).	36
Figura 9	Diagrama de energia para uma reação de transferência eletrônica na Teoria de Marcus.	38
Figura 10	Representação esquemática do sistema estudado originalmente por Marcus.	40
Figura 11	Exemplo de relaxação eletrônica através de pacotes de onda em uma estrutura supramolecular, estudada em nosso grupo de pesquisa.	45
Figura 12	Diferentes regimes para as reações de PCET.	48
Figura 13	Interação de hidrogênio no sistema fenol/aminas e no malonaldeído.	48
Figura 14	Superfícies de energia potencial para uma reação ESIPT. 49	
Figura 15	Estrutura de Lewis da molécula 9-HPO e seus derivados. 50	
Figura 16	Representação das duas situações que surgem nas reações ESIPT de assimetria reversa.	50
Figura 17	Estruturas química do composto HBT.	51
Figura 18	Processos envolvidos nas células solares de corantes.	55
Figura 19	Estrutura dos corantes orgânicos do tipo D- π -A.	56
Figura 20	Estrutura química e otimizada do corante CT-CA.	58
Figura 21	Domínios da dinâmica molecular de acordo com o tamanho do sistema.	62
Figura 22	Representação das moléculas por mecânica molecular.	64

Figura 23	Potenciais harmônico e de Morse em função da distância interatômica R .	66
Figura 24	Representação do potencial angular e diedral.	68
Figura 25	Condições periódicas de contorno para um cubo de 216 moléculas de água.	70
Figura 26	Representação do raio de corte para um cubo com 216 moléculas de água.	71
Figura 27	Representação dos algoritmos comumente utilizados para a evolução temporal em dinâmica molecular.	77
Figura 28	Representação do processo de fotoexcitação em uma molécula qualquer.	84
Figura 29	Esquema de propagação AO/MO.	87
Figura 30	Definição dos pacotes de onda em fragmentos do sistema.	87
Figura 31	Esquema de propagação no método QM/MM simultâneo.	91
Figura 32	Funcionalidades implementadas no programa DinEMol.	93
Figura 33	Fluxograma do código de dinâmica molecular clássica implementado em nosso programa.	94
Figura 34	Fluxograma do acoplamento entre as dinâmicas clássica e eletrônica.	95
Figura 35	Tipos de átomos para a molécula de acetonitrila.	97
Figura 36	Resultados para a simulação de um cubo de 512 moléculas de ACN.	98
Figura 37	Cálculo da RDF para a simulação envolvendo 512 moléculas de ACN.	98
Figura 38	Representação dos primeiros modelos utilizados no estudo do potencial de Morse.	99
Figura 39	Potenciais de Morse para um sistema modelo, variando a distância doador/aceitador.	100
Figura 40	Distância média de ligação entre o próton e doador/aceitador em um dímero de água, sem interações intramoleculares.	101
Figura 41	Distância média de ligação entre o próton e doador/aceitador em um dímero de água, com interações intramoleculares.	101
Figura 42	Reação de desprotonação do composto IIId , gerando o composto estudado IIIId .	102
Figura 43	Estruturas de ressonância para os compostos IIIa-d.	103
Figura 44	Representação da solvatação do composto IIIId pela água.	104

Figura 45 Estrutura otimizada (DFT) e tipos de átomos para o composto IIIId .	105
Figura 46 Orbitais de fronteira do composto IIIId .	105
Figura 47 Tipos de átomos utilizados para a descrição dos solventes por MM.	106
Figura 48 <i>Snapshots</i> da simulação das misturas H ₂ O/MeOH por dinâmica molecular clássica.	106
Figura 49 Função de distribuição radial para as interações soluto/-solvente nas misturas MeOH/H ₂ O.	107
Figura 50 Função de distribuição radial para as interações solvente/solvente nas misturas MeOH/H ₂ O.	108
Figura 51 Estrutura química e estrutura otimizada (DFT) do corante CT-CA.	110
Figura 52 Orbitais moleculares HOMO e LUMO do corante CT-CA calculados por DFT.	110
Figura 53 Estruturas otimizadas do corante CT-CA por primeiros princípios e mecânica molecular.	111
Figura 54 Estrutura típica do sistema CT-CA/TiO ₂ na dinâmica molecular.	112
Figura 55 Densidade de estados para a molécula CT-CA, calculada com o método EH.	113
Figura 56 Curvas de injeção do corante CT-CA em três diferentes situações.	115
Figura 57 Superfície de carga do pacote de onda do buraco durante a IET.	115
Figura 58 Superfície de carga do pacote de onda eletrônico durante a IET.	116
Figura 59 Reação IET para o corante CT-CA em diferentes regimes.	117
Figura 60 Estruturas química e otimizada da molécula HBT.	118
Figura 61 Tipos de átomos da molécula HBT por MM e estruturas otimizadas por MM e DFT superimpostas.	119
Figura 62 Orbitais moleculares para o HBT calculados por DFT.	121
Figura 63 Orbitais moleculares para o HBT calculados com o método EH.	122
Figura 64 Espectro de absorção do HBT calculado por EH.	123
Figura 65 Dinâmica molecular no ensemble NVT, com T = 300 K, da molécula HBT.	125

Figura 66 Configurações mais representativas do HBT obtidas a partir da simulação MD, a $T = 300$ K.	126
Figura 67 Distâncias na dinâmica molecular no estado excitado da molécula HBT, com $T = 300$ K.	126
Figura 68 Cargas atômicas na dinâmica molecular, com $T = 300$ K, no estado excitado da molécula HBT.	127
Figura 69 Dinâmica molecular no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 2267 da molécula HBT. Estados fundamental, excitado e fundamental.	128
Figura 70 Dinâmica molecular do estado excitado no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 3 da molécula HBT.	129
Figura 71 Dinâmica molecular do estado excitado no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 2500 da molécula HBT.	130
Figura 72 Dinâmica molecular no ensemble NVT, com $T = 30$ K, no estado fundamental da molécula HBT.	131
Figura 73 Distâncias na dinâmica molecular no estado excitado do HBT, com $T = 30$ K.	132
Figura 74 Variação das energias E_+ e E_- em relação à diferença de energia $\Delta = (E_1 - E_2)/2$	154
Figura 75 Representação esquemática das duas configurações da molécula de benzeno.	156
Figura 76 Dependência temporal da probabilidade P_{12} de encontrar o sistema no estado $ \varphi_2\rangle$ após se iniciar no estado $ \varphi_1\rangle$	158
Figura 77 Representação esquemática do problema de Landau-Zener.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de átomos para o oxigênio no campo de força OPLS-AA.....	64
Tabela 2	Resultados da implementação do código de dinâmica molecular.....	96
Tabela 3	Resultado da implementação do potencial de Morse....	99
Tabela 4	Comparação da estrutura otimizada do HBT por mecânica molecular e por primeiros princípios.	118
Tabela 5	Implementação da mecânica molecular em nosso programa (DinEMol) comparada com o pacote Gromacs.	119
Tabela 6	Comparação das propriedades eletrônicas obtidas por primeiros princípios (g03) e por Hückel Estendido (DinEMol)....	120
Tabela 7	Principais picos de absorção UV/VIS calculados por TD-DFT, utilizando B3LYP/6-31G(d,p), com o pacote Gaussian 03...	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GS	Estado fundamental.....	28
ES	Estado excitado.....	28
TST	Teoria do estado de transição.....	33
PES	Superfície de energia potencial.....	33
ET	Transferência de elétrons.....	34
TDSE	Equação de Schrödinger dependente do tempo.....	44
PCET	Transferência eletrônica acoplada com prótons.....	46
PT	Transferência de próton.....	46
ESIPT	Transferência de próton intramolecular no estado excitado.....	48
HBT	2-(2'-hidroxifenil)-benzotiazol.....	51
QM/MM	Métodos híbridos de mecânica quântica/mecânica molecular.....	53
DSSCs	Células solares de corantes.....	54
IET	Transferência eletrônica interfacial.....	55
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia.....	55
LUMO	Orbital desocupado de mais baixa energia.....	55
VB	Banda de valência.....	55
CB	Banda de condução.....	55
CT-CA	ácido 2-(<i>E</i>)-(5-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etnil)tiofen-2-il)cianoacrílico.....	58
DFT	Teoria do funcional da densidade.....	61
MM	Mecânica molecular.....	63
FF	Campo de força.....	63
PBC	Condições periódicas de contorno.....	69
MD	Dinâmica molecular.....	75
EH	Método de Hückel Estendido.....	78
TISE	Equação de Schrödinger independente do tempo.....	79
LCAO	Combinação linear de orbitais atômicos.....	79
STO	Orbitais do tipo Slater.....	80
MO	Orbital molecular.....	86
AO	Orbital atômico.....	86

FMO	Orbital molecular do fragmento	86
RDF	Função de distribuição radial.....	96
DOS	Densidade de estados	113

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO	27
2.2	REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA	32
2.3	TEORIA DE MARCUS	37
2.4	ADIABATICIDADE E REGIME QUÂNTICO	41
2.5	TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA ACOPLADA COM PRÓTONS	45
2.6	TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERFACIAL	54
3	OBJETIVOS	59
4	METODOLOGIA	61
4.1	MECÂNICA MOLECULAR	62
4.1.1	Potenciais ligantes	65
4.1.2	Potenciais não-ligantes	69
4.1.2.1	Potencial de van der Waals	72
4.1.2.2	Potencial Coulombiano	73
4.1.3	Dinâmica molecular	75
4.2	HÜCKEL ESTENDIDO	78
4.2.1	Potencial dipolar	82
4.2.2	Potencial coulombiano	83
4.2.3	Dinâmica eletrônica	86
4.3	MÉTODOS QM/MM SEQUENCIAL E SIMULTÂNEO ..	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
5.1	IMPLEMENTAÇÃO DA MECÂNICA MOLECULAR	93
5.1.1	Potencial de Morse e Quebra de ligações	97
5.2	DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO: SOLVATOCROMISMO	102
5.3	REGIME QM/MM: TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERFACIAL	109
5.4	REAÇÃO PCET NO HBT	117
5.4.1	Propriedades eletrônicas	120
5.4.2	Dinâmica molecular	122
6	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS	137
	APÊNDICE A – Modelos mecânico-quântico simples	153
	APÊNDICE B – Teoria de Marcus	171

1 INTRODUÇÃO

Processos químicos geralmente ocorrem em sistemas condensados. Nesse caso, o número de variáveis e as várias escalas de tempo envolvidas podem dificultar o tratamento dos processos por um único formalismo teórico, e diferentes metodologias são utilizadas dependendo do sistema.

Entre os processos químicos, há uma gama de transformações que ocorrem em escala ultrarrápida ($\approx 10^{-12}$ segundos), nos quais a natureza do processo é de origem quântica, em cuja dinâmica participam uma grande quantidade de átomos, com considerável efeito do meio. Essas características impedem o uso de formalismos quânticos de primeiros princípios. Ademais, a natureza quântica do processo impede a descrição clássica do problema.

Em meio à variedade de processos ilustrados na Figura (1), na escala de tempo de alguns picossegundos temos vários mecanismos que envolvem os movimentos nuclear e eletrônico, tanto na estrutura interna das moléculas – a relaxação vibracional, a rotação molecular e a fotodissociação – quanto nos efeitos do meio, como a relaxação do solvente e o movimento de colisão em líquidos. De fato, o meio na maioria das reações químicas atua meramente como coadjuvante, porém nas reações de transferência de carga, um dos focos deste trabalho, atua de forma a poder determinar a cinética da reação química.

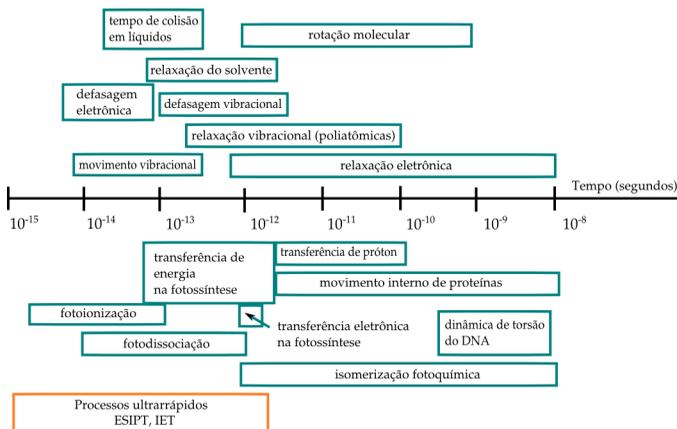


Figura 1 – Típicas escalas de tempo em sistemas condensados.

Neste trabalho estudamos a dinâmica de sistemas condensados em processos químicos. Este estudo envolve escalas de tempo de picossegundos, com a utilização de modelos atomísticos envolvendo cerca de 10^2 – 10^3 átomos. Para isso, demos continuidade ao desenvolvimento de métodos computacionais que foram implementados no programa DinEMol – Dinâmica de Elétrons em Moléculas – que está disponível gratuitamente para download¹.

Este trabalho se baseou em quatro diferentes estudos realizados durante o período de doutorado; um envolvendo a dinâmica de solvatação, dois deles relacionados entre si e um relacionado ao desenvolvimento do código computacional.

Um dos fenômenos estudados foi a solvatação preferencial observada no composto 4-(2,4-dinitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenolato² (NANDI et al., 2012). A investigação dos fatores responsáveis pela solvatação preferencial pode contribuir para a síntese de materiais inteligentes que possam modificar suas características físico-químicas com o microambiente em que se encontram. Foram utilizadas simulações de dinâmica molecular clássica para investigar as interações específicas soluto/solvente e solvente/solvente na formação do microambiente do composto em misturas metanol/água.

Em outro trabalho, foram implementados algoritmos para a realização de simulações de dinâmica molecular clássica no código computacional DinEMol. Com a implementação, pudemos desenvolver um método híbrido QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) para acoplar as dinâmicas eletrônica e molecular³ (SILVA; HOFF; REGO, 2015).

Em ainda outro estudo, investigamos a transferência eletrônica interfacial, processo de extrema importância em fenômenos como corrosão, catálise e dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos. Utilizamos simulações de dinâmica eletrônica com métodos híbridos QM/MM para investigar o mecanismo de transferência eletrônica no corante orgânico CT-CA (ácido 2-(*E*)-(5-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etil)tiofen-2-il)cianoacrílico) em nanopartículas de dióxido de titânio em células solares de corantes⁴ (BAIRU et al., 2013). Já havíamos estudado a transferência de carga em outros corantes orgânicos em células solares de

¹<http://code.google.com/p/charge-transfer/>

²Trabalho publicado no *The Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 77, 10668–10679.

³Artigo aceito para publicação no *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2015**.

⁴Artigo publicado no *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 4824–4835.

corantes⁵ (HOFF; SILVA; REGO, 2012).

Por fim, um passo seguinte à descrição da reação de transferência eletrônica foi estudar reações envolvendo também a transferência de próton. Estudamos a reação de transferência eletrônica acoplada com próton, fenômeno que possui relevância em processos de conversão de energia – em especial em sistemas fotossintéticos naturais e artificiais. Utilizamos o método QM/MM para estudar a reação de transferência de próton intramolecular no estado excitado em um sistema-modelo, a molécula 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (HBT). Com este método, esperamos ser capazes de descrever reações de transferência eletrônica e de prótons em sistemas condensados.

⁵Trabalho publicado no *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 21169–21178.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão introduzidos os conceitos fundamentais e os diferentes formalismos envolvidos na descrição dos processos estudados nesta tese: a dinâmica de solvatação e a transferência de elétrons, em particular a reação de transferência eletrônica acoplada com prótons e a transferência eletrônica interfacial.

2.1 DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO

Em sistemas condensados, o meio solvente pode produzir efeitos importantes na espectroscopia eletrônica de uma dada molécula. Certas moléculas de corantes são suficientemente sensíveis à natureza do solvente, de tal forma que a cor de suas soluções pode variar através de todo o espectro visível dependendo da escolha particular de solvente. Esse efeito do solvente em espectroscopia é conhecido como solvatocromismo (CRAMER, 2013).

Solvatocromismo, mostrado na Figura 2, tem origem na solvatação diferenciada da molécula nas superfícies de energia potencial do estado fundamental e excitado. O desvio para o azul (deslocamento hipsocrômico), ilustrado neste exemplo, resulta da maior energia livre de solvatação no equilíbrio do estado fundamental em relação ao estado excitado, fora do equilíbrio.

A natureza do processo deriva das diferentes escalas de tempo envolvidas. No processo de absorção, a escala de tempo envolvida ocorre na escala eletrônica – muito mais rápida que o movimento nuclear. Portanto, no momento da fotoabsorção o solvente está em equilíbrio com a distribuição de carga do estado fundamental, mas seu movimento nuclear está fixo na escala de tempo da absorção, e então não pode se reorganizar até depois do evento. Logo, a solvatação do estado excitado é uma solvatação fora do equilíbrio (CRAMER, 2013).

Por causa do solvente estar completamente em equilíbrio com o estado fundamental mas não com o estado excitado, frequentemente o estado fundamental está mais bem solvatado que o estado excitado, e então a maioria das absorções são desviadas ao azul (em direção a maiores energias) em solventes polares (Figura 2). Aplicando um argumento idêntico à emissão de estados excitados de longa duração, onde o solvente está equilibrado ao estado excitado, porém, não está em equilíbrio com o estado fundamental instantaneamente produzido,

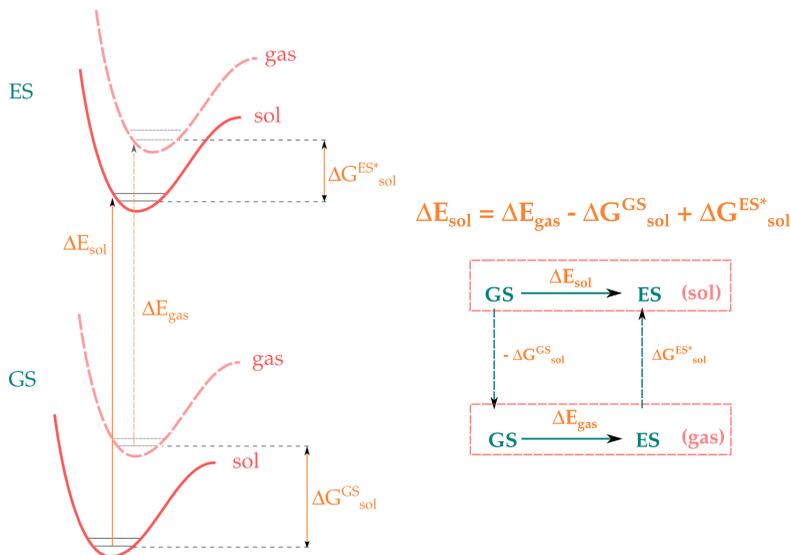


Figura 2 – Diagrama de solvatação durante o processo de absorção. Dependendo da energia de solvatação do estado fundamental (GS) ΔG_{sol}^{GS} e do estado excitado (ES) ΔG_{sol}^{ES*} , pode ocorrer um deslocamento batocrômico ($\Delta E_{sol} < \Delta E_{gas}$) ou hipsocrômico ($\Delta E_{sol} > \Delta E_{gas}$). Note que ΔG_{sol} tem valor negativo.

sugere que a maioria das emissões espectroscópicas em solventes polares é desviada ao vermelho (deslocamento batocrômico).

Além disso, os elétrons do solvente podem responder na escala de tempo da absorção. Portanto, ao se discutir os efeitos do solvente, geralmente separa-se a resposta dielétrica do *bulk* do solvente, que é uma função da constante dielétrica ε (e sua polarização \mathbf{P}), em uma componente rápida $\varepsilon_e(\mathbf{P}_e)$, dependente de n^2 , sendo n o índice de refração do solvente, e uma componente lenta $\varepsilon_s(\mathbf{P}_s)$, que é o restante depois da componente rápida ser removida do *bulk*. O estado excitado inicialmente formado interage com a componente rápida no equilíbrio, mas com a componente lenta fixa em sua polarização de equilíbrio do estado fundamental.

Várias abordagens são utilizadas para quantificar a dependência das propriedades químicas do soluto com o fenômeno de solvatação. Um composto cujas propriedades físico-químicas variam com o meio em que ele se encontra pode ser utilizado como sonda solvatocrômica

para investigar as interações envolvendo o solvente no sistema.

Esta dependência das propriedades do soluto com o solvente torna possível a construção de escalas empíricas de polaridade para o meio, podendo ser construídas em função de características do solvente.

O uso de apenas uma propriedade (e conseqüentemente um parâmetro) do meio para caracterizar a variação da propriedade do soluto faz a escala construída ser pouco útil, pois torna-se muito dependente do soluto utilizado para sua parametrização (CATALÁN, 2009). Logo, as escalas são modeladas em função de um conjunto de parâmetros do solvente. Essas propriedades do meio são divididas em contribuições específicas e não-específicas. As contribuições específicas são localizadas em um grupo doador/aceitador do sistema soluto/solvente, e podem ser descritas como interações ácido-base envolvendo interações de hidrogênio. As contribuições não-específicas ou gerais descrevem o solvente atuando como um contínuo dielétrico.

Por exemplo, a energia de transição, E_T , de um soluto em um meio pode ser modelada como uma combinação linear de parâmetros específicos e gerais, referentes ao solvente em que o soluto se encontra. Uma das abordagens mais comuns é tratar o fenômeno como uma combinação linear de dois termos específicos, $a(\text{SA})$ e $b(\text{SB})$, ligados à capacidade do solvente de fazer interações por ligação de hidrogênio com o soluto, e um termo geral para descrever a dipolaridade/polarizabilidade do solvente $s(\text{SPP})$,

$$E_T = E_T^0 + a(\text{SA}) + b(\text{SB}) + s(\text{SPP}) , \quad (2.1)$$

em que a , b , s e E_T^0 são obtidos a partir do ajuste linear da curva para a propriedade em questão e (SA), (SB) e (SPP) são parâmetros dependentes do solvente, e E_T é a energia de transição, calculada empiricamente por

$$E_T(\text{soluto}) = \frac{28591,5}{\lambda_{max}} , \quad (2.2)$$

em que λ_{max} é o comprimento de onda máximo de absorção. A equação acima pode ser utilizada juntamente com a Equação (2.1) para criar uma escala de polaridade empírica para o meio. Os valores de E_T são interpretados em termos de interações soluto-solvente baseadas no modelo da Equação (2.1), sendo que o uso de diferentes parâmetros gera diferentes escalas empíricas, como a escala de Taft-Kamlet (KAMLET et al., 1983), de Taft-Kamlet-Abboud (ABRAHAM et al., 1988) ou de Catalán (CATALÁN et al., 1995; CATALÁN, 2009).

Uma aplicação crescente do solvatocromismo é a utilização de

sondas solvatocrômicas a misturas de solventes. O comportamento dos solutos em misturas é muito mais complexo que em solventes puros porque em muitos casos ocorre uma solvatação preferencial, que gera um microambiente em torno do soluto diferente da composição do *bulk*, em que um dos componentes da mistura é mais predominante que os demais.

O efeito da solvatação preferencial em um conjunto de compostos benzilidenoaminofenolatos nitrossubstituídos foi estudado por Nandi e colaboradores (Figura 3) (NANDI et al., 2012). Foi observado um efeito solvatocrômico para todos os compostos em 23 solventes diferentes, conforme demonstrado na Figura 4. O composto **IIIId** (4-(2,4-dinitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenolato) apresentou um comportamento diferenciado quando a polaridade do solvente aumenta de metanol para água.

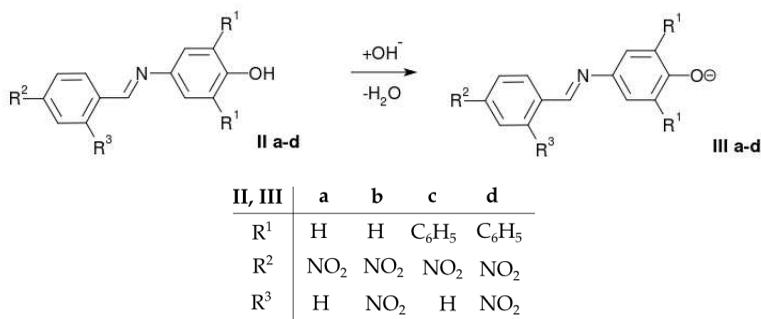


Figura 3 – Compostos estudados por Nandi e colaboradores (NANDI et al., 2012). O composto **IIIId** (4-(2,4-dinitrobenzilidenoamino)-2,6-difenilfenolato) demonstrou uma acentuada solvatação preferencial em misturas metanol/água e foi estudado neste trabalho.

Em seguida, foi estudado o comportamento dos compostos em misturas de metanol/água (Figura 4) e observou-se um desvio da linearidade do efeito solvatocrômico em função da fração em mol de água nas misturas. Porém, foi observado um solvatocromismo intenso no comportamento do composto **IIIId** (Figura 5), sugerindo a presença do efeito de solvatação preferencial no microambiente do soluto.

A diferença abrupta na energia de transição, de 52,7 kcal·mol⁻¹ para 39,1 kcal·mol⁻¹ com a adição de cerca de 5% de fração em mol de água em misturas 80% água (mol/mol) de metanol/água (Figura 5) foi formulada em termos de interações específicas solvente-solvente.

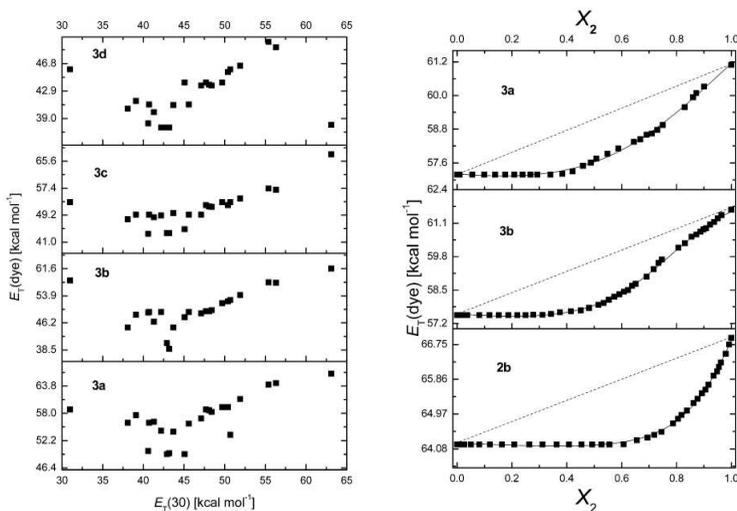


Figura 4 – Efeito solvatocrômico para os compostos em diferentes solventes e misturas metanol/água. Na esquerda, observa-se o efeito solvatocrômico para os compostos **IIIa–d** em função da polaridade do meio, neste caso representada pela escala de polaridade de Reichardt. Na direita, observa-se o desvio da linearidade do efeito solvatocrômico em relação à fração em mol de água em misturas metanol/água (NANDI et al., 2012).

Na análise dos resultados experimentais, a adição de metanol quebraria interações específicas da água com grupos funcionais do corante, formando interações de hidrogênio metanol/água. Logo, essa mudança específica no microambiente do composto **IIIId** seria a responsável por seu característico efeito solvatocrômico. A hipótese foi testada com soluções de misturas de água com outros álcoois (Figura 5), demonstrando que a energia de transição depende do álcool e, conseqüentemente, da basicidade do mesmo, que afeta a sua capacidade de formar interações por ligações de hidrogênio com água.

A solvatação preferencial do composto **IIIId** em misturas metanol/água foi estudada neste trabalho. Este efeito é promissor em relação à síntese de outros sistemas, dirigidos ao design de materiais inteligentes que possam mudar suas propriedades ópticas por alterações em seu microambiente. Foi investigado o microambiente em que o soluto se encontra para explicar a diferença no solvatocromismo observado

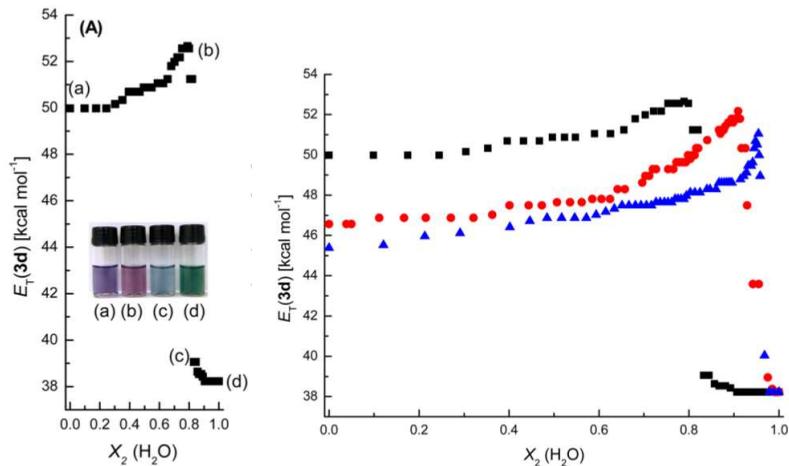


Figura 5 – Solvatochromismo observado para o composto **IIIId**. Na esquerda, a fração em mol de água em função da energia de transição E_T demonstra um acentuado desvio batocrômico de cerca de 189 nm ($39,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) com a adição de apenas 5% (mol/mol) em uma solução 80% (mol/mol) água em misturas metanol/água. Na direita, o valor de E_T em misturas com diferentes álcoois: metanol (preto, quadrados), etanol (vermelho, círculos) e 1-propanol (azul, triângulos) (NANDI et al., 2012).

quando adicionam-se pequenas frações de água a misturas MeOH/ H_2O .

Para descrever o *bulk* e o microambiente de solvatação, foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica de misturas metanol/água em diferentes misturas para estudar a solvatação do corante. Com este estudo teórico, espera-se obter novos insights sobre a natureza das interações envolvidas na solvatação preferencial observada.

2.2 REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA

As reações químicas são processos altamente complexos, que podem ocorrer em diversas etapas e em várias escalas de tempo. Além disso, na maioria das reações químicas há um grande rearranjo dos reagentes para a formação dos produtos. Logo, não existe um único formalismo que consiga tratar todas as reações químicas observadas experimentalmente.

O formalismo mais utilizado para descrever reações químicas é a Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory*, TST). Nesta teoria, a reação é descrita como um processo ao longo de uma superfície de energia potencial (PES), o qual é controlado pelo cruzamento através de uma barreira de potencial, a formação do estado de transição (Figura 6) (MOORE; PEARSON, 1981; YEREMIN, 1979).

Logo, há algumas suposições inerentes à TST. A teoria assume, por exemplo, que o movimento nuclear pode ser separado do eletrônico para a formação da superfície de energia potencial, e que a mecânica clássica pode ser utilizada para descrever o progresso da reação como um movimento ao longo da PES. Considera-se que o processo é ativado termicamente e que há um equilíbrio entre reagentes e estado de transição, e que a formação de produtos não altera este equilíbrio (MOORE; PEARSON, 1981; YEREMIN, 1979). Ainda, a reação é descrita intrinsecamente como um processo que envolve uma alta reconfiguração nuclear durante as etapas Reagentes \rightarrow Estado de Transição \rightarrow Produtos.

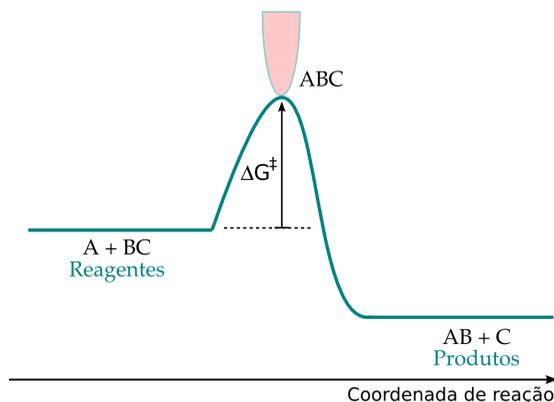
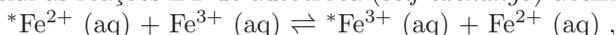


Figura 6 – Representação esquemática de uma reação química através da TST. Os reagentes interagem para formar um estado de transição, que então forma produtos. A reação progride em uma superfície de energia potencial, geralmente multidimensional, e o estado de transição é caracterizado por um ponto de sela na PES. A energia de ativação (ΔG^\ddagger) essencialmente determina a taxa de reação.

Este formalismo impôs uma dificuldade para o tratamento das reações de transferência eletrônica (ET), tanto em relação aos fatores

nucleares (reconfiguração nuclear) quanto aos eletrônicos. Nas reações de transferência de elétrons, a reconfiguração dos reagentes para a formação dos produtos é mínima, embora o processo envolva uma barreira de ativação. Além disso, o nível de acoplamento eletrônico entre os reagentes é menor em comparação com as reações químicas convencionais. A descrição mais simples da transferência eletrônica, por tunelamento, também é insatisfatória, já que o processo molecular envolve maiores escalas de tempo.

As reações de transferência eletrônica envolvendo complexos de metais de transição serviram de base para o estudo desta classe de reações. Estas reações começaram a ser mais bem estudadas com a disponibilidade de elementos radioativos após a Segunda Guerra Mundial, em especial as reações ET de autotroca (*self-exchange*) abaixo:



em que o asterisco (*) denota marcação isotópica. Há duas vantagens no estudo de reações de autotroca (MARCUS, 1993). Em primeiro lugar, os produtos e os reagentes da reação são iguais, portanto a estabilidade termodinâmica dos produtos e reagentes não é um fator que influencia a taxa de reação, uma vez que a estabilidade termodinâmica define o ΔG da reação e não a energia de ativação, ΔG^\ddagger . Em segundo lugar, nenhuma ligação química é formada ou quebrada nesse tipo de reação.

O desenvolvimento de novos instrumentos para estudar reações rápidas também impulsionou o desenvolvimento da área de pesquisa e permitiu o estudo sistemático das reações de transferência de elétrons (MARCUS, 1993), em especial por Henry Taube (TAUBE, 2003). Com isso, a análise quantitativa das taxas de reação para transferência eletrônica logo se tornou comum e uma das primeiras medidas quantitativas da taxa de reação foi feita para a reação de autotroca do complexo tris-etilenodiamincobalto, $[Co(en)_3]^{3+/2+}$ (LEWIS; CORYELL; IRVINE, 1949). O íon cobalto também foi utilizado para o estudo quantitativo da primeira reação de ET cruzada (*cross reaction*) entre os complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[Co(en)_3]^{2+}$ (LEWIS; CORYELL; IRVINE, 1949).

Por ser inerte frente a reações de substituição, o estudo da reação de ET de autotroca do complexo $[Co(en)_3]^{3+/2+}$ mostrou que a esfera de coordenação do cobalto não se altera durante a reação de transferência eletrônica (LEWIS; CORYELL; IRVINE, 1949). Ademais, o estudo de outra reação, do íon ferro(II)/ferro(III), e o envolvimento do íon Cl^- na taxa de reação (KENNEDY; RUBENS; SEABORG, 1940; SILVERMAN; DODSON, 1952), permitiram a distinção entre reações de *esfera interna* e reações de *esfera externa*. Nas reações de esfera externa ocorre uma alteração mínima nas esferas de coordenação interna dos centros, essen-

cialmente uma mudança no número de oxidação. Nas reações de esfera interna ocorrem mudanças na composição da esfera de coordenação do complexo e geralmente há a formação de um complexo intermediário ligado por pontes. Além disso, a taxa de reação geralmente depende do ligante ponte (HOUSECROFT; SHARPE, 2005).

Deste modo, o estudo de reações de ET para metais de transição definiu dois regimes distintos para a transferência eletrônica (HUSH; RORABACHER; ENDICOTT, 1982; SUTIN, 1986): nas reações de esfera interna, há forte interação eletrônica ($> 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre os reagentes no estado de transição, e a reação é melhor descrita pela TST; no regime de esfera externa, o acoplamento eletrônico entre os reagentes é baixo ($\approx 4\text{--}16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a reorganização dos reagentes é mínima. Embora a TST possa a priori explicar o progresso das reações de transferência eletrônica de esfera interna, em que há quebra/formação de ligações, os detalhes mecanísticos das reações de esfera externa ainda não estavam claros.

Uma contribuição essencial para a elucidação do mecanismo das reações de transferência eletrônica foi dada por Willard Libby (F.LIBBY, 1952), ao tentar explicar por que reações envolvendo íons pequenos são relativamente mais lentas em relação a íons maiores, como o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Libby utilizou o princípio de *Franck-Condon* (FRANCK, 1993; CONDON, 1926), comumente aplicado em espectroscopia, que diz que é mais provável ocorrer uma transição eletrônica sem mudanças nas posições dos núcleos da molécula e seu meio. O estado resultante é chamado *estado de Franck-Condon*, e a transição envolvida, uma transição vertical. Ao aplicar o princípio a reações de transferência eletrônica, Libby percebeu que quando um elétron é transferido entre íons ou moléculas, as duas novas moléculas não estão em equilíbrio com o meio solvente, já que os núcleos não têm tempo para mover-se durante a rápida transferência eletrônica (Figura 7). Isso introduziu o conceito de *barreira de energia de solvatação* para o processo.

Há exceções de íons grandes que também apresentam uma taxa de reação lenta, como o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (SUTIN, 1986). Esse fato foi posteriormente explicado pela diferença no comprimento de ligação de equilíbrio Co–N nos íons +3 e +2. A distância de equilíbrio Co–N para o complexo de spin alto Co(II) ($t_{2g}^5 e_g^2$) é de 2,11 Å, enquanto para o complexo de spin baixo Co(III) (t_{2g}^6) é 1,96 Å. Caso a ET ocorresse na sua posição de equilíbrio, os produtos seriam um complexo com ligações Co(II)–N comprimidas e um complexo com ligações Co(III)–N alongadas, em seus estados vibracionais excitados (Figura 8) (HOUSECROFT; SHARPE, 2005). Logo, os dois íons estariam em uma

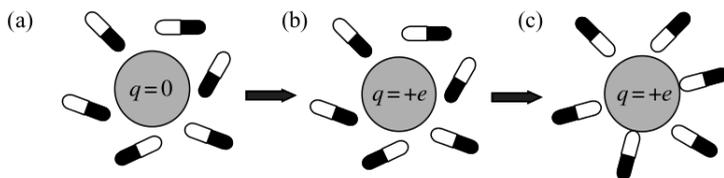


Figura 7 – Representação esquemática de configuração de (a) solvente em equilíbrio com um soluto não-carregado; (b) o soluto sofre uma mudança súbita de carga, sem tempo do solvente mudar de configuração e (c) configuração de equilíbrio do solvente e soluto carregado. Figura adaptada de (NITZAN, 2006).

configuração incorreta após a reação, resultando em uma *barreira interna* para a transferência eletrônica.

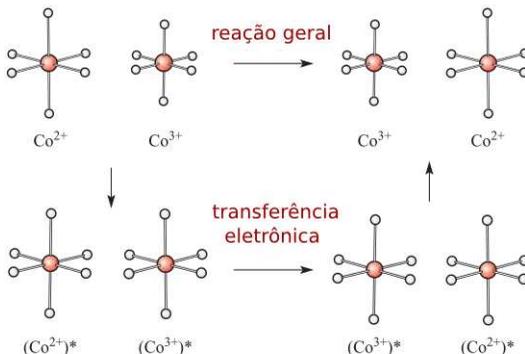


Figura 8 – Representação da transferência eletrônica entre os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Quando os reagentes têm diferentes comprimentos de ligação, precisam ser formados estados vibracionais excitados com comprimentos de ligação iguais para ocorrer a transferência de elétrons. Figura adaptada de (HOUSECROFT; SHARPE, 2005).

A aplicação do princípio de Franck-Condon a reações de transferência eletrônica inspirou Rudolph Marcus a desenvolver uma teoria

que atualmente é conhecida como Teoria de Marcus (MARCUS, 2003; MARCUS; SUTIN, 1985). Ele aplicou a ideia de que, nas reações de transferência de elétrons, o meio está em uma configuração fora do equilíbrio em relação aos reagentes durante o processo de transferência. Logo, ele assumiu que flutuações deveriam ocorrer nas várias coordenadas nucleares para a reação de transferência de elétrons ocorrer. Assim, a reação é descrita como uma possível variação de centenas de coordenadas nucleares relevantes do sistema, que incluem a posição e orientação das moléculas individuais do solvente (e conseqüentemente seus momentos de dipolo, por exemplo), ao contrário do formalismo anterior, em que apenas duas ou mais coordenadas eram necessárias para descrever a reação (MARCUS, 1993; NITZAN, 2006).

Portanto, comparando as reações convencionais às de transferência eletrônica, em ambos os casos, flutuações das coordenadas nucleares são necessárias para se alcançar o estado de transição. No entanto, várias coordenadas podem desempenhar um papel significativo nas reações de transferência de elétrons, por causa da mudança grande e relativamente abrupta que precisa ocorrer na distribuição de carga dos reagentes para o sistema alcançar a região do estado de transição. Logo, uma abordagem diferente da convencional era necessária para formular os detalhes da teoria. As bases do formalismo foram desenvolvidas na Teoria de Marcus, e serão apresentadas na próxima seção.

2.3 TEORIA DE MARCUS

Em seu artigo original, Marcus descreveu a reação ET a partir de um sistema-modelo, consistindo de duas esferas A e B (descrevendo os solutos) em um meio solvente descrito por um contínuo, caracterizado pelas constantes dielétricas óptica e estática ε_e e ε_s , e polarizações nuclear e eletrônica \mathbf{P}_n e \mathbf{P}_e . Ele descreveu o processo como uma mudança de carga dos solutos, passando de um estado (0) (reagentes), caracterizado pela distribuição de carga ρ_0 , até o estado (1) (produtos), com distribuição de carga ρ_1 , através de um estado intermediário em que o sistema se encontra com a distribuição de carga dos reagentes ρ_0 mas a polarização nuclear está em equilíbrio com uma flutuação das cargas originais ρ_θ , definida por $\rho_\theta = \rho_0 + \theta(\rho_1 - \rho_0)$ (NITZAN, 2006).

Logo, no estado de transição, a polarização dielétrica do solvente $\mathbf{P}_{n\theta}(\mathbf{r})$, originada a partir da orientação e vibrações das moléculas do solvente, não está em equilíbrio com as cargas dos reagentes, mas representa certa flutuação macroscópica de $\mathbf{P}_{n0}(\mathbf{r})$. A polarização eletrônica

das moléculas do solvente, por outro lado, pode responder instantaneamente a qualquer flutuação.

Marcus obteve uma expressão para a taxa de reação para a transferência eletrônica através do cálculo da energia livre eletrostática ΔG em função da polarização $\mathbf{P}_n(\mathbf{r})$ (MARCUS, 1956). Ele calculou essa energia livre encontrando um caminho reversível para alcançar o estado de transição do sistema, e obteve parábolas de superfícies de energia dos reagentes e produtos em função das coordenadas nucleares (Figura 9), que consistem das posições dos reagentes (ou produtos) e do meio solvente. A zona de intersecção, onde as curvas de energia livre dos reagentes e dos produtos se cruzam, define o estado de transição da reação.

Devido a sua importância, será demonstrada uma dedução simples da Teoria de Marcus. Uma descrição detalhada está disponível no Apêndice (B).

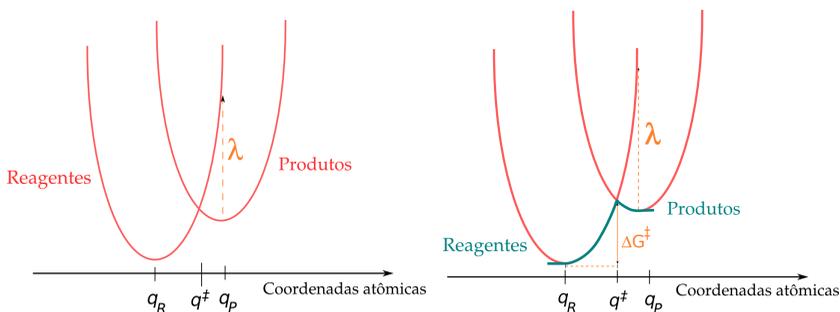


Figura 9 – Diagrama de energia para uma reação de transferência eletrônica na Teoria de Marcus. Os reagentes e produtos são caracterizados por uma parábola de energia em relação à coordenada da reação q , caracterizada essencialmente por flutuações nas configurações do solvente. A intersecção entre as duas parábolas define o estado de transição.

Por ser mais simples, reproduzimos a dedução da equação de Marcus em uma dimensão. Todas as propriedades do estado de transição serão descritas com o sobrescrito (\ddagger). Uma condição necessária é a conservação de energia, logo

$$G_R(q^\ddagger) = G_P(q^\ddagger), \quad (2.3)$$

em que G_R refere-se à energia livre dos reagentes e G_P à energia livre

dos produtos para a coordenada nuclear q^\ddagger , que define o estado de transição da reação. Na aproximação parabólica para a energia livre em uma reação exotérmica, temos

$$G_R^0(q^\ddagger) = (k/2)(q^\ddagger - q_R)^2 + \Delta G^0, \quad (2.4)$$

$$G_P^0(q^\ddagger) = (k/2)(q^\ddagger - q_P)^2, \quad (2.5)$$

sendo k a constante de força. Igualando os dois termos e remanejando a equação, temos

$$q^\ddagger = \frac{(q_R + q_P)}{2} + \frac{\Delta G^0}{k(q_R - q_P)}. \quad (2.6)$$

A energia de ativação para a reação ΔG^\ddagger é definida como a diferença entre o mínimo de energia livre dos reagentes (definido aqui como zero, $G_R^0 = 0$) e do estado de transição, $G_R^0(q^\ddagger)$,

$$\Delta G^\ddagger = G_R^0(q^\ddagger) - G_R^0 = G_R^0(q^\ddagger) = (k/2)(q^\ddagger - q_R)^2. \quad (2.7)$$

Logo, substituindo q^\ddagger da expressão (2.6) na equação acima e remanejando, encontramos

$$\Delta G^\ddagger = \frac{k(q_R - q_P)^2}{8} \left[1 + \frac{2\Delta G^0}{k(q_R - q_P)^2} \right]. \quad (2.8)$$

Definindo a energia de reorganização $\lambda = (k/2)(q_R - q_P)^2$ temos a expressão final para a energia de ativação para as reações de transferência eletrônica,

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2, \quad (2.9)$$

com a seguinte expressão para a taxa de reação,

$$k = Z \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (2.10)$$

em que Z é o fator de colisão para os reagentes, da ordem de 10^{11} L·mol⁻¹·s⁻¹ (MARCUS, 2003; NITZAN, 2006), T a temperatura termodinâmica e R a constante dos gases ideais. A equação de Marcus para a barreira de energia conta com o termo λ , chamada de *energia de reorganização*. Este termo é responsável pela força motriz da reação, e descreve a contribuição da reconfiguração do soluto que pode ocorrer durante a reação, e da reorientação das moléculas do solvente, que pre-

cisam alterar radicalmente seu caráter (como mostrado na Figura 7) durante a reação. Logo, o efeito do meio assumiu um papel essencial no mecanismo das reações de ET na Teoria de Marcus.

Na formulação original (MARCUS, 1956), Marcus dividiu a energia de reorganização em duas contribuições, externa e interna, $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$. Atribuindo à parte interna os modos vibracionais da estrutura e tratando os reagentes como circundados por um meio dielétrico contínuo devido ao solvente, ele obteve as seguintes expressões para λ_i e λ_o :

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_j k_j (Q_j^r - Q_j^p)^2, \quad (2.11)$$

em que Q_j^r e Q_j^p são os valores de equilíbrio para o modo normal j dos reagentes (r) e produtos (p), e k_j é a constante de força para o modo j . A contribuição externa é dada por (Figura 10)

$$\lambda_o = (\Delta e)^2 \left[\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right] \left[\frac{1}{\varepsilon_e} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right], \quad (2.12)$$

em que R_A e R_B são os dois raios iônicos para os reagentes, R_{AB} é a distância dos centros dos dois reagentes, ε_e e ε_s são as constantes dielétricas óptica e estática, respectivamente, e Δe a carga transferida entre os dois reagentes.

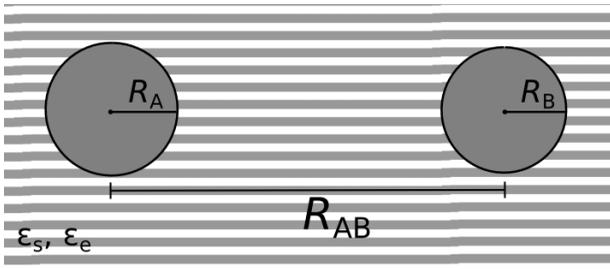


Figura 10 – Representação esquemática do sistema estudado originalmente por Marcus. Duas esferas condutoras, com raios iônicos R_A e R_B , separados por uma distância R_{AB} , estão sob a influência de um meio contínuo de constante dielétrica ε_s e ε_e . Apesar de simples, o modelo explica o mecanismo e gera taxas quantitativas para reações ET.

Um dos pontos fortes da teoria de Marcus é a inclusão de as-

pectos termodinâmicos, em termos de ΔG^0 , para a taxa de reação. A relação entre ΔG^0 e a energia de reorganização em uma reação ET dá origem a fenômenos contra-intuitivos, como a região invertida de Marcus (GRAMPP, 2003).

A Teoria de Marcus pode ser considerada uma teoria do estado de transição em que se assume que a taxa de um processo de transferência eletrônica é determinada pela probabilidade de se alcançar um subconjunto de configurações de solvente definidos por um certo valor da coordenada de reação (NITZAN, 2006). Assim, a Teoria de Marcus pode ser vista como uma TST com o solvente desempenhando um papel principal na coordenada de reação. Na teoria do estado de transição, o efeito do solvente geralmente é considerado ao afetar o nível de energia dos estados no equilíbrio e não a dinâmica da reação (CRAMER, 2013). Apenas moléculas na primeira camada de solvatação, que participam diretamente da reação química, influenciam a taxa de reação.

Os detalhes da transferência eletrônica dependem, por exemplo, do grau de acoplamento eletrônico entre reagentes e produtos. Na Teoria de Marcus, considera-se que o acoplamento eletrônico é fraco (menor que o considerado na TST) (HUSH; RORABACHER; ENDICOTT, 1982). Isso deve-se às reações geralmente ocorrerem sem maior interação entre os reagentes, a uma certa distância. Todavia, o acoplamento eletrônico é considerado forte o suficiente para ocorrer repulsão entre o estado eletrônico fundamental e os demais estados do sistema. Quando o acoplamento é fraco, efeitos não-adiabáticos precisam ser considerados. Uma breve discussão sobre as principais correções não-adiabáticas será realizada na próxima seção.

2.4 ADIABATICIDADE E REGIME QUÂNTICO

As energias da estrutura eletrônica geram várias superfícies de energia em função das coordenadas nucleares. Elas correspondem ao estado eletrônico fundamental e vários estados excitados. Estes estados eletrônicos *adiabáticos* (também chamados estados de Born-Oppenheimer) são originados da separação inicial do movimento eletrônico do nuclear. Os estados adiabáticos mudam seu caráter continuamente, mantendo-se assim autoestados do Hamiltoniano eletrônico do sistema. Por outro lado, os estados eletrônicos *diabáticos* (ou não-adiabáticos) não mudam seu caráter físico à medida que movem-se ao longo de uma coordenada de reação (VOORHIS et al., 2010).

A suposição adiabática é que os elétrons movem-se mais rapida-

mente comparados ao movimento nuclear. Uma afirmação semelhante é que a função de onda eletrônica pode mudar instantaneamente mediante mudanças nas posições nucleares (VOORHIS et al., 2010). O resultado deste comportamento é que um sistema que começa na superfície do estado fundamental deve sempre permanecer na superfície mais baixa, apesar das mudanças nas configurações nucleares, tais como uma reação para formar produtos. Porém, esse nem sempre é o caso quando a função de onda eletrônica deve mudar drasticamente ao longo de um pequeno conjunto de posições nucleares (VOORHIS et al., 2010). Quando um sistema salta de uma superfície para outra, o processo é dito ser não-adiabático (ou diabático).

Em reações que ocorrem no regime adiabático, o processo pode ser descrito por formalismos clássicos, como a TST e a Teoria de Marcus. À medida que efeitos não-adiabáticos tornam-se relevantes, correções ao formalismo clássico são necessárias, visto que o mesmo é insuficiente para descrever efeitos não-adiabáticos, que têm base na mecânica quântica. As reações em que são necessárias essas correções ocorrem no regime semi-clássico. Caso os efeitos não-adiabáticos sejam estritamente necessários para a descrição da reação química, o formalismo quântico é o mais adequado para descrever o processo.

Logo, a primeira aproximação para considerar efeitos não-adiabáticos é o tratamento semi-clássico, que considera estes efeitos como correções ao regime clássico (descrito pela Teoria de Marcus) para a transferência de elétrons. A taxa de reação no regime semi-clássico está relacionada com a taxa clássica de Marcus, k_c , por $k_{sc} = \kappa_{el}\Gamma_n k_c$, sendo κ_{el} o coeficiente de transmissão eletrônica e Γ_n o fator de tunelamento nuclear. Para coeficientes de transmissão eletrônica $\kappa_{el} \neq 1$ a reação é considerada não-adiabática. Quatro casos podem ser identificados, dependendo dos valores de κ_{el} e Γ_n : (a) regime adiabático simples ($\kappa_{el} = 1, \Gamma_n = 1$); (b) regime não-adiabático simples ($\kappa_{el} \neq 1, \Gamma_n = 1$); (c) regime adiabático com tunelamento nuclear ($\kappa_{el} = 1, \Gamma_n \neq 1$) e (d) regime não-adiabático com tunelamento nuclear ($\kappa_{el} \neq 1, \Gamma_n \neq 1$) (BRUNSCHWIG et al., 1980).

Desconsiderando o tunelamento nuclear, geralmente a correção é feita para regimes em que $\kappa_{el} \neq 1$, ou seja, regimes não-adiabáticos simples. Neste caso, a taxa de reação torna-se

$$k = \kappa_{el} Z \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (2.13)$$

Vários formalismos são utilizados para calcular o fator κ_{el} , sendo os principais baseados na Regra de Ouro de Fermi (SCHATZ; RATNER,

2002) e na probabilidade de Landau-Zener (LANDAU, 1932; ZENER, 1932; STUECKELBERG, 1933) (descrita no Apêndice A.2), dada pela equação

$$P_{ab} = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi|H_{ab}|^2}{\hbar\dot{R}|\partial(H_{aa} - H_{bb})/\partial R|}\right), \quad (2.14)$$

sendo $|H_{ab}|^2$ o acoplamento eletrônico entre os dois estados **a** e **b**, \dot{R} a velocidade relativa do par doador/aceitador ao passar pela região de intersecção; $\partial(H_{aa} - H_{bb})/\partial R$ são as inclinações das superfícies de energia para os estados **a** e **b** na região de intersecção entre os estados. Esta expressão descreve a probabilidade de passagem do estado **a** para o estado **b**, e vários formalismos descrevem o coeficiente de transmissão eletrônica como função desta probabilidade. Por exemplo, o coeficiente de transmissão eletrônica entre reagente (estado **a**) e produto (estado **b**) pode ser descrito como (BRUNTSCHWIG et al., 1980)

$$\kappa_{el} = \frac{2P_{ab}}{(1 + P_{ab})}. \quad (2.15)$$

Quando a probabilidade de transmissão eletrônica é alta, $P_{ab} \rightarrow 1$, o coeficiente de transmissão $\kappa_{el} \rightarrow 1$ e o regime é adiabático, ou seja, o sistema se move em uma única superfície potencial. No outro limite, de acoplamento eletrônico fraco/alta velocidade, tem-se

$$P_{ab} = \frac{2\pi|H_{ab}|^2}{\hbar\dot{R}|\partial(H_{aa} - H_{bb})/\partial R|}. \quad (2.16)$$

Neste limite, a probabilidade do sistema se manter na superfície adiabática do estado fundamental é bastante pequena.

No regime não-adiabático, é comum o uso de métodos mistos quânticos e clássicos, que acoplam o movimento clássico, que pode induzir transições entre estados eletrônicos, e quântico, que determina as forças clássicas no sistema. Entre estes métodos, pode-se destacar o método de Ehrenfest e de *surface hopping* (TULLY, 1990, 1998).

Em casos que os efeitos térmicos, como a reconfiguração nuclear do soluto e a reorganização do solvente, são irrelevantes, o acoplamento eletrônico é o responsável pelo processo de transferência de elétrons. Nestes casos, a transferência pode ser descrita estritamente no regime quântico. O processo de transferência de elétrons é tratado através da Equação de Schrödinger dependente do tempo (*Time-Dependent*

Schrödinger Equation, TDSE),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (2.17)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema e $|\Psi(t)\rangle$ é a função de onda do sistema no tempo (t).

Uma abordagem utilizada é resolver a TDSE a partir de condições iniciais para a função de onda $|\Psi(0)\rangle$, definindo propagadores $\hat{U}(t)$ para calcular a evolução temporal (TOLMAN, 1979; PAULING; WILSON, 1985; SCHATZ; RATNER, 2002),

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(0)\rangle, \quad (2.18)$$

sendo o propagador definido como

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'\right). \quad (2.19)$$

Escrevendo a função de onda inicial como uma combinação linear de autoestados do sistema

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) |\psi_n\rangle, \quad (2.20)$$

sendo os coeficientes calculados por $c_n(0) = \langle \psi_n | \Psi(0) \rangle$, temos

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle, \quad (2.21)$$

onde a dependência temporal reside nos coeficientes através dos termos $c_n(t) = \exp[-(i/\hbar)E_n(t-t_0)]c_n(0)$. Geralmente o processo envolve discretizar o espaço temporal em δt passos e calcular a evolução temporal numericamente para um dado estado inicial $|\Psi(0)\rangle$ a partir do operador $\hat{U}(t)$.

A função inicial $|\Psi(0)\rangle$, definida como uma combinação linear de autoestados do Hamiltoniano do sistema \hat{H} , não é um estado estacionário do sistema e portanto evolui no tempo, e é chamada de *pacote de onda*. Assim, definindo o pacote de onda em um centro doador de elétrons, por exemplo, pode-se estudar a transferência eletrônica para um centro aceitador através da evolução temporal do pacote $|\Psi(0)\rangle$. Esta metodologia é atualmente utilizada e desenvolvida em nosso grupo de pesquisa (REGO et al., 2009; HOFF; SILVA; REGO, 2011, 2012; BAIRU

et al., 2013; REGO et al., 2013), e um exemplo de aplicação deste método pode ser visto na Figura (11).

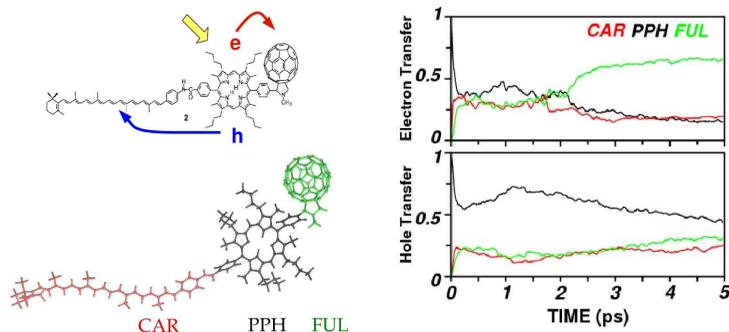


Figura 11 – Exemplo de relaxação eletrônica através de pacotes de onda em uma estrutura supramolecular, estudada em nosso grupo de pesquisa (REGO et al., 2013). Três fragmentos são definidos na estrutura: PPH (porfirina), CAR (carotenóide) e FUL (fulereno). O fragmento porfirina é responsável pela absorção de luz e o pacote de onda inicial é definido neste fragmento. Observa-se que o pacote de onda eletrônico relaxa para o fulereno, estrutura aceitadora de elétrons; já o buraco oscila entre os três fragmentos.

2.5 TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA ACOPLADA COM PRÓTONS

A reação de transferência de prótons é uma das mais elementares em Química e, ainda assim, uma das mais complexas do ponto de vista teórico. Haja vista os regimes descritos anteriormente, a reação envolvendo o próton pode ser descrita por (i) um progresso ao longo da PES da reação, ou (ii) um processo de reconfiguração do meio em resposta ao movimento do próton (NITZAN, 2006). No primeiro caso, é a posição do próton ao longo da barreira separando os dois centros doadores que governa o processo. No último caso, a coordenada de reação está associada com a reorganização do solvente, como no caso da transferência de elétrons. Em ambos, as correções não-adiabáticas atuam de maneira mais pronunciada, devido à massa do próton ser pequena.

As reações de transferência eletrônica acoplada com prótons (PCET) são um caso particular de reação de transferência eletrônica, essen-

almente importante em sistemas de conversão de energia, tanto em sistemas biológicos e dispositivos tecnológicos, pois evita a formação de intermediários carregados de alta energia.

As reações de PCET podem ocorrer por um mecanismo concertado, em que o elétron e o próton se transferem simultaneamente, ou um método sequencial, em que o elétron e o próton se transferem em sequência. A reação sequencial se distingue da concertada pela presença de um intermediário estável e/ou a presença de um mínimo na superfície de energia potencial (HAMMES-SCHIFFER, 2012). O termo PCET também abrange reações em que são transferidos mais de um próton ou elétron, como a transferência de hidretos (H^-). Nesta seção trataremos reações de PCET concertadas e com a transferência de um único par elétron/próton.

Partindo da descrição feita na seção anterior, a transferência eletrônica nestas reações pode ser definida como adiabática ou não-adiabática. Em resumo, a transferência de elétrons adiabática tem as seguintes características: (a) os elétrons respondem instantaneamente ao movimento nuclear, ou seja, a escala de tempo da dinâmica eletrônica é muito mais rápida que da nuclear; (b) o acoplamento eletrônico, $|H_{ab}|$, entre os estados diabáticos é grande relativo à energia térmica, $k_B T$; e (c) a reação ocorre no estado eletrônico fundamental adiabático (HAMMES-SCHIFFER, 2012). Além da adiabaticidade da dinâmica eletrônica (em relação aos estados eletrônicos), nas reações PCET a adiabaticidade do estado *vibracional* do próton também desempenha um papel importante. Logo, a descrição da transferência do próton com ET é mais complexa, e diferentes formalismos foram propostos, dependendo do próton ser descrito classicamente ou quanticamente.

No caso clássico, as reações de PT (*proton transfer*) típicas são eletronicamente adiabáticas – os elétrons respondem instantaneamente ao movimento do próton e dos outros núcleos do sistema. Portanto, a reação pode ser descrita por métodos tradicionais de química quântica (CRAMER, 2013), ou seja, dividindo o sistema em elétrons e núcleos e determinando os estados eletrônicos estacionários como função das coordenadas nucleares. Os pontos estacionários da superfície de energia potencial (estados de transição e mínimos) podem ser determinados, e o caminho de reação pode ser encontrado seguindo o caminho de energia mínima que liga o estado dos reagentes ao dos produtos. Neste caso, qualquer efeito de tunelamento nuclear é ignorado, pois os núcleos são tratados classicamente.

Os efeitos de tunelamento nuclear podem ser incluídos tratando

o próton quanticamente. Neste caso, a reação de ET pode ser eletronicamente adiabática ou não-adiabática, e os estados vibracionais podem ser vibracionalmente adiabáticos ou não-adiabáticos. No caso adiabático, a reação de PT é caracterizada pelos seguintes efeitos: (a) o próton responde instantaneamente aos movimentos dos outros núcleos; e (b) a reação ocorre no estado fundamental vibracional do próton (ou seja, no estado vibracional adiabático) (HAMMES-SCHIFFER, 2012, 2009).

Vários regimes podem resultar dos diferentes mecanismos para a transferência do elétron e próton, como pode ser visto na Figura (12). Ao tratar o próton classicamente, o elétron pode responder instantaneamente ou não ao movimento nuclear. Ao tratar o próton como quântico, além da resposta eletrônica ao movimento nuclear, deve-se levar em conta o movimento relativo do próton com os demais núcleos do sistema. Essas diferentes escalas de tempo geram regimes que podem ser adiabáticos ou não-adiabáticos para os graus de liberdade eletrônico, vibracional ou vibrônico, dependendo das características da reação em estudo.

Os três regimes podem ser observados em diferentes sistemas químicos. Geralmente, quando a distância entre os centros que participam da transferência eletrônica é grande, espera-se que a reação seja vibronicamente não-adiabática: caso **C** da Figura (12) (HAMMES-SCHIFFER, 2012). Para distâncias de transferência relativamente curtas ocorrem os casos **A** e **B**. Se a distância doador/aceitador for curta, com uma forte interação de hidrogênio, a reação tende a ser vibracionalmente adiabática, sendo mais provável o caso **A** (HAMMES-SCHIFFER, 2012), por exemplo, em sistemas envolvendo interações fortes do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}$ e $\text{NH}\cdots\text{O}$. Se a interação de hidrogênio é fraca ou intermediária, pode ocorrer o caso **B**, como por exemplo o tunelamento de próton que ocorre em sistemas fenol/aminas e no malonaldeído (HAMMES-SCHIFFER; TULLY, 1994) (Figura 13).

Um caso particular de PCET são as reações de transferência de próton intramoleculares no estado excitado (ESIPT, *excited state intramolecular proton transfer*). Nesta classe de PCET, ocorre uma transferência de próton intramolecular após a fotoexcitação da molécula. O processo de fotoexcitação com a posterior transferência do próton pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da estrutura molecular, solvente e temperatura do processo (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989). Basicamente, o processo de excitação/transferência de H^+ pode ser classificado em três diferentes tipos, conforme a Figura 14. Cada possibilidade depende fortemente da estrutura da molécula e, por con-

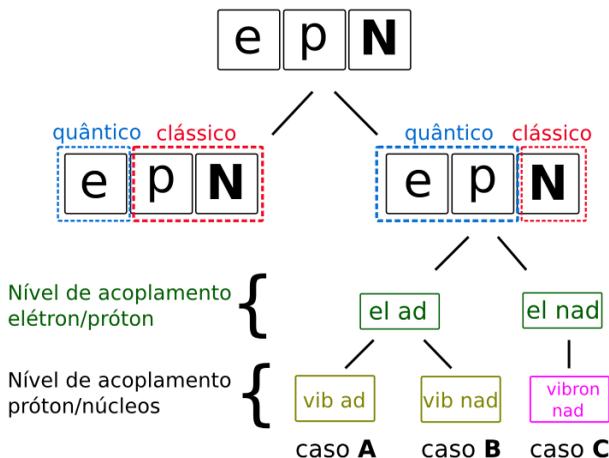


Figura 12 – Diferentes regímenes para as reações de PCET. Inicialmente, os regímenes são divididos pelo tratamento clássico ou quântico do próton (p). Em seguida, na descrição quântica do próton, são distinguidas as reações em que o acoplamento elétron (e) e próton (p) é adiabático (*el ad*) ou não-adiabático (*el nad*). Finalmente, o regime de acoplamento eletrônico adiabático é distinguido entre vibracionalmente adiabático (*vib ad*) e não-adiabático (*vib nad*), referente ao movimento do próton em relação aos outros núcleos do sistema (N). Figura adaptada de (HAMMES-SCHIFFER, 2012).

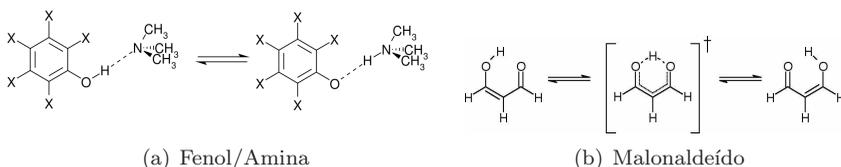


Figura 13 – Interação de hidrogênio no sistema fenol/aminas e no malonaldeído.

seguinte, de seus substituintes, efeito refletido diretamente na superfície de energia potencial do estado fundamental e excitado (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989). Esta relação entre estrutura e reatividade torna as moléculas que apresentam o efeito ESIPT excelentes modelos para o estudo dos mecanismos responsáveis pela PCET.

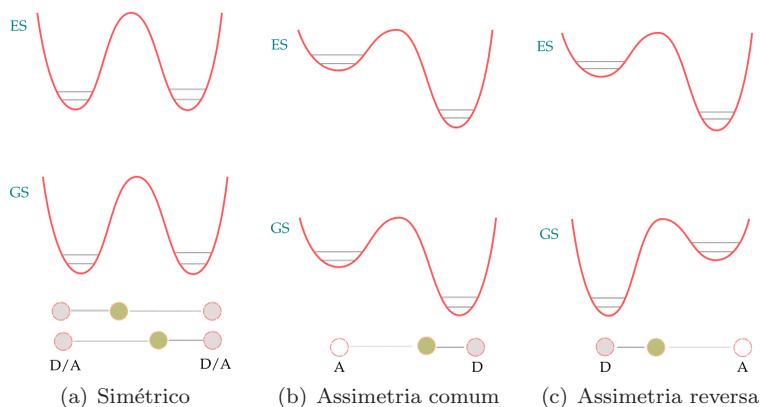


Figura 14 – Superfícies de energia potencial para uma reação ES IPT. A curva inferior corresponde à superfície de energia potencial do estado fundamental (GS), e a superior ao estado excitado (ES). Os mínimos nas curvas correspondem aos centros doador (D) e aceitador (A) de próton. Dependendo do perfil das superfícies GS e ES, reações diferentes podem ocorrer. Figura adaptada de (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989).

Uma das classes de moléculas frequentemente estudadas são os derivados da 9-hidroxifenolona (9-HPO), composto **1a** da Figura 15. O composto **1a** possui um isômero, composto **1b**, que é idêntico ao **1a**, e portanto o processo de isomerização deve ser caracterizado por uma superfície de energia potencial com dois mínimos simétricos (ROSSETTI; HADDON; BRUS, 1980; KUNZE; VEGA, 1984). Substituições e modificações do 9-HPO, como nos compostos **1c** e **1d** da Figura 15, introduzem assimetrias de magnitudes diferentes ao problema (ROSSETTI et al., 1981). As possibilidades podem ser exemplificadas pelas PES da Figura 14. Consideremos a situação mais simples, em que há um único modo normal associado ao movimento do hidrogênio, que interconverte as duas estruturas (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989). Se uma assimetria é introduzida, como nos compostos **1c** e **1d** da Figura 15, duas possibilidades podem ocorrer: o mínimo no estado excitado pode estar localizado no mesmo oxigênio (assimetria comum), ou no oxigênio oposto (assimetria reversa).

As reações ES IPT tornam-se mais complexas para casos em que a PES possui assimetria reversa, Figura 14. Nesta situação, quando a molécula é excitada no mínimo de seu estado fundamental, o estado

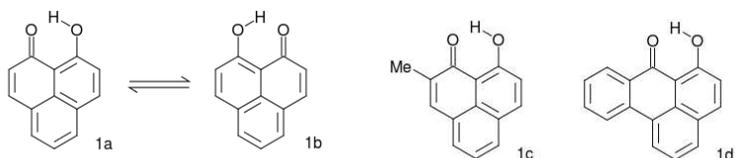


Figura 15 – Estrutura de Lewis da molécula 9-HPO e seus derivados. Os compostos **1a** e **1b** são idênticos, e sua isomerização é caracterizada por uma PES com dois mínimos simétricos. Substituições no 9-HPO via metilação, como em **1c**, ou a introdução de um outro anel aromático, **1d**, introduzem assimetrias na PES dos compostos. Os dois compostos são descritos por uma PES de assimetria comum.

excitado produzido não é o mínimo da estrutura excitada. Neste caso, duas situações podem ocorrer, como ilustrado na Figura 16: o estado excitado pode possuir dois mínimos locais na PES ou apenas um. Caso haja apenas um mínimo na PES do estado excitado, a isomerização pode ser vista apenas como um tipo de relaxação vibracional (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989).

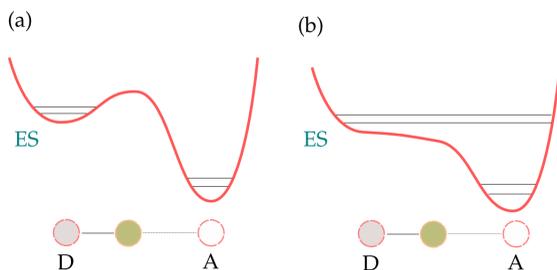


Figura 16 – Nas reações ESIPT de assimetria reversa, duas situações podem surgir. Na esquerda, existem dois mínimos na superfície de energia potencial do estado excitado; na direita, apenas um. Quando há apenas um mínimo na PES do estado excitado, o processo pode ser visto apenas como uma redistribuição e relaxação vibracional.

As moléculas que exibem ESIPT de assimetria reversa se tornaram excelentes modelos para entender as interrelações entre estrutura, dinâmica e reatividade. Entre os compostos intensamente estudados

está o 2-(2'-hidroxifenil)-benzotiazol, HBT (Figura 17). Esta molécula exibe um isomerismo ceto-enólico, sendo a estrutura enol (**2a**) mais estável no estado fundamental e, após excitação, ocorre uma reconfiguração eletrônica e a transferência de próton, formando o ceto-isômero (**2b**).

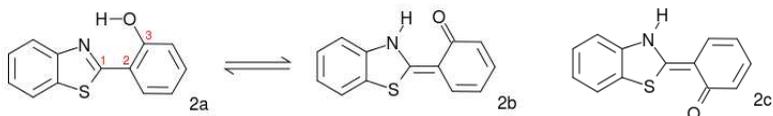


Figura 17 – Estrutura química do composto HBT. No estado fundamental, o isômero *cis*-enol (**2a**) é mais estável e, após excitação, a estrutura mais estável é a *cis*-cetona (**2b**). Dependendo das características do solvente, o isômero *trans*-cetona (**2c**) pode ser formado.

As mudanças decorrentes da reação de ESIPT são facilmente observadas por espectroscopia UV/Vis. As moléculas que apresentam assimetria reversa possuem um grande desvio para o vermelho no espectro de fluorescência, que não é o reflexo do espectro de absorção, característico da transferência de próton (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; ELSAESSER et al., 1988). O HBT possui um pico de absorção em torno de 380 nm e um pico de emissão de fluorescência em torno de 550 nm (KUNGWAN et al., 2012; BARBARA; BRUS; RENTZEPIS, 1980; ELSAESSER et al., 1988), exibindo um grande desvio de Stokes de cerca de 7500–9000 cm^{-1} em solventes apolares (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; RINI et al., 2003a; BARBARA; BRUS; RENTZEPIS, 1980), caracterizando a transferência de próton após a excitação. A formação da estrutura cetona também já foi verificada por espectroscopia de infravermelho, em que o aparecimento de uma banda de estiramento C=O em cerca de 1535 cm^{-1} é observado (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; RINI et al., 2003b), indicando a formação da cetona no estado excitado e inclusive utilizada como marcador da interconversão para a cetona (VIVIE-RIEDLE et al., 2003; RINI et al., 2003b).

Vários estudos teóricos e experimentais já determinaram as estruturas e mudanças que ocorrem no processo de excitação do HBT (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; RINI et al., 2003a; LUBER et al., 2013). Algumas mudanças essenciais que ocorrem na estrutura após a fotoexcitação são o alongamento da ligação C₂-C₃ e o encurtamento das ligações C₁-C₂ e C₃-O (vide legendas na Figura 17) (LUBER et al., 2013). A presença da estrutura *trans*-cetona em soluções apolares

foi descartada por estudos teóricos (LUBER et al., 2013) e experimentais, porém já foi descrita em soluções polares (NAGAOKA et al., 1993; KUNGWAN et al., 2012) e estima-se que seja responsável pelo pequeno tempo de vida do estado excitado em fase gasosa, de 2,6 ps em relação a ≈ 100 ps em soluções apolares (BARBATTI et al., 2009).

A transferência de próton após a fotoexcitação é fortemente influenciada pelo solvente. Em casos de solventes doadores de ligação de hidrogênio polares, como etanol e água, há a formação de interações por ligação de hidrogênio intermoleculares, e a interconversão para a forma cetona no estado excitado é afetada (NAGAOKA et al., 1993; KUNGWAN et al., 2012). O comportamento entre solventes apolares e na fase gasosa é bastante semelhante, porém estudos demonstram que pode haver uma intersecção cônica no estado gasoso (KUNGWAN et al., 2012), responsável pelo menor tempo de vida do isômero cetona na fase gasosa em relação a soluções apolares. A presença de solventes próticos também não exclui a formação de estruturas ionizadas do HBT (ELSAESSER; SCHMETZER, 1987).

A dinâmica da reação ES IPT envolvendo a molécula HBT é intensamente investigada. A escala de tempo típica para as reações ES IPT é de ≈ 100 fs para várias moléculas (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003), inclusive em temperaturas criogênicas (BARBARA; WALSH; BRUS, 1989). Mesmo ocorrendo em escala ultrarrápida, a escala de tempo para o processo ainda é considerada lenta demais para uma reação sem barreira de ativação, devido à baixa massa do próton (HEREK et al., 1992; LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003). Mas uma passagem através de uma barreira de ativação está em contradição com a observação da reação ES IPT em temperaturas criogênicas (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003). Até então não foi observado efeito deutério (HEREK et al., 1992; FREY; LAERMER; ELSAESSER, 1991; LOCHBRUNNER et al., 2001; LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003), o que descarta o tunelamento do próton.

A partir da análise do espectro de emissão, um modelo para a transferência de próton no HBT foi sugerido (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; RINI et al., 2003b, 2003a; VIVIE-RIEDLE et al., 2003). A reação pode ser descrita por um movimento balístico de um pacote de onda vibracional na PES do estado excitado. A transferência é modulada por quatro movimentos moleculares, identificados como modos vibracionais de baixa frequência. O processo ultrarrápido de 50–100 fs é limitado essencialmente pela inércia dos átomos envolvidos. Os modos vibracionais influenciam a distância N–O e determinam o caminho de reação. Entre os modos identificados, um modo de torção em torno

de 118 cm^{-1} está diretamente envolvido com a diminuição da distância N–O, e a partir de uma análise teórica da PES do estado excitado (VIVIE-RIEDLE et al., 2003) pode-se identificar as distâncias N–O e N–H como coordenadas essenciais para descrever a reação.

A presença do acoplamento entre quatro modos vibracionais de baixa frequência é essencial para explicar a irreversibilidade da ES IPT no HBT (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003; RINI et al., 2003b). Os modos vibracionais, inicialmente excitados, distribuem a energia em excesso através da redistribuição de energia vibracional intramolecular (IVR) na escala dos subpicossegundos, e também a partir da relaxação de energia vibracional (VER) em excesso para o solvente na escala dos picossegundos (RINI et al., 2003b).

Vários formalismos foram desenvolvidos para a descrição teórica das reações PCET. A maioria dos métodos consiste em tratar a transferência de próton a partir da dinâmica do próton quanticamente, por uma Equação de Schrödinger-modelo dependente do tempo, e descrever os outros átomos do sistema e/ou a parte eletrônica por potenciais empíricos clássicos, como o método EVB (*Empirical Valence Bond*) (WARSHEL, 1982, 1991) e MDQT (*Molecular Dynamics with Quantum Transitions*) (TULLY, 1990; HAMMES-SCHIFFER; TULLY, 1994), ou ainda a extensão multidimensional do método EVB e outros métodos baseados na abordagem de *surface hopping* do MDQT (BILLETTER et al., 2001b, 2001a). Estes métodos tratam a transferência de próton incluindo de maneira semi-clássica efeitos quânticos não-adiabáticos, como a energia do ponto zero (ZPE), o tunelamento e acoplamentos não-adiabáticos (HAMMES-SCHIFFER; TULLY, 1994).

Os métodos citados não levam a dinâmica eletrônica em consideração explicitamente, e estudam somente a parte nuclear e o próton, negligenciando parte das interações envolvidas durante a reação e a própria dinâmica eletrônica. Outra abordagem utilizada é o uso de métodos híbridos QM/MM tradicionais (GAO, 1996; CRAMER, 2013), que tratam parte do sistema classicamente e outra parte quanticamente, separando o sistema por uma interface QM/MM. Apesar do uso de vários destes métodos no estudo de reações PCET, os mesmos são limitados para sistemas pequenos ou para propriedades no equilíbrio. Uma dificuldade que surge é o estudo de sistemas condensados, onde ocorre a maioria das reações químicas, em meio solvente e nas condições ambiente, que limitam ainda mais a generalidade dos métodos mais simples e aumentam a complexidade do sistema.

O problema torna-se ainda mais complicado na descrição das reações ES IPT, onde a transferência de próton ocorre no estado exci-

tado da molécula. Os métodos de primeiros princípios são computacionalmente custosos para calcular a estrutura de estados excitados (CRAMER, 2013; JENSEN, 2007), portanto a dinâmica de estados excitados se restringe a sistemas pequenos. Portanto, nesta tese apresentaremos a aplicação de um método QM/MM alternativo que pretende descrever as reações ES IPT em um sistema-modelo simples, utilizando a molécula HBT, com possível aplicação em sistemas condensados.

A compreensão dos vários regimes das reações PCET pelo estudo de seus mecanismos permite entender o papel das propriedades do sistema nas taxas de reação. Assim, será possível responder questões fundamentais sobre essas reações em vários sistemas químicos e de interesse, particularmente em processos de catálise e conversão de energia.

2.6 TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERFACIAL

A busca por novas fontes de energia tem aumentado a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias alternativas que utilizam a energia solar (CRABTREE; LEWIS, 2008). Entre os dispositivos promissores para a conversão de energia solar em energia elétrica ou energia química (combustíveis) estão as células solares fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. Esses dispositivos se baseiam nos seguintes efeitos para produzir energia eletroquímica: absorção de luz \rightarrow transferência de energia \rightarrow separação de carga \rightarrow transferência eletrônica. Entre esses dispositivos, as células solares de corantes (DSSCs) (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2001) estão sendo intensamente estudadas, já que oferecem a possibilidade de conversão de energia a baixo custo e com boa eficiência.

As células solares de corantes são compostas essencialmente por um corante ancorado na superfície de um semicondutor (Figura 18).¹ Geralmente, utiliza-se como semicondutor nanopartículas de dióxido de titânio, e o corante utilizado varia de acordo com a composição do dispositivo. O processo envolvido na geração de energia elétrica é essencialmente uma transferência eletrônica interfacial (IET) (Figura 18). O corante (ou sensibilizador) absorve luz no visível, promovendo a excitação do elétron do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO). Em seguida, o elétron excitado para o LUMO é transferido, através do efeito IET, para a banda de condução (CB) do semicondutor, e difunde até ser

¹Outros componentes fazem parte do dispositivo, mas esses são os essenciais para os processos estudados neste trabalho.

coletado no cátodo do dispositivo.

As células solares de corantes se distinguem das células de silício convencionais pelas diferentes etapas da conversão de energia envolver componentes distintos, o que permite a otimização de cada processo separadamente (GRÄTZEL, 2003; CRABTREE; LEWIS, 2008).

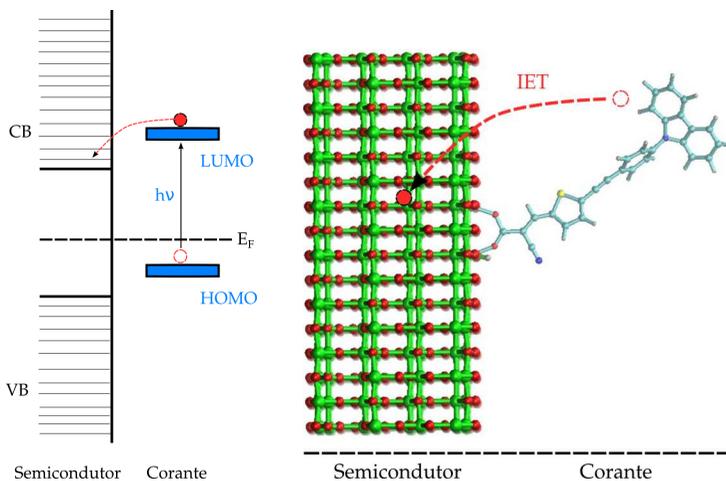


Figura 18 – Processos envolvidos nas células solares de corantes. O dispositivo é essencialmente composto por um corante e um semicondutor. O corante absorve luz, excitando um elétron do HOMO para o LUMO, e em seguida ocorre a IET através do LUMO para a banda de condução (CB) do semicondutor. O sistema é modelado pelo corante adsorvido na superfície do TiO_2 , geralmente a superfície (101) da fase anatase.

As melhores células solares de corantes atualmente demonstram eficiências de conversão de energia solar em elétrica de pouco mais de 12% no padrão *air mass* 1.5 (AM 1.5) (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2001). Embora as DSSCs baseadas em complexos de metais de transição tenham alcançado uma eficiência considerável, particularmente no caso de complexos de rutênio (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; NAZEERUDDIN et al., 1993), as buscas por sensibilizadores alternativos têm sido intensa. Muitos sensibilizadores têm sido testados, incluindo complexos organometálicos, polímeros e estruturas supramoleculares (BRÉDAS et al., 2004; HAMANN et al., 2008). O interesse tem crescido em direção a corantes sem metais, por causa de seus custos de produção extremamente baixos e boa absorção óptica, características essenciais

para a aplicação dos dispositivos em larga escala.

Os compostos orgânicos que têm sido sintetizados e testados como corantes em DSSCs incluem cumarinas, indolinas, trifenilaminas, fluorenos e perilenos (OOYAMA; HARIMA, 2009; HAGFELDT et al., 2010).

Com o uso de estruturas orgânicas do tipo D- π -A foram observadas eficiências de cerca de 10%, comparáveis aos corantes inorgânicos (ZENG et al., 2010). Essa arquitetura molecular contém um grupamento doador de elétrons (*D*), uma ponte π -conjugada, e um grupo aceitador de elétrons (*A*) (Figura 19). A estrutura de corante orgânico é formada desta forma para que o grupamento aceitador também funcione como um ancorador estável, e assim a fotoexcitação do par elétron-buraco é seguida por um fluxo vetorial de elétrons através da ponte π -conjugada para os estados da banda de condução do semiconductor. A estrutura D- π -A também fornece grande flexibilidade para modificar as propriedades ópticas do corante ao mudar o tamanho da ponte; diferentes estruturas-ponte também podem modificar as características mecânicas e a estabilidade do corante.

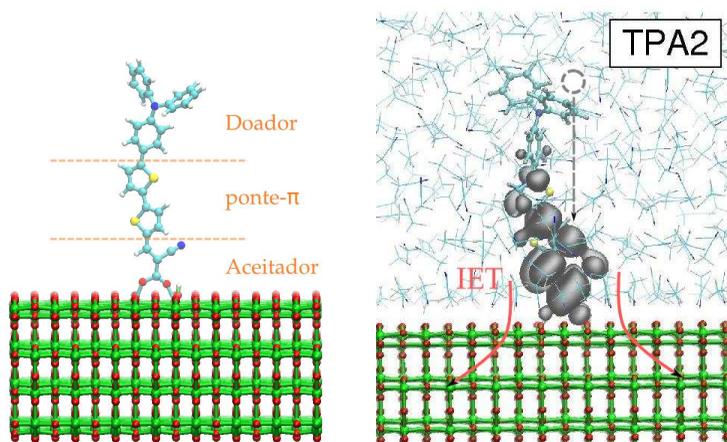


Figura 19 – Estrutura dos corantes orgânicos do tipo D- π -A. O corante é formado por um grupamento doador de elétrons, um grupo ponte e um grupamento aceitador de elétrons. O HOMO do corante se encontra localizado no grupamento doador, e o LUMO no aceitador, responsável pela transferência eletrônica. No exemplo demonstrado, temos o LUMO do composto TPA, já estudado em nosso grupo de pesquisa (HOFF; SILVA; REGO, 2012).

A eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica em DSSCs é influenciada pelo processo de transferência de elétrons interfacial do corante para o semiconductor. Uma transferência eletrônica interfacial ultrarrápida (<100 fs) é observada para a maioria dos corantes orgânicos em nanopartículas de TiO_2 , enquanto um processo multiexponencial com componentes na escala dos picossegundos é observado para nanopartículas de TiO_2 com corantes inorgânicos (ANDERSON; LIAN, 2005; REGO; BATISTA, 2003; WANG et al., 2012; REHM et al., 1996). Os componentes mais lentos da injeção não são frequentemente observados nas células com corantes orgânicos por causa do forte acoplamento eletrônico do estado excitado dos corantes com os estados eletrônicos da banda de condução do TiO_2 , que gera a transferência eletrônica na escala dos femtossegundos (ANDERSON; LIAN, 2005; REGO; BATISTA, 2003).

Entretanto, trabalhos recentes com os corantes do tipo D- π -A mostram componentes lentas na reação de transferência eletrônica e as relacionam com a transferência a partir de um estado excitado intramolecular de transferência de carga (ICT) (FAKIS et al., 2011; ZIÓLEK et al., 2012). Porém, não está claro por que a transferência eletrônica lenta ou multiexponencial é observada em corantes do tipo D- π -A, mas não com outros corantes orgânicos.

Em um esforço para testar os fatores que controlam a dinâmica de transferência eletrônica nas nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas por corantes D- π -A, medidas de fluorescência e absorção transiente na escala dos femtossegundos foram realizadas em nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com o corante CT-CA (Figura 20) (BAIRU et al., 2013). O corante CT-CA foi escolhido por pertencer à família de cromóforos D- π -A, com o carbazol como doador de elétrons e o ácido cianoacrílico como aceitador, e possuir um estado excitado ICT. Medidas ultrarrápidas foram realizadas tanto em solução e em filmes finos para fornecer um entendimento completo dos mecanismos de injeção eletrônica e recombinação de carga.

O desenvolvimento de novos formalismos teóricos tem aumentado o entendimento acerca da transferência eletrônica interfacial (REGO; BATISTA, 2003; DUNCAN; PREZHDO, 2007), especialmente sobre o processo de relaxação elétron-fonon (HOFF; SILVA; REGO, 2011; KILINA et al., 2011) e as propriedades da interface eletrólito/semiconductor nas DSSCs (SILVA et al., 2010; SCHIFFMANN et al., 2010). Os processos análogos de transferência eletrônica nas interfaces orgânicas de dispositivos poliméricos geralmente são descritos no regime semiclássico com a abordagem de Marcus-Jortner-Levich (MARCUS, 1982; JORTNER, 1976;

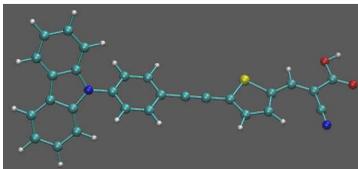
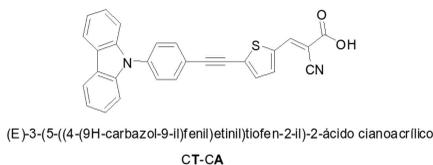


Figura 20 – Estrutura química e estrutura otimizada do corante CT-CA. A molécula é composta por um grupamento doador de elétrons (carbazol), um grupamento ponte (feniletinil+tiofeno) e um grupamento aceitador de elétrons (ácido cianoacrílico). O grupamento carboxílico é responsável pelo ancoramento da molécula na superfície do semiconductor.

BARBARA; MEYER; RATNER, 1996), onde a reorganização nuclear desempenha um papel principal em determinar as taxas de reação.

Neste trabalho, simulações de dinâmica molecular e quântica foram realizadas para compreender a dinâmica da transferência eletrônica em nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com o corante CT-CA. Desenvolvemos e utilizamos um método híbrido QM/MM que incorpora efeitos do meio no processo de transferência de elétrons através de duas metodologias, o método QM/MM sequencial e simultâneo. As duas metodologias foram utilizadas para estudar a reação IET que ocorre nas DSSCs com o corante CT-CA.

3 OBJETIVOS

Os objetivos desta tese de doutorado são:

1. Estudar o solvatocromismo observado no corante IIIId em misturas binárias de metanol/água através de simulações de dinâmica molecular clássica;
2. Descrever o processo de transferência eletrônica interfacial em um sistema envolvendo o corante orgânico CT-CA do tipo D- π -A em nanopartículas de dióxido de titânio com os métodos híbridos QM/MM sequencial e simultâneo;
3. Implementar algoritmos para o cálculo da dinâmica molecular clássica no programa DinEMol, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa;
4. Colaborar no desenvolvimento de um método híbrido QM/MM, implementando métodos computacionais para a descrição da dinâmica do processo de transferência eletrônica acoplada com prótons em sistemas moleculares;
5. Simular a transferência intramolecular de próton que ocorre no estado excitado da molécula HBT com o método QM/MM desenvolvido.

Este estudo adotará o ponto de vista atomístico, embasado em métodos teóricos e computacionais de química quântica e dinâmica molecular clássica (JENSEN, 2007), desenvolvidos para a descrição de fenômenos dinâmicos em sistemas moleculares.

4 METODOLOGIA

Processos químicos geralmente ocorrem em sistemas condensados, como em solução, envolvendo centenas de milhares de átomos e várias escalas de tempo. Diferentes formalismos são utilizados para a descrição teórica dos diferentes processos, dependendo da escala de tempo e do tamanho do sistema, geralmente medido em termos do número de átomos e elétrons necessários para modelar o sistema.

Na escala de tamanho de até 10^2 átomos, os métodos de primeiros princípios derivados da teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) e Hartree-Fock (SLATER, 1951) desempenham um papel principal na investigação das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares, desde que o sistema se mantenha estático e isolado. Porém, o alto custo computacional impede a utilização de métodos de primeiros princípios para o tratamento de sistemas condensados. O cálculo da dinâmica eletrônica, mesmo tratando os núcleos classicamente, é restrito a sistemas simples. Geralmente, flutuações térmicas, dissipação e influência do meio dielétrico não são descritas rigorosamente (CRAMER, 2013).

No outro limite, que contém sistemas de mais de 10^4 átomos, incluindo peptídeos, membranas e proteínas em temperatura ambiente, o custo computacional dos métodos de primeiros princípios impedem seu uso (FIELD, 1999). Para esses casos, o método de mecânica molecular é a melhor alternativa para a investigação de processos dinâmicos que podem alcançar a escala de tempo de microssegundos. Este método trata as moléculas de maneira inteiramente clássica. De fato, após a nanoescala – tanto em tempo e tamanho – os efeitos de dinâmica quântica normalmente desaparecem devido à interação com o meio, e portanto uma descrição clássica é a abordagem mais recomendada (CRAMER, 2013).

Entre esses limites (Figura 21), existem processos de dinâmica quântica de estados excitados que não são normalmente tratados pelos métodos teóricos convencionais. Eles são exemplificados pela transferência eletrônica em estruturas supramoleculares (GULDI, 2002), efeitos fotoquímicos (GUST; MOORE; MOORE, 2009) e dispositivos fotovoltaicos (CLARKE; DURRANT, 2010), fenômenos de coerência quântica de longo alcance (SCHOLES et al., 2011), entre outros. Nestes casos, a mecânica quântica é necessária para descrever a dinâmica quântica do estado excitado que ocorre em tais sistemas em condições ambiente (NITZAN, 2006; MAY; KÜHN, 2008).

$< 10^2$ átomos	$10^2 - 10^4$ átomos	$> 10^4$ átomos
sistemas pequenos	sistemas médios	sistemas grandes
Primeiros princípios	Regimes Quântico & Clássico QM/MM	Dinâmica clássica
$\tau \leq 10$ ps	$\tau < 10^2$ ps	$\tau > 10^2$ ps

Figura 21 – Domínios da dinâmica molecular de acordo com o tamanho do sistema.

Neste cenário, métodos teóricos e técnicas de simulação foram desenvolvidas para estudar esses processos na escala mesoscópica, e entre eles pode-se citar métodos híbridos QM/MM (MORET et al., 2010), técnicas de resposta linear baseadas na DFT ou DFTB (DREIZLER; ENGEL, 2011), o método de Hartree multiconfiguracional de multicamadas dependente de tempo (ML-MCTDH) (MEYER; GATTI; WORTH, 2009), entre outros.

Nesta tese utilizamos métodos semi-empíricos para tratar a dinâmica molecular e eletrônica em sistemas condensados. Os métodos consistem em descrever o movimento nuclear por mecânica molecular, e conjuntamente a dinâmica eletrônica pelo método de Hückel Estendido.

Foram desenvolvidas duas metodologias para a descrição da dinâmica de sistemas moleculares, que podem ser classificadas como métodos QM/MM sequencial e simultâneo. A seguir, os métodos serão detalhados, demonstrando como as dinâmicas molecular e eletrônica são realizadas, e como elas são interligadas para simular sistemas químicos.

4.1 MECÂNICA MOLECULAR

Mecânica molecular (MM) é o método que utiliza potenciais clássicos para descrever a configuração e a interação de sistemas moleculares. Não há prescrição a priori da forma dos potenciais utilizados, e verifica-se o êxito de potenciais em comparação a experimentos e cálculos de primeiros princípios. Com o tempo, conjuntos

de potenciais foram otimizados e usados sistematicamente para descrever propriedades envolvendo sistemas condensados; esses conjuntos de potenciais clássicos chamam-se **campos de força** (*force fields*, FF). Existem vários campos de força disponíveis atualmente, entre eles podemos citar AMBER (CORNELL et al., 1995), OPLS (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996), GROMOS (SCHULER; DAURA; GUNSTEREN, 2001), MMFF (HALGREN, 1996), UFF (RAPPÉ et al., 1992), entre outros, utilizáveis de acordo com o sistema e a propriedade em estudo.

Uma forma de interpretar o uso da mecânica molecular para a descrição de moléculas por campos de força é que o método descreve os átomos em moléculas como esferas rígidas carregadas, conectadas por molas. Uma representação deste modelo está demonstrada na Figura 22.

Como a complexidade das várias moléculas faz com que os átomos se comportem de forma diferente em diferentes moléculas e grupos funcionais, por exemplo, os campos de força utilizam o conceito de *tipo de átomo*. Cada campo de força possui seu conjunto próprio de tipos de átomos; por exemplo, no campo de força MM2 existem 71 tipos de átomos. Diferentes tipos de átomos são utilizados para descrever o mesmo elemento químico em diferentes grupos funcionais e hibridizações; por exemplo, temos na Tabela 1, os vários tipos que são utilizados para a descrição de um átomo de oxigênio no campo de força OPLS-AA de acordo com o grupo funcional e o ambiente em que o mesmo se encontra.

Um aspecto essencial do campo de força é sua parametrização. Todos os campos de força possuem um conjunto de parâmetros que são otimizados de acordo com dados experimentais, cálculos de primeiros princípios ou ambos. Cada campo de força possui uma parametrização particular, e a consistência do campo de força é mantida pelo seguimento de sua respectiva parametrização.

Apesar das várias formas diferentes dos campos de força, seus potenciais podem ser descritos geralmente como ligantes e não-ligantes. Os potenciais *ligantes* descrevem as interações intramoleculares da molécula, as principais responsáveis pela configuração molecular; esses potenciais descrevem, por exemplo, ligações, ângulos e diedros entre os átomos que compõem a molécula. Os potenciais *não-ligantes* descrevem em maior parte as interações intermoleculares do sistema, como por exemplo interações coulombianas e de Lennard-Jones, utilizadas para descrever as interações de van der Waals entre moléculas. Porém, quando a molécula é grande, esses potenciais também descrevem interações intramoleculares.

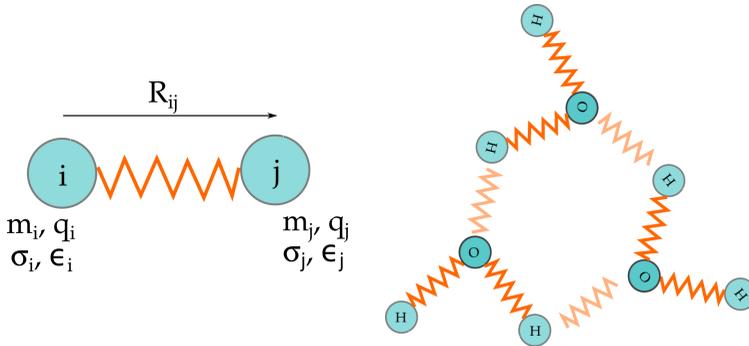


Figura 22 – Representação das moléculas por mecânica molecular. A maneira mais simples de interpretar o modo como as moléculas são descritas por MM é interpretá-las como formadas por átomos, descritos por esferas rígidas carregadas conectadas por molas, caracterizadas por uma massa m , carga q e parâmetros de Lennard-Jones σ e ϵ .

Tipos de átomo do oxigênio no campo de força OPLS-AA.	
O	Oxigênio na ligação C=O, grupamento não-ácido
O2	Oxigênio em dupla ligação ao carbono em COO ⁻ ou COOH
OHa	Oxigênio ligado ao H no RCOOH
OHm	Oxigênio ligado ao H em monoálcool
OHp	Oxigênio ligado ao H em polióis ou fenol
OS	Oxigênio sp ³ em éteres ou acetais

Tabela 1 – Tipos de átomos para o oxigênio no campo de força OPLS-AA.

res entre átomos distantes dentro da mesma molécula.

Desta forma, de maneira geral podemos descrever os campos de força como potenciais clássicos ligantes e não-ligantes,

$$V^{FF} = V_{lig}^{FF} + V_{nlig}^{FF}. \quad (4.1)$$

Por exemplo, no campo de força OPLS temos

$$V_{OPLS}^{FF} = \sum_{\text{ligações}} \frac{K_b}{2} (R - R_o)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_o)^2 + \sum_{\text{torsões}} \sum_{n=0}^5 C_n (\cos\phi)^n \\ + \sum_{i,j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j \neq i} \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}},$$

em que na primeira linha temos os potenciais ligantes e, na segunda, os não-ligantes. A seguir, iremos descrever e discutir a implementação de cada termo em específico. Várias funções diferentes podem ser utilizadas para descrever cada termo dependendo do campo de força, e será dado enfoque aos potenciais implementados no programa desenvolvido neste trabalho, que seguem basicamente os termos dos campos de força OPLS-AA e AMBER.

4.1.1 Potenciais ligantes

Os potenciais ligantes são utilizados para descrever a configuração das moléculas na mecânica molecular. Os potenciais consistem basicamente de 3 termos. O primeiro é um potencial harmônico de ligação entre 2 átomos i e j ,

$$V_{bond}(R_{ij}) = \frac{K_{ij}^b}{2} (R_{ij} - R_0)^2, \quad (4.2)$$

em que K_{ij}^b é a constante de força para a ligação entre dois tipos de átomos ij e R_0 a distância de equilíbrio para a ligação. Portanto, cada ligação entre dois tipos de átomos possui dois parâmetros, K_{ij}^b e R_0 . A distância entre dois átomos i e j é dada pelo módulo da diferença entre os vetores posição \vec{R}_i e \vec{R}_j ,

$$R_{ij} = |\vec{R}_j - \vec{R}_i|. \quad (4.3)$$

A força oriunda deste potencial é dada por

$$\vec{F}_{bond}(\vec{R}_{ij}) = K_{ij}^b (R_{ij} - R_0) \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (4.4)$$

O potencial harmônico descreve razoavelmente bem as oscilações de uma ligação química em relação à sua posição de equilíbrio. Porém,

ele não descreve a quebra de ligações. Para descrever esse fenômeno, outro potencial de ligação normalmente é utilizado, o potencial de Morse

$$V_{\text{Morse}}(R_{ij}) = D_{ij} [1 - \exp(-\beta_{ij}(R_{ij} - R_0))]^2, \quad (4.5)$$

em que D_{ij} é a energia de dissociação da ligação formada pelos átomos i e j , R_0 a distância de equilíbrio da ligação e β_{ij} a curvatura do potencial. O parâmetro β_{ij} pode ser obtido a partir de outro parâmetro, K_{ij}^b , utilizado em potenciais harmônicos:

$$\beta_{ij} = \sqrt{\frac{K_{ij}^b}{2D_{ij}}}. \quad (4.6)$$

Logo, pode-se converter parâmetros de potenciais harmônicos para potenciais de Morse com o parâmetro D_{ij} . Uma comparação entre os dois potenciais está demonstrada na Figura 23. A força gerada por este potencial é dada por

$$\vec{F}_{\text{Morse}}(\vec{R}_{ij}) = 2D_{ij}\beta_{ij}R_{ij} \exp(-\beta_{ij}(R_{ij}-R_0)) [1 - \exp(-\beta_{ij}(R_{ij}-R_0))] \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (4.7)$$

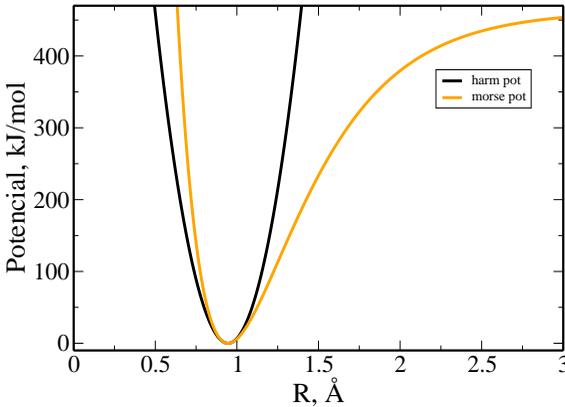


Figura 23 – Potenciais harmônico e de Morse em função da distância interatômica R .

O segundo termo consiste em um potencial angular entre três átomos jik , a partir do ângulo formado entre os vetores \vec{R}_{ij} e \vec{R}_{ik} (Fi-

gura 24). O tratamento mais utilizado consiste em descrever o potencial angular como uma função harmônica,

$$V_{ang}(\theta_{jik}) = K_{jik}^{\theta} (\theta_{jik} - \theta_0)^2, \quad (4.8)$$

em que K_{jik}^{θ} é a constante de força para a deformação angular e θ_0 o ângulo de equilíbrio. Para cada ângulo definido entre três tipos de átomos ijk existem dois parâmetros K_{jik}^{θ} e θ_0 . O ângulo θ é definido como o ângulo formado entre os dois vetores \vec{R}_{ij} e \vec{R}_{ik} ,

$$\theta_{jik} = \cos^{-1} \left\{ \frac{\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{ik}}{R_{ij} R_{ik}} \right\}. \quad (4.9)$$

A força gerada por este potencial é dada por

$$\begin{aligned} F_{ang}(\theta_{jik}) &= \sum_{\alpha} \sum_{\ell} f_{\ell}^{\alpha}(\theta_{jik}) \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin(\theta_{jik})} \right\} \frac{\partial}{\partial \theta_{jik}} V_{ang}(\theta_{jik}) \frac{\partial}{\partial R_{\ell}^{\alpha}} \left\{ \frac{\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{ik}}{R_{ij} R_{ik}} \right\}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

com $\ell = (i, j, k)$ e $\alpha = (x, y, z)$, e o termo

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_{\ell}^{\alpha}} \left\{ \frac{\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{ik}}{R_{ij} R_{ik}} \right\} &= (\delta_{\ell j} - \delta_{\ell i}) \frac{R_{ik}^{\alpha}}{R_{ij} R_{ik}} + (\delta_{\ell k} - \delta_{\ell i}) \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij} R_{ik}} - \\ &\cos(\theta_{jik}) \left\{ (\delta_{\ell j} - \delta_{\ell i}) \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}^2} + (\delta_{\ell k} - \delta_{\ell i}) \frac{R_{ik}^{\alpha}}{R_{ik}^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

é a derivada radial do termo angular.

O terceiro termo ligante é o potencial diedro, que admite mais flexibilidade entre os campos de força, e pode ser descrito, por exemplo, por uma função periódica

$$V_{dih}(\phi_{ijkn}) = \sum_n \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi_{ijkn} - \delta)], \quad (4.12)$$

sendo n a simetria angular da ligação, δ a fase do ângulo, V_n a constante de força e ϕ_{ijkn} o ângulo entre os planos definidos pelos átomos ijk e $jk n$ (Figura 24), com o zero correspondendo à configuração cis (i e n no mesmo lado). Outro potencial comumente utilizado para descrever

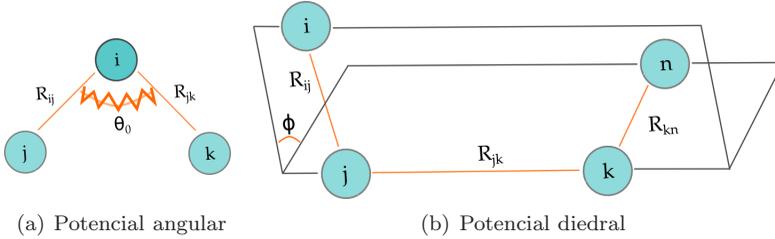


Figura 24 – Representação do potencial angular (esquerda) e diedral (direita). O ângulo θ_{jik} é definido pelo ângulo formado pelos dois vetores R_{ij} e R_{jk} . O ângulo diedro é definido pelo ângulo formado pelos planos entre os vetores R_{ij}, R_{jk} e R_{jk}, R_{kn} .

o potencial diedro é o potencial de Ryckaert-Bellemans

$$V_{dih}(\phi_{ijkn}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos \phi_{ijkn})^n, \quad (4.13)$$

em que o ângulo diedro ϕ_{ijkn} é definido como anteriormente. Explicitamente, o ângulo ϕ_{ijkn} é calculado por

$$\phi_{ijkn} = \cos^{-1} \left\{ B(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{jk}, \vec{R}_{kn}) \right\}, \quad (4.14)$$

em que

$$B(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{jk}, \vec{R}_{kn}) = \left\{ \frac{(\vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jk}) \cdot (\vec{R}_{jk} \times \vec{R}_{kn})}{|\vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jk}| |\vec{R}_{jk} \times \vec{R}_{kn}|} \right\}. \quad (4.15)$$

Os três termos básicos de potenciais ligantes apresentados aqui, ligação, angular e diedral, são utilizados nos campos de força AMBER e OPLS-AA, utilizados neste trabalho. Outros campos de força utilizam outras funções para descrever os mesmos potenciais, inclusive com a utilização de potenciais cruzados, onde, por exemplo, o ângulo entre 3 átomos depende da distância de ligação entre os mesmos. À medida que a complexidade das funções utilizadas aumenta, a descrição da molécula por MM tende a se aproximar de estruturas otimizadas por métodos de primeiros princípios, por exemplo. Porém, o custo computacional geralmente não compensa o uso de potenciais mais intrincados para descrição das moléculas (CRAMER, 2013). Neste trabalho, esses três

termos serão considerados como boas aproximações da estrutura das moléculas por MM.

4.1.2 Potenciais não-ligantes

Os potenciais não-ligantes são potenciais de longo alcance, utilizados essencialmente para descrever interações intermoleculares em sistemas condensados. Portanto, com o uso destes potenciais surgem questões sobre a limitação do modelo utilizado em simulações de mecânica molecular em relação ao tamanho real do sistema.

Para simular o *bulk*¹ de sistemas reais, é essencial escolher condições periódicas de contorno. O volume contendo as N partículas é tratado como uma célula primitiva de uma rede periódica infinita de células idênticas. Esta aproximação é comumente utilizada em dinâmica molecular e é chamada de PBC (*periodic boundary conditions*), representada na Figura 25. Uma dada partícula i interage com todas as outras partículas na mesma célula periódica e todas as partículas (incluindo sua própria imagem periódica) em todas as outras células. Caso se assuma que todas as interações intermoleculares são dadas por soma de pares, então a energia potencial total de N partículas em uma caixa periódica é dada por

$$V_{nlig}^{FF} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j,\vec{n}} V_{nlig}^{FF}(|\vec{R}_{ij} + \vec{n}L|), \quad (4.16)$$

sendo L o diâmetro da caixa periódica e \vec{n} um vetor arbitrário de três números inteiros, enquanto o apóstrofe indica que o termo com $i = j$ é excluído quando $\vec{n} = 0$.

Nesta forma geral, as condições periódicas de contorno não são particularmente úteis, pois para simular o comportamento do *bulk* foi necessário reescrever a energia potencial como uma soma infinita ao invés de finita. Na prática, entretanto, geralmente utiliza-se interações de curto alcance. Neste caso, é geralmente permissível truncar todas as interações intermoleculares além de um certo raio de corte R_c .

Sendo assim, a energia potencial total de uma dada partícula i é dominada por interações com partículas vizinhas que estão mais próximas que certa distância de corte R_c . O erro que resulta quando

¹A fase *bulk* de um sistema é definida como a fase em que todas as interações entre as partículas são iguais, ao contrário da interface, em geral energeticamente desfavorável.

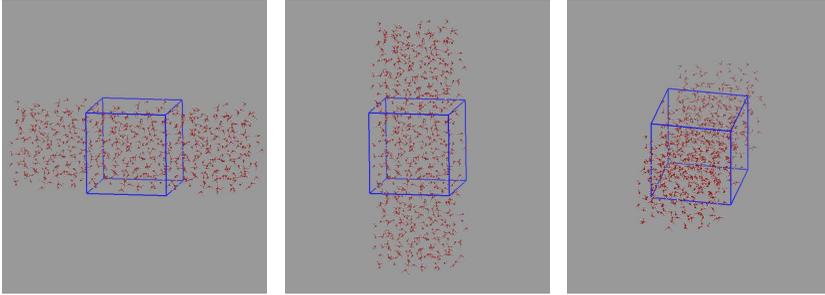


Figura 25 – Condições periódicas de contorno para um cubo de 216 moléculas de água (648 átomos). Os átomos na interface do cubo sentem a interação de imagens periódicas da célula principal.

ignora-se interações com partículas a distâncias maiores pode ser feito arbitrariamente pequeno escolhendo R_c suficientemente grande. Caso se utilize condições periódicas de contorno, a condição $R_c < L/2$ (raio de corte utilizado sendo menor que metade do diâmetro da caixa periódica) é de interesse, pois neste caso é necessário considerar a interação de uma dada partícula i apenas com a imagem periódica mais próxima das outras partículas j . Se o potencial intermolecular não é rigorosamente zero para $R > R_c$, o truncamento das interações intermoleculares em R_c resultará em um erro sistemático em V_{nlig}^{FF} . Se as interações intermoleculares decaem rapidamente, pode-se corrigir o erro sistemático ao adicionar uma contribuição ao potencial não-ligante,

$$V_{\text{erro}} = \frac{1}{2} N \rho \int_{R_c}^{\infty} V(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.17)$$

sendo N o número de partículas e ρ a densidade média de partículas.

A partir da Equação (4.17), pode-se observar que a contribuição do potencial V_{erro} à energia potencial seria infinita a não ser que a função de energia potencial, $V(R)$, decaia mais rapidamente que R^{-3} (em três dimensões). Essa condição é satisfeita se as interações de longo alcance entre as moléculas forem dominadas por forças de dispersão. Porém, no caso importante de interações coulombianas e dipolares, a correção do erro diverge e portanto a convenção de imagem mais próxima não pode ser utilizada para tais sistemas. Em tais casos, as interações com todas as imagens periódicas devem ser levadas em consideração explicitamente.

Há várias formas de truncar os potenciais em uma simulação. Embora os métodos sejam designados para gerar resultados similares, deve-se perceber que os resultados podem variar significativamente, em particular na vizinhança de pontos críticos. Os métodos mais utilizados para truncar o potencial são o truncamento simples, o uso do potencial truncado e deslocado, e a convenção de imagem mínima. Nas simulações de dinâmica molecular, a utilização do potencial truncado e deslocado é a mais indicada, pois não ocorrem descontinuidades nas energias e nas forças do sistema (Figura 26). Esse potencial é dado pela equação

$$V_{SF}(R) = \begin{cases} V(R) - V(R_c) - \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_c} (R - R_c) & \text{se } R \leq R_c \\ 0 & \text{se } R > R_c \end{cases}$$

As forças associadas com o potencial de força deslocada podem ser escritas como

$$F_{SF}(R) = - \left(\frac{dV(R)}{dR} \right) + \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_c} \quad (4.18)$$

$$= F(R) - F(R_c) . \quad (4.19)$$

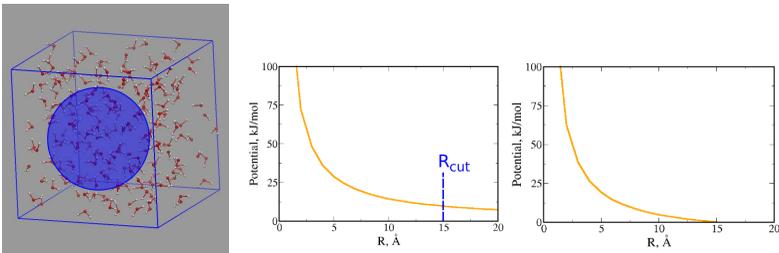


Figura 26 – Representação do raio de corte para um cubo com 216 moléculas de água. As interações intermoleculares de cada átomo i somente é considerada com os átomos j dentro do R_{cut} , representado como um círculo azul na imagem. Na direita, o deslocamento das forças e potencial no raio de corte mantém a conservação da energia e a continuidade das forças durante a simulação de MD.

Nas seções a seguir será demonstrado que as interações não-ligantes utilizadas neste trabalho são dadas por potenciais deslocados de van der Waals e de Coulomb, ambos implementados utilizando condições periódicas de contorno e truncando-se os potenciais den-

tro de um raio de corte R_c , que varia de acordo com o sistema. O truncamento do potencial é uma imposição artificial ao sistema, que pode gerar alguns problemas na simulação, sendo especialmente inadequado no tratamento do potencial coulombiano. Porém, serão demonstrados métodos que permitem truncar o potencial Coulombiano caso se obedeça certos requisitos. Assim é possível obter potenciais bastante próximos do valor exato, minimizando o erro causado pelo truncamento.

4.1.2.1 Potencial de van der Waals

O potencial de van der Waals é utilizado para descrever todas as interações de mesma natureza que as forças de dispersão de London, ou seja, as interações de dipolo–dipolo induzido e dipolo induzido–dipolo induzido, entre outras. Este potencial é comumente descrito por uma função de Lennard-Jones, escrita como

$$V_{vdw}(R_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.20)$$

sendo ϵ_{ij} e σ_{ij} os parâmetros que descrevem o potencial: ϵ_{ij} a energia do poço do potencial, σ_{ij} a distância de mínimo do potencial e R_{ij} a distância entre dois átomos.

Conseqüentemente, pela Equação (4.20) obtemos a força gerada por este potencial

$$F_{vdw}(R_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(-12 \frac{\sigma_{ij}^{12}}{R_{ij}^{13}} \right) - \left(-6 \frac{\sigma_{ij}^6}{R_{ij}^7} \right) \right], \quad (4.21)$$

$$= 24\epsilon_{ij} \left[-2 \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{R_{ij}^{13}} \right) + \left(\frac{\sigma_{ij}^6}{R_{ij}^7} \right) \right]. \quad (4.22)$$

A Equação (4.21) é a fórmula geral para o cálculo da força de van der Waals devido à um potencial do tipo Lennard-Jones.

Para obter o potencial de van der Waals deslocado, é calculado o potencial no raio de corte,

$$V_{vdw}(R_c) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^6 \right], \quad (4.23)$$

e o mesmo para a força no raio de corte

$$F_{vdw}(R_c) = 24\epsilon_{ij} \left[-2 \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{R_c^{13}} \right) + \left(\frac{\sigma_{ij}^6}{R_c^7} \right) \right]. \quad (4.24)$$

Logo, o potencial de Lennard-Jones é descrito pelo potencial deslocado

$$V_{SF}(R_{ij}) = V_{vdw}(R_{ij}) - V_{vdw}(R_c) + F_{vdw}(R_c)(R_{ij} - R_c), \quad (4.25)$$

e a força é dada por

$$\vec{F}_{SF}(R_{ij}) = [F_{vdw}(R_{ij}) - F_{vdw}(R_c)] \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (4.26)$$

4.1.2.2 Potencial Coulombiano

O potencial de Coulomb de um íon i , localizado na posição R_i sob efeito das cargas q_j é dado por

$$V_{coul}(R_{ij}) = q_i q_j \frac{1}{R_{ij}}, \quad (4.27)$$

sendo R_{ij} a distância entre os átomos e q_i e q_j as cargas parciais nos átomos i e j . As cargas parciais são parâmetros nos campos de força, e seu cálculo varia com o campo de força utilizado.

O cálculo desse potencial gera um grande problema nas simulações de dinâmica molecular por sua dependência em R_{ij}^{-1} . Não ocorreria nada de problemático, a princípio, com esta dependência, se não fosse utilizado a aproximação de truncar os potenciais e somente considerar as interações entre os átomos dentro de um raio de corte R_c pré-definido. Esta aproximação justifica-se pela diminuição do custo computacional. Assim, vários métodos foram desenvolvidos para o cálculo eficiente de V_{coul} , e os comumente utilizados são baseados no método de Ewald (EWALD, 1921). Porém, o método de Ewald possui certas desvantagens, por exemplo ao impor uma periodicidade artificial ao sistema e, apesar do método ser computacionalmente eficiente, suas manipulações envolvem termos de difícil interpretação física, e alternativas foram procuradas que mantivessem a mesma eficiência. Recentemente, Wolf e colaboradores (WOLF et al., 1999) descreveram de maneira elegante um potencial deslocado a partir do cálculo da ener-

gia de Madelung em um sistema condensado, e o compararam com o método de Ewald. No método de Wolf, o potencial de coulomb deslocado corresponderia à adição de cargas-imagem no raio de corte do sistema, acarretando uma rápida convergência da energia eletrostática. Com o deslocamento do potencial, o sistema torna-se neutro, e possui dependência em R^{-5} .

O potencial deslocado, V_{SF} , sugerido por Wolf para o cálculo do potencial de Coulomb é dado por

$$V_{SF}(R_{ij}) = q_i q_j \left[\frac{1}{R_{ij}} - \frac{1}{R_c} + \left(\frac{1}{R_c^2} \right) (R_{ij} - R_c) \right], \quad (4.28)$$

para $R_{ij} \leq R_c$, e com forças

$$\vec{F}_{SF}(R_{ij}) = q_i q_j \left(\frac{1}{R_{ij}^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (4.29)$$

Desta forma, não há descontinuidade no cálculo das cargas em $R_{ij} = R_c$ e as cargas-imagem de neutralização estão presentes no cálculo da força e da energia. O último detalhe restante é um termo de auto-neutralização que deve ser adicionado ao calcular a energia total do sistema para manter uma boa concordância com as energias de Madelung.

O potencial de Coulomb deslocado V_{SF} não é muito preciso para calcular a energia eletrostática em distâncias de corte razoáveis. A energia calculada flutua em torno do valor esperado à medida que o raio de corte aumenta, mas as oscilações convergem para o valor correto. Uma função de amortecimento é então adicionada para acelerar a convergência. A função escolhida por Wolf para o amortecimento foi a função erro complementar,

$$V_{coul}(R_{ij}) = \frac{\text{erfc}(\alpha R_{ij})}{R_{ij}}, \quad (4.30)$$

analogamente para as forças associadas, ambas em $R_{ij} \leq R_c$. Este potencial sofre de descontinuidade no raio de corte, a as cargas-imagem não influenciam nas forças. Recentemente, baseado nas ideias de Wolf e colaboradores, foi desenvolvido um potencial coulombiano deslocado

e amortecido V_{DSF} (FENNELL; GEZELTER, 2006) dado por

$$V_{DSF}(R_{ij}) = q_i q_j \left[\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{ij})}{R_{ij}} - \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{R_c^2} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-\alpha^2 R_c^2)}{R_c} \right) (R_{ij} - R_c) \right], \quad (4.31)$$

e a força correspondente a

$$\vec{F}_{DSF}(R_{ij}) = q_i q_j \left[\left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{ij})}{R_{ij}^2} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-\alpha^2 R_{ij}^2)}{R_{ij}} \right) - \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{R_c^2} + \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-\alpha^2 R_c^2)}{R_c} \right) \right] \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}}. \quad (4.32)$$

Este método, apesar da simplicidade, facilidade de implementação e eficiência, gerou bons resultados para os vários sistemas estudados, além de apresentar a vantagem de não impor uma periodicidade artificial ao sistema (FENNELL; GEZELTER, 2006).

A implementação dos potenciais não-ligantes em nosso programa (DinEMol) através do uso de potenciais deslocados, Equações (4.26) e (4.31) (e amortecidos, no caso da interação coulombiana) também oferece a liberdade de calcular estas interações de outras formas, por exemplo, por um raio de corte abrupto, caso seja do desejo do usuário. O cálculo dos potenciais não-ligantes consiste na parte mais computacionalmente custosa da implementação da mecânica molecular, pois envolve a interação entre todas as moléculas do sistema dentro do raio de corte previamente definido. Logo, em nosso programa o cálculo de V_{nlig}^{FF} foi paralelizado para o uso em clusters de processadores para a otimização do custo computacional.

4.1.3 Dinâmica molecular

Dinâmica molecular clássica (MD) é o método utilizado para calcular a evolução temporal de sistemas moleculares sob a influência de potenciais clássicos. Neste método, as moléculas são descritas por MM, e sua dinâmica é calculada resolvendo-se as equações de movimento para o sistema sob a influência do conjunto de potenciais que compõe o campo de força V^{FF} como, por exemplo, o potencial descrito na Equação (4.2).

Assim, a evolução temporal baseia-se na resolução numérica das equações de movimento para cada átomo i do sistema,

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{R}_i(t)}{dt^2} = m_i \vec{a}_i(t) . \quad (4.33)$$

A força nos átomos é obtida a partir do gradiente do potencial, neste caso o potencial gerado pelo campo de força, V^{FF}

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i(V^{FF}) . \quad (4.34)$$

Os algoritmos mais utilizados para resolver numericamente a Equação 4.33 baseiam-se no algoritmo desenvolvido por Verlet (VERLET, 1967). Esses algoritmos partem de expansões da posição atômica $\vec{R}(t)$ em séries de Taylor, como por exemplo

$$\vec{R}(t + \delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2!}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{R}}{dt^3}(\delta t)^3 + \dots \quad (4.35)$$

sendo $\vec{R}(t)$, $\vec{v}(t)$ e $\vec{a}(t)$ as coordenadas, a velocidade e a aceleração de um átomo que compõe o sistema no tempo (t) . O método de Verlet original utiliza a soma das expansões de Taylor correspondentes aos passos de tempo direto $(t + \delta t)$ e reverso $(t - \delta t)$. Nesta soma, as derivadas ímpares anulam-se, já que as potências ímpares de (δt) têm sinais contrários nas duas expansões de Taylor. Rearranjando termos e truncando-se o resultado em segunda-ordem em (δt) (que equivale a truncar em δt^3 , pois o termo de terceira ordem tem coeficiente zero) gera-se a expressão

$$\vec{R}(t + \delta t) = 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2 , \quad (4.36)$$

em que baseia-se o algoritmo original proposto por Verlet.

Assim, para qualquer partícula, a posição subsequente é determinada pela posição atual, $\vec{R}(t)$, a posição anterior, $\vec{R}(t - \delta t)$, e a aceleração da partícula, $\vec{a}(t)$, esta última determinada a partir das forças atuantes na partícula (Figura 27). O algoritmo de Verlet propaga o vetor posição independentemente das velocidades das partículas. Isso é particularmente vantajoso quando deseja-se determinar uma propriedade independente dos momentos dos átomos. Porém, geralmente há o interesse em controlar a temperatura da simulação. Para propagar os vetores de posição e velocidade de maneira acoplada, uma modificação da abordagem de Verlet é comumente utilizada, chamada de algoritmo

leapfrog (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Neste algoritmo, as expansões de Taylor do vetor posição em torno de (t) são truncadas em segunda ordem em torno de $(t + \delta t/2)$, obtendo-se

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \vec{a}(t)\delta t, \quad (4.37)$$

$$\vec{R}(t + \delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \delta t. \quad (4.38)$$

No método de *leapfrog*, a posição depende das velocidades computadas no passo $(t + 1/2\delta t)$. Assim, o escalonamento das velocidades pode ser realizado para controlar a temperatura. As diferenças entre o método de Verlet original e o *leapfrog* podem ser vistas na Figura 27.

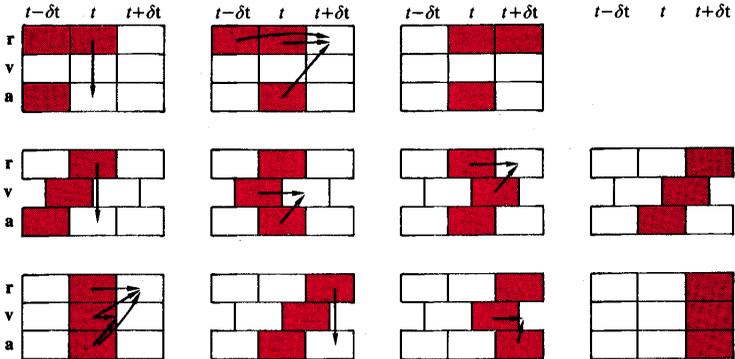


Figura 27 – Representação dos algoritmos comumente utilizados para a evolução temporal em dinâmica molecular. De cima para baixo, estão representados os algoritmos de Verlet, *leapfrog* e de velocidades de Verlet. Figura adaptada da referência (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

O cálculo das velocidades pelo algoritmo *leapfrog* não é muito satisfatório. Assim, um algoritmo que calcula as posições e velocidades no mesmo tempo (t) , e que minimiza erros de arredondamento, foi desenvolvido, e é chamado de algoritmo das velocidades de Verlet (*velocity Verlet*) (SWOPE et al., 1982). Este algoritmo calcula as posições e velocidades das partículas por

$$\vec{R}(t + \delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2, \quad (4.39)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] . \quad (4.40)$$

O algoritmo original de Verlet pode ser obtido das equações acima eliminando-se a velocidade. A implementação do algoritmo se dá em duas partes. Primeiro, as novas posições $\vec{R}(t + \delta t)$ são calculadas utilizando a Equação (4.39) acima, e as velocidades no tempo $(t + 1/2\delta t)$ são calculadas usando

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t . \quad (4.41)$$

As forças e acelerações no tempo $(t + \delta t)$ são então calculadas, e o cálculo da velocidade no tempo (t) realizado,

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \delta t)\delta t . \quad (4.42)$$

O funcionamento do algoritmo pode ser visto na Figura 27.

Ao calcular as velocidades e posições no mesmo tempo (t) , o algoritmo de velocidades de Verlet permite que se calcule propriedades do sistema que dependam das velocidades instantâneas dos átomos. Apesar de simples, rápido e de fácil implementação, o método de Verlet é estável, é reversível no tempo, e conserva a energia e momento do sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Em nosso programa, foi implementado o algoritmo de velocidades de Verlet.

4.2 HÜCKEL ESTENDIDO

O método de Hückel Estendido (EH) é um método semi-empírico, baseado na teoria dos orbitais moleculares, para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares. É uma extensão do método de Hückel, originalmente proposto em 1930 por Erich Hückel para o cálculo de propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas planas com sistemas- π (MCGLYNN, 1972). O método original de Hückel, apesar de suas severas simplificações, gerou grandes conhecimentos sobre sistemas aromáticos, como a regra de Hückel $4n+2$ para compostos orgânicos cíclicos.

O método EH foi originalmente desenvolvido por Wolfsberg e Helmholtz em 1952 e ganhou maior enfoque após o trabalho de Roald Hoffmann nos anos 1960 (HOFFMANN, 1963). Uma de suas principais aproximações é que se trata de um modelo *tight binding*, ou seja, os

elétrons mais internos dos átomos (elétrons de caroço) são incorporados indiretamente no método. Porém, ao contrário do método de Hückel, todos os elétrons de valência dos átomos são levados em consideração no cálculo, e o método não é restrito a sistemas planares orgânicos. No método, um Hamiltoniano efetivo é formado e seus termos são calculados através de parâmetros, porém de forma menos aproximada que o método de Hückel original.

O método consiste em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo (TISE) para uma dada configuração nuclear,

$$\hat{H}|\phi\rangle = E_\phi|\phi\rangle . \quad (4.43)$$

Fazendo a aproximação LCAO-MO, ou seja, descrevendo os orbitais moleculares como combinações lineares dos orbitais atômicos $|i\rangle$, tem-se

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\phi}|i\rangle . \quad (4.44)$$

Ao substituir a equação acima na Equação (4.43), e utilizando o método variacional, obtem-se a equação de autovalores

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_\phi = \mathbf{E}_\phi\mathbf{S}\mathbf{C}_\phi . \quad (4.45)$$

A resolução da equação acima gera os autovalores \mathbf{E}_ϕ , correspondendo à energia de cada orbital molecular $|\phi\rangle$, e os autovetores \mathbf{C}_ϕ , que corresponde ao vetor dos coeficientes dado por

$$\mathbf{C}_\phi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_i \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

que contém os coeficientes dos orbitais moleculares, isto é, a contribuição de cada AO ao orbital molecular $|\phi\rangle$ correspondente.

A representação matricial do Hamiltoniano é escrita como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1j} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{i1} & H_{i2} & \cdots & H_{ij} \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Na matriz acima, tem-se os elementos de matriz diagonais (H_{ii} , cha-

mados de integrais de Coulomb) e os não-diagonais (H_{ij} , chamados de integrais de ressonância ou integrais de troca). No método EH, todas as integrais de ressonância são calculadas aproximadamente, ao contrário do método de Hückel original. Os elementos de matriz H_{ij} semi-empíricos no método EH são definidos como

$$H_{ij} = \begin{cases} E_i & \text{se } i = j \\ \frac{K_{ij}}{2}(E_i + E_j)S_{ij} & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

em que E_i e K_{ij} são parâmetros para cada átomo i e j do sistema.

Os elementos da matriz de sobreposição (overlap) S_{ij} são dados por

$$S_{ij} = \langle i|j \rangle = \int_V \chi_i^*(r, \theta, \varphi) \chi_j(r, \theta, \varphi) d^3r, \quad (4.48)$$

que geralmente são calculados numericamente para uma dada função de base $\chi_i(r, \theta, \varphi)$. Essa é outra importante diferença entre o método EH e o método de Hückel original (e outros métodos semi-empíricos), em que os elementos não-diagonais da matriz de sobreposição são desconsiderados (aproximação chamada de *zero differential overlap*; vários outros métodos semi-empíricos calculam os elementos de matriz de sobreposição de maneira aproximada – CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, entre outros) (JENSEN, 2007; CRAMER, 2013).

No método de Hückel estendido, são utilizadas funções de Slater (STO) como funções de base,

$$\langle \vec{r}|i \rangle = \chi_i(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.49)$$

$$= (2\zeta)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.50)$$

Para a diagonalização do Hamiltoniano \mathbf{H} , a única matriz que é calculada explicitamente é a matriz de sobreposição \mathbf{S} , a partir das rotinas desenvolvidas por Rico e colaboradores (RICO et al., 1998, 2004).

Apesar de ser um método semi-empírico, o método de Hückel pode gerar bons resultados se a parametrização for correta. O método consiste de três conjuntos de parâmetros: $\{\zeta\}$, $\{\mathbf{E}_i\}$ e $\{\mathbf{K}_{ij}\}$. O parâmetro $\{\zeta\}$ está relacionado à função de base, neste caso funções de Slater. Na concepção original do método, os valores de ζ eram obtidos empiricamente para cada átomo, a partir de uma série de parâmetros de blindagem para ajustar o espectro atômico correspondente. Os outros parâmetros estão relacionados ao Hamiltoniano do sistema. O valor $\{\mathbf{E}_i\}$ correspondia à energia de ionização do átomo correspondente. Já

o parâmetro $\{\mathbf{K}_{ij}\}$ era definido por $K_{ij} = k + \Delta_{ij}^2 + \Delta_{ij}^4(1 - k)$, com $\Delta_{ij} = (H_{ii} - H_{ij})/(H_{ii} + H_{ij})$ e $k = 1,75$. Esse valor era utilizado para ajustar empiricamente a diferença de energia entre as conformações eclipsada e alternada do etano (HOFFMANN, 1963). Seu valor era utilizado para reduzir um artefato do método, a mistura contra-intuitiva entre funções de base de energias diferentes (*counter-intuitive orbital mixing*, COM) (WHANGBO; HOFFMANN, 1978), um problema relacionado com o erro de sobreposição de funções de base (*basis set superposition error*, BSSE) (AMMETER et al., 1978) encontrado nos métodos atuais de primeiros princípios.

Em nosso método, esses três conjuntos de parâmetros são obtidos através de um processo de otimização utilizando-se o algoritmo genético, como já discutido em trabalhos anteriores (HOFF; REGO, 2013). São utilizados como padrões: cálculos de primeiros princípios, obtidos por DFT ou Hartree-Fock, simetrias das populações eletrônicas e as energias dos orbitais moleculares. Os parâmetros obtidos são os que minimizam a diferença entre as propriedades calculadas por EH comparando-se com o método referência de escolha. Geralmente, somente os orbitais de fronteira, entre (HOMO-2 a LUMO+2), são utilizados para a otimização, mas o método é flexível e permite a escolha das propriedades e dos estados para otimização.

O Hamiltoniano EH descreve basicamente a configuração da molécula. É preciso acrescentar potenciais externos para descrever outras interações que ocorrem em processos de transferência de energia e carga em sistemas condensados, como as interações carga-dipolo originadas pela interação do soluto com o solvente. Logo, em nosso método foram desenvolvidos potenciais adicionais para descrever essas interações, e o Hamiltoniano molecular pode ser descrito como

$$H_{ij}^{el} = H_{ij}^0 - eV_{ij}^{DP} - eV_{ij}^{IND} + V_{ij}^{el}, \quad (4.51)$$

em que H_{ij}^0 é o Hamiltoniano usual de Hückel, V_{ij}^{DP} é o potencial carga-dipolo, V_{ij}^{IND} o potencial carga-dipolo induzido e V_{ij}^{el} o potencial coulombiano. Em seguida, descreveremos esses potenciais adicionados *ad hoc* ao potencial de Hückel estendido. Os potenciais responsáveis pela interação entre carga-dipolo e carga-dipolo induzido já foram discutidos em trabalhos anteriores (HOFF; REGO, 2013; HOFF; SILVA; REGO, 2012, 2011) e não serão demonstrados.

4.2.1 Potencial dipolar

Um potencial dipolar é acrescentado para descrever as interações de dipolo do solvente com o soluto.

Se a parte eletrônica do momento de dipolo produzida pela molécula k é $\vec{\mu}_k = e \sum_{\varphi}^{occ} \langle \varphi | \vec{r} - \vec{R}_k | \varphi \rangle$, em que \vec{R}_k é o baricentro das cargas nucleares da molécula. À distância, ele contribui com um potencial de dipolo

$$V^{DP}(\vec{r}) = \sum_k \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r} - \vec{R}_k)}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3}. \quad (4.52)$$

Para calcular seus elementos de matriz, o termo $\langle i | V^{DP}(\vec{r}) | j \rangle$ pode ser expandido no ponto médio dos dois centros atômicos i e j , com $\vec{r}_0 = (\vec{r}_i + \vec{r}_j)/2$, gerando a expressão de primeira-ordem

$$V_{ij}^{DP} \approx \langle i | [V^{DP}(\vec{r}_0) + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_0) (\vec{r} - \vec{r}_0)] | j \rangle, \quad (4.53)$$

$$\approx V^{DP}(\vec{r}_0) S_{ij} + \vec{\nabla} V^{DP}(\vec{r}_0) \cdot \left[\frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - \vec{r}_0 S_{ij} \right], \quad (4.54)$$

onde S_{ij} é o elemento de matriz de sobreposição e $\mu_{ij} = e \langle i | \vec{r} | j \rangle$ é a matriz de dipolo de transição entre os orbitais atômicos $|i\rangle$ e $|j\rangle$.

Recombinando a equação acima com a equação anterior, obtêm-se os elementos de matriz para a interação dipolar

$$V_{ij}^{DP} \approx \sum_k \left[S_{ij} \frac{\vec{\mu}_k \cdot (\vec{r}_0 - \vec{R}_k)}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_k|^3} - 2 \left(\frac{1}{e} \vec{\mu}_{ij} - S_{ij} \vec{r}_0 \right) \cdot \frac{\vec{\mu}_k}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_k|^3} \right]. \quad (4.55)$$

Para evitar resultados sem significado físico do elemento de matriz dipolar V_{ij}^{DP} que ocorre quando o baricentro da carga nuclear de uma molécula encontra-se no meio dos orbitais $|i\rangle$ e $|j\rangle$, isto é, quando $\vec{R}_k = \vec{r}_0$, um raio de corte r_{cut} geralmente é adotado para que $V_{ij}^{DP} = 0$ para $|\vec{r}_0 - \vec{R}_k| \leq r_{cut}$ e V_{ij}^{DP} é dado pela equação acima pelo contrário. O raio de corte é definido baseado na estrutura de solvatação de cada molécula e seu tamanho é aproximadamente o mesmo que o raio médio da primeira camada de solvatação, cerca de 2–3 Å para pequenas moléculas e 6–7 Å para complexos de coordenação.

4.2.2 Potencial coulombiano

Processos de transferência de elétrons em sistemas condensados geralmente envolvem a preparação de um estado eletrônico localizado no sistema, a partir da fotoexcitação de uma molécula, que então se propaga no tempo e pode relaxar para outras regiões do sistema. Neste cenário, o processo de fotoexcitação em uma parte específica do sistema pode ser tratado como a formação de um *par elétron-buraco* (par e^-/h^+ , Figura 28). A evolução temporal deste par elétron-buraco pode ser descrita através da relaxação de um pacote de onda, definido em um fragmento específico do sistema (detalhes sobre a definição de fragmentos na seção a seguir e na Figura 30). Geralmente, o processo de fotoexcitação envolve a formação de um elétron excitado no LUMO e um buraco no HOMO do fragmento. Estas duas densidades de carga podem interagir entre si através de um potencial coulombiano, gerando um acoplamento entre as dinâmicas do par elétron-buraco.

O acoplamento elétron-buraco é descrito na aproximação de Hartree dependente do tempo (MEYER; GATTI; WORTH, 2009), sem a interação de troca pois ambos pacotes de onda são distinguíveis nesta abordagem. De acordo com o formalismo *tight-binding*, ambos pacotes de onda são descritos como combinações lineares de orbitais atômicos do tipo STO (*Slater-type Orbital*, Equação 4.49),

$$|\Psi^{el}(t)\rangle = \sum_i A_i^{el}(t)|i\rangle, \quad (4.56)$$

$$|\Psi^{hl}(t)\rangle = \sum_k A_k^{hl}(t)|k\rangle, \quad (4.57)$$

em que A^{el} e A^{hl} são coeficientes complexos dependentes do tempo.

A energia coulombiana do par elétron-buraco é dada por

$$E_{el-hl} = \sum_{i,j} A_i^{*el} A_j^{el} \sum_{k,l} A_k^{*hl} A_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | j, l \rangle, \quad (4.58)$$

sendo $\langle i, k | V_{coul} | j, l \rangle$ as integrais multicentro de Coulomb sobre orbitais do tipo Slater,

$$\langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle = \int d\vec{r}^i \int d\vec{r}^j \chi_i^*(\vec{r}^i) \chi_k^*(\vec{r}^j) \frac{e^2}{|\vec{r}^i - \vec{r}^j|} \chi_l(\vec{r}^i) \chi_j(\vec{r}^j). \quad (4.59)$$

As integrais de Coulomb como dadas acima podem ser calculadas por

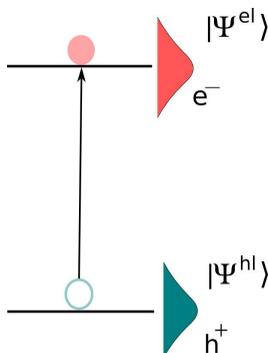


Figura 28 – Representação do processo de fotoexcitação em uma molécula qualquer. A absorção de luz gera um elétron excitado, geralmente no LUMO de um fragmento do sistema, deixando um *buraco* no orbital que ocupava anteriormente, geralmente o HOMO do fragmento. O processo gera um par elétron-buraco, que podem ser descritos por pacotes de onda independentes.

um algoritmo numérico eficiente, como adaptado do programa SMILES para integrais de orbitais do tipo Slater, desenvolvido por Rico e colaboradores (RICO et al., 1998, 2004). Como uma aproximação razoável, apenas integrais de Coulomb de dois centros precisam ser levadas em consideração, enquanto as integrais de três e quatro centros podem ser descartadas pois são muito menores. Os elementos de matriz para o Hamiltoniano eletrônico, devido a sua interação com o buraco, são escritos como

$$V_{ij}^{el} = -A_i^{*el} A_j^{el} \sum_{k,l} A_k^{*hl} A_l^{hl} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle, \quad (4.60)$$

$$= -A_i^{*el} A_j^{el} \left[\sum_k |A_k^{hl}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + 2 \sum_{k>l} \mathcal{Re}[A_k^{*hl} A_l^{hl}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right], \quad (4.61)$$

e da mesma forma para o pacote de onda do buraco,

$$V_{ij}^{hl} = -A_i^{*hl} A_j^{hl} \sum_{k,l} A_k^{*el} A_l^{el} \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle, \quad (4.62)$$

$$= -A_i^{*hl} A_j^{hl} \left[\sum_k |A_k^{el}|^2 \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle + 2 \sum_{k>l} \mathcal{R}e[A_k^{*el} A_l^{el}] \langle i, k | V_{coul} | l, j \rangle \right]. \quad (4.63)$$

Se apenas as integrais de dois centros forem levadas em consideração, as matrizes V^{el} e V^{hl} dadas pelas equações acima são matriz bloco diagonais. Além disso, os elementos diagonais de V_{ij}^{el} e V_{ij}^{hl} são muito maiores que os não-diagonais, e os últimos podem ser considerados pela teoria da perturbação. Além disso, os menores elementos não-diagonais são em geral números complexos porque $A^{el}(t)$ e $A^{hl}(t)$ são coeficientes complexos. Já que o acoplamento elétron-buraco é descrito com a aproximação de Hartree dependente do tempo, o pacote eletrônico relaxa sob a influência do potencial de Coulomb produzido pelo buraco e vice-versa. Em geral, $V_{ij}^{el} \neq V_{ij}^{hl}$, porque o elétron e buraco percorrem diferentes dinâmicas, portanto, gerando dois Hamiltonianos acoplados para o par elétron-buraco,

$$H_{ij}^{el} = H_{ij}^0 + V_{ij}^{el}(\vec{A}^{el}, \vec{A}^{hl}), \quad (4.64)$$

$$H_{ij}^{hl} = H_{ij}^0 + V_{ij}^{hl}(\vec{A}^{hl}, \vec{A}^{el}). \quad (4.65)$$

A propagação do par elétron-buraco já foi estudada e aplicada em trabalhos anteriores (HOFF; SILVA; REGO, 2011; HOFF; REGO, 2013).

A evolução temporal do sistema (discutida em maiores detalhes na seção a seguir) envolve a propagação dos dois pacotes de onda, eletrônico e do buraco, dobrando a princípio o custo computacional. Como o cálculo das integrais de Coulomb descritas na Equação (4.59) é computacionalmente custoso, a dinâmica do sistema ao se propagar os dois pacotes de onda interagindo via potencial coulombiano é muito mais custosa computacionalmente que a simples propagação do pacote de onda eletrônico.

4.2.3 Dinâmica eletrônica

A dinâmica eletrônica é realizada através da resolução da Equação de Schrödinger dependente do tempo (TDSE),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle . \quad (4.66)$$

Definindo a função de onda inicial como uma combinação linear de orbitais moleculares (MO),

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}(t) |\phi(t)\rangle . \quad (4.67)$$

Projetando a TDSE em uma base adiabática MO instantânea $\{|\phi\rangle\}$, temos

$$i\hbar \dot{C}_{\phi} + \sum_{\varphi} C_{\varphi} \langle \varphi | \dot{\phi} \rangle + \frac{i}{\hbar} C_{\phi} E_{\phi} = 0 . \quad (4.68)$$

Se a estrutura nuclear for estática, isto é, $\langle \varphi | \dot{\phi} \rangle = 0$, a solução é prontamente obtida na base MO, sendo $C_{\phi}(t) = C_{\phi}(0) \exp(-iE_{\phi}t/\hbar)$.

A resolução da TDSE é feita discretizando o tempo em passos de tempo δt e calculando a evolução temporal a partir de propagadores, neste caso utilizando o método de propagação AO/MO desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (Figura 29) (HOFF; SILVA; REGO, 2012, 2011; HOFF; REGO, 2013). A propagação AO/MO consiste em usar o melhor das duas bases, a atômica (AO, localizada) e molecular (MO, deslocalizada). O procedimento consiste em definir um propagador na base MO,

$$\hat{U}(\delta t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \delta t\right) . \quad (4.69)$$

O pacote de onda inicial em nosso método² é definido na base atômica (AO) em um fragmento FMO (*Fragment Molecular Orbital*) específico do sistema (Figura 30),

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_i^{\text{FMO}} A_i(0) |i^{(0)}\rangle . \quad (4.70)$$

Esse pacote de onda inicial $|\Psi(0)\rangle$ primeiro é projetado pelo operador $\hat{P}^T = \sum_{i,\phi} (C_0)_{i\phi} |i^{(0)}\rangle \langle \phi^{(0)}|$ na base MO, onde a evolução tem-

²Pacote de onda do elétron e do buraco.

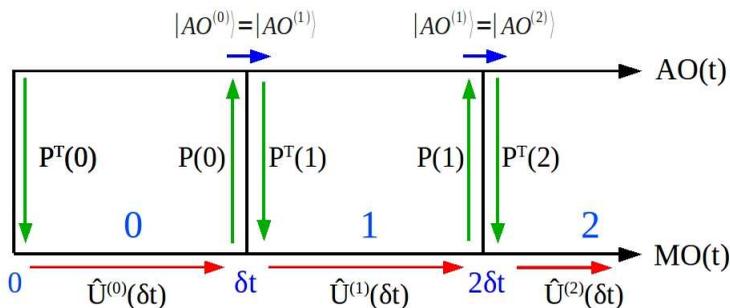


Figura 29 – Esquema de propagação AO/MO. O pacote de onda inicial, definido na base atômica, é projetado para a base molecular, onde ocorre a evolução temporal do sistema. No final de cada espaço de tempo δt , o pacote é projetado novamente na base atômica, onde a aproximação adiabática é realizada.

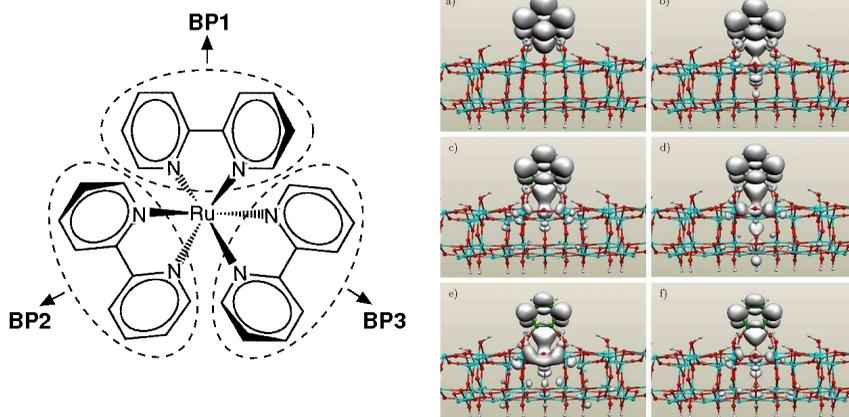


Figura 30 – Definição do pacote de onda em fragmentos do sistema. O fragmento pode ser localizado, por exemplo, em um dos ligantes de um complexo metálico, ou em um corante em um sistema corante/semicondutor. Na direita, podemos ver a dinâmica do pacote de onda. Os dois sistemas demonstrados já foram estudados em nosso grupo de pesquisa (REGO; ABUABARA; BATISTA, 2005; HOFF; SILVA; REGO, 2011).

poral ocorre segundo

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\delta t\right]\hat{P}^T|\Psi(0)\rangle. \quad (4.71)$$

Durante o curto período de propagação descrito pela Equação (4.71), assume-se que o Hamiltoniano $\hat{H}(0) \equiv \hat{H}_0$ e a base MO $|\phi^{(0)}\rangle$ são constantes. No fim do espaço de tempo o pacote de onda $|\Psi(\delta t)\rangle$ é projetado novamente na base AO pelo operador $\hat{P} = \sum_{i,\phi}(C_0)_{i\phi}|i^{(0)}\rangle\langle\phi^{(0)}|$, gerando

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i(\delta t)|i^{(0)}\rangle. \quad (4.72)$$

Assume-se que a discretização é razoável, ou seja,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i A_i(t)|i^{(n)}\rangle \approx \sum_i A_i(t)|i^{(n+1)}\rangle. \quad (4.73)$$

Logo, do período de tempo (0) para o tempo (1) assume-se que

$$|i^{(0)}\rangle \approx |i^{(1)}\rangle, \quad (4.74)$$

que gera o pacote de onda propagado após o período δt , na base AO,

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \sum_i A_i(\delta t)|i^{(1)}\rangle. \quad (4.75)$$

A propagação para o próximo período de tempo então é realizada como

$$|\Psi(2\delta t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1\delta t\right]\hat{P}^T|\Psi(\delta t)\rangle. \quad (4.76)$$

O procedimento é repetido ao longo dos períodos de tempo, como ilustrado no diagrama na Figura 29. A propagação do bra $\langle\Psi(t)|$ segue o mesmo procedimento. A consistência dos resultados da propagação devem ser checados contra períodos de tempo de vários tamanhos para se obter uma boa convergência para a propagação quântica.

4.3 MÉTODOS QM/MM SEQUENCIAL E SIMULTÂNEO

Em nosso grupo de pesquisa, foram desenvolvidos dois métodos híbridos QM/MM para o estudo de processos de transferência de ener-

gia e carga. Estes métodos caracterizam-se por separar o movimento nuclear e eletrônico, e descrever o movimento nuclear (molecular) através da mecânica molecular (Seção 4.1), e o movimento eletrônico por Hückel estendido (Seção 4.2). A maneira como as duas dinâmicas, clássica (Subseção 4.1.3) e quântica (Subseção 4.2.3), são realizadas nos sistemas estudados, e como os métodos MM/EH são acoplados, será descrito a seguir.

O primeiro método desenvolvido em nosso grupo de pesquisa pode ser descrito como um método QM/MM sequencial. Primeiramente, a dinâmica do sistema é calculada por mecânica molecular, gerando uma trajetória com as coordenadas $\vec{R}(t)$ para todos os átomos do sistema. O processo envolve uma sequência de simulações MD, para gerar estruturas equilibradas na temperatura e/ou pressão desejadas e estatisticamente descorrelacionadas entre si, representativas para o ensemble desejado:

$$\text{Inicialização} \rightarrow \text{Termalização} \rightarrow \text{Equilíbrio} \rightarrow \text{Preparação} . \quad (4.77)$$

A última etapa das simulações clássicas envolve a propagação do sistema em intervalos de tempo (δt) passos muito curtos, o mesmo utilizado em sequência no cálculo da dinâmica eletrônica. Geralmente utiliza-se $\delta t = 0,01$ fs. Nas etapas anteriores o intervalo de tempo utilizado é maior; em geral, utiliza-se $\delta t = 1,0$ fs.

Com a trajetória clássica completa, a propagação quântica é realizada, durante um intervalo de tempo (T) pré-determinado, geralmente na escala de picossegundos. O tempo total de simulação é dividido em espaços de tempo (δt), o mesmo utilizado na simulação clássica, utilizando as coordenadas $\vec{R}(t)$ previamente calculadas como base para a construção dos orbitais atômicos (AO) $|i(t)\rangle$ e, conseqüentemente, orbitais moleculares (MO) $|\phi(t)\rangle$,

$$R(t) \rightarrow |i(t)\rangle \rightarrow H_{ij}(t) \rightarrow |\phi(t)\rangle . \quad (4.78)$$

Logo, durante toda a dinâmica eletrônica a trajetória calculada previamente por MD é utilizada como base. O uso de trajetórias previamente calculadas, isto é, considerando a estrutura do sistema no estado fundamental durante a propagação do pacote de onda, é considerada uma boa aproximação para sistemas com um grande acoplamento eletrônico entre as moléculas envolvidas e baixa energia de reorganização.

Recentemente, desenvolvemos um método acoplado de propagação, onde as dinâmicas molecular e eletrônica ocorrem simultaneamente ao longo de cada espaço de tempo (δt). Neste novo método, as cargas q_i

dos átomos i não são fixas como na mecânica molecular; elas são atualizadas a cada intervalo de tempo (δt) de acordo com a propagação eletrônica do sistema descrito pela dinâmica quântica. Este método pode ser chamado de QM/MM simultâneo. Desta forma, ao contrário do método QM/MM sequencial, a propagação eletrônica terá influência na dinâmica clássica, pois a dinâmica eletrônica irá afetar o potencial sentido pelos núcleos.

Para descrever os efeitos do acoplamento elétron-núcleo, nosso modelo inclui um termo extra de energia coulombiana e dipolar,

$$V_i^{exc} = \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\Delta q_j}{R_{ij}} + \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\vec{p}_j^{ind} \cdot \vec{R}_{ij}}{R_{ij}^3}, \quad (4.79)$$

que leva em consideração o efeito das excitações eletrônicas dependentes do tempo no campo de força. Neste termo extra, Δq_j é a carga líquida do pacote de onda no átomo j , que é calculada a partir de uma aproximação de Mulliken (MULLIKEN, 1955) como

$$\frac{\Delta q_i(t)}{e} = \mathcal{R}e \left[(A_i^{el}(t))^* \sum_j S_{ij}(t) A_j^{el}(t) - (A_i^{hl}(t))^* \sum_j S_{ij}(t) A_j^{hl}(t) \right] \quad (4.80)$$

para pacotes de onda do elétron e do buraco descritos por

$$|\Psi^{el}(t)\rangle = \sum_i A_i^{el}(t) |i(t)\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi^{hl}(t)\rangle = \sum_i A_i^{hl}(t) |i(t)\rangle \quad (4.81)$$

na base atômica e $S_{ij}(t) = \langle i(t)|j(t)\rangle$ é a matriz de sobreposição dependente do tempo.

O dipolo induzido da Equação 4.79, gerado no átomo j pelo campo elétrico produzido pelos outros átomos l do sistema, é responsável pela interação carga-dipolo induzido e é dado por

$$\vec{p}_j^{ind} = \frac{\alpha_j^0}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq j} \Delta q_l \left[\int_0^{r_{lj}} R_n^2(r) r^2 dr \right] \frac{\vec{R}_{lj}}{R_{lj}^3}, \quad (4.82)$$

sendo α_j^0 a polarizabilidade atômica escalar do átomo j , obtida de dados experimentais, e $R_n(r)$ a parte radial da função de onda normalizada que descreve o orbital atômico da camada mais externa do átomo.

O termo V^{exc} difere do termo coulombiano do estado fundamental não apenas nas cargas parciais q_i e Δq_i . Nos campos de força considerados neste trabalho, utilizados para descrever o estado funda-

mental, o acoplamento coulombiano apenas é calculado entre átomos separados por mais de 4 ligações em uma dada molécula, enquanto o acoplamento coulombiano do estado excitado é calculado para todos os pares de átomos, independentemente da distância entre eles.

Logo, no método QM/MM simultâneo, a dinâmica molecular é calculada sob a influência do campo de força do estado fundamental, acrescido de uma perturbação causada pela excitação (Figura 31),

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{R}_i}{\partial t^2} = -\vec{\nabla}_i \left[V^{FF} + V^{exc} \right]. \quad (4.83)$$

As equações de movimento são calculadas da mesma forma como previamente discutido na Seção (4.1.3). A simulação da dinâmica no método QM/MM simultâneo envolve os mesmos processos de termalização do sistema descritos anteriormente, porém na última etapa a dinâmica molecular é calculada concomitantemente com a dinâmica eletrônica. A implementação da dinâmica molecular na rotina utilizada nesta tese e em trabalhos anteriores por nosso grupo foi realizada nesta tese.

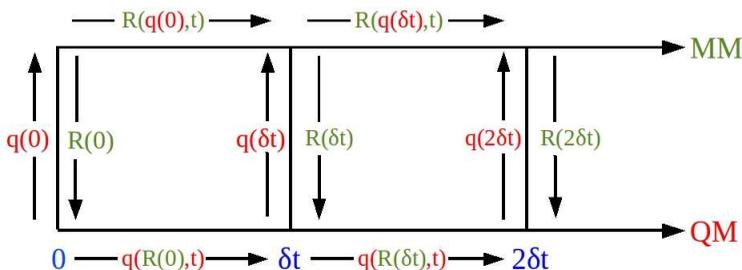


Figura 31 – Esquema de propagação no método QM/MM simultâneo. A dinâmica eletrônica influencia a dinâmica molecular através de um potencial coulombiano de excitação, calculado a partir das cargas $q(\delta t)$ derivadas dos pacotes de onda. Este termo é responsável por modelar a conformação do estado excitado do sistema.

Algumas considerações podem ser feitas sobre a inclusão do potencial de excitação para modelar a conformação do estado excitado. Primeiro, a utilização da aproximação de Mulliken para o cálculo das cargas pode ser vista como problemática, visto que esta aproximação gera problemas sérios de transferibilidade em métodos de primeiros

princípios (JENSEN, 2007; CRAMER, 2013). Porém, este efeito é observado principalmente com a variação da função de base, problema não presente em nosso método que utiliza unicamente funções de Slater. Todavia, o cálculo das cargas por outros métodos, comumente utilizados para a obtenção de cargas parciais para MM, como RESP (BAYLY et al., 1993), MK (BESLER; MERZ; KOLLMAN, 1990) e CHelpG (BRENEMAN; WIBERG, 1990), pode ser futuramente implementado. A aproximação de calcular a carga para todos os átomos (incluindo vizinhos próximos, ao contrário dos FF tradicionais) também pode ser questionada, porém o pacote de onda relaxa por toda a molécula em uma escala de tempo bastante rápida, e a inclusão de algum raio de corte poderia resultar em sérios problemas na conservação de energia do sistema. Por fim, a energia de interação ser calculada apenas por um potencial de Coulomb pode ser vista como uma primeira aproximação bastante crua, porém seu efeito serve para modelar deformações nos comprimentos de ligação e ângulos da molécula. Contudo, mudanças na ordem de ligação presentes em fotoexcitações não podem ser representadas por este modelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 IMPLEMENTAÇÃO DA MECÂNICA MOLECULAR

Neste trabalho foi implementado o cálculo de dinâmica molecular clássica em nosso programa, DinEMol. As funcionalidades foram baseadas no pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005), que era utilizado até então por nosso grupo de pesquisa, e um breve resumo dos algoritmos implementados está demonstrado na Figura 32.

Entrada de dados	Potenciais
Próprio	<u>Ligação</u>
Gromacs	Harmônico
Propagação	Morse
Velocidades de Verlet	<u>Angular</u>
Acoplamento T	Harmônico
Berendsen	<u>Diedral</u>
Acoplamento P	Harmônico
Berendsen	Periódico
	Ryckaert-Bellemans
	Fourier
	<u>Lennard-Jones</u>
	Deslocado
	<u>Coulombiano</u>
	Deslocado/Amortecido

Figura 32 – Funcionalidades implementadas no programa DinEMol.

Uma breve descrição de como a dinâmica molecular está implementada em nosso programa está demonstrada no fluxograma da Figura 33. O código utiliza o algoritmo de velocidades de Verlet (SWOPE et al., 1982) para calcular a dinâmica das moléculas e os algoritmos de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) para acoplar o sistema com um banho de temperatura e pressão. O programa ainda pode ler os arquivos de entrada do pacote Gromacs, além de possuir uma maneira própria de leitura de dados.

Um dos objetivos da implementação da dinâmica molecular clássica foi para realizar seu acoplamento com a dinâmica eletrônica. A maneira como a dinâmica molecular foi acoplada com a dinâmica eletrônica está demonstrada na Figura 34. O acoplamento QM/MM implemen-

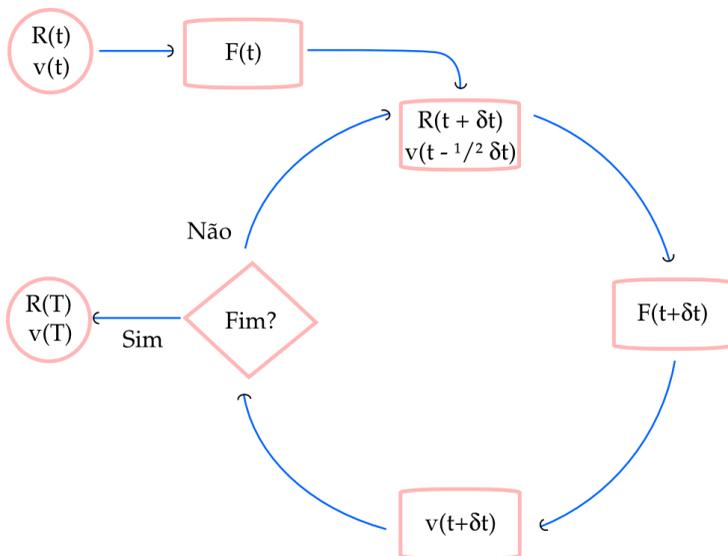


Figura 33 – Fluxograma do código de dinâmica molecular clássica implementado em nosso programa. A propagação é realizada pelo algoritmo de velocidades de Verlet, e o acoplamento com a temperatura e pressão através do algoritmo de Berendsen. O código pode ler os arquivos de entrada do Gromacs.

tado em nosso programa pode seguir duas metodologias, sequencial e simultânea, como discutido na Seção 4.3.

Para verificar a implementação do código de dinâmica molecular clássica, foram analisadas as forças e energias de acordo com um campo de força. O código Gromacs foi utilizado como padrão. As moléculas utilizadas para a verificação foram a acetona (ACN), água, tetrahydrofurano (THF) e o corante CT-CA (Tabela 2). A princípio qualquer molécula (que possa ser descrita por MM) poderia ter sido utilizada para a verificação, porém foram escolhidas moléculas já estudadas por nosso grupo de pesquisa. Nesta tese apresentamos dados para a ACN, THF e o corante CT-CA. As três moléculas testadas crescem em complexidade: a primeira não possui ângulos diedros, a segunda possui diedros e poucas interações intramoleculares, enquanto a última tem uma estrutura mais complexa, com várias interações intramoleculares.

Percebe-se (Tabela 2) que os potenciais intramoleculares pos-

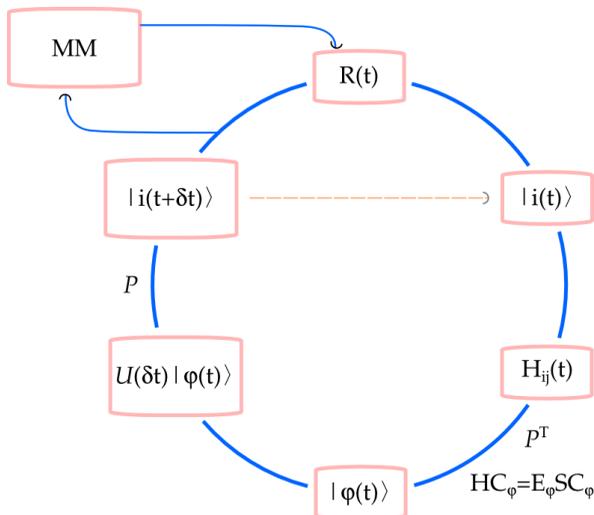


Figura 34 – Fluxograma do acoplamento entre as dinâmicas clássica eletrônica.

suem uma concordância excelente. Os potenciais intermoleculares se distinguem um pouco devido as diferentes implementações utilizadas. No DinEMol, os potenciais e as forças são deslocadas para manter a conservação da energia e das forças no raio de corte, como discutido anteriormente na Metodologia, Seção (4.1.2). A principal diferença reside no termo coulombiano. No pacote Gromacs, a interação coulombiana é calculada pelo método de Ewald que, comparando-se com o potencial implementado em nosso programa, é um potencial amortecido, porém não é deslocado. Ao não deslocar o potencial, seus valores de energia de Madelung se mantêm fiéis aos valores originais, porém perde-se em conservação de energia e forças. A concordância entre os valores de energia sem deslocamento/amortecimento pode ser vista ao se analisar os valores das interações 1–4 das moléculas.

As forças e energias validam a implementação do campo de força no programa; para avaliar o algoritmo de propagação utilizado, de velocidades de Verlet, simulações de dinâmica molecular foram realizadas. O sistema estudado foi um cubo com 512 moléculas de ACN, e a simulação foi realizada em três etapas: a primeira no ensemble NVT por 500 ps; a segunda no ensemble NPT por 1 ns e a terceira, também no ensemble NPT, para a obtenção de dados por 1 ns. Todas as si-

Energias	ACN		THF		CT-CA	
	gmx	dinamol	gmx	dinamol	gmx	dinamol
Ligação	3,226	3,226	39,15	39,14	129,8	129,8
Ângulo	3,440	3,441	39,86	39,87	152,0	152,0
Diedro R.B.	-	-	69,32	69,32	-69,03	-69,03
Diedro Pr.	-	-	-	-	4,724	4,724
LJ SR	-	-	-0,4607	-0,4605	-18,44	-18,57
LJ 1-4	-	-	125,3	125,3	125,3	125,3
Coul. SR	-	-	4,068	4,118	13,86	39,40
Coul. 1-4	-	-	18,13	18,01	18,13	18,01
Coul. Recip.	-	-	-	-	57,79	-

Tabela 2 – Resultados da implementação do código de dinâmica molecular (*dinamol*) em termos das energias ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em comparação ao pacote Gromacs (*gmx*). Os campos de força OPLS (THF, CT-CA) e AMBER (ACN) foram utilizados nas simulações.

mulações foram obtidas com um passo de 1 fs e condições periódicas de contorno, utilizando os potenciais intermoleculares e os algoritmos de acoplamento de temperatura e pressão de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) implementados no DinEMol. A molécula de ACN foi descrita com parâmetros baseados no campo de força AMBER, condizentes com o próprio AMBER e o OPLS (NIKITIN; LYUBARTSEV, 2007; GRABULEDA; JAIME; KOLLMAN, 2000). Os tipos de átomos estão demonstrados na Figura 35.

Pode-se perceber (Figura 36) que o acoplamento com os banhos de pressão e temperatura está implementado corretamente, como também o algoritmo de propagação; a densidade e as energias do sistema se mantém praticamente constantes após o tempo simulado. Em seguida, calculou-se a função de distribuição radial (RDF) para o sistema, que é definida como

$$g_{AB} = \frac{\langle \rho_B(R) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \quad (5.1)$$

$$= \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(R_{ij} - R)}{4\pi R^2} \quad (5.2)$$

sendo $\langle \rho_B(R) \rangle$ a densidade de partículas do tipo *B* à uma distância *R* de partículas *A*, e $\langle \rho_B \rangle_{local}$ a densidade média de partículas do tipo

B sobre esferas em torno de partículas A com raio R_{max} . Os valores obtidos (Figura 37) também estão em concordância com resultados anteriores obtidos com o pacote Gromacs por nosso grupo de pesquisa (HOFF; SILVA; REGO, 2011; SILVA et al., 2010) e na literatura (NIKITIN; LYUBARTSEV, 2007; GRABULEDA; JAIME; KOLLMAN, 2000).

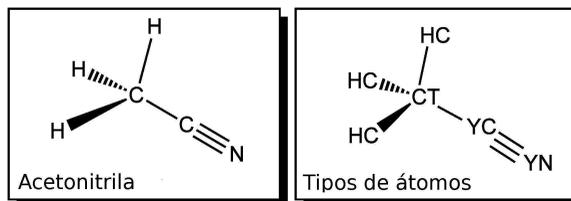


Figura 35 – Tipos de átomos para a molécula de acetonitrila.

Vale destacar que outros sistemas condensados, de solventes como o THF e água, já foram simulados com o nosso programa, apresentando resultados semelhantes.

5.1.1 Potencial de Morse e Quebra de ligações

Em seguida, foi verificada a implementação do potencial de Morse. O potencial de Morse é utilizado para descrever ligações químicas envolvendo a transferência de prótons pois permite a quebra de ligações. Seu custo computacional é baixo, sua implementação é bastante simples, e a transferência de parâmetros de potenciais harmônicos (amplamente utilizados) para potenciais de Morse é fácil pois necessita apenas do valor da constante de dissociação das ligações (vide Equação 4.6). Logo, a generalidade do método MM é mantida. As energias de ligação e angular para a acetonitrila por potencial harmônico e de Morse estão descritas abaixo (Tabela 3), indicando que a implementação do potencial está correta. Outros sistemas que serão demonstrados posteriormente mostram a mesma concordância entre os valores de energia.

Um estudo preliminar, em um sistema-modelo de três átomos ligados apenas pelo potencial de Morse a uma distância doador/aceitador D–A fixa (Figura 38), está demonstrado na Figura 39. Percebe-se que, na distância inicial de 2,75 Å, há dois mínimos de potencial para o átomo de H, em aproximadamente 1,0 e 1,7 Å, podendo definir assim as configurações de reagente/produto na transferência de próton.

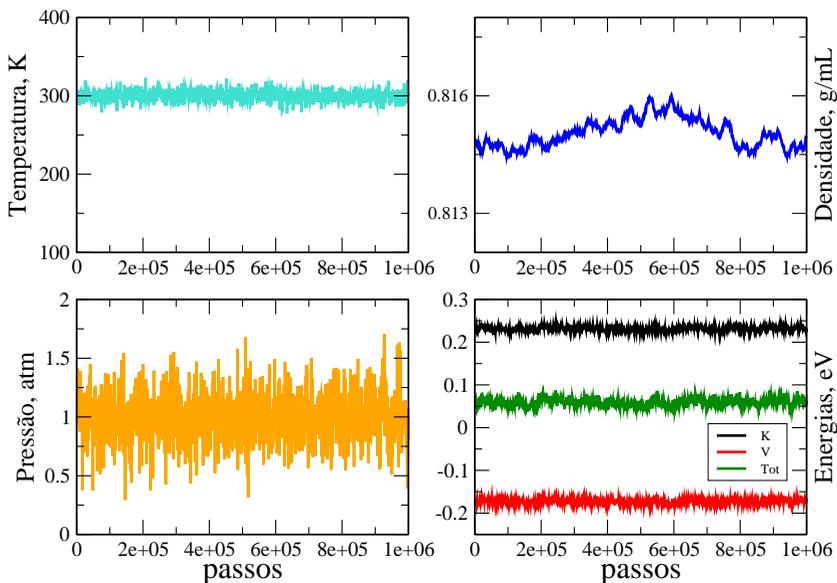


Figura 36 – Resultados para a simulação de um cubo de 512 moléculas de ACN. Os tipos de átomos estão especificados na Figura 35.

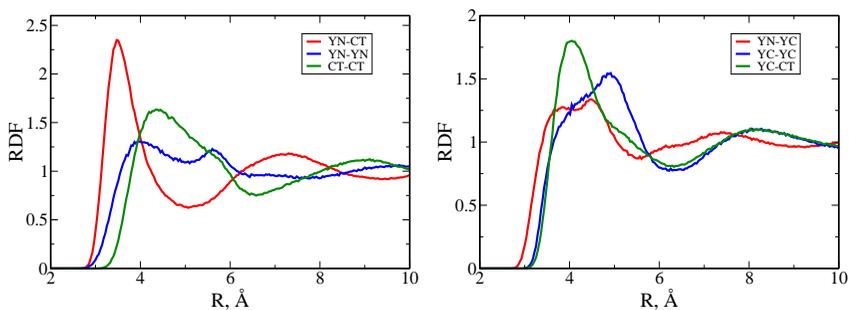


Figura 37 – Cálculo da RDF para a simulação envolvendo 512 moléculas de ACN.

Quando a distância D–A é de $2,50 \text{ \AA}$, o potencial não possui barreira, e o próton localiza-se na distância média entre os dois centros. O mesmo vale para a distância D–A de $2,34 \text{ \AA}$. Esta é uma característica dos potenciais que descrevem a transferência de prótons: o potencial varia

ACN	gromacs		dinemol	
Energias	Harmônico	Morse	Harmônico	Morse
Ligação	3,226	3,232	3,226	3,232
Ângulo	3,440	3,441	3,441	3,441

Tabela 3 – Resultado da implementação do potencial de Morse, demonstrando a energia total ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de ligação e angular para a ACN. Todas as ligações da molécula foram descritas por um potencial de Morse ou harmônico.

consideravelmente com a distância entre os sítios doador/aceitador.

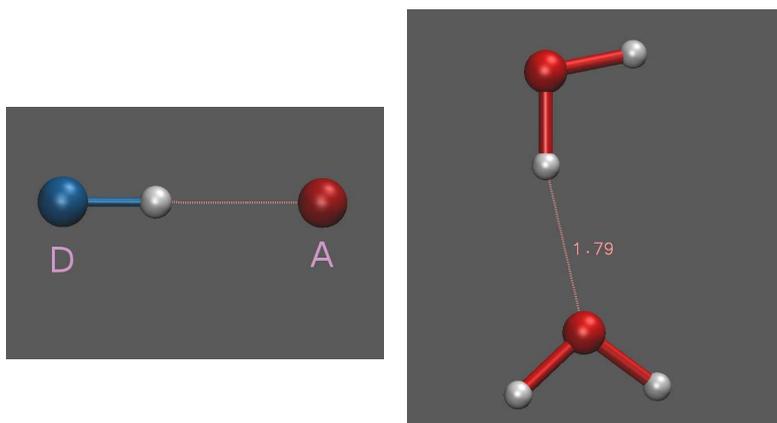


Figura 38 – Representação dos primeiros modelos utilizados no estudo do potencial de Morse. Na esquerda, um átomo doador (D) e um aceitador (A) ligados por um potencial de Morse a um terceiro átomo, H. Não há outras interações além do potencial de Morse. Na direita, um dímero de água com distância inicial entre o próton e o átomo aceitador de $1,79 \text{ \AA}$, e distância entre os átomos doador/aceitador de $2,75 \text{ \AA}$. Neste segundo modelo, outras interações são consideradas.

O primeiro sistema estudado por ligações do tipo Morse foi um dímero de moléculas de água, em que se descreveu uma interação de hidrogênio entre uma molécula doadora/aceitadora (D/A) por um potencial de Morse interligando as ligações $\text{O}_D\text{-H-O}_A$ (Figura 38). As moléculas de água foram descritas pelo campo de força TIP3P (JORGENSEN et al., 1983). Este campo de força inclui um potencial

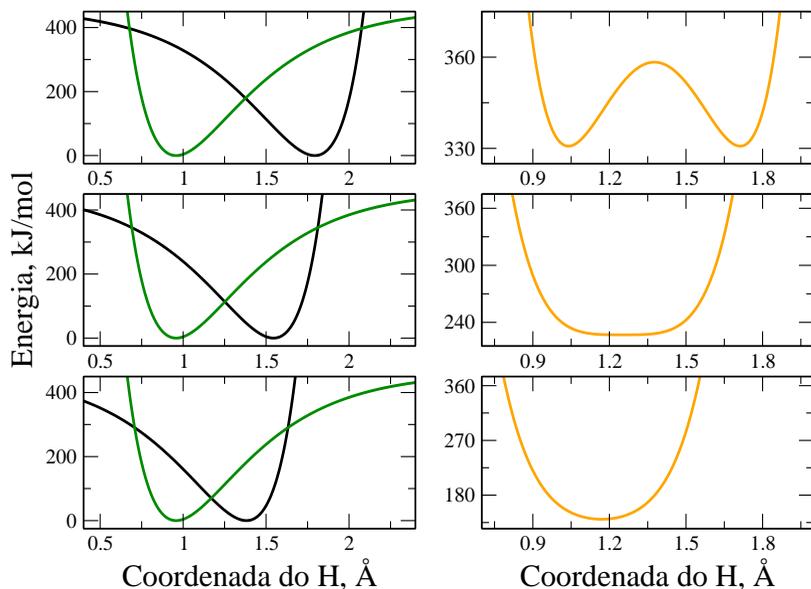


Figura 39 – Variação do potencial de Morse com a variação da distância doador/aceitador em um sistema modelo. No painel superior, a distância d_{DA} é de 2,75 Å; no painel médio, de 2,50 Å, e no painel inferior, de 2,34 Å. Na esquerda, os potenciais para o doador (verde) e aceitador (preto) estão demonstrados individualmente, enquanto na direita está representado o potencial resultante.

(harmônico) de ligação entre os átomos O–H dentro da mesma molécula e um potencial angular H–O–H, com potenciais de Lennard-Jones e cargas parciais para descrever os potenciais intermoleculares no sistema. Vale ressaltar que, devido ao pequeno número de átomos na molécula, não há potenciais *intramoleculares* de Lennard-Jones e coulombiano.

Pode-se verificar (Figura 40) que logo no início da simulação a ligação entre o H com a segunda molécula de água diminuiu em relação à primeira, e considera-se que ocorreu a transferência do próton no sistema. Isto se deve ao campo de força utilizado para descrever o sistema: há somente interações coulombianas intermoleculares, portanto o H^+ é transferido para o átomo de oxigênio carregado negativamente, apesar do potencial de Morse também estar atuando em sua ligação com a primeira molécula.

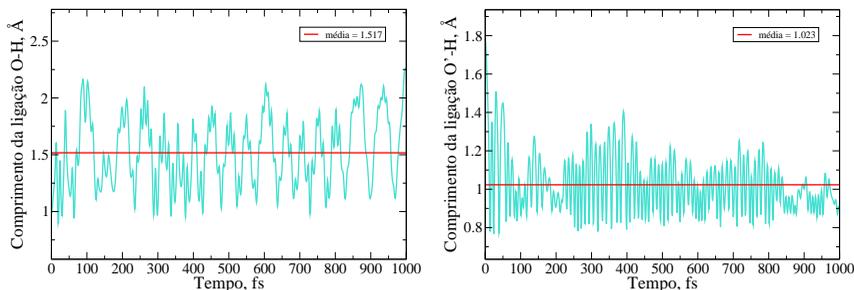


Figura 40 – Distância média entre o próton e o grupo doador (esquerda) e aceitador (direita) em um dímero de água, sem interações intramoleculares. Distância média entre doador/aceitador é de 2,50 Å.

Esta ideia é corroborada por uma simulação teste, em que as interações coulombianas intramoleculares também são consideradas (Figura 41). Neste caso, a energia potencial do hidrogênio entre as duas moléculas de água é a mesma (coulombiana e de Morse), portanto o átomo permanece na maioria do tempo ligado entre os dois átomos de O, o que pode ser caracterizada como uma ligação de hidrogênio. A distância entre os dois centros não é simétrica, pois há um potencial angular entre o H e a primeira molécula, ausente com a segunda molécula.

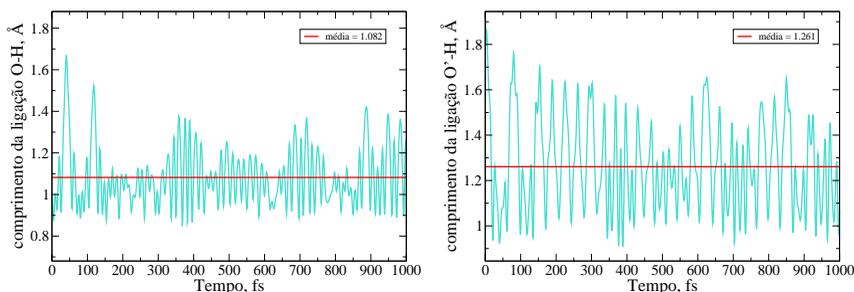


Figura 41 – Distância média entre o próton e o grupo doador (esquerda) e aceitador (direita) em um dímero de água, considerando-se as interações intramoleculares. Distância média entre doador/aceitador é de 2,34 Å.

A abordagem de tratar a reação de transferência de próton por

potenciais de Morse é bastante limitada para caracterizar transferências de prótons em que ocorre uma grande reconfiguração do complexo doador/aceitador. No caso do dímero de água, por exemplo, o campo de força descreve a molécula de água como apenas três sítios, ligados por um potencial de ligação e angular. Contudo, no caso da transferência de próton ocorrer, há uma reconfiguração da molécula de água para formar o íon hidrônio, H_3O^+ . O modelo atual de campo de força não consegue descrever essa mudança na configuração da molécula.

Apesar desta restrição, os sistemas estudados neste trabalho se caracterizam por um pequeno reordenamento nuclear após a transferência de próton. Portanto, consideramos a descrição como válida e a utilizaremos para descrever as reações PCET. O uso do potencial de Morse para a descrição de reações PCET será descrito na Seção (5.4).

5.2 DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO: SOLVATOCROMISMO

Nesta seção, avaliamos o efeito do microambiente formado na solvatação do composto **IIId** em misturas metanol/água. A estrutura química do corante está representada na Figura 42. Ao estudar as interações específicas soluto/solvente e solvente/solvente nas misturas, espera-se obter dados que corroborem o efeito de solvatação preferencial observado para este composto em resultados experimentais.

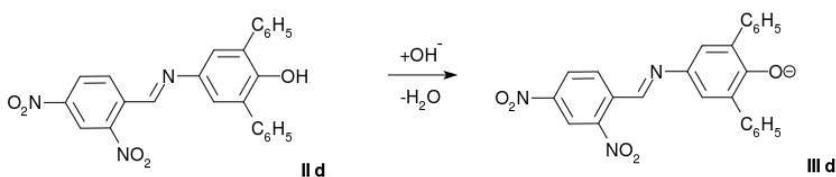


Figura 42 – Reação de desprotonação do composto **IIId** com metilamônio gerando o composto **IIIId**. Este composto exibe um desvio batocrômico de cerca de 189 nm.

Os resultados experimentais para o solvatochromismo exibido pelo composto **IIIId** e derivados podem ser explicados a partir da estabilização de diferentes estruturas de ressonância para a molécula. O composto possui duas estruturas de ressonância. A primeira delas,

benzenoide, é mais polar e, portanto, interage mais fortemente com solventes mais polares. A segunda, quinonoide, tem características menos polares e interage mais com solventes menos polares. As duas estão representadas na Figura 43. Como considera-se que o estado fundamental da estrutura tem maior caráter benzenoide, os diferentes efeitos solvatocrômicos observados são explicados a partir da estabilização das estruturas de ressonância pelos diferentes solventes.

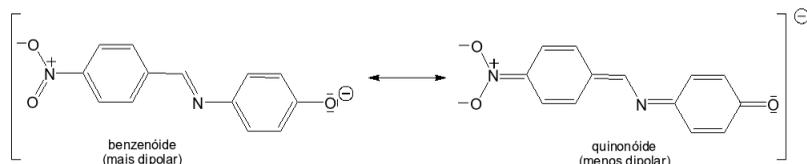


Figura 43 – Estruturas de ressonância possíveis para os compostos **IIIa–d**. O equilíbrio pode ser deslocado dependendo de interações gerais e específicas entre soluto/solvente.

Porém, o composto **IIIId** possui uma tendência diferenciada de solvatação, exibindo uma não-linearidade na relação entre a solvatação de álcoois e água e a energia de transição observada. Esta não-linearidade, apoiada pelos parâmetros de Kamlet-Taft obtidos nos resultados experimentais, indicam que a água solvata a estrutura quinonoide a partir de interações de hidrogênio específicas entre o solvente e o grupamento nitro do composto, como demonstrado na Figura 44.

A não-linearidade observada impulsionou o estudo do solvatocromismo do composto **IIIId** em misturas álcool/água. No modelo proposto para explicar os resultados observados, a formação de interações de hidrogênio solvente/solvente muda o microambiente de solvatação do composto nas misturas, em especial no desvio batocrômico observado em misturas de MeOH/H₂O de 189 nm quando adicionado cerca de 5 % de MeOH em misturas de 80 % (mol/mol) de MeOH/H₂O.

Para estudar o efeito da solvatação no composto (**IIIId**) foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica. O uso de MM para modelar o meio pode descrever suas propriedades macroscópicas, como a polaridade, e também interações específicas entre as moléculas de soluto/solvente. As interações entre o meio e o soluto serão utilizadas como um parâmetro para verificar a solvatação preferencial do composto nas misturas metanol/água.

Para descrever o composto **IIIId** via MM, a estrutura da molécula

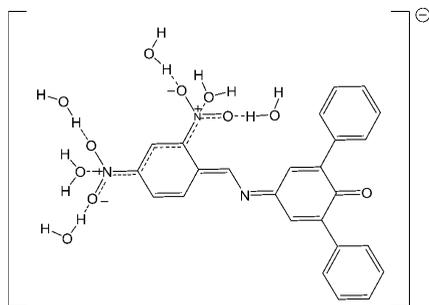


Figura 44 – Representação da solvatação do composto **IIIId** pela água. A característica peculiar do soluto dá-se devido a interações específicas com o solvente.

otimizada foi utilizada como base e as cargas para a molécula foram obtidas com o método CHelpG (BRENNEMAN; WIBERG, 1990), utilizando o pacote Gaussian 03 (FRISCH et al., 2004), no nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p). A estrutura otimizada corresponde ao mínimo na superfície de energia potencial, já que não foram encontradas frequências imaginárias na matriz Hessiana. Foi utilizado o campo de força OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) para descrever o soluto. A estrutura otimizada da molécula e os tipos de átomos utilizados para descrever a mesma por MM estão demonstrados na Figura 45.

A banda solvatocrômica observada no espectro UV/Vis do composto **IIIId** é devido a uma transição $\pi-\pi^*$, de natureza de transferência de carga, do grupamento fenolato doador para o grupo aceitador nitrofenil. Os orbitais moleculares de fronteira são deslocalizados ao longo do sistema aromático, diferentemente do composto não-ionizado (**IIId**), que também difere do composto **IIId** por possuir uma estrutura planar. Na Figura 46, pode-se observar que o HOMO e LUMO são deslocalizados pelos grupamentos fenolato e nitrofenil, exibindo um *gap* de energia de 2 eV menor que o composto não-ionizado.

A mistura de solventes MeOH/H₂O foi descrita utilizando o modelo SPC/E (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987) para a água e o campo de força OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) para o MeOH. Os tipos de átomos utilizados estão demonstrados na Figura 47.

Em seguida, foram realizadas as simulações de dinâmica molecular clássica. Foi utilizado o pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005) para

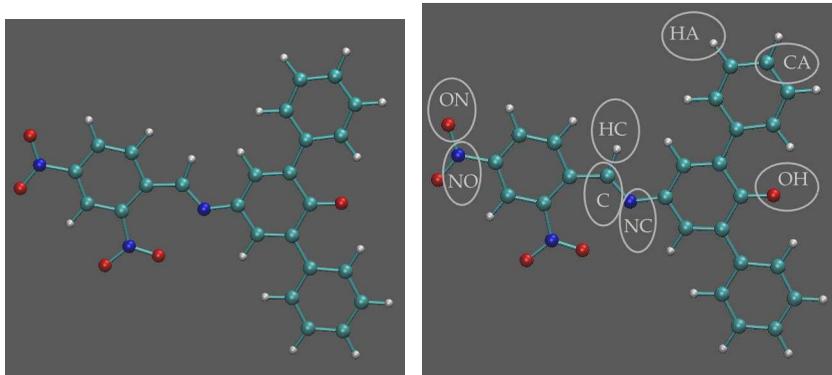


Figura 45 – Estrutura otimizada do composto **IIIId** utilizando DFT, no nível B3LYP/6-31G(d,p). Na direita, os tipos de átomos utilizados na descrição da molécula por MM com o campo de força OPLS-AA.

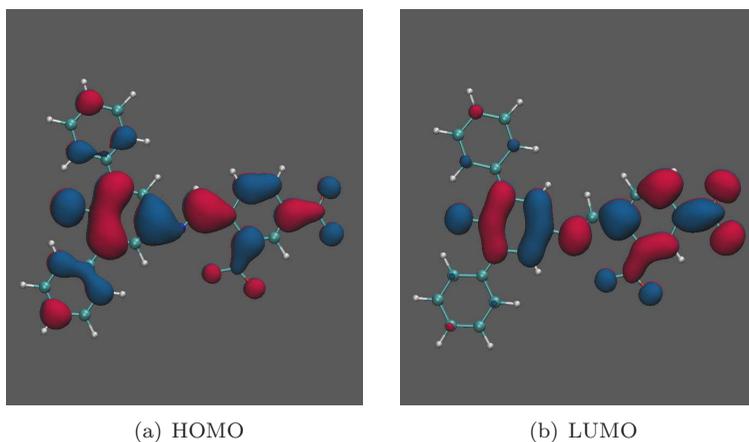


Figura 46 – Orbitais de fronteira do composto **IIIId**. O *gap* de energia do composto é de 6,16 eV, cerca de 2 eV menor comparado ao composto não-ionizado (**IIId**, 8,23 eV).

realizar as simulações. No primeiro passo da simulação, os solventes foram separadamente termalizados por 500 ps. Depois, os solventes foram colocados no mesmo cubo de simulação, gerando sistemas como o demonstrado na Figura 48. Duas misturas foram consideradas para

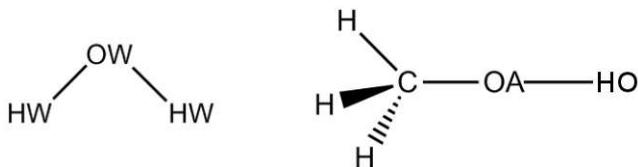


Figura 47 – Tipos de átomos utilizados para a descrição dos solventes por MM. O modelo de água utilizado foi o SPC/E e o campo de força OPLS-AA para a descrição do MeOH.

estudar o efeito do solvatocromismo: uma mistura com fração molar de água de 0,62 ($X_{H_2O} = 0,62$), e outra com $X_{H_2O} = 0,88$. As duas misturas foram escolhidas para investigar a mudança drástica no espectro de absorção através das diferentes camadas de solvatação e interações soluto/solvente no sistema, conforme a Figura 5. Os dois sistemas contêm aproximadamente 780 moléculas de solvente, e foram termalizados no ensemble NVT (temperatura de 298K, $\tau_T = 0,1$ ps) por 500 ps e equilibrados no ensemble NPT (pressão 1 bar, $\tau_P = 0,2$ ps, compressibilidade = $4,5 \cdot 10^{-5}$) por 2 ns. Foi utilizado um raio de corte de 15 Å e condições periódicas de contorno nas simulações, com um passo de $\delta t = 1,0$ fs.

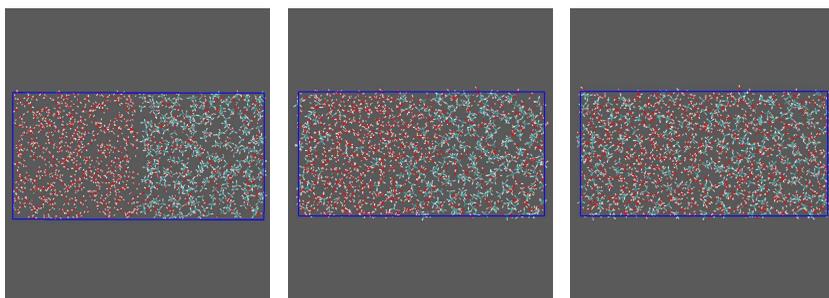


Figura 48 – Snapshots da mistura $H_2O/MeOH$ durante o processo de termalização. O sistema consiste um cubo de $60 \times 30 \times 30$ Å, com 500 moléculas de água e 300 de metanol, totalizando 3300 átomos. O cubo representa um modelo para a mistura $X_{H_2O} = 0,62$.

Os resultados da dinâmica molecular clássica estão representados em termos de funções de distribuição radial (RDF), demonstradas na

Figura 49. As RDFs podem capturar as interações específicas entre soluto/solvente e solvente/solvente que podem corroborar os resultados experimentais.

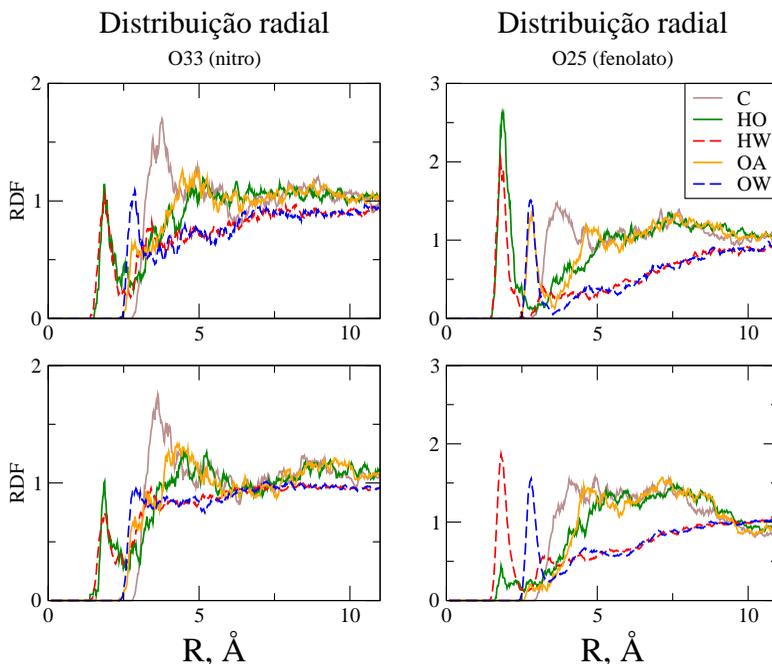


Figura 49 – Função de distribuição radial nas misturas (i) $X_{H_2O} = 0,62$ (primeira linha) e (ii) $X_{H_2O} = 0,88$ (segunda linha) para o composto **IIIId**. Os dois átomos analisados foram o oxigênio do grupamento nitro (O33) e o oxigênio do grupamento fenolato (O25). Observa-se que a água interage fortemente com os grupamentos nitro e fenolato nas duas misturas.

Ao analisar os gráficos, é possível observar características distintas para a mistura (i), que contém mais metanol, e a mistura (ii), que é rica em água. As funções de distribuição radial calculadas revelam que o meio de solvatação ao redor do doador fenolato e o aceitador nitro, em especial para a primeira camada de solvatação, é distinta para cada grupo dependendo da mistura analisada. De acordo com a Figura 49, mudanças na concentração de metanol causam apenas pequenas variações nas RDF para as misturas (i) e (ii) relacionadas ao

oxigênio do grupamento nitro. As funções de distribuição radial deixam claro que, ao aumentar a concentração de metanol, são estabelecidas mais interações de hidrogênio entre o metanol e o grupamento fenolato na molécula, mudando o microambiente do solvente para o corante e portanto modificando o espectro de absorção do composto **IIIId**.

Percebe-se que nas duas misturas a água interage fortemente com o grupamento nitro e fenolato do corante. A forte interação da água com o grupo nitro corrobora os resultados experimentais, que indicam que a água pode estabilizar a forma quinonoide da molécula por interações específicas com os grupamentos NO_2 . No modelo utilizado neste trabalho, não há distinção entre estruturas de ressonância ou densidades de carga específicas no corante, porém há a observação de interações de hidrogênio da água com o NO_2 do composto.

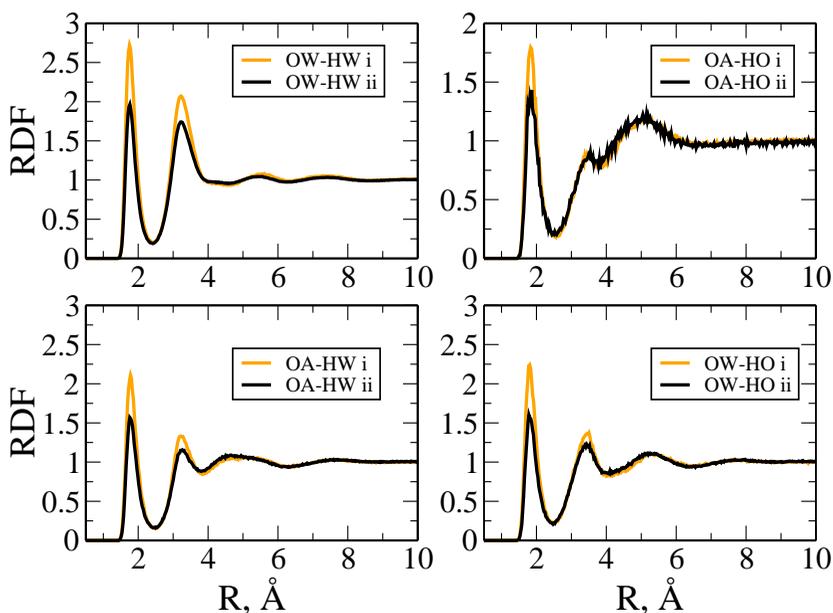


Figura 50 – Função de distribuição radial das misturas MeOH/ H_2O : (i) $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,62$ e (ii) $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,88$. Os tipos de átomos estão especificados na Figura 47.

Além disso, ao analisar as interações específicas solvente/solvente através da RDF das misturas (Figura 50), percebe-se que na mistura em que há maior concentração de metanol (mistura i, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,62$),

há uma maior formação de interações por ligações de hidrogênio entre MeOH/H₂O e MeOH/MeOH, como esperado. Porém, observa-se uma diminuição nas interações de hidrogênio entre as moléculas de água na mistura, indicando que as moléculas de água preferencialmente estão solvatando o corante e o metanol através de interações de hidrogênio ao invés de formar interações entre si. Este comportamento para a mistura está em concordância com os valores dos parâmetros α e β referentes à capacidade de receber e doar ligações de hidrogênio, respectivamente (MARCUS, 1993). Os valores de α para a água e o metanol são de 1,17 e 0,98, respectivamente, enquanto os valores de β são de 0,47 e 0,66, respectivamente.

Logo, o estudo de duas misturas metanol/água na presença do corante **III d** através das simulações de dinâmica molecular corroborou os resultados experimentais, e forneceu novas informações sobre como ocorre a solvatação preferencial do corante em misturas álcool/água.

5.3 REGIME QM/MM: TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA INTERFACIAL

Nesta seção, será demonstrada a simulação do processo de transferência eletrônica em um corante do tipo D- π -A para compreender o comportamento observado para este sistema experimentalmente. Nas análises da injeção eletrônica entre o corante CT-CA e nanopartículas de TiO₂, observou-se uma componente rápida (\approx 100 fs) e uma componente lenta, em torno dos picossegundos, na reação IET. A descrição teórica da reação pode fornecer ideias sobre o mecanismo de transferência eletrônica.

Foi estudada a reação de transferência de elétrons interfacial entre o corante CT-CA e o semicondutor dióxido de titânio com os métodos QM/MM sequencial e simultâneo desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa. Primeiramente, foi realizada a descrição do corante. A estrutura otimizada do corante utilizando o pacote Gaussian 03 (FRISCH et al., 2004) está demonstrada na Figura 51, juntamente com a estrutura de Lewis da molécula. A otimização da estrutura e o cálculo das propriedades eletrônicas foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade, com o funcional B3LYP e funções de base 6-31G(d,p). Não foram encontradas frequências imaginárias para a molécula. Os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) estão demonstrados na Figura 52.

Após a descrição da molécula por métodos de primeiros princípios,

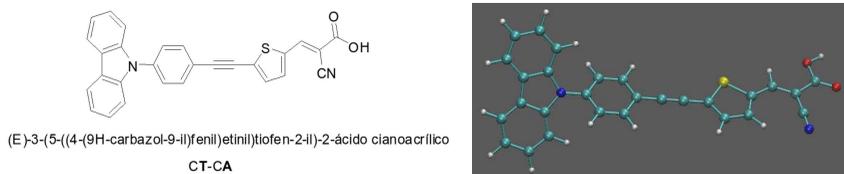


Figura 51 – Estrutura química e estrutura otimizada do corante CT-CA, com B3LYP/6-31G(d,p). A molécula é composta por um grupo doador de elétrons (carbazol), um grupo ponte (feniletilnil+tiofeno) e um grupo aceitador de elétrons (cianoacrílico). O grupo carboxílico é responsável pelo ancoramento da molécula na superfície do semicondutor.

a molécula foi parametrizada para a descrição com o método de Hückel estendido. Os parâmetros originais foram otimizados utilizando algoritmo genético, implementado em nosso grupo de pesquisa (HOFF; SILVA; REGO, 2011; HOFF; REGO, 2013). Os parâmetros utilizados foram os mesmos de um outro trabalho de nosso grupo de pesquisa envolvendo interfaces de corantes orgânicos do tipo D- π -A e TiO₂ (HOFF; SILVA; REGO, 2012).

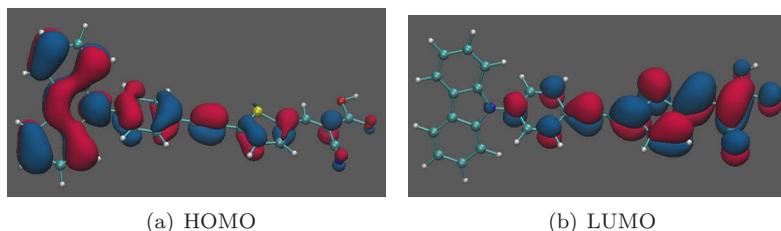


Figura 52 – Orbitais moleculares HOMO e LUMO do corante CT-CA calculados por DFT. Os orbitais HOMO estão mais localizados na parte doadora da molécula, e o LUMO na parte aceitadora. Esse design molecular facilita a transferência eletrônica interfacial.

Em seguida, a molécula foi parametrizada por mecânica molecular. O campo de força escolhido foi o OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) como implementado no pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005). As estruturas otimizadas por DFT e MM estão superimpostas na Figura 53, juntamente com os tipos de átomos utilizados para descrever a molécula. Observa-se uma concordância

razoável entre as estruturas, que valida a representação da mesma por MM. Posteriormente a estrutura será acoplada com a temperatura para simular as condições experimentais, portanto a estrutura de mínimo de energia serve como parâmetro para descrição da molécula classicamente por campos de força.

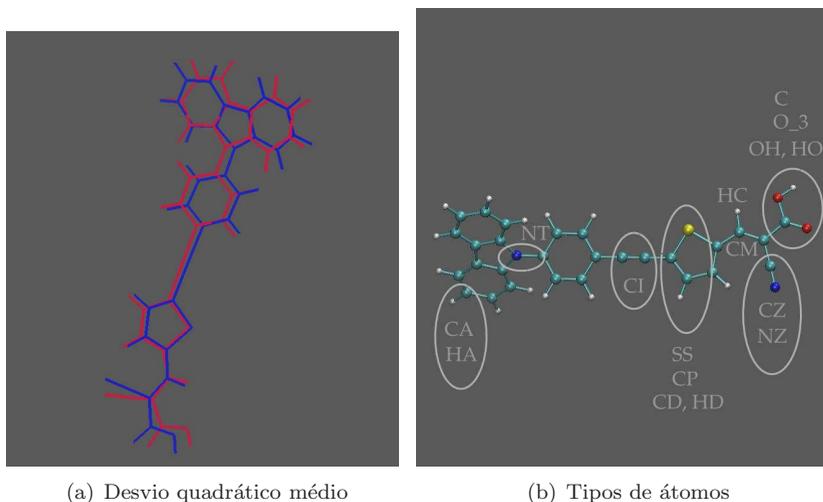


Figura 53 – Estruturas otimizadas do corante CT-CA por primeiros princípios (vermelho) e por mecânica molecular (azul). O desvio quadrático médio entre as duas estruturas é de 0,79. Foi utilizado o nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p) no cálculo de primeiros princípios e o campo de força OPLS-AA na mecânica molecular. Os tipos de átomos utilizados estão demonstrados na direita.

Após a parametrização do corante, foi preparado um sistema-modelo para simular a transferência eletrônica. O sistema contém um cluster de $[\text{TiO}_2]_{512}$ anatase com a molécula CT-CA adsorvida na superfície (101) em uma configuração bidentada. A estrutura contém uma supercélula de TiO_2 de dimensões laterais $40,89 \times 30,26 \text{ \AA}$ e condições periódicas de contorno nas direções $[-101]$ e $[010]$. A estrutura do TiO_2 foi obtida por um procedimento já adotado em nosso grupo de pesquisa (REGO; BATISTA, 2003; SILVA et al., 2010), via otimização do cluster por DFT utilizando ondas planas com o pacote VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Nas simulações de dinâmica molecular, a superfície do cluster de TiO_2 foi descrita por potenciais intermoleculares coulombianos e de Lennard-Jones (BANDURA; KUBICKI, 2003), assim

como a interação entre os átomos do cluster e do corante (SUSHKO; GAL; SHLUGER, 2006; HOFF; SILVA; REGO, 2012).

A Figura 54 mostra uma configuração típica para a estrutura CT-CA/TiO₂ em vácuo, obtida por simulações de dinâmica molecular à temperatura ambiente. Na configuração típica, o grupamento carbazol está inclinado em relação ao grupamento espaçador por 52°.

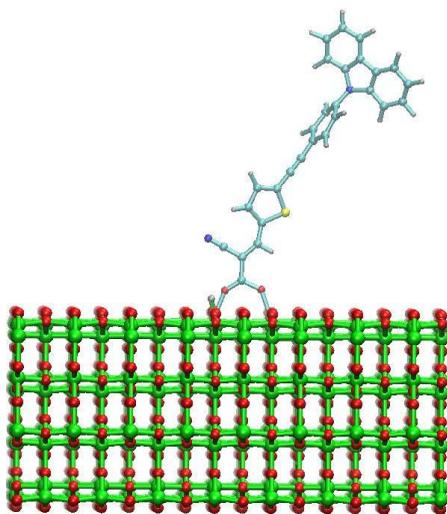


Figura 54 – Estrutura típica do sistema CT-CA/TiO₂ na dinâmica molecular. A parte doadora da molécula está levemente inclinada em relação à parte aceitadora. Simulação feita à temperatura ambiente.

Antes de estudar a reação IET, foi realizado o cálculo da densidade de estados (DOS) da estrutura, Figura 55. Observa-se que o *band gap* do TiO₂ é de cerca 3,8 eV, valor próximo aos resultados experimentais (WANG et al., 2003). Também verifica-se que o HOMO do corante está localizado no meio do *band gap* do semiconductor. O LUMO encontra-se na banda de condução do semiconductor, bastante próximo de seu limite. Este efeito é responsável pela fotossensibilização do semiconductor pelo corante. Este fator pode gerar características peculiares no processo de fotoinjeção.

Posteriormente, a simulação da reação IET foi realizada, consistindo de duas dinâmicas: a dinâmica molecular, no regime clássico, descrita por MM, seguida da dinâmica eletrônica, no regime quântico, por EH. A dinâmica molecular do sistema foi realizada pelo ensemble

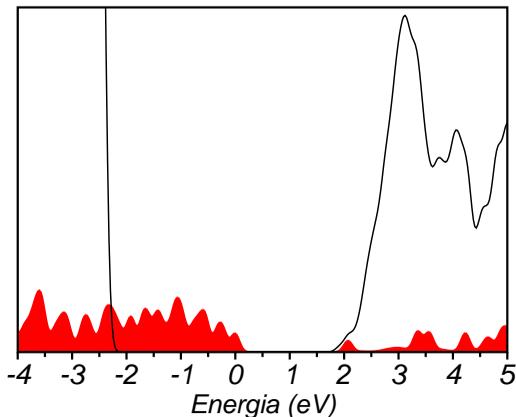


Figura 55 – Densidade de estados (DOS) para a estrutura CT-CA/TiO₂, calculada com o método EH. A DOS para o corante está em vermelho e para o TiO₂ em preto. O HOMO da molécula encontra-se no *band gap* do semiconductor, característico da sensibilização. O LUMO do corante encontra-se na banda de condução do TiO₂. O *band gap* para o TiO₂ é de 3,8 eV.

NVT por 1 ns para a termalização do sistema em 298 K utilizando o algoritmo de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984). Condições periódicas de contorno foram aplicadas, juntamente com um raio de corte de 15 Å. As interações intermoleculares foram calculadas utilizando um potencial deslocado como implementado no pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005). O *bulk* de TiO₂ foi mantido fixo durante a simulação, com a exceção de parte da superfície em um raio de 6 Å de distância do corante. No processo de termalização, foi utilizado um passo de tempo $\delta t = 1,0$ fs. Os mesmos parâmetros foram utilizados para o seguinte processo de equilíbrio do sistema, e a simulação de equilíbrio foi realizada por 500 ps.

Após o equilíbrio do sistema, o mesmo foi preparado para a simulação da dinâmica eletrônica. A seleção da estrutura inicial foi realizada a partir da trajetória de equilíbrio, selecionando a estrutura $\{\vec{R}(t)\}$ que minimizasse o desvio quadrático médio $\Omega(t)$

$$\Omega(t) = \int_0^T \sum_k^{FMO} |\vec{R}_k(t) - \vec{R}_k(t')|^2 dt', \quad (5.3)$$

sendo $\vec{R}_k(t)$ a coordenada do átomo k no tempo (t). Com esta abordagem, espera-se selecionar a configuração mais representativa da trajetória do sistema.

Com a estrutura inicial selecionada, a trajetória clássica (ou nuclear) foi gerada no ensemble NVE, utilizando um passo de tempo $\delta t = 0,5$ fs, por 1 ps. A trajetória obtida foi utilizada como entrada para a simulação da dinâmica eletrônica pelo método QM/MM sequencial. Três simulações de dinâmica eletrônica foram realizadas para investigar os efeitos do acoplamento nuclear e da interação elétron/buraco (e^-/h^+) na transferência eletrônica. As três situações estudadas foram: estrutura rígida, sem interação elétron/buraco; estrutura rígida, com interação elétron/buraco; e estrutura móvel com interação e^-/h^+ .

Observa-se nas curvas de injeção obtidas (Figura 56) dois regimes de transferência eletrônica: um regime rápido, responsável pela injeção de 70% da carga eletrônica no semicondutor; e outro regime lento, onde a carga permanece no estado excitado do corante. No regime rápido, a transferência ocorre em ≈ 15 fs, e os efeitos do movimento nuclear e da interação e^-/h^+ não afetam o processo de injeção eletrônica. O buraco permanece nos dois regimes concentrado no corante.

No regime mais lento, o buraco atrasa a transferência eletrônica (curva preta, comparada com as curvas azul e vermelha). Por outro lado, o movimento nuclear tem o efeito de desacoplar o par elétron/buraco, auxiliando de certa forma a transferência eletrônica. O surgimento do regime de injeção lenta é devido ao fato da transferência eletrônica ser acompanhada por uma mudança no nível do LUMO do corante em direção ao limite da banda de condução do TiO_2 , que mantém a carga remanescente no estado excitado do corante. Este efeito foi observado em resultados experimentais e explicado por uma consequência da formação de cargas na superfície do TiO_2 após a transferência, gerando um efeito Stark nos níveis de energia do corante e diminuindo suas energias.

As superfícies de carga nas dinâmicas eletrônica e do buraco durante a reação IET estão demonstradas nas Figuras 58 e 57, respectivamente. As superfícies de carga mostram que o elétron está inicialmente localizado no grupamento doador da molécula, por causa do mecanismo de fotoexcitação. A maioria da carga é rapidamente injetada no cluster de TiO_2 , mas permanece próxima ao corante. Depois de ≈ 12 fs, a carga está principalmente concentrada no grupamento cianoacrílico e nas unidades de TiO_2 próximas. Também é observado que a tripla ligação no grupamento ponte armadilha parte da carga eletrônica. O buraco permanece no grupamento carbazol do corante.

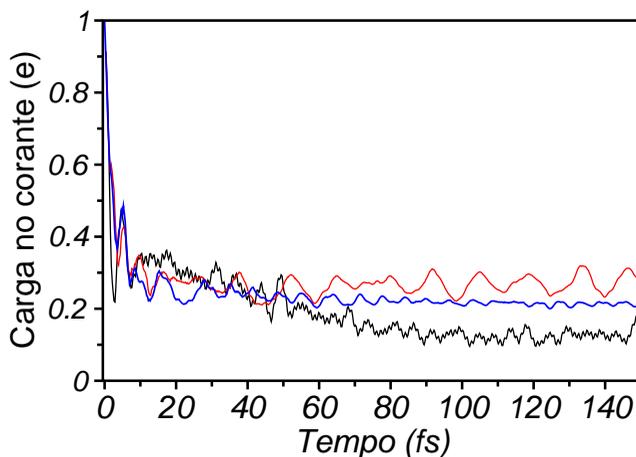


Figura 56 – Curvas de injeção do corante CT-CA para o semicondutor em três diferentes situações: (i) estrutura rígida e desconsiderando o acoplamento elétron/buraco (preto); (ii) estrutura rígida considerando o acoplamento elétron/buraco (vermelho); e (iii) considerando o acoplamento elétron/buraco e o movimento nuclear (azul).

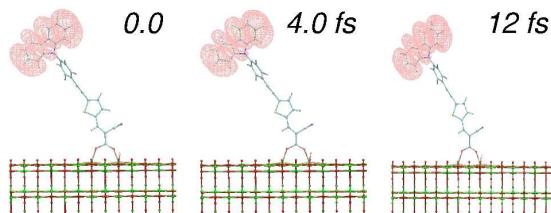


Figura 57 – Superfície de carga do pacote de onda do buraco durante a IET. O buraco permanece localizado no grupamento carbazol do corante durante toda a dinâmica.

A dinâmica quântica mostra a presença de um componente lento na injeção eletrônica e o atribuímos à posição energética do estado excitado do corante, que é próximo à banda de condução do TiO_2 , também como a presença de interação residual elétron/buraco no corante. A ligação tripla também parece aprisionar o pacote de onda eletrônico, aumentando assim a interação coulombiana da carga eletrônica rema-

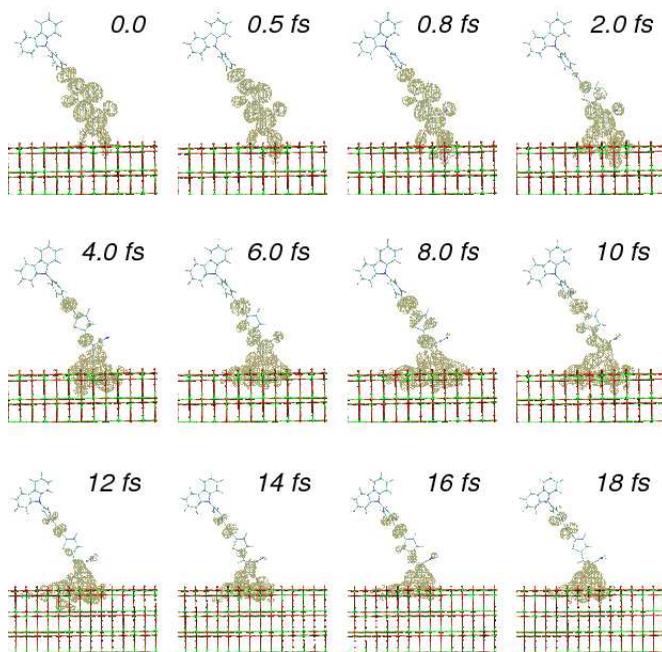


Figura 58 – Superfície de carga do pacote de onda eletrônico durante a IET. Observa-se que o pacote de onda eletrônico é rapidamente injetado, porém permanece próximo ao corante.

nescente com o buraco. Logo, a sinergia entre esses dois efeitos pode corroborar com os dados experimentais, em que é observada a presença de componentes lentas no mecanismo de transferência eletrônica.

O sistema foi posteriormente estudado utilizando o método QM/MM simultâneo, em que o movimento nuclear é acoplado com o eletrônico. Ao contrário das simulações anteriores, em que a dinâmica molecular é calculada *a priori* no estado fundamental do corante, a dinâmica no método QM/MM simultâneo acopla as duas dinâmicas na superfície de energia potencial do estado excitado. Três situações foram estudadas: transferência eletrônica com o método QM/MM sequencial (o mesmo utilizado nas simulações anteriores para o sistema), o método QM/MM simultâneo e com a estrutura rígida (Figura 59). Diferentemente dos resultados anteriores, em que a parte clássica foi calculada com o pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005), neste caso todas as dinâmicas (molecular

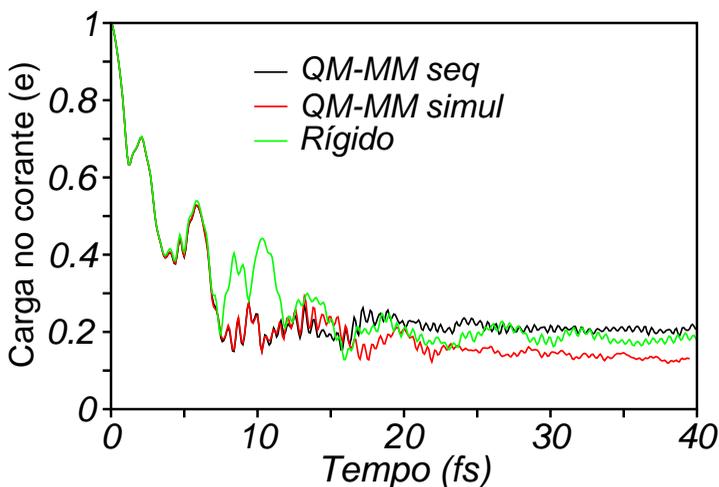


Figura 59 – Reação IET para o corante CT-CA em diferentes regimes. O movimento nuclear tem influência a partir dos picossegundos.

e eletrônica) foram calculadas com o nosso programa, DinEMol.

O movimento nuclear não influencia a componente rápida de transferência eletrônica. Isto pode ser explicado por dois fatores: (i) a escala de tempo da transferência eletrônica é mais rápida que a envolvida na energia de reorganização da molécula, e (ii) o forte acoplamento eletrônico entre o corante e o dióxido de titânio e, neste caso, o fato do aceitador de elétrons (TiO_2) fornecer uma grande densidade de estados para entrar em ressonância com os estados de energia do corante. Logo, o movimento nuclear tem influência secundária no processo de transferência eletrônica entre o corante e o semiconductor.

5.4 REAÇÃO PCET NO HBT

A transferência intramolecular de prótons envolvendo a molécula 2-(2'-hidroxifenol)benzotiazol (HBT), apresentada na Figura 60, foi estudada. A molécula no estado fundamental possui o grupamento enol, porém quando fotoexcitada ocorre a transferência de um próton do oxigênio para o nitrogênio, formando assim um equilíbrio ceto-enólico. A configuração mais estável no estado excitado possui um grupamento cetona.

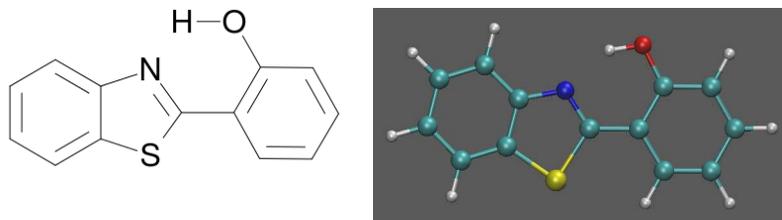


Figura 60 – Estruturas química e otimizada utilizando DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) da molécula HBT.

Primeiramente, a estrutura da molécula foi otimizada com o programa Gaussian 03 (FRISCH et al., 2004), utilizando a teoria do funcional da densidade, com o funcional híbrido B3LYP e funções de base 6-31G(d,p). As estruturas otimizadas pelo Gaussian 03 (g03) e por mecânica molecular com o pacote Gromacs (gmx) (SPOEL et al., 2005) mostram uma boa concordância, com ligações variando em menos de 0,1 Å e ângulos em menos de 5 graus. O alinhamento entre as estruturas está demonstrado na Figura 61, e alguns comprimentos de ligação e ângulos estão demonstrados na Tabela 4. O campo de força utilizado foi o OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996), e os tipos de átomos utilizados estão demonstrados na Figura 61.

	Ligações, Å		Ângulos, graus		
	g03	gmx	g03	gmx	
CB-CB	1,414	1,385	CB-S-CR	88,99	86,98
CB-NB	1,382	1,401	CB-NB-CR	112,7	111,2
CB-S	1,755	1,742	NB-CR-CA	123,3	121,9
S-CR	1,784	1,742	S-CR-CA	122,6	121,6
NB-CR	1,309	1,327	CB-CB-S	109,5	113,4
CR-CA	1,455	1,422	CB-CB-NB	114,7	111,9
CA-OH	1,341	1,363			

Tabela 4 – Comparação da estrutura otimizada do HBT por mecânica molecular e por primeiros princípios. Os métodos utilizados foram B3LYP/6-31G(d,p) (DFT, g03) e OPLS-AA (MM, gmx).

Uma vez que a implementação por MM demonstrou-se boa para descrever o estado fundamental da molécula, o próximo passo foi a comparação da MM implementada no Gromacs com o nosso programa,

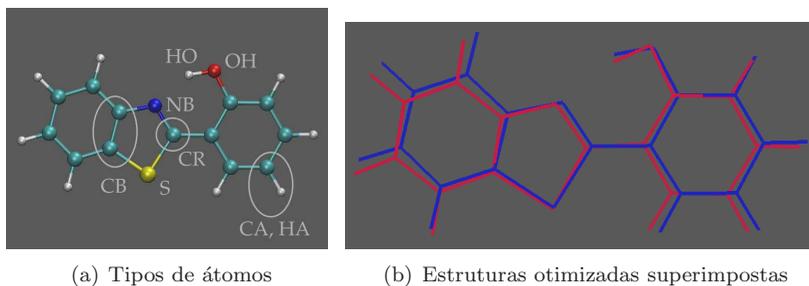


Figura 61 – Tipos de átomos da molécula HBT por MM (OPLS-AA) e estruturas otimizadas por MM (azul) e DFT (vermelho) superimpostas.

DinEMol. As energias estão demonstradas na Tabela 5, e os resultados mais uma vez corroboram que a implementação do nosso programa está correta. Percebe-se que os valores das interações intermoleculares (Lennard-Jones e coulombiana) estão em boa concordância quando o método utilizado é apenas o truncamento no raio de corte, demonstrando que a metodologia diferente utilizada para o cálculo das interações intermoleculares é a responsável pelos valores diferentes de energia demonstrados anteriormente na Seção (5.1).

	Energias ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	Gromacs	DinEMol
Ligação	5,456	5,456
Ângulo	35,20	35,20
Diedro	0,3050	0,3050
Lennard-Jones (intra)	8,249	8,228
LJ trunc. no raio de corte	8,175	8,175
Coulombiana Intra	10,16+39,32	33,60
Coul. trunc. no raio de corte	10,16+39,32	48,83

Tabela 5 – Implementação da mecânica molecular em nosso programa (DinEMol) comparada com o pacote Gromacs.

Otimizamos a estrutura pelo método *simulated annealing*, utilizando o pacote Gromacs (SPOEL et al., 2005). Descrevemos a ligação do próton com o átomo doador (oxigênio) e aceitador (nitrogênio) por um potencial de Morse, e obtivemos distâncias de ligação para o próton no estado fundamental em bom acordo com a calculada pelo Gaussian 03: O–H de 1,02 Å (0,99 Å) e N–H de 1,74 Å (1,74 Å).

5.4.1 Propriedades eletrônicas

Em seguida, as propriedades eletrônicas do HBT foram calculadas pelo mesmo método utilizado na otimização da molécula (DFT, B3LYP/6-31G(d,p)). Os valores obtidos para as energias e densidades de carga dos orbitais moleculares, juntamente com o valor de dipolo elétrico, foram utilizados como padrão para obtenção de parâmetros de Hückel. Os orbitais moleculares de fronteira (HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1) estão demonstrados na Figura 62.

Os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas com os parâmetros de Hückel originais (ALVAREZ, 1989) (não demonstrados) mostram pouca concordância com os dados obtidos por DFT. Assim, os parâmetros para quatro tipos de átomos (CA, SS, NB e OH) foram otimizados, levando em consideração a energia, simetria e ocupação dos orbitais moleculares. Para a otimização, apenas os 5 orbitais moleculares envolvidos diretamente nas transições no UV/VIS (HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1) foram considerados. A otimização foi realizada com sucesso utilizando o algoritmo genético e gradiente conjugado, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (HOFF; SILVA; REGO, 2012; HOFF; REGO, 2013).

Os quatro orbitais moleculares de fronteira (HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1) calculados pelo método de Hückel estendido estão demonstrados na Figura 63. A diferença entre as energias dos orbitais de fronteira selecionados e o valor do momento de dipolo estão demonstrados na Tabela 6. Os valores obtidos estão em ótima concordância, mostrando que o método de Hückel Estendido, apesar de ser semi-empírico, consegue reproduzir bem as propriedades eletrônicas da molécula.

Energias (eV)	g03	DinEMol
$\Delta E1$ (L-H)	4,143	4,125
$\Delta E2$ (H-H1)	0,622	0,614
$\Delta E3$ (H-H2)	0,764	0,764
$\Delta E4$ (L1-L)	1,341	1,451
$\Delta E5$ (L2-L)	1,820	1,708
Dipolo (D)	1,99	1,89

Tabela 6 – Comparação das propriedades eletrônicas obtidas por primeiros princípios (g03) e por Hückel Estendido (DinEMol).

Os três principais picos de absorção UV/VIS da molécula, calcu-

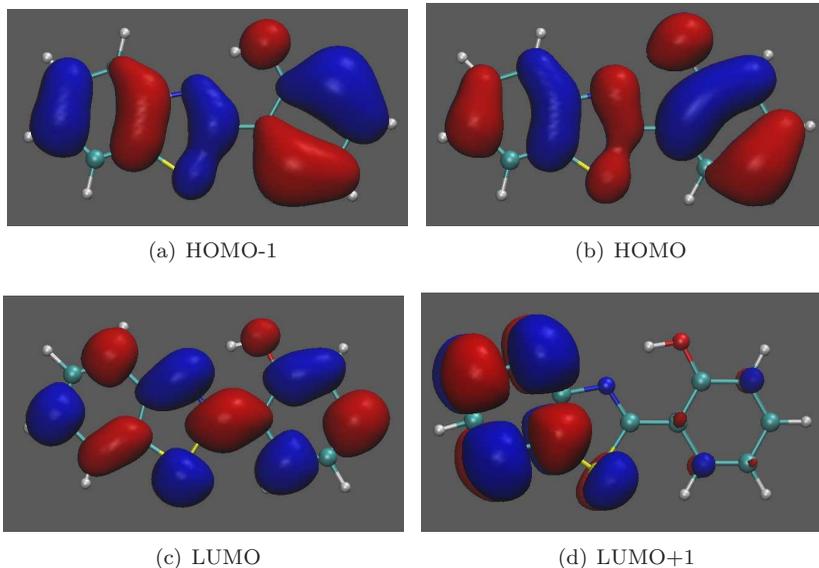


Figura 62 – Orbitais moleculares para a molécula HBT calculados por DFT, com o funcional B3LYP e funções de base 6-31G(d,p).

lados com a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) (CASIDA et al., 1998), estão demonstrados na Tabela 7. Os picos envolvem principalmente os orbitais HOMO e LUMO, juntamente com menores contribuições dos orbitais HOMO-2, HOMO-1 e LUMO+1. O cálculo do espectro de absorção UV/Vis também foi calculado via EH (Figura 64), a partir da equação (MCGLYNN, 1972)

$$f_{\phi\varphi} = \frac{8\pi^2 k c m_e}{3 h c^2} |\vec{\mu}_{\phi\varphi}|^2, \quad (5.4)$$

sendo $f_{\phi\varphi}$ a força do oscilador, k o número de onda da transição e $|\vec{\mu}_{\phi\varphi}|$ o momento de dipolo de transição entre os orbitais moleculares $|\phi\rangle$ e $|\varphi\rangle$.

O gráfico, apresentado na Figura 64, mostra que os três principais picos no UV/VIS calculados via EH estão deslocados para o azul em aproximadamente 30 nm quando comparados com os valores calculados por TD-DFT, resultado considerado bom, levando em consideração o método envolvido.

Assim, com a descrição da estrutura da molécula e de suas pro-

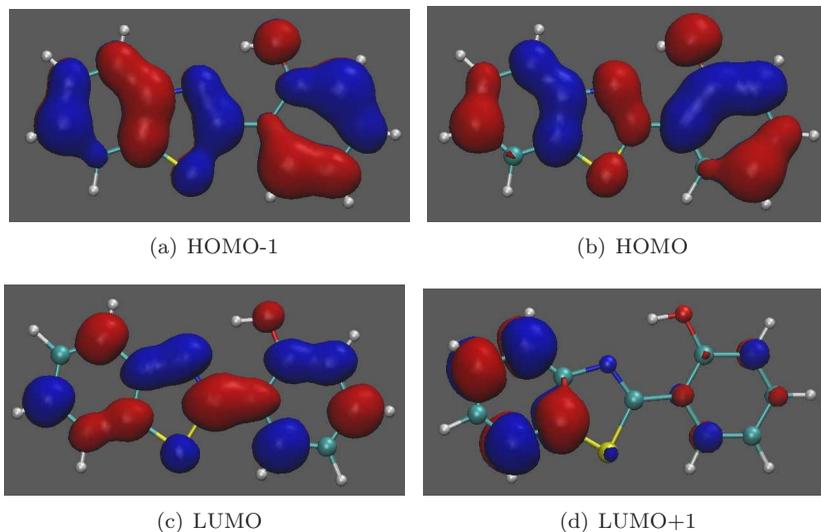


Figura 63 – Orbitais moleculares para a molécula HBT calculados com o método EH. Os parâmetros de Hückel foram otimizados com o algoritmo genético, utilizando os orbitais calculados por DFT como padrão.

	Energia (eV)	λ (nm)	Força do oscilador
Estado excitado 1	3,71	334,5	0,3397
Estado excitado 2	4,24	292,7	0,1129
Estado excitado 3	4,38	283,3	0,2152

Tabela 7 – Principais picos de absorção UV/VIS calculados por TD-DFT, utilizando B3LYP/6-31G(d,p), com o pacote Gaussian 03.

priedades eletrônicas validadas, simulações de dinâmica molecular e dinâmica eletrônica foram realizadas para descrever a reação ESIPT no HBT com o método QM/MM simultâneo.

5.4.2 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular clássica da molécula HBT foi realizada com o campo de força OPLS-AA. Foi utilizado o potencial de Morse para descrever as ligações entre o próton e o átomo doador (O) e aceita-

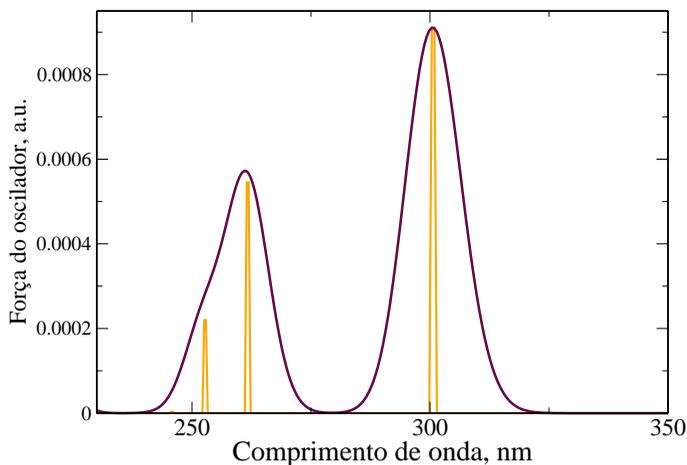


Figura 64 – Espectro de absorção do HBT calculado por EH. Os picos se encontram desviados para o azul em torno de 30 nm quando comparados com os valores calculados por TD-DFT.

dor (N). Pelo fato de o potencial de Morse ter uma grande dependência com a distância entre doador/aceitador, foi acrescentado um potencial harmônico entre os átomos O–N para manter a distância entre os átomos aproximadamente fixa. Vários modelos clássicos que descrevem transferências de prótons utilizam alguma forma de repulsão entre os centros doador e aceitador; e o uso de um potencial harmônico é trivial em termos de implementação.

Na dinâmica da reação ES IPT a transferência de próton ocorre após a fotoexcitação. Logo, a descrição da reação é dividida em várias etapas de simulação:

1. Termalização do sistema a $T = 300$ K, no ensemble NVT, no estado fundamental;
2. Seleção de configurações mais representativas da trajetória obtida no passo anterior pelo desvio quadrático médio (rmsd) $\Omega(t)$:

$$\Omega(t) = \int_0^T \sum_k^{FMO} |\vec{R}_k(t) - \vec{R}_k(t')|^2 dt' ; \quad (5.5)$$

3. Simulação de dinâmica molecular a $T = 300$ K com as confi-

gurações selecionadas, no ensemble NVT, no estado excitado.

As simulações envolvendo o estado fundamental da molécula foram realizadas no regime clássico, utilizando o programa DinEMol. As simulações clássicas foram feitas com um passo de $\delta t = 0,001$ fs, necessário para descrever a transferência de próton adequadamente. Os algoritmos utilizados para a evolução temporal e acoplamento de temperatura foram os implementados no programa, conforme descritos na Seção (5.1).

As simulações envolvendo a dinâmica da molécula no estado excitado foram realizadas com o método QM/MM simultâneo. Neste método desenvolvido em nosso grupo, o acoplamento entre a dinâmica quântica e clássica é realizado pela introdução de um potencial de excitação V_i^{exc} no átomo i devido a interação entre a carga Δq_i e as cargas Δq_j geradas pelo pacote de onda do elétron e buraco. A presença de V^{exc} para descrever a superfície de energia potencial do estado excitado deve, portanto, servir como força motriz para ocorrer a transferência do próton durante a ESIPT.

Como descrito anteriormente, no método QM/MM simultâneo é adicionado um termo extra ao potencial do campo de força do estado fundamental,

$$V_i = V_i^{FF} + V_i^{exc}, \quad (5.6)$$

em que o potencial de excitação, V_i^{exc} , é dado pela Equação 4.79.

No caso específico do próton, o potencial de excitação é dado por

$$V_{i=H^+}^{exc} = \frac{(q_i + \Delta q_i)}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{(q_j + \Delta q_j)}{R_{ij}}. \quad (5.7)$$

Expandindo a equação acima, obtém-se quatro termos,

$$V_{i=H^+}^{exc} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j}{R_{ij}} + \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\Delta q_j}{R_{ij}} + \frac{\Delta q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j}{R_{ij}} + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\Delta q_j}{R_{ij}}. \quad (5.8)$$

Os dois primeiros termos da equação são, respectivamente, o potencial coulombiano do FF do estado fundamental e o potencial de excitação utilizado para os demais átomos. Porém, no caso do próton o valor de Δq_{H^+} é aproximadamente zero, e os termos coulombianos de vizinhos próximos são excluídos no campo de força. Logo, o último termo cruzado da Equação 5.8 acima é essencialmente o responsável pelo potencial de excitação do próton.

Desta forma, a dinâmica eletrônica influencia a dinâmica mo-

lecular a partir da carga $\Delta q(t)$, calculada a cada passo de tempo de acordo com a ocupação dos pacotes de onda eletrônico e do buraco (conforme demonstrado na Equação 4.80).

A primeira parte da simulação é uma dinâmica molecular clássica com o campo de força OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADORIVES, 1996), incluindo o potencial de Morse para descrever as ligações O-H e N-H. Um resultado da simulação no estado fundamental no ensemble NVT está demonstrado na Figura 65. Observa-se que os comprimentos de ligação oscilam em torno dos valores de equilíbrio. A estrutura mantém sua conformação característica no estado fundamental (enol) mesmo com um potencial de Morse entre os átomos N-H.

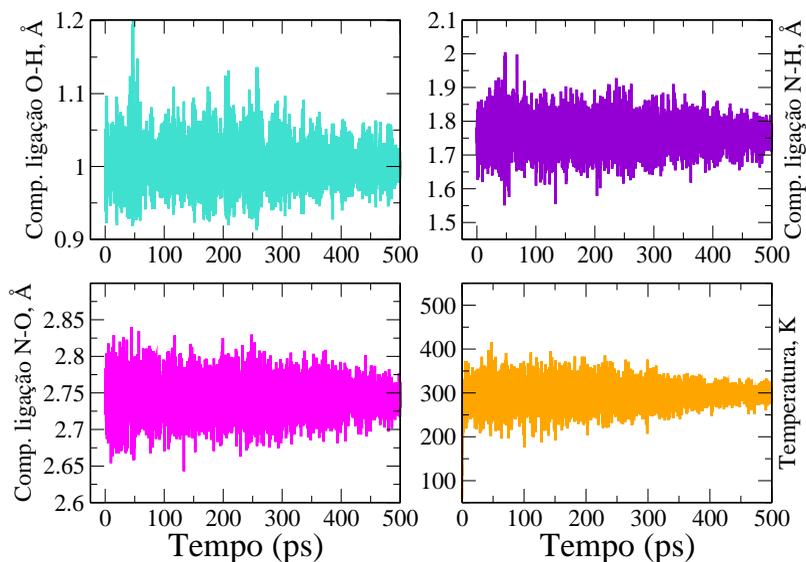


Figura 65 – Dinâmica molecular no ensemble NVT, com $T = 300$ K, da molécula HBT. A dinâmica foi realizada no estado fundamental. Observa-se que a estrutura mantém sua configuração do GS.

Em seguida, as configurações mais representativas foram selecionadas a partir das trajetórias do sistema no estado fundamental. As cinco configurações mais representativas foram escolhidas, utilizando-se a Equação 5.5, para serem utilizadas como estado inicial para simular a transferência do próton. O desvio quadrático médio das estruturas obtidas a partir da trajetória da etapa anterior pode ser visto na Figura

66.

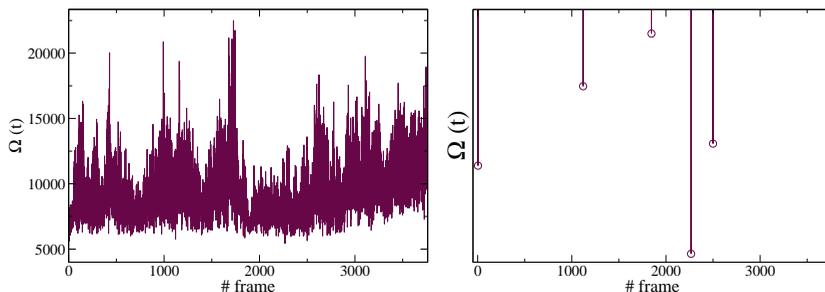


Figura 66 – Configurações mais representativas do HBT obtidas a partir da simulação de dinâmica molecular a $T = 300$ K. As configurações escolhidas foram as correspondentes aos frames 2267, 3 e 2500.

A primeira configuração simulada com o método QM/MM simultâneo foi a obtida com o menor rmsd dentre todas as configurações da trajetória (configuração 2267). Pode-se observar claramente (Figura 67) que o próton foi transferido na simulação. A distância O–H no estado excitado oscila em torno de $1,7 \text{ \AA}$, enquanto a distância N–H fica em torno de $1,05 \text{ \AA}$. Observa-se que a transferência ocorre em ≈ 70 fs, em acordo com os resultados experimentais que observam uma taxa de reação em torno de 60–100 fs (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003).

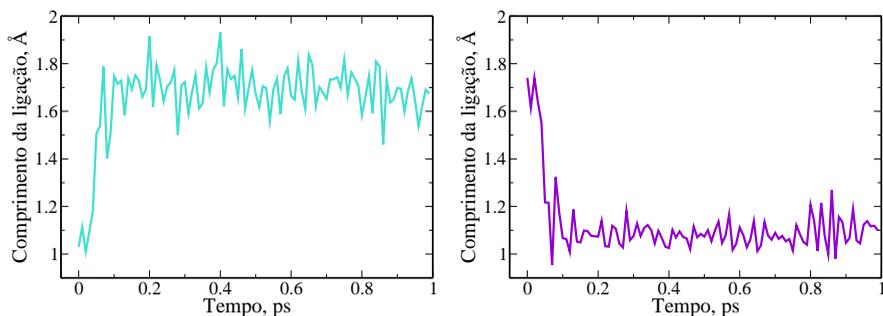


Figura 67 – Dinâmica molecular no estado excitado da molécula HBT, com $T = 300$ K. Na esquerda, a distância da ligação O–H e na direita, a ligação N–H. Percebe-se claramente a transferência de próton na simulação.

A transferência ocorreu devido à inclusão do potencial de excitação, V^{exc} , na dinâmica da molécula, para descrever o estado excitado. Pode-se observar, pelos valores das cargas atômicas durante a simulação (Figura 68), que a carga atômica no oxigênio está parcialmente positiva e no nitrogênio parcialmente negativa. Isso forma um potencial coulombiano favorável à transferência do próton. A presença de uma leve carga positiva no átomo de oxigênio no ES em relação ao estado fundamental em sistemas fenólicos já foi descrita na literatura, sendo responsável por afetar a acidez das moléculas. Neste caso, o potencial coulombiano gerado pelas cargas atômicas no estado excitado, juntamente com o potencial de Morse N–H, é suficientemente forte para contrabalançar o potencial de Morse utilizado para descrever a ligação O–H. Assim, acreditamos ter descrito corretamente a assimetria reversa encontrada para este sistema entre as superfícies de energia potencial do GS e ES.

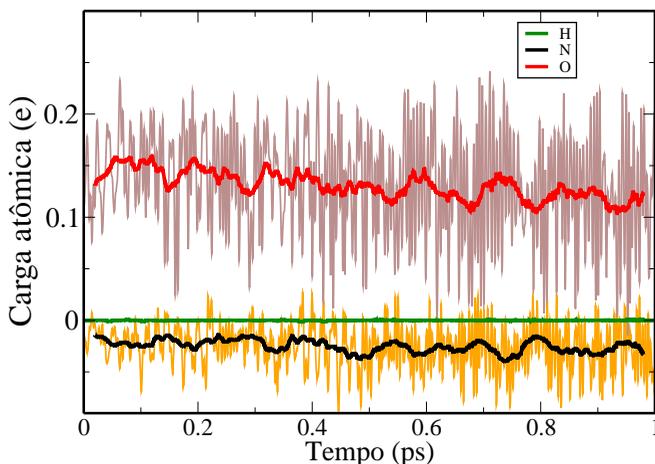


Figura 68 – Cargas atômicas Δq_i calculadas para os átomos envolvidos na transferência do próton (O, N e H) e suas respectivas médias. Observa-se que a carga atômica no oxigênio está parcialmente positiva e no nitrogênio negativa, formando um potencial coulombiano favorável à transferência. Simulação a $T = 300$ K, no estado excitado, com a configuração 2267.

Para descrever corretamente a dinâmica do próton após a fotoexcitação, espera-se que o próton seja transferido após a fotoexcitação

e que, posteriormente, retorne para o estado fundamental e o próton volte para o oxigênio. Pode-se observar (Figura 69) que o método descreve corretamente a relaxação do próton para o centro doador quando a dinâmica retorna ao estado fundamental.

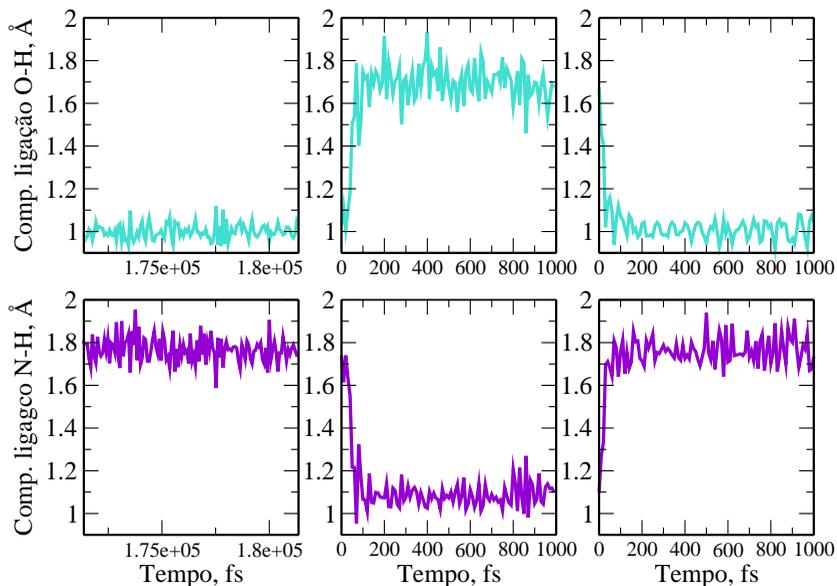


Figura 69 – Dinâmica molecular no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 2267 da molécula HBT. Estados fundamental, excitado e fundamental. Observa-se claramente a transferência do próton no estado excitado.

Porém, o método mostrou ser bastante sensível em relação à estrutura inicial utilizada. Por exemplo, os resultados obtidos para a configuração 3 (Figura 70) e a configuração 2500 (Figura 71) não demonstram claramente a transferência de próton como no caso anterior. Na configuração 3, ocorre a transferência de próton após cerca de 700 fs, em discordância com a rápida transferência observada experimentalmente. No caso da configuração 2500, não se observou transferência durante o tempo simulado.

As outras configurações mais representativas da Figura 66 apresentaram resultados semelhantes. Na configuração 1120, a transferência ocorreu em ≈ 175 fs, porém o processo não foi estável; o próton retornou para o oxigênio após cerca de 300 fs, transferindo posteriormente

em ≈ 675 fs. No caso da configuração 1846, observou-se a transferência do próton em ≈ 200 fs.

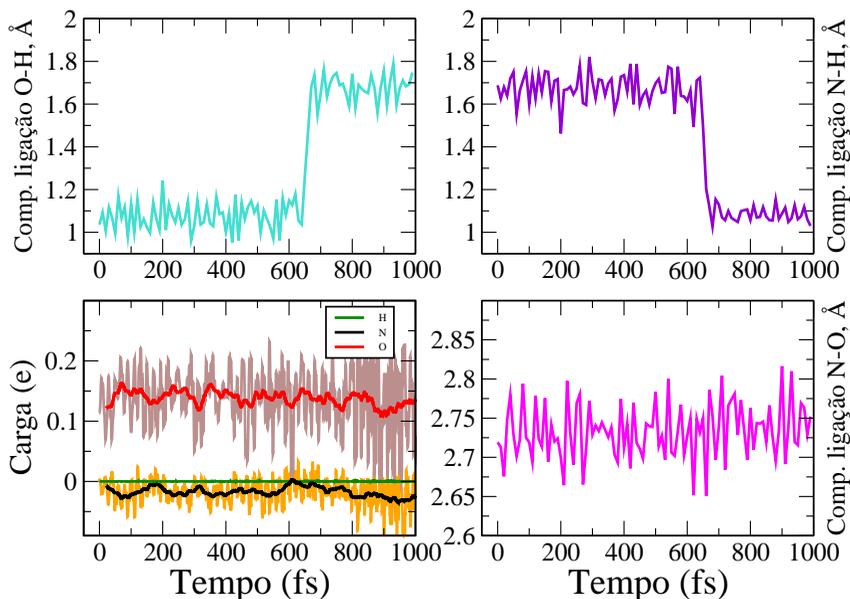


Figura 70 – Dinâmica molecular do estado excitado no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 3 da molécula HBT. Percebe-se a transferência do próton após ≈ 700 fs.

Uma possível explicação para este comportamento baseia-se na variação da interação coulombiana no estado excitado. A ideia é que a interação coulombiana via V^{exc} contrabalanceie o potencial de Morse, acarretando assim uma força motriz para a transferência de próton. Porém, a carga varia bastante durante a dinâmica molecular; basta analisar as Figuras 70 e 71. Assim, o potencial coulombiano formado pode não ser forte o suficiente para contrabalancear o potencial de Morse, e portanto não ocorre a transferência.

Uma possível solução é obter as cargas com outro método durante a simulação, talvez com o uso de uma iteração de carga auto-consistente como já existente em outras versões do método de Hückel Estendido (MCGLYNN, 1972). Outra opção é utilizar outro tipo de carga atômica, como as dependentes do potencial eletrostático da molécula (RESP (BAYLY et al., 1993), CHelpG (BRENNEMAN; WIBERG, 1990)).

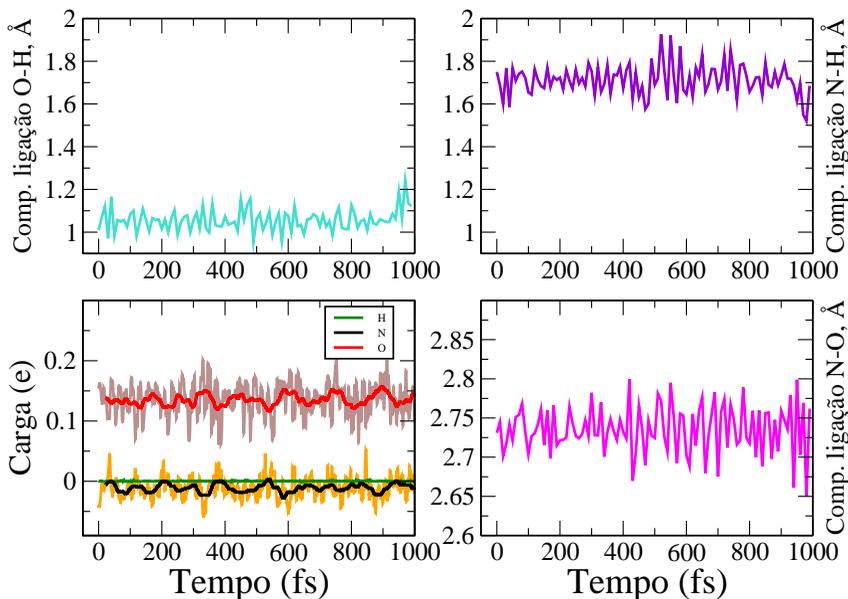


Figura 71 – Dinâmica molecular do estado excitado no ensemble NVT, com $T = 300$ K, para a configuração 2500 da molécula HBT. Não se observa a transferência do próton durante o tempo simulado.

Também é questionável tratar uma simples transição HOMO→LUMO como uma interação elétron/buraco.

Para investigar o efeito da temperatura no processo de transferência do próton, foram realizadas simulações no ensemble NVT na temperatura de 30 K. As variações das distâncias H–O, N–H e O–H para uma simulação MD no estado fundamental estão demonstradas na Figura 72. Observa-se que os valores médios das distâncias estão de acordo com os valores otimizados obtidos pelo Gaussian (QM) e Gromacs (MM). Os valores oscilam com menor intensidade neste caso, comparado ao caso $T = 300$ K (Figura 65), como esperado.

Em seguida, foi realizada a simulação no estado excitado a $T = 30$ K com uma configuração típica da trajetória. As distâncias de ligação O–H e N–O estão demonstradas na Figura 73. Observa-se que não ocorre a transferência de próton. Apesar da presença do potencial coulombiano, a baixa temperatura não permite que a estrutura visite distâncias N–O menores, vital para a transferência. Portanto o método

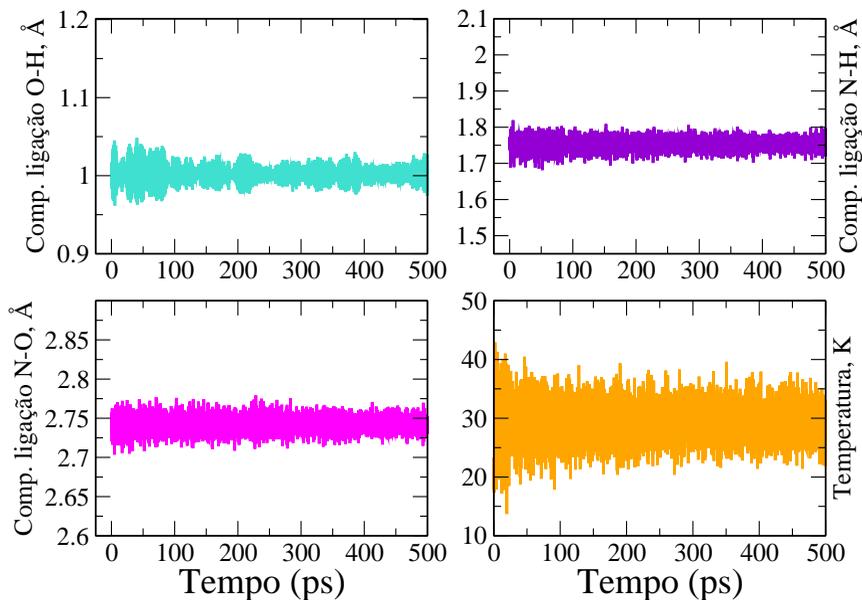


Figura 72 – Dinâmica molecular no ensemble NVT, com $T = 30$ K, no estado fundamental da molécula HBT.

demonstra que há uma dependência da transferência de próton com a temperatura. Isso parece ir contra os dados experimentais, que observam a transferência do próton para este sistema em temperaturas de até 7 K.

O efeito da temperatura, observado com o método utilizado, teria relação com os movimentos essenciais relacionados à transferência do próton, em especial os quatro modos normais identificados em resultados experimentais (LOCHBRUNNER; WURZER; RIEDLE, 2003). Estes modos são essenciais para diminuir a distância N–O no estado excitado e permitir a transferência eletrônica. Portanto, o método utilizado neste trabalho mostra dependência com a temperatura pois a distância N–O tem uma dependência direta com a temperatura na dinâmica molecular. Caso o campo de força descreva corretamente os modos normais envolvidos (ou seja, os movimentos essenciais para descrever a distância N–O), o método utilizado será apto para descrever a ESIPT.

Também pode-se observar que as cargas atômicas produzidas na simulação com $T = 30$ K (Figura 73) não variam muito durante

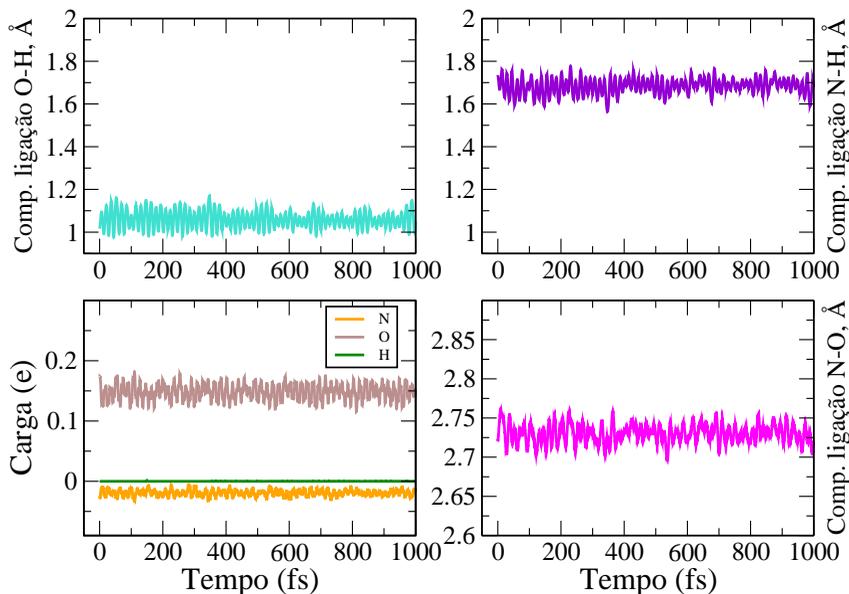


Figura 73 – Dinâmica molecular no estado excitado do HBT, com $T = 30$ K. Acima, na esquerda, está demonstrada a distância da ligação O–H e na direita, a ligação N–H. Percebe-se que não ocorreu a transferência de próton na simulação.

a simulação, com a carga atômica do oxigênio parcialmente positiva e a carga do nitrogênio parcialmente negativa. A interação coulombiana formada pelas cargas poderia acarretar a transferência do próton, porém o processo não é observado. Logo, a interação coulombiana produzida parece ter um efeito secundário como força motriz da reação PCET. O movimento nuclear, então, é o principal responsável pela transferência do próton no modelo utilizado.

Embora tenha sido observado uma dependência do método com a estrutura inicial e a temperatura, a abordagem parece promissora para descrever as reações ESIPT. Experimentalmente, o movimento balístico utilizado para descrever a molécula sugere que efeitos não-adiabáticos podem ser negligenciados, tornando a descrição clássica apropriada. As dinâmicas eletrônica e molecular precisam ser refinadas para simular as reações ESIPT. A parte eletrônica, como já mencionado anteriormente, pode ser melhorada calculando as cargas atômicas com

outros métodos e/ou tornando o processo autoconsistente. A parte molecular pode ser melhorada otimizando os parâmetros dos campos de força para descrever de forma mais apropriada os modos normais da molécula, e/ou modificando o tratamento da distância N-O, essencial para a transferência de prótons ocorrer.

6 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido procurou descrever fenômenos dinâmicos em sistemas moleculares. Para isso, vários sistemas foram estudados, utilizando diferentes metodologias.

Foi implementado um código de dinâmica molecular clássica, acoplado ao programa já desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, DinEMol. A implementação foi comparada com o pacote computacional Gromacs, amplamente utilizado neste tipo de simulação.

A implementação da dinâmica molecular clássica em nosso programa permitiu o desenvolvimento do método híbrido QM/MM simultâneo, em que as dinâmicas molecular e eletrônica são acopladas e calculadas simultaneamente.

Em uma parte deste trabalho, estudou-se a solvatação preferencial observada por corantes em misturas de metanol/água. Com a realização de simulações de dinâmica molecular clássica, observou-se que a solvatação preferencial ocorre devido a interações específicas soluto-solvente, em que o grupamento fenol do corante estudado tem uma mudança brusca no microambiente de solvatação nas misturas, e interações solvente-solvente entre a água e metanol, corroborando os resultados experimentais.

Em outra parte do trabalho, estudou-se o mecanismo de transferência eletrônica interfacial em sistemas de células solares de corantes D- π -A através dos métodos híbridos QM/MM sequencial e simultâneo. O processo de transferência eletrônica interfacial estudado também corroborou dados experimentais. As componentes lentas observadas experimentalmente no processo de transferência ocorrem devido à presença de cerca de 30% do pacote de onda que não é injetado no semicondutor, interagindo consideravelmente com o buraco, que permanece no corante. A presença de parte do pacote de onda na superfície do semicondutor explica a presença do efeito Stark observado experimentalmente, que diminui a energia dos níveis de energia do corante, retardando a transferência eletrônica.

Por fim, utilizou-se o método QM/MM simultâneo desenvolvido em nosso grupo de pesquisa para estudar a reação de transferência de próton intramolecular que ocorre no estado excitado da molécula HBT. Este sistema apresenta assimetria reversa entre as superfícies de energia potencial do estado fundamental e excitado, e a utilização do método mostrou-se adequada para descrever a física do processo, com a transferência ocorrendo em cerca de 70 fs; porém, o método depende

fortemente da estrutura inicial e da temperatura da simulação.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, M. H. et al. Solvent effects in organic chemistry: Recent developments. **Canadian Journal of Chemistry**, NRC Research Press, v. 66, n. 11, p. 2673–2686, 1988.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. [S.l.]: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire], 1987.

ALVAREZ, S. Tables of parameters for extended hückel calculations. **Barcelona: Universitat de Barcelona**, 1989.

AMMETER, J. H. et al. Counterintuitive orbital mixing in semiempirical and ab initio molecular orbital calculations. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 100, n. 12, p. 3686–3692, 1978.

ANDERSON, N. A.; LIAN, T. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface. **Annual Reviews of Physical Chemistry**, Annual Reviews, v. 56, p. 491–519, 2005.

BAIRU, S. G. et al. Ultrafast interfacial charge-transfer dynamics in a donor- π -acceptor chromophore sensitized TiO₂ nanocomposite. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 9, p. 4824–4835, 2013.

BANDURA, A. V.; KUBICKI, J. D. Derivation of force field parameters for TiO₂-H₂O systems from ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 40, p. 11072–11081, 2003.

BARBARA, P. F.; BRUS, L. E.; RENTZEPIS, P. M. Intramolecular proton transfer and excited-state relaxation in 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 102, n. 17, p. 5631–5635, 1980.

BARBARA, P. F.; MEYER, T. J.; RATNER, M. A. Contemporary issues in electron transfer research. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 13148–13168, 1996.

BARBARA, P. F.; WALSH, P. K.; BRUS, L. E. Picosecond kinetic and vibrationally resolved spectroscopic studies of intramolecular excited-state hydrogen atom transfer. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 93, n. 1, p. 29–34, 1989.

BARBATTI, M. et al. Ultrafast internal conversion pathway and mechanism in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: a case study for excited-state intramolecular proton transfer systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 9, p. 1406–1415, 2009.

BAYLY, C. I. et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 97, n. 40, p. 10269–10280, 1993.

BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, 1987.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BESLER, B. H.; MERZ, K. M.; KOLLMAN, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 11, n. 4, p. 431–439, 1990.

BILLETER, S. R. et al. Hydride transfer in liver alcohol dehydrogenase: quantum dynamics, kinetic isotope effects, and role of enzyme motion. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 123, n. 45, p. 11262–11272, 2001.

BILLETER, S. R. et al. Hybrid approach for including electronic and nuclear quantum effects in molecular dynamics simulations of hydrogen transfer reactions in enzymes. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 15, p. 6925–6936, 2001.

BRÉDAS, J.-L. et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 104, n. 11, p. 4971–5004, 2004.

BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of**

Computational Chemistry, Wiley Online Library, v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.

BRUNSCHWIG, B. S. et al. A semiclassical treatment of electron-exchange reactions. application to the hexaaquoiron (II)-hexaaquoiron (III) system. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 102, n. 18, p. 5798–5809, 1980.

CASIDA, M. E. et al. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 108, n. 11, p. 4439–4449, 1998.

CATALÁN, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 113, n. 17, p. 5951–5960, 2009.

CATALÁN, J. et al. Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, Wiley Online Library, v. 1995, n. 2, p. 241–252, 1995.

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 2010.

COHEN-TANNOUJJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics Volume 1**. [S.l.]: Hermann, 1977.

CONDON, E. A theory of intensity distribution in band systems. **Physical Review**, APS, v. 28, n. 6, p. 1182, 1926.

CORNELL, W. D. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995.

CRABTREE, G. W.; LEWIS, N. S. Solar energy conversion. **Physics Today**, American Institute of Physics, p. 309–321, 2008.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

DREIZLER, R. M.; ENGEL, E. **Density functional theory**. [S.l.]: Springer, 2011.

DUNCAN, W. R.; PREZHDO, O. V. Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO₂. **Annual Reviews of Physical Chemistry**, Annual Reviews, v. 58, p. 143–184, 2007.

ELSAESSER, T.; SCHMETZER, B. Excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: formation of the anion in polar solvents. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 140, n. 3, p. 293–299, 1987.

ELSAESSER, T. et al. Excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: Transient electronic absorption measured on the picosecond time scale. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 148, n. 2, p. 112–118, 1988.

EWALD, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921.

FAKIS, M. et al. Femtosecond decay and electron transfer dynamics of the organic sensitizer D149 and photovoltaic performance in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 27, p. 13429–13437, 2011.

FENNELL, C. J.; GEZELTER, J. D. Is the Ewald summation still necessary? pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 124, n. 23, p. 234104, 2006.

FIELD, M. J. **A practical introduction to the simulation of molecular systems**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1999.

F.LIBBY, W. Theory of electron exchange reactions in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 56, n. 7, p. 863–868, 1952.

FRANCK, J. Elementary processes of photochemical reactions (from Transactions of the Faraday Society 1925). **SPIE Milestone Series MS**, SPIE-The International Society Fof Optical Engineering, v. 65, p. 76–76, 1993.

FREY, W.; LAERMER, F.; ELSAESSER, T. Femtosecond studies of excited-state proton and deuterium transfer in benzothiazole compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 95, n. 25, p. 10391–10395, 1991.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03**. Wallingford, CT, 2004.

GAO, J. Hybrid quantum and molecular mechanical simulations: an alternative avenue to solvent effects in organic chemistry. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 29, n. 6, p. 298–305, 1996.

GRABULEDA, X.; JAIME, C.; KOLLMAN, P. A. Molecular dynamics simulation studies of liquid acetonitrile: New six-site model. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 21, n. 10, p. 901–908, 2000.

GRAMPP, G. The Marcus inverted region from theory to experiment. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 32, n. 5, p. 691–693, 2003.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 145–153, 2003.

GULDI, D. M. Fullerene–porphyrin architectures; photosynthetic antenna and reaction center models. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 31, n. 1, p. 22–36, 2002.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Solar fuels via artificial photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 42, n. 12, p. 1890–1898, 2009.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.

HALGREN, T. A. Merck molecular force field. i. basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 17, n. 5-6, p. 490–519, 1996.

- HAMANN, T. W. et al. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 66–78, 2008.
- HAMMES-SCHIFFER, S. Theory of proton-coupled electron transfer in energy conversion processes. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 42, n. 12, p. 1881–1889, 2009.
- HAMMES-SCHIFFER, S. Proton-coupled electron transfer: Classification scheme and guide to theoretical methods. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, p. 7696–7703, 2012.
- HAMMES-SCHIFFER, S.; TULLY, J. C. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 101, n. 6, p. 4657–4667, 1994.
- HEREK, J. L. et al. Femtosecond real-time probing of reactions. ix. Hydrogen-atom transfer. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 97, n. 12, p. 9046–9061, 1992.
- HOFF, D. A.; REGO, L. G. C. Modelling electron quantum dynamics in large molecular systems. **Chemical Modelling: Applications and Theory**, Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 102, 2013.
- HOFF, D. A.; SILVA, R.; REGO, L. G. C. Subpicosecond dynamics of metal-to-ligand charge-transfer excited states in solvated $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complexes. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 31, p. 15617–15626, 2011.
- HOFF, D. A.; SILVA, R.; REGO, L. G. C. Coupled electron–hole quantum dynamics on D- π -A dye-sensitized TiO_2 semiconductors. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 40, p. 21169–21178, 2012.
- HOFFMANN, R. An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 39, n. 6, p. 1397–1412, 1963.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. [S.l.]: Pearson Education Ltd., England, 2005.

HUSH, N. S.; RORABACHER, D. B.; ENDICOTT, J. F. Mechanistic aspects of inorganic reactions. In: **ACS Symposium Series**. [S.l.: s.n.], 1982. p. 301.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2007.

JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.

JORTNER, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 64, n. 12, p. 4860–4867, 1976.

KAMLET, M. J. et al. Linear solvation energy relationships. 23. a comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal of Organic Chemistry**, ACS Publications, v. 48, n. 17, p. 2877–2887, 1983.

KENNEDY, J.; RUBENS, S.; SEABORG, G. T. Artificial radioactivity. **Chemical Reviews**, v. 27, p. 256, 1940.

KILINA, S. V. et al. Theoretical study of electron–phonon relaxation in PbSe and CdSe quantum dots: Evidence for phonon memory. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 44, p. 21641–21651, 2011.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.

KUNGWAN, N. et al. The effect of hydrogen bonding on the excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: a

TDDFT molecular dynamics study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 25, p. 9016–9025, 2012.

KUNZE, K. L.; VEGA, J. R. D. la. Intramolecular proton exchange in 9-hydroxyphenalen-1-one and methyl-9-hydroxyphenalen-1-one. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 106, n. 22, p. 6528–6533, 1984.

LANDAU, L. D. Zur theorie der energieubertragung. ii. **Physics of the Soviet Union**, v. 2, n. 2, p. 46–51, 1932.

LEWIS, W. B.; CORYELL, C. D.; IRVINE, J. W. S 81. the electron transfer (exchange) between cobaltous and cobaltic amine complexes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, Royal Society of Chemistry, p. S386–S392, 1949.

LOCHBRUNNER, S. et al. Dynamics of excited-state proton transfer systems via time-resolved photoelectron spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 6, p. 2519–2522, 2001.

LOCHBRUNNER, S.; WURZER, A. J.; RIEDLE, E. Microscopic mechanism of ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: A 30-fs study of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 107, n. 49, p. 10580–10590, 2003.

LUBER, S. et al. Photoinduced proton coupled electron transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 117, n. 25, p. 5269–5279, 2013.

MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 24, n. 5, p. 966–978, 1956.

MARCUS, R. A. The second RA Robinson Memorial Lecture: Electron, proton and related transfers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, The Royal Society of Chemistry, v. 74, p. 7–15, 1982.

MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 65, n. 3, p. 599, 1993.

MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 32, n. 8, p. 1111–1121, 2003.

MARCUS, R. A.; SUTIN, N. Electron transfers in chemistry and biology. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics**, Elsevier, v. 811, n. 3, p. 265–322, 1985.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, The Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 6, p. 409–416, 1993.

MAY, V.; KÜHN, O. **Charge and energy transfer dynamics in molecular systems**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

MCGLYNN, S. P. **Introduction to applied quantum chemistry**. [S.l.]: Holt, Rinehart and Winston of Canada Ltd, 1972.

MEYER, H.-D.; GATTI, F.; WORTH, G. A. **Multidimensional quantum dynamics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

MOORE, J. W.; PEARSON, R. G. **Kinetics and Mechanism**. [S.l.]: Wiley: New York, 1981.

MORET, M.-E. et al. Electron localization dynamics in the triplet excited state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in aqueous solution. **Chemistry-A European Journal**, Wiley Online Library, v. 16, n. 20, p. 5889–5894, 2010.

MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.

NAGAOKA, S. et al. Investigation of triplet states of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole by transient absorption spectroscopy and ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 97, n. 44, p. 11385–11392, 1993.

NANDI, L. G. et al. Nitro-substituted 4-[(phenylmethylene) imino] phenolates: Solvatochromism and their use as solvatochromic switches and as probes for the investigation of preferential solvation in solvent mixtures. **The Journal of Organic Chemistry**, ACS Publications, v. 77, n. 23, p. 10668–10679, 2012.

NAZEERUDDIN, M. K. et al. Conversion of light to electricity by cis- X_2 bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate)ruthenium (II) charge-transfer sensitizers ($X=Cl^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993.

NIKITIN, A. M.; LYUBARTSEV, A. P. New six-site acetonitrile model for simulations of liquid acetonitrile and its aqueous mixtures. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 28, n. 12, p. 2020–2026, 2007.

NITZAN, A. **Chemical dynamics in condensed phases: Relaxation, transfer and reactions in condensed molecular systems**. [S.l.]: OUP Oxford, 2006.

OOYAMA, Y.; HARIMA, Y. Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. **European Journal of Organic Chemistry**, Wiley Online Library, v. 2009, n. 18, p. 2903–2934, 2009.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.

PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry**. [S.l.]: Courier Dover Publications, 1985.

RAPPÉ, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.

REGO, L. G. C.; ABUABARA, S. G.; BATISTA, V. S. Model study of coherent quantum dynamics of hole states in functionalized semiconductor nanostructures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 154709, 2005.

REGO, L. G. C.; BATISTA, V. S. Quantum dynamics simulations of interfacial electron transfer in sensitized TiO_2 semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 125, n. 26, p. 7989–7997, 2003.

REGO, L. G. C. et al. Intramolecular polarization induces electron–hole charge separation in light-harvesting molecular triads.

The Journal of Physical Chemistry C, ACS Publications, v. 118, n. 1, p. 126–134, 2013.

REGO, L. G. C. et al. Visible light sensitization of TiO₂ surfaces with Alq₃ complexes. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 2, p. 1317–1325, 2009.

REHM, J. M. et al. Femtosecond electron-transfer dynamics at a sensitizing dye-semiconductor (TiO₂) interface. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 23, p. 9577–9578, 1996.

RICO, J. F. et al. Reference program for molecular calculations with Slater-type orbitals. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 19, n. 11, p. 1284–1293, 1998.

RICO, J. F. et al. Efficiency of the algorithms for the calculation of Slater molecular integrals in polyatomic molecules. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 25, n. 16, p. 1987–1994, 2004.

RINI, M. et al. Ultrafast vibrational relaxation processes induced by intramolecular excited state hydrogen transfer. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 374, n. 1, p. 13–19, 2003.

RINI, M. et al. Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics. **Faraday Discussions**, The Royal Society of Chemistry, v. 122, p. 27–40, 2003.

ROSSETTI, R.; HADDON, R. C.; BRUS, L. E. Intramolecular proton tunneling in the ground and lowest excited singlet states of 9-hydroxyphenalenone. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 102, n. 23, p. 6913–6916, 1980.

ROSSETTI, R. et al. Proton localization in an asymmetric double-minimum potential: 2-methyl-9-hydroxyphenalenone. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 103, n. 15, p. 4303–4307, 1981.

SCHATZ, G. C.; RATNER, M. A. **Quantum mechanics in chemistry**. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2002.

SCHIFFMANN, F. et al. An atomistic picture of the regeneration process in dye sensitized solar cells. **Proceedings of the National**

Academy of Sciences, National Acad Sciences, v. 107, n. 11, p. 4830–4833, 2010.

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.

SCHULER, L. D.; DAURA, X.; GUNSTEREN, W. F. V. An improved GROMOS96 force field for aliphatic hydrocarbons in the condensed phase. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 22, n. 11, p. 1205–1218, 2001.

SILVA, R.; HOFF, D. A.; REGO, L. G. C. Coupled quantum-classical method for long range charge transfer: relevance of the nuclear motion to the quantum electron dynamics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 2015.

SILVA, R. et al. Study of redox species and oxygen vacancy defects at TiO₂-Electrolyte interfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 45, p. 19433, 2010.

SILVERMAN, J.; DODSON, R. W. The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 56, p. 846, 1952.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951.

SPOEL, D. V. D. et al. GROMACS: fast, flexible, and free. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1701–1718, 2005.

STUECKELBERG, E. K. G. **Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen**. [S.l.]: Birkhäuser, 1933.

SUSHKO, M. L.; GAL, A. Y.; SHLUGER, A. L. Interaction of organic molecules with the TiO₂ (110) surface: Ab initio calculations and classical force fields. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 10, p. 4853–4862, 2006.

SUTIN, N. Theory of electron-transfer reactions. **Inorganic Reactions and Methods: Electron-Transfer and Electrochemical Reactions; Photochemical and Other Energized Reactions, Volume 15**, Wiley Online Library, p. 16–17, 1986.

SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982.

TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes: A retrospective view. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 23, n. 5, p. 329–339, 2003.

TOLMAN, R. C. **The principles of statistical mechanics**. [S.l.]: Dover Publications, 1979.

TULLY, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 93, n. 2, p. 1061–1071, 1990.

TULLY, J. C. Mixed quantum–classical dynamics. **Faraday Discussions**, Royal Society of Chemistry, v. 110, p. 407–419, 1998.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

VIVIE-RIEDLE, R. de et al. Ultrafast excited-state proton transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: Theoretical analysis of the skeletal deformations and the active vibrational modes. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 107, n. 49, p. 10591–10599, 2003.

VOORHIS, T. V. et al. The diabatic picture of electron transfer, reaction barriers, and molecular dynamics. **Annual Review of Physical Chemistry**, Annual Reviews, v. 61, p. 149–170, 2010.

WANG, L. et al. Universal electron injection dynamics at nanointerfaces in dye-sensitized solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 13, p. 2783–2791, 2012.

WANG, Y. et al. Comparison of electron transfer dynamics in molecule-to-nanoparticle and intramolecular charge transfer complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 35, p. 9434–9440, 2003.

WARSHEL, A. Dynamics of reactions in polar solvents. semiclassical trajectory studies of electron-transfer and proton-transfer reactions.

The Journal of Physical Chemistry, ACS Publications, v. 86, n. 12, p. 2218–2224, 1982.

WARSHEL, A. **Computer Modeling Of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1991.

WHANGBO, M.-H.; HOFFMANN, R. Counterintuitive orbital mixing. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 68, n. 12, p. 5498–5500, 1978.

WOLF, D. et al. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 110, n. 17, p. 8254–8282, 1999.

YEREMIN, E. N. **The Foundations of Chemical Kinetics**. [S.l.]: MIR Pub., Moscow, 1979.

ZENER, C. Non-adiabatic crossing of energy levels. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, JSTOR, p. 696–702, 1932.

ZENG, W. et al. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 22, n. 5, p. 1915–1925, 2010.

ZIÓLEK, M. et al. Femtosecond to millisecond studies of electron transfer processes in a donor–(π -spacer)–acceptor series of organic dyes for solar cells interacting with titania nanoparticles and ordered nanotube array films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 8, p. 2816–2831, 2012.

APÊNDICE A – Modelos mecânico-quântico simples

Neste apêndice serão tratados modelos simples, com base na mecânica quântica, que descrevem a mudança de estados eletrônicos devido a uma perturbação externa, utilizando como base a teoria da perturbação dependente do tempo. Estes modelos foram utilizados, e ainda são, para descrever processos físicos como a transferência eletrônica entre reagentes ou a passagem através de uma barreira de energia potencial. No caso de reações de transferência eletrônica, os reagentes podem ser considerados como dois estados não-perturbados em que, com a presença de uma perturbação — o acoplamento eletrônico entre os reagentes — ocorre a transferência de carga de um reagente para outro.

A.1 SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

Assume-se que queremos validar o efeito de uma perturbação externa em dois estados com energias próximas o suficiente para interagir e com energias bem diferentes de todos os outros estados do sistema. Quando a intensidade da perturbação é suficientemente fraca, pode ser demonstrado que seu efeito nesses dois estados pode ser calculado, em uma primeira aproximação, ignorando todos os outros níveis de energia do sistema, isto é, todos os cálculos podem ser feitos em um subespaço bidimensional do espaço de estados.

Escolhemos como base o subsistema dos dois autoestados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ do Hamiltoniano não-perturbado \mathbf{H}_0 , com autovalores, respectivamente, \mathbf{E}_1 e \mathbf{E}_2 ,

$$\mathbf{H}_0|\varphi_1\rangle = \mathbf{E}_1|\varphi_1\rangle, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{H}_0|\varphi_2\rangle = \mathbf{E}_2|\varphi_2\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Essa base é ortonormal,

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2. \quad (\text{A.3})$$

Suponha que queiramos levar em consideração uma perturbação externa ou interações internas do sistema, inicialmente negligenciadas em \mathbf{H}_0 . O Hamiltoniano torna-se

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}. \quad (\text{A.4})$$

Os autoestados e autovalores de \mathbf{H} são descritos por $|\varphi_{\pm}\rangle$ e \mathbf{E}_{\pm} ,

$$\mathbf{H}|\varphi_{+}\rangle = \mathbf{E}_{+}|\varphi_{+}\rangle, \quad (\text{A.5})$$

$$H|\varphi_{-}\rangle = E_{-}|\varphi_{-}\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Na ausência de acoplamento, E_1 e E_2 são as possíveis energias do sistema, e os estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ são estados estacionários. Como consequência do acoplamento, as energias E_1 e E_2 não são mais as energias possíveis do sistema, e $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ não são mais estados estacionários (Figura 74).

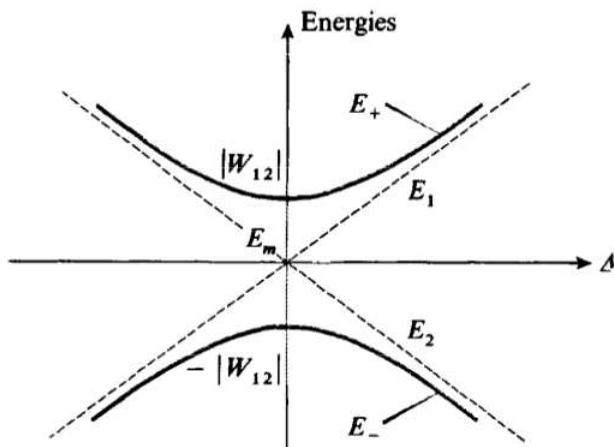


Figura 74 – Variação das energias E_+ e E_- em relação à diferença de energia $\Delta = (E_1 - E_2)/2$. Na ausência de acoplamento, os níveis se cruzam na origem (linhas pontilhadas). Sob o efeito de acoplamento eletrônico W , os níveis perturbados se evitam e obtém-se uma curva de anticruzamento. Figura adaptada de (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1977).

A representação matricial do Hamiltoniano H na base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ é descrita por

$$H = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}.$$

Diagonalizando essa matriz, obtemos os novos autovalores E_+ e E_- ,

$$E_+ = E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2}, \quad (\text{A.7})$$

$$E_- = E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2}, \quad (\text{A.8})$$

sendo $E_m = 1/2(E_1 + E_2)$ e $\Delta = 1/2(E_1 - E_2)$.

A.1.1 Autovetores

Sem a perturbação ao sistema (neste caso, o acoplamento eletrônico), os dois estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ são os autovetores do Hamiltoniano não-perturbado H_0 . Com a adição da perturbação W , os novos autovetores são combinações lineares dos antigos estados estacionários $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$, com coeficientes determinados pela equação de autovalores

$$\begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = E_+ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

onde x e y determinam os coeficientes para a sobreposição dos estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ para a formação dos novos autovetores $|\psi_+\rangle$ e $|\psi_-\rangle$.

Com a resolução dessa equação, obtemos os novos autovetores

$$|\psi_+\rangle = \cos(\theta/2)e^{-i\phi/2}|\varphi_1\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\phi/2}|\varphi_2\rangle. \quad (\text{A.9})$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin(\theta/2)e^{-i\phi/2}|\varphi_1\rangle + \cos(\theta/2)e^{i\phi/2}|\varphi_2\rangle, \quad (\text{A.10})$$

com valores de θ e ϕ ,

$$\tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{(E_1 + W_{11}) - (E_2 + W_{22})} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \frac{|c_a|}{|c_b|}. \quad (\text{A.11})$$

$$W_{12} = |W_{12}|e^{-i\phi}. \quad (\text{A.12})$$

A.1.2 Ressonância quântica

Quando $E_1 = E_2 = E_m$, o estado de energia correspondente a H_0 é duplamente degenerado. O acoplamento W_{12} quebra essa degenerescência e, em particular, origina um nível em que a energia é diminuída por $|W_{12}|$. Este efeito também pode ser observado no processo de transferência de elétrons. Na região de intersecção entre duas superfícies de energia potencial, o acoplamento eletrônico diminui a energia na área de intersecção em uma quantidade proporcional a $|W_{12}|$.

Pegemos o exemplo da molécula de benzeno e duas formas de ressonância, chamadas de **a** e **b** (Figura 75). O estado fundamental para cada um dos estados, separadamente, tem a mesma energia (facilmente visto por simetria), com o valor de $E_1 = \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle =$

E_m ; ou seja, o estado fundamental é duplamente degenerado. Mas, como há acoplamento entre os dois estados, o elemento de matriz não-diagonal $\langle \varphi_2 | \mathbf{H} | \varphi_1 \rangle$ é diferente de zero; esse acoplamento entre os estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ gera dois níveis distintos, um que possui energia menor que E_m . A molécula, portanto, é mais estável que o esperado se houvessem dois estados distintos não-acoplados.

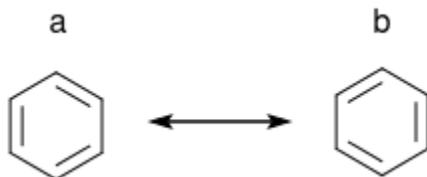


Figura 75 – Representação esquemática das duas configurações da molécula de benzeno.

Além disso, em seu verdadeiro estado fundamental, a configuração da molécula não pode ser representada por nenhum dos estados **a** ou **b**; o estado é uma combinação linear de $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ (Figura 75).

Um segundo exemplo é a molécula H_2^+ , também com energia média $E_m(\mathbf{R}) = \langle \varphi_1 | \mathbf{H} | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \mathbf{H} | \varphi_2 \rangle$, onde (\mathbf{R}) explicita a dependência paramétrica da energia com a distância internuclear \mathbf{R} . Os dois estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ não são, entretanto, estados estacionários, já que o elemento de matriz $\langle \varphi_2 | \mathbf{H} | \varphi_1 \rangle$ não é zero (há acoplamento entre os estados).

Novamente, obtemos um nível de energia menor que $E_m(\mathbf{R})$ e, no estado fundamental, a função de onda do elétron é uma combinação linear das duas configurações. Logo, o elétron não está mais localizado somente em um dos prótons, e é essa deslocalização que, diminuindo a energia potencial, é responsável pela ligação química.

A.1.3 Dinâmica: Fórmula de Rabi

Agora descreveremos a dinâmica do sistema perturbado em termos dos estados não-perturbados, $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$. Este modelo é interessante para estudar, por exemplo, a probabilidade de transferência de carga entre dois reagentes quando há acoplamento entre eles.

Sendo o estado $|\psi(t)\rangle$ do sistema no tempo t definido por

$$\psi(t) = a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle. \quad (\text{A.13})$$

A evolução de $|\psi(t)\rangle$ na presença do acoplamento \mathbf{W} se dá pela equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{W}) |\psi(t)\rangle. \quad (\text{A.14})$$

Projetando a equação acima em $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$, e com $\mathbf{W}_{11} = \mathbf{W}_{22} = \mathbf{0}$, temos

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_1(t) = E_1 a_1(t) + \mathbf{W}_{12} a_2(t). \quad (\text{A.15})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_2(t) = \mathbf{W}_{21} a_1(t) + E_2 a_2(t). \quad (\text{A.16})$$

Se o acoplamento $\mathbf{W}_{12} \neq \mathbf{0}$, essas equações formam um sistema linear de equações diferenciais homogêneas acopladas. Para resolvê-lo, devemos decompor $|\psi(\mathbf{0})\rangle$ em termos de $|\psi_+\rangle$ e $|\psi_-\rangle$. Logo,

$$|\psi(\mathbf{0})\rangle = \lambda |\psi_+\rangle + \mu |\psi_-\rangle. \quad (\text{A.17})$$

Temos então

$$|\psi(t)\rangle = \lambda e^{-iE_+t/\hbar} |\psi_+\rangle + \mu e^{-iE_-t/\hbar} |\psi_-\rangle. \quad (\text{A.18})$$

Vamos assumir que, em $t = \mathbf{0}$, o sistema se encontra no estado $\mathbf{1}$, ou seja, $|\psi(\mathbf{0})\rangle = |\varphi_1\rangle$, e calcular a probabilidade $\mathbf{P}_{12}(t)$ do sistema se encontrar no estado $|\varphi_2\rangle$ no instante de tempo t .

Expandindo o vetor $|\psi(\mathbf{0})\rangle = |\varphi_1\rangle$ na base $\{|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle\}$, obtemos

$$|\psi(\mathbf{0})\rangle = |\varphi_1\rangle = e^{i\phi/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\psi_-\rangle \right], \quad (\text{A.19})$$

e também temos

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\phi/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} e^{-iE_+t/\hbar} |\psi_+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{-iE_-t/\hbar} |\psi_-\rangle \right]. \quad (\text{A.20})$$

A amplitude de probabilidade de encontrar o sistema no estado

$|\varphi_2\rangle$ é escrita como

$$\begin{aligned}\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle &= e^{i\phi/2} \left[\cos\frac{\theta}{2} e^{-iE_+t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2} e^{-iE_-t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_-\rangle \right] \\ &= e^{i\phi} \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} \left[e^{-iE_+t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar} \right].\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

A probabilidade $P_{12}(t)$ de o sistema ir para o estado $|\varphi_2\rangle$ é $P_{12}(t) = |\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle|^2$. Então encontramos

$$P_{12}(t) = \frac{1}{2} \sin^2\theta \left[1 - \cos\left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t\right) \right] \quad (\text{A.22})$$

$$= \sin^2\theta \sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}t\right), \quad (\text{A.23})$$

ou ainda, podemos escrever

$$P_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \sin^2\left[\sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \frac{t}{2\hbar}\right], \quad (\text{A.24})$$

que é chamada de fórmula de Rabi (Figura 76).

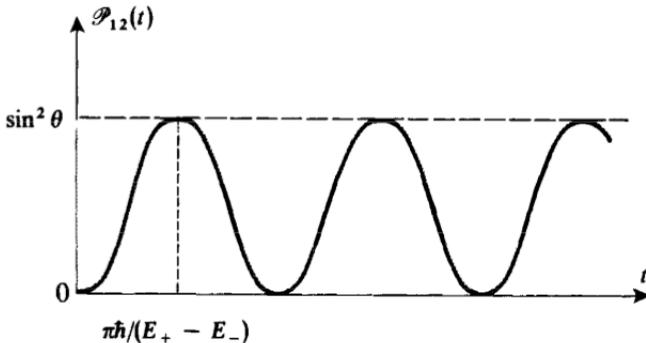


Figura 76 – Dependência temporal da probabilidade P_{12} de encontrar o sistema no estado $|\varphi_2\rangle$ após se iniciar no estado $|\varphi_1\rangle$. Quando os estados $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ tem a mesma energia não-perturbada, a probabilidade $P_{12}(t)$ pode alcançar o valor 1. Figura adaptada de (COHEN-TANNOUJJI; DIU; LALOE, 1977).

A.2 MODELO DE LANDAU-ZENER

O modelo de Landau-Zener é um problema de dois níveis, unidimensional, bastante utilizado para a descrição de transições não-adiabáticas entre estados quânticos. Assim como o problema de interação entre dois níveis, inicialmente o sistema é não-perturbado, com autovetores

$$\mathbf{H}_0|\phi_a\rangle = E_a(\mathbf{R})|\phi_a\rangle, \quad (\text{A.25})$$

$$\mathbf{H}_0|\phi_b\rangle = E_b(\mathbf{R})|\phi_b\rangle. \quad (\text{A.26})$$

Com a perturbação, o Hamiltoniano de dois níveis $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}$, na base dos estados não-perturbados \mathbf{a} e \mathbf{b} $\{|\phi_a\rangle, |\phi_b\rangle\}$ é descrito por

$$\mathbf{H}_0 = E_a(\mathbf{R})|\phi_a\rangle\langle\phi_a| + E_b(\mathbf{R})|\phi_b\rangle\langle\phi_b|, \quad (\text{A.27})$$

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_{ab}|\phi_a\rangle\langle\phi_b| + \mathbf{W}_{ba}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|. \quad (\text{A.28})$$

Tanto a base como as energias do sistema dependem do parâmetro \mathbf{R} , uma função conhecida dependente do tempo. Os estados não-perturbados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ são estados diabáticos. As energias adiabáticas exatas $E_1(\mathbf{R})$ e $E_2(\mathbf{R})$ e funções de onda $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$ são obtidas diagonalizando o Hamiltoniano perturbado \mathbf{H} de cada configuração nuclear \mathbf{R} .

As energias eletrônicas $E_a(\mathbf{R})$ e $E_b(\mathbf{R})$ constituem superfícies de energia potencial para o movimento nuclear nesses estados eletrônicos. Essas superfícies se cruzam em $\mathbf{R} = \mathbf{R}^*$. A dependência do tempo de \mathbf{R} é demonstrada na Figura (77). O movimento começa em $t = -\infty$ ($\mathbf{R} \rightarrow -\infty$) e segue para $t = \infty$ ($\mathbf{R} \rightarrow \infty$) depois de passar por uma configuração $\mathbf{R} = \mathbf{R}^*$ (no tempo designado como $t = \mathbf{0}$), em que a interação entre as dois estados tornam as energias E_a e E_b iguais (Figura 77).

As seguintes características ditam o problema de Landau-Zener:

- A dependência temporal é tal que em $t = \mathbf{0}$, sendo $\mathbf{R}(t = \mathbf{0}) = \mathbf{R}^*$, as energias de ordem zero (autovalores dos estados não-perturbados) são iguais, $E_a = E_b$;
- Em $t = \infty$, o valor de $|E_a - E_b|$ é maior que $|\mathbf{W}_{ab}|$.

O problema de Landau-Zener consiste em determinar a probabilidade do sistema, ao começar no estado $|\phi_a\rangle$ em $t = -\infty$, de cruzar para o estado $|\phi_b\rangle$ em $t = +\infty$. O quadro colocado constitui um modelo semi-clássico para transições não-adiabáticas entre dois estados

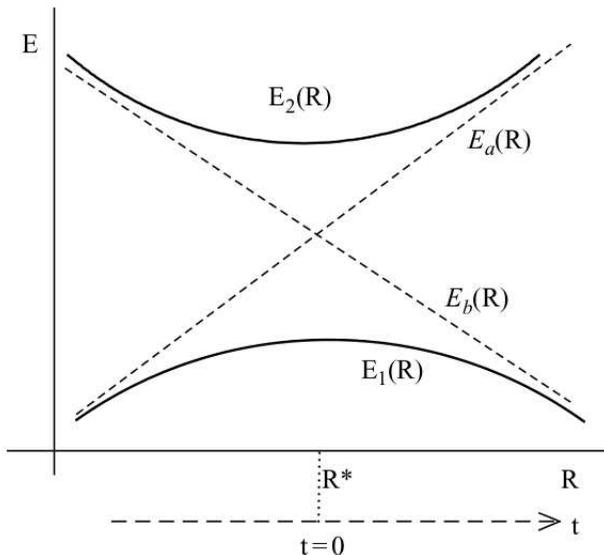


Figura 77 – Representação esquemática do problema de Landau-Zener. Dois estados e o acoplamento entre eles dependem parametricamente de uma variável clássica \mathbf{R} . As energias dos estados não-perturbados \mathbf{a} ($E_a(\mathbf{R})$) e \mathbf{b} ($E_b(\mathbf{R})$) se cruzam em $\mathbf{R} = \mathbf{R}^*$. As energias obtidas diagonalizando o Hamiltoniano em qualquer ponto \mathbf{R} (estados *adiabáticos*) são $E_1(\mathbf{R})$ e $E_2(\mathbf{R})$. Figura adaptada de (NITZAN, 2006).

eletrônicos. Nesse modelo, \mathbf{R} pode representar as coordenadas da configuração nuclear, desconsiderando a energia cinética nuclear assim como qualquer outra interação, como a interação spin-órbita.

Por causa do acoplamento \mathbf{W}_{ab} e/ou da dependência do tempo de \mathbf{R} , podem ocorrer transições entre os estados. Então, para cada ponto \mathbf{R} (ou, equivalentemente, tempo t) o estado do sistema é uma combinação linear

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{R})\rangle &= c_1(\mathbf{R})|\psi_1(\mathbf{R})\rangle + c_2(\mathbf{R})|\psi_2(\mathbf{R})\rangle \\ &= c_a(\mathbf{R})|\phi_a(\mathbf{R})\rangle + c_b(\mathbf{R})|\phi_b(\mathbf{R})\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

com $|c_1(\mathbf{R})|^2 + |c_2(\mathbf{R})|^2 = 1$, $|c_a(\mathbf{R})|^2 + |c_b(\mathbf{R})|^2 = 1$, e $|c_1(\mathbf{R} \rightarrow -\infty)|^2 = |c_a(\mathbf{R} \rightarrow -\infty)|^2 = 1$. Em $t \rightarrow \infty$ ($\mathbf{R} \rightarrow \infty$) os dois estados são novamente não-interagentes, o processo de transição

terminou e as probabilidades de transição podem ser determinadas. A quantidade $|c_b(\mathbf{R} \rightarrow \infty)|^2 = |c_1(\mathbf{R} \rightarrow \infty)|^2$ é a probabilidade $P_{b \leftarrow a}$ de mudar de estado diabático, mas também a probabilidade $P_{1 \leftarrow 1}$ de se manter no estado adiabático.

No artigo original de Landau-Zener, foi calculado a probabilidade de mudar de estado adiabático, $P_{2 \leftarrow 1}$, em que

$$|\Psi(\mathbf{R})\rangle = c_1(\mathbf{R})|\psi_1(\mathbf{R})\rangle + c_2(\mathbf{R})|\psi_2(\mathbf{R})\rangle. \quad (\text{A.30})$$

As simplificações que serão feitas com o intuito de obter funções explícitas para $c_1(\mathbf{R})$ e $c_2(\mathbf{R})$ são as seguintes:

1.A energia $E_{12} = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle$ é muito menor que a energia cinética relativa dos dois estados. Sob essa condição, o movimento do centro de massa dos dois estados pode ser tratado como um parâmetro externo.

2.A região de transição (zona de intersecção) é tão pequena que podemos descrever $(E_1 - E_2)$ como uma função linear do tempo, e $E_{12}(\mathbf{R})$, $|\psi_1(\mathbf{R})\rangle$, $|\psi_2(\mathbf{R})\rangle$ como independentes do tempo (ou seja, independentes de \mathbf{R}). Essa condição nos permite trocar o problema físico por um problema ideal em que $2\pi/\hbar(E_1 - E_2) = \alpha t$ e $\dot{E}_{12} = |\dot{\psi}_1\rangle = |\dot{\psi}_2\rangle = \mathbf{0}$ por todo o tempo.

A partir da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{R})\rangle = H |\Psi(\mathbf{R})\rangle, \quad (\text{A.31})$$

sendo $|\Psi(\mathbf{R})\rangle = c_a(\mathbf{R})|\phi_a(\mathbf{R})\rangle + c_b(\mathbf{R})|\phi_b(\mathbf{R})\rangle$ e $c_a(\mathbf{R}) \leftrightarrow c_a(t)$, $c_b(\mathbf{R}) \leftrightarrow c_b(t)$. Substituindo a combinação linear de $|\Psi(\mathbf{R})\rangle$ na equação de Schrödinger acima, obtemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_a(t)|\phi_a(t)\rangle + c_b(t)|\phi_b(t)\rangle] = H [c_a(t)|\phi_a(t)\rangle + c_b(t)|\phi_b(t)\rangle]. \quad (\text{A.32})$$

Sabendo que

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_a(\mathbf{R})\rangle = E_a(\mathbf{R})|\phi_a(\mathbf{R})\rangle, \quad (\text{A.33})$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_b(\mathbf{R})\rangle = E_b(\mathbf{R})|\phi_b(\mathbf{R})\rangle, \quad (\text{A.34})$$

e que $|\dot{\phi}_a\rangle = |\dot{\phi}_b\rangle = \mathbf{0}$, a Equação (A.32) pode ser descrita como

$$\begin{aligned} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_a(t)|\phi_a(t)\rangle] + c_a(t)E_a(\mathbf{R})|\phi_a(\mathbf{R})\rangle \\ &\quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_b(t)|\phi_b(t)\rangle] + c_b(t)E_b(\mathbf{R})|\phi_b(\mathbf{R})\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Projetando a equação acima em $\langle\phi_a|$ e $\langle\phi_b|$, e sabendo que $|\phi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int \mathbf{H} dt} |\phi(\mathbf{0})\rangle$, reduz o problema em duas equações diferenciais de primeira-ordem,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_a(t) = E_{ab} e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_a - E_b) dt} c_b(t), \quad (\text{A.36})$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_b(t) = E_{ba} e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_b - E_a) dt} c_a(t). \quad (\text{A.37})$$

Na equação acima, $E_{ab} = \langle\phi_b|\mathbf{H}|\phi_a\rangle$. Isolando $c_b(t)$ da primeira equação acima e substituindo-o na segunda, obtemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{e^{\frac{i}{\hbar} \int (E_a - E_b) dt}}{E_{ab}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_a(t) \right) \right] = E_{ab} e^{\frac{i}{\hbar} \int (E_a - E_b) dt} c_a(t). \quad (\text{A.38})$$

Após o cálculo das derivadas e remanejar a equação, obtemos a equação

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} c_a(t) + \left[\frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) - \frac{\dot{E}_{ab}}{E_{ab}} \right] \frac{\partial}{\partial t} c_a(t) = \left(\frac{E_{ab}}{\hbar} \right)^2 c_a(t). \quad (\text{A.39})$$

Utilizando as seguintes definições:

$$f = \frac{E_{ab}}{\hbar}. \quad (\text{A.40})$$

$$c_a(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_a - E_b) dt} U_a(t). \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{1}{\hbar} (E_a - E_b) = \alpha t. \quad (\text{A.42})$$

$$\dot{E}_{ab} = \dot{\phi}_a = \dot{\phi}_b = \mathbf{0}. \quad (\text{A.43})$$

Obtemos a equação de Weber,

$$\frac{d^2}{dt^2} U_a(t) + \left(f^2 - \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} \right) U_a(t) = \mathbf{0}, \quad (\text{A.44})$$

em que $U_a(t) = c_a(t)$. A partir das condições de contorno, obtém-se

$c_a(t)$ e, como $|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$ e $P_{b \leftarrow a} = |c_b(t)|^2$, chega-se a

$$P_{1 \leftarrow 1} = P_{b \leftarrow a} = 1 - \exp \left\{ - \frac{2\pi |W_{ab}|^2}{\hbar |(d/dt)[E_a(\mathbf{R}) - E_b(\mathbf{R})]|} \right\}_{\mathbf{R}=\mathbf{R}^*}, \quad (\text{A.45})$$

com $\frac{d}{dt}[E_a(\mathbf{R}) - E_b(\mathbf{R})] = \dot{\mathbf{R}}|\mathbf{F}_b - \mathbf{F}_a|$, sendo $\dot{\mathbf{R}}$ a velocidade nuclear e $\mathbf{F}_i = -\partial \mathbf{E}_i / \partial \mathbf{R}$ a força no sistema quando move-se na superfície de energia potencial \mathbf{E}_i . A equação acima é a chamada probabilidade de Landau-Zener. Todas as quantidades devem ser calculadas no ponto de cruzamento $\mathbf{R} = \mathbf{R}^*$.

Um limite é particularmente simples. No limite de baixo acoplamento/alta velocidade, $2\pi |W_{ab}|^2 \ll \hbar \dot{\mathbf{R}}|\mathbf{F}_b - \mathbf{F}_a|$, e tem-se

$$P_{1 \leftarrow 1} = P_{b \leftarrow a} = \frac{2\pi |W_{ab}|^2}{\hbar \dot{\mathbf{R}}|\mathbf{F}_b - \mathbf{F}_a|}. \quad (\text{A.46})$$

A probabilidade de permanecer na superfície do estado adiabático 1 é bastante pequena nesse limite, e é mais sensato pensar no processo como uma transição de baixa probabilidade não-adiabática entre os estados diabáticos **a** e **b**. Esse caso é geralmente chamado como limite não-adiabático do problema de Landau-Zener.

A.3 SISTEMAS DE VÁRIOS NÍVEIS

Em vários fenômenos químicos, as soluções da Equação de Schrödinger evoluem no tempo, como na resposta de uma molécula à radiação eletromagnética, nas colisões entre átomos e moléculas e em processos de transferência de energia intramolecular. Nesta seção, serão apresentados os métodos utilizados para tratar de forma aproximada fenômenos químicos, em particular o método de variação das constantes, desenvolvido por P. A. M. Dirac, e a Regra de Ouro de Fermi.

A.3.1 Método de variação das constantes

Inicialmente, consideramos que o sistema está preparado inicialmente em certo estado estacionário, e então uma interação dependente do tempo é acionada e o sistema pode evoluir no tempo. Como descrito na Seção A.1, consideremos \mathbf{H}_0 o Hamiltoniano independente do tempo e \mathbf{W} o potencial de interação. A equação de Schrödinger dependente

do tempo torna-se

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_0 + W(t)] |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle . \quad (\text{A.47})$$

Supomos que os estados estacionários antes da perturbação W são $|\phi_n\rangle$, com $n = 1, 2, \dots$. Eles satisfazem a equação de autovalor $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$, e possuem dependência temporal em $\exp(-iE_n t/\hbar)$. Assumimos que no tempo inicial ($t = 0$) o sistema está no estado $|\phi_m\rangle$, isto é, $|\psi(0)\rangle = |\phi_m\rangle$. Já que os estados estacionários formam uma base completa, pode-se expandir $|\psi(t)\rangle$ para $t > 0$ em termos dos estados não-perturbados,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) , \quad (\text{A.48})$$

sendo a_n os coeficientes. Para obter os coeficientes $a_n(t)$ para $t > 0$, a equação acima é substituída na TDSE, resultando

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle ,$$

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |\phi_n(t)\rangle + i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) |\phi_n(t)\rangle &= [H_0 + W(t)] \sum_n a_n(t) |\phi_n(t)\rangle , \\ i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |\phi_n(t)\rangle + i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) |\phi_n(t)\rangle &= \\ \sum_n a_n(t) H_0 |\phi_n(t)\rangle + \sum_n a_n(t) W(t) |\phi_n(t)\rangle . \end{aligned}$$

Como $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_n\rangle = H_0 |\phi_n\rangle$, o primeiro termo da esquerda é igual ao primeiro da direita e então se anulam, resultando

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) |\phi_n(t)\rangle = \sum_n a_n(t) W(t) |\phi_n(t)\rangle . \quad (\text{A.49})$$

Em termos da base independente do tempo, temos

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) = \sum_n a_n(t) W(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) . \quad (\text{A.50})$$

Utilizando a ortonormalidade dos autoestados não-perturbados,

multiplicamos a equação acima por $|k\rangle$

$$i\hbar\dot{a}_k(t) \exp(-iE_k t/\hbar) = \sum_n a_n(t) \langle k|W(t)|n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar). \quad (\text{A.51})$$

Escrevendo $W_{kn}(t) = \langle k|W(t)|n\rangle$ e $\hbar\omega_{kn} = E_k - E_n$, temos

$$\dot{a}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) W_{kn}(t) \exp(i\omega_{kn} t/\hbar). \quad (\text{A.52})$$

A equação acima, juntamente com a condição de contorno $\mathbf{a}_k(\mathbf{t} = \mathbf{0}) = \delta_{km}$, definem uma solução exata para o problema. A forma da equação acima, entretanto, é mais tratável por soluções numéricas ou aproximadas. Caso o número de estados conhecidos que estejam acoplados em um dado problema seja pequeno, e a frequência ω_{kn} e os elementos de matriz $W_{kn}(t)$ sejam conhecidos, não é difícil resolver a equação de forma exata em um computador. Porém, dificilmente toda esta informação está disponível, e portanto o desenvolvimento de métodos aproximados é bastante útil.

A.3.2 Soluções aproximadas

Integrando a Equação A.52 de $t = \mathbf{0}$ ao t desejado, obtemos a equação

$$a_k(t) - a_k(\mathbf{0}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t a_n(t) W_{kn}(t) e^{i\omega_{kn} t} dt. \quad (\text{A.53})$$

Ou seja, para determinar os coeficientes, precisamos dos próprios coeficientes. Uma aproximação aproximada é considerar que a perturbação é pequena e age por pouco tempo, sendo que todos os coeficientes permanecem próximos dos valores iniciais. Logo, admitindo que o sistema inicialmente está no estado $|\phi_m\rangle$, todos os outros coeficientes têm valor $\mathbf{a}_k(\mathbf{t} = \mathbf{0}) \approx \mathbf{0}$, e temos

$$a_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_m(t) W_{km}(t) e^{i\omega_{km} t} dt. \quad (\text{A.54})$$

Se admitirmos que, durante toda a perturbação, $\mathbf{a}_m(t) \approx \mathbf{1}$,

obtemos

$$\mathbf{a}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathbf{W}_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt'. \quad (\text{A.55})$$

A projeção de $|\psi\rangle$ em $|\phi_k\rangle$ é $\langle\phi_k|\psi\rangle = \mathbf{a}_k \exp(iE_k t)$. O quadrado do coeficiente \mathbf{a}_k dá a probabilidade P_k de encontrar o sistema no estado $|k\rangle$ no tempo (t) . Então, para $k \neq m$, temos, em primeira ordem,

$$P_k(t) = |\mathbf{a}_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \mathbf{W}_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt' \right|^2. \quad (\text{A.56})$$

A.3.3 Perturbação sob um potencial constante

Considere o caso em que \mathbf{W} é uma constante. Assumimos que a perturbação \mathbf{W} é acionada quando $t = 0$, e então desligada quando $t = \tau$, e gostaríamos de calcular a probabilidade de transição para um estado final que não é o mesmo estado inicial.

Utilizando a teoria da perturbação de primeira ordem, calculamos \mathbf{a}_k para $t > \tau$, e encontramos, para $k \neq m$,

$$\mathbf{a}_k = \frac{-i}{\hbar} \int_0^\tau \mathbf{W}_{km} e^{i\omega_{km}t'} dt', \quad (\text{A.57})$$

sendo \mathbf{W}_{km} o potencial de interação. Já que \mathbf{W}_{km} é constante, a equação acima pode ser integrada para gerar

$$\mathbf{a}_k = \frac{-i}{\hbar} \mathbf{W}_{km} \frac{e^{i\omega_{km}\tau} - 1}{i\omega_{km}} = -\mathbf{W}_{km} \frac{e^{i\omega_{km}\tau} - 1}{\hbar\omega_{km}}. \quad (\text{A.58})$$

A probabilidade de estar no estado $|k\rangle$ é, portanto,

$$P_k^m = |\mathbf{a}_k|^2 = |\mathbf{W}_{km}|^2 \frac{2 - 2 \cos \omega_{km}\tau}{(\hbar\omega_{km}^2)} = |\mathbf{W}_{km}|^2 \frac{\sin^2[(E_k - E_m)\tau/2\hbar]}{[(E_k - E_m)/2]^2}. \quad (\text{A.59})$$

Se assumirmos que $|\mathbf{W}_{km}|^2$ é uma função lenta de \mathbf{k} , a dependência de P_k^m em \mathbf{k} é determinada pelo termo após o potencial na equação acima.

A.3.4 A Regra de Ouro de Fermi

Agora supomos que (i) os estados finais são tão fracamente espaçados em energia que formam uma quasi-contínua com densidade de estados $\rho(E_k)$ (a densidade de estados é o número de estados por unidade de energia); (ii) que estamos interessados apenas no comportamento do sistema em tempos longos, isto é, $\tau \gg [(2\pi\hbar)/(E_k - E_m)]$ para um k típico; (iii) que W_{km} e $\rho(E_k)$ tem pequena dependência em k , e (iv) que a teoria da perturbação de primeira ordem ainda é válida sob essas suposições. Então a probabilidade total de transição é

$$P_T = \sum_k P_k^m = \sum_k |W_{km}|^2 \frac{\sin^2[(E_k - E_m)\tau/2\hbar]}{[(E_k - E_m)/2]^2}. \quad (\text{A.60})$$

Substituindo a soma por uma integral e mudando a variável de integração de índice de estados por índice de energia, obtém-se

$$P_T \approx \int |W_{km}|^2 \frac{\sin^2(\cdot)\tau/\hbar}{(\cdot)} dk = \int |W_{km}|^2 \frac{\sin^2(\cdot)\tau/\hbar}{(\cdot)} \rho(E_k) dE_k. \quad (\text{A.61})$$

$$P_T \approx |W_{km}|^2 \rho(E_m) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(E_k - E_m)\tau/2\hbar}{(E_k - E_m)^2/4} dE_k. \quad (\text{A.62})$$

A última integral é apenas $2\pi\tau/\hbar$, então temos

$$P_T = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |W_{km}|^2 \rho(E_m). \quad (\text{A.63})$$

Logo, neste limite a probabilidade total de uma transição é uma função linear do tempo, e podemos definir uma taxa de transição via

$$w_T = P_T \tau = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{km}|^2 \rho(E_m). \quad (\text{A.64})$$

Esta é a chamada regra de ouro de Fermi e representa um resultado bastante útil da teoria da perturbação dependente do tempo em várias situações. Para dinâmica intramolecular e colisões moleculares, geralmente a suposição (iv) não é satisfeita, então é necessário uma teoria de maior ordem. Ainda assim, obtém-se uma expressão similar à acima, com o elemento de matriz $|W_{km}|^2$ substituído por um elemento de matriz mais complicado.

A.3.5 Forma discreta da regra de ouro de Fermi

Uma forma alternativa da regra de ouro de Fermi (a forma discreta) surge ao considerar o comportamento de P_k^m no mesmo limite discutido acima. Em particular, percebe-se que

$$F(E_k - E_m) = \frac{\sin^2(E_k - E_m)\tau/2\hbar}{\tau[(E_k - E_m)/2]^2} = \frac{P_k^m}{\tau|W_{km}|^2} \quad (\text{A.65})$$

tem a propriedade

$$\int_{-\infty}^{\infty} F dE_k = \frac{2\pi}{\hbar}. \quad (\text{A.66})$$

Logo, temos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} F(E_k - E_m) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_k - E_m). \quad (\text{A.67})$$

Então, a partir de P_k^m , a expressão discreta pode ser escrita como

$$w_{km} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{P_k^m}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_k - E_m) |W_{km}|^2. \quad (\text{A.68})$$

O termo $\delta(E_k - E_m)$ expressa o resultado no limite $\tau \rightarrow \infty$, apenas transições que obedecem a conservação da energia podem ser causadas pela interação. Perceba que

$$\int \rho(E_k) w_{km} dE_k = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{km}|^2 \rho(E_m). \quad (\text{A.69})$$

como era de se esperar.

APÊNDICE B – Teoria de Marcus

Neste apêndice, demonstraremos a Teoria de Marcus em sua formulação original, que trata o processo de transferência de carga entre dois centros **A** e **B**, caracterizados pelos estados eletrônicos **0** (reagentes) e **1** (produtos),

$$q_A^{(0)} q_B^{(0)} \rightarrow q_A^{(1)} q_B^{(1)} , \quad (\text{B.1})$$

e sob a condição de conservação de carga, $q_A^{(0)} + q_B^{(0)} = q_A^{(1)} + q_B^{(1)}$.

O solvente é descrito como um meio contínuo dielétrico, caracterizado pelas constantes dielétricas estática (ϵ_s) e eletrônica (ϵ_e). No equilíbrio, a relação entre o campo elétrico \mathcal{E} e a polarização induzida no solvente é dada por

$$P = \chi \mathcal{E} = \frac{(\epsilon_s - 1)}{4\pi} \mathcal{E} , \quad (\text{B.2})$$

sendo χ a suscetibilidade elétrica do solvente. No equilíbrio, também é válida a relação entre o deslocamento elétrico \mathcal{D} e o campo elétrico \mathcal{E} , $\mathcal{D} = \epsilon_s \mathcal{E}$.

A polarização P é vista como originada por duas fontes, eletrônica e nuclear,

$$P_e = \frac{\epsilon_e - 1}{4\pi} \mathcal{E} , \quad (\text{B.3})$$

$$P_n = \frac{\epsilon_s - \epsilon_e}{4\pi} \mathcal{E} . \quad (\text{B.4})$$

A transferência eletrônica ocorre sob polarização nuclear constante, ou a posições nucleares fixas.

Estamos interessados nas mudanças na configuração do solvente que ocorrem na distribuição de carga constante ρ que tem as seguintes características: (1) As flutuações de P_n ocorrem devido ao movimento térmico dos núcleos do solvente; (2) A polarização P_e , como uma variável rápida, satisfaz a relação de equilíbrio

$$P_e = \frac{(\epsilon_e - 1)}{4\pi} \mathcal{E} ; \quad (\text{B.5})$$

(3) \mathcal{D} é uma constante, porque depende apenas de ρ .

As flutuações relevantes da polarização nuclear no estado **0** são aquelas que ocorrem na "direção" do estado **1**. A coordenada de reação

θ define os estados de equilíbrio ao longo desta direção,

$$q_{\theta A} = q_A^{(0)} + \theta[q_A^{(1)} - q_A^{(0)}], \quad (\text{B.6})$$

$$q_{\theta B} = q_B^{(0)} + \theta[q_B^{(1)} - q_B^{(0)}]. \quad (\text{B.7})$$

Logo, atribuímos a tais flutuações um parâmetro θ que define uma distribuição de carga fictícia ρ_θ tal que

$$\rho_\theta = \rho_0 + \theta(\rho_1 - \rho_0). \quad (\text{B.8})$$

O objetivo é calcular o trabalho necessário para ocorrer a transferência de carga entre os dois centros A e B ,

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \Delta G_{\theta \rightarrow t} - \Delta G_{\theta \rightarrow 0}, \quad (\text{B.9})$$

com o estado t agindo como um estado fora de equilíbrio em que: (1) a distribuição de carga é ρ_0 ; (2) a polarização nuclear é $P_{n\theta}$, ou seja, a mesma do estado de equilíbrio θ em que a densidade de carga é ρ_θ .

Então, queremos calcular $\Delta G_{0 \rightarrow t} = \Delta G_{\theta \rightarrow t} - \Delta G_{\theta \rightarrow 0}$. Para isso, são necessários três passos: (1) Calcular $\Delta G_{\theta \rightarrow t}$; (2) Calcular $\Delta G_{\theta \rightarrow 0}$; (3) Adicioná-los.

B.0.5.1 Cálculo de $\Delta G_{\theta \rightarrow t}$

Adicionaremos uma pequena quantidade, ξ , de carga, sob a condição que a polarização nuclear permanece fixa. Assim, apenas a polarização eletrônica responde. Para este processo, o estado restrito t é obtido, começando do estado θ , ao mover uma quantidade de carga ξ de B para A enquanto mantém-se a polarização nuclear fixa. Esse processo é completo quando $\xi = \xi_{final} = q_{0A} - q_{\theta A} = q_{\theta B} - q_{0B}$, para que então as cargas finais em A e B são q_{0A} e q_{0B} .

Então temos

$$\Phi_A(\xi) = \frac{q_{\theta A}}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\epsilon_s R_{AB}} + \frac{\xi}{\epsilon_e R_A} - \frac{\xi}{\epsilon_e R_{AB}}. \quad (\text{B.10})$$

$$\Phi_B(\xi) = \frac{q_{\theta A}}{\epsilon_s R_{AB}} + \frac{q_{\theta B}}{\epsilon_s R_B} + \frac{\xi}{\epsilon_e R_{AB}} - \frac{\xi}{\epsilon_e R_B}. \quad (\text{B.11})$$

Integrando a Equação B.10 de $\xi = 0$ para $\xi = \xi_{final}$, temos

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\theta \rightarrow t}^A &= \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{final}} d\xi \Phi_A(\xi) & (B.12) \\
 &= \int_0^{\xi_{final}} d\xi \left(\frac{q_{\theta A}}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\epsilon_s R_{AB}} + \frac{\xi}{\epsilon_e R_A} - \frac{\xi}{\epsilon_e R_{AB}} \right) \\
 &= \left(\frac{q_{\theta A}}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\epsilon_s R_{AB}} \right) \xi \Big|_0^{\xi_{final}} + \left(\frac{1}{\epsilon_e R_A} - \frac{1}{\epsilon_e R_{AB}} \right) \frac{\xi^2}{2} \Big|_0^{\xi_{final}}
 \end{aligned}$$

com $\xi_{final} = q_{0A} - q_{\theta A}$, temos

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\theta \rightarrow t}^A &= \left(\frac{q_{\theta A}}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B}}{\epsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A}) \\
 &\quad + \left(\frac{1}{2\epsilon_e R_A} - \frac{1}{2\epsilon_e R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A})^2 & (B.13)
 \end{aligned}$$

B.0.5.2 Calculando $\Delta G_{\theta \rightarrow 0}$

Nos dois estados de equilíbrio θ e 0 , ξ varia da mesma forma mas o potencial em A é

$$\Phi_A(\xi) = \frac{q_{\theta A} + \xi}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B} - \xi}{\epsilon_s R_{AB}}. \quad (B.14)$$

Integrando a equação acima,

$$\Delta G_{\theta \rightarrow 0}^A = \int_0^{\xi_{final}} d\xi \left(\frac{q_{\theta A} + \xi}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B} - \xi}{\epsilon_s R_{AB}} \right), \quad (B.15)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\theta \rightarrow 0}^A &= \left(\frac{q_{\theta A} + \xi}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B} - \xi}{\epsilon_s R_{AB}} \right) \xi \Big|_0^{\xi_{final}} \\
 &\quad + \left(\frac{1}{\epsilon_s R_A} + \frac{1}{\epsilon_s R_{AB}} \right) \frac{\xi^2}{2} \Big|_0^{\xi_{final}}, & (B.16)
 \end{aligned}$$

com $\xi_{final} = q_{0A} - q_{\theta A}$, temos

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\theta \rightarrow 0}^A &= \left(\frac{q_{\theta A} + \xi}{\epsilon_s R_A} + \frac{q_{\theta B} - \xi}{\epsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A}) \\
 &\quad + \left(\frac{1}{2\epsilon_s R_A} + \frac{1}{2\epsilon_s R_{AB}} \right) (q_{0A} - q_{\theta A})^2 & (B.17)
 \end{aligned}$$

B.0.5.3 Adicionando

Subtraindo a Equação B.17 da Equação B.13 e colocando $(\mathbf{q}_{0A} - \mathbf{q}_{\theta A})^2 = [\mathbf{q}_{0A} - \mathbf{q}_{0A} - \theta(\mathbf{q}_{1A} - \mathbf{q}_{0A})]^2 = [-\theta(\mathbf{q}_{1A} - \mathbf{q}_{0A})]^2 = (\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_1)^2 \theta^2$ gera

$$\Delta G_{0 \rightarrow t}^A = \left(\frac{1}{\epsilon_e} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} - \frac{1}{2R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2 \quad (\text{B.18})$$

A Equação B.18 é a contribuição da diferença de energia livre entre os estados t e 0 que está associada com o trabalho necessário na mudança reversível da mudança de carga do estado A de $\mathbf{q}_A^{(0)} = \mathbf{q}_{0A}$ para $\mathbf{q}_{\theta A}$.

Adicionando $\Delta G_{0 \rightarrow t}^B$, temos

$$\Delta G_{0 \rightarrow t} = \left(\frac{1}{\epsilon_e} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_A} + \frac{1}{2R_B} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \Delta q^2 \theta^2. \quad (\text{B.19})$$

A superfície de energia livre definida pela Equação B.19 está associada com as flutuações no estado $\mathbf{0} = (\mathbf{q}_A^{(0)}, \mathbf{q}_B^{(0)})$.

É importante enfatizar que $\mathbf{W}_0(\theta) = \Delta G_{0 \rightarrow t}$ é uma superfície de energia livre, útil para calcular probabilidades. A probabilidade que no equilíbrio associado com o soluto em um estado de carga \mathbf{q}_0 , a polarização nuclear irá assumir um valor associado com outro estado de equilíbrio em que o estado de carga é $\mathbf{q}_0 + \theta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_0)$, satisfaz $P_0(\theta)/P_0(\mathbf{0}) = \exp(-\beta \mathbf{W}_0(\theta))$.