



**RIDAA**  
Repositorio Institucional  
Digital de Acceso Abierto de la  
Universidad Nacional de Quilmes



Universidad  
Nacional  
de Quilmes

Rodríguez Hernández, Beatriz

# Relajación y redistribución intramolecular de energía en nanoanillos de carbono



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Argentina.  
Atribución - No Comercial 2.5  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.5/ar/>

Documento descargado de RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes de la Universidad Nacional de Quilmes

*Cita recomendada:*

Rodríguez Hernández, B. (2022). *Relajación y redistribución intramolecular de energía en nanoanillos de carbono. (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Quilmes, Bernal, Argentina. Disponible en RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes*  
<http://ridaa.unq.edu.ar/handle/20.500.11807/3713>

Puede encontrar éste y otros documentos en: <https://ridaa.unq.edu.ar>

## **Relajación y redistribución intramolecular de energía en nanoanillos de carbono**

**TESIS DOCTORAL**

**Beatriz Rodríguez Hernández**

betyalq@gmail.com

### **Resumen**

La presente tesis comprende la simulación computacional de la dinámica fotoinducida en nanoanillos de carbono y modificaciones de ellos. La simulación de los procesos de fotoexcitación, relajación y redistribución intramolecular de la energía electrónica y vibracional, permite analizar la relación estructura-dinámica-propiedades ópticas en estos sistemas de conjugación cíclica. Se identifican confinamientos cuánticos, deslocalización electrónica, fluctuaciones térmicas, deformaciones estructurales y acoplamientos vibracionales. Estos últimos son causantes de los cambios observados en los procesos de absorción y emisión.

La correcta descripción de estos procesos, requiere de simulaciones atomísticas de dinámica molecular no-adiabática (es decir, más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer) considerando múltiples estados electrónicos excitados acoplados. El tipo de dinámicas consideradas en esta tesis comprende el cálculo de la estructura electrónica, sobre la marcha ("on the fly"), es decir, que son calculadas las energías, los gradientes de energía y los acoplamientos no adiabáticos de los distintos estados electrónicos excitados a cada paso de dinámica. Además, se realiza la propagación nuclear mediante el método híbrido clásico-cuántico de saltos cuánticos. Este método identifica los acoplamientos electrónicos durante la propagación nuclear.

La síntesis de nanoanillos de carbono y estructuras relacionadas abre un nuevo campo de la química de sistemas conjugados cíclicos con propiedades estructurales, dinámicas y ópticas distintas respecto a sus contrapartes, los sistemas conjugados lineales. Por este motivo, la simulación de los procesos fotoinducidos resulta un aporte sustancial y complementario para alcanzar una mayor comprensión y control de estos sistemas.

En particular, en la presente tesis se estudian tres tipos de nanoanillos de carbono. En primer lugar, se analizan los cambios que aparecen en la dinámica y las propiedades ópticas, de

un nanoanillo de carbono, compuesto por 7 unidades de para-fenileno, al incorporarle de forma gradual unidades -CH<sub>2</sub>-, para hacerle perder de forma paulatina su estructura cíclica y asemejarlo a la cadena lineal. En segundo lugar, se aborda el impacto que la sustitución de unidades de fenileno por unidades de naftaleno tiene sobre las propiedades de los nanoanillos. En tercer lugar, se explora la dinámica no-adiabática en nanojaulas de carbono, poniendo especial énfasis en la redistribución intramolecular de la energía electrónica que potencialmente se transfiere a una molécula aceptora final. El conjunto de estos tres trabajos aporta un conocimiento básico relevante para el área de la química de nanoanillos de carbono, que potencialmente motivará la síntesis de nuevos compuestos con propiedades ópticas deseadas para futuros dispositivos optoelectrónicos.

### **Abstract**

The present thesis comprises the computational simulation of photoinduced dynamics in carbon nano-rings and modifications of them. The simulation of the processes of photoexcitation, relaxation and intramolecular redistribution of the electronic and vibrational energy allows to analyze the structure-dynamics-optical properties relationship in these cyclic conjugation systems. Quantum confinements, electronic delocalization, thermal fluctuations, structural deformations and vibrational couplings are identified. The latter are responsible for the changes observed in the absorption and emission processes.

The correct description of these processes requires atomistic simulations of non-adiabatic molecular dynamics (i.e., more than the Born-Oppenheimer approximation) considering multiple coupled excited electric states. The type of dynamics considered in this thesis includes the calculation of the electronic structure, "on the fly", i.e., the energies, energy gradients and non-adiabatic couplings of the different excited electric states are calculated at each step of the dynamics. In addition, nuclear propagation is performed using the hybrid classical-quantum hybrid method of quantum jumps. This method identifies the electric couplings during nuclear propagation.

The synthesis of carbon nano-rings and related structures opens a new field in the chemistry of cyclic conjugated systems with structural, dynamic and optical properties different from their counterparts, the linear conjugated systems. For this reason, the simulation of photoinduced processes is a substantial and complementary contribution to achieve a better understanding and control of these systems.

In particular, three types of carbon nano-rings are studied in this thesis. Firstly, we analyze the changes that appear in the dynamics and optical properties of a carbon nano-ring, composed of 7 para-phenylene units, when -CH<sub>2</sub>-units are gradually incorporated to make it gradually lose its cyclic structure and resemble the linear chain. Secondly, the impact that the substitution of phenylene units by naphthalene units has on the properties of the nanorings is addressed. Third, non-adiabatic dynamics in carbon nanocages is explored,

with particular emphasis on the intramolecular redistribution of the electrical energy potentially transferred to a final acceptor molecule. Together, these three papers provide basic knowledge relevant to the area of carbon nanoclay chemistry, which will potentially motivate the synthesis of new compounds with desired optical properties for future optoelectronic devices.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE QUILMES

**Relajación y redistribución  
intramolecular de energía en  
nanoanillos de carbono.**

Tesis en opción al grado científico de

**Doctor en Ciencia y Tecnología**

por

**Beatriz Rodríguez Hernández**

Abril, 2022

Quilmes, Argentina

Director:

Prof. Dr. Sebastián Fernández Alberti

Codirector:

Prof. Dra. Llinersy Uranga Piña

Esta investigación agradece el apoyo de la Universidad Nacional de Quilmes, la Universidad de la Habana, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, el CONICET y el Laboratorio Nacional de los Álamos

Copyright © 2022 Beatriz Rodríguez Hernández

ISBN

Impreso por Facultad de Ciencia y Tecnología de la UNQ

Lo curiosa por mi padre, lo constante por mi madre y lo inspirada siempre por  
mi hermano.

A ellos les dedico mi tesis de doctorado.

# Índice general

<b>Índice</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción general</b>	<b>1</b>
<b>2. Dinámicas no adiabáticas en estados excitados</b>	<b>10</b>
2.1. Introducción	10
2.2. Descripción del estado básico molecular	11
2.2.1. Aproximación adiabática	12
2.2.2. Descripción de los electrones	13
2.2.3. Dinámica nuclear	26
2.3. Descripción de los estados excitados moleculares	28
2.3.1. Métodos mixtos cuántico-clásicos	30
2.3.2. Evolución de la excitación	31
2.3.3. Propagación nuclear en el estado excitado	37
<b>3. Método NEXMD</b>	<b>45</b>
3.1. Introducción	45
3.2. Esquema de trabajo	46
3.3. Simulación del estado básico molecular	46
3.3.1. Algoritmo de Verlet de velocidades	48
3.3.2. Ensemble de configuraciones iniciales	50

3.4. Espectros de absorción	50
3.5. Perturbación láser y estados electrónicos	52
3.6. Simulación del estado excitado molecular	53
3.7. Cruzamientos no evitables durante la propagación nuclear	54
3.8. Análisis de las simulaciones NEXMD	55
3.8.1. Análisis de la matriz densidad de transición	56
3.8.2. Cálculo de los modos normales de vibración	58
<b>4. Linealización de cromóforos de parafenileno cíclicos</b>	<b>62</b>
4.1. Introducción	62
4.2. Métodos	64
4.3. Resultados y discusión	64
4.4. Conclusiones	75
<b>5. Procesos de relajación en nanoanillos de carbono</b>	<b>79</b>
5.1. Introducción	79
5.2. Métodos computacionales	81
5.2.1. Análisis de la matriz densidad de transición	81
5.2.2. Modos normales de equilibrio en estados excitados	83
5.3. Resultados y discusión	83
5.4. Conclusiones	96
<b>6. Propagación excitónica en nanojaulas de carbono.</b>	<b>98</b>
6.1. Introducción	98
6.2. Métodos	100
6.2.1. Seguimiento temporal y espacial del excitón	101
6.3. Resultados	102
6.4. Conclusiones	113
<b>7. Conclusiones generales</b>	<b>117</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>120</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>136</b>



## Capítulo 1

# Introducción general

Los estudios presentados en esta tesis se enmarcan en el campo de las simulaciones de procesos fotofísicos en polímeros conjugados, que necesariamente requieren la descripción de dinámicas no adiabáticas de múltiples estados electrónicos acoplados. Tanto en síntesis orgánica como en los métodos computacionales para simular fenómenos físicoquímicos en complejos moleculares, han ocurrido avances en paralelo y a su vez se han retroalimentado [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Por un lado, la continua síntesis de nuevos sistemas moleculares con las propiedades ópticas deseadas, permite su potencial utilización en una amplia variedad de distintos dispositivos optoelectrónicos [7, 8, 9, 10]. Por otro lado, el estudio de nuevos sistemas moleculares logra establecer relaciones estructura-dinámica-propiedad, implicando la identificación de las distintas características físicoquímicas que controlan las propiedades optoelectrónicas deseadas [11, 1, 2, 12, 13]. Así, las simulaciones permiten guiar la síntesis de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Además, el modelado de los procesos fotofísicos de interés y la comparación con resultados experimentales posibilita la evaluación y el subsiguiente continuo desarrollo de métodos de simulación más precisos [14, 15, 16, 17, 18].

Entre los materiales que despiertan un mayor interés en la síntesis orgánica

se encuentran los polímeros orgánicos  $\pi$ -conjugados [19, 20, 21, 1]. Un sistema  $\pi$ -conjugado extendido se forma con la superposición de orbitales “p” ocupados por un electrón desapareado de los átomos pertenecientes a una cadena polimérica, lo que provoca una deslocalización de electrones a lo largo del esqueleto polimérico, causante de sus propiedades semiconductoras y también de las conductoras cuando es dopado, es decir, cuando se altera el número de electrones  $\pi$  dando como resultado cambios muy drásticos en sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, estructurales, etc. Los materiales orgánicos  $\pi$ -conjugados presentan una gran variedad de topologías, fáciles de crear para hacerlas adecuadas a las aplicaciones deseadas en las áreas de la electrónica molecular y la fotovoltaica. En particular, en los últimos años, la síntesis de sistemas moleculares conjugados cíclicos, que incluyen variedades de nanoanillos de carbono del tipo de los cicloparafenilenos ([n]CPPs), nanoanillos compuestos de n unidades fenílicas [22, 23, 24], que se reconocen como los fragmentos más pequeños posibles de nanotubos de carbono de pared simple [23, 22] y [n]CPPs modificados con unidades de aceno [25, 26], cadenas de alquilo (formadas solo por átomos de carbono) [27, 28], tetrafenilo-sustituido [29], entre otros, ha brindado una amplia variedad de nuevas propiedades estructurales y ópticas que pueden ajustarse convenientemente para optimizar aplicaciones optoelectrónicas específicas [1, 30](Figura 1.1). Entre las posibles aplicaciones de esta familia de materiales, se encuentran los emisores de estado sólido y en solución, la captación de huéspedes, los transistores orgánicos de efecto de campo y los fluoróforos biológicos, entre otros [14, 15, 16, 17, 18].

La conjugación cíclica y curvada (dobles o triples enlaces alternados en nanoanillos y estructuras relacionadas), permite en estos materiales, obtener características únicas que pueden controlarse introduciendo cambios en el número y la composición química de sus unidades cromóforas (partes de la molécula que absorben o emiten en el rango visible del espectro) [31, 32]. Introduciendo en estas moléculas, grupos funcionales o acoplándolas con otras moléculas, como los fullerenos, es posible encontrar una versatilidad adicional para sus aplicaciones optoelectrónicas [33, 34, 35, 36]. La familia de los nanoanillos de

carbono [n]CPPs, resulta muy importante como paradigma, para el estudio de las relaciones estructura-dinámica-propiedad, en el conjunto más amplio de los nanomateriales  $\pi$ -conjugados. Su importancia radica tanto en características prácticas como fundamentales. Hoy en día, las propiedades ópticas de los nanoanillos pueden manipularse fácilmente con precisión atómica gracias a las capacidades del método de síntesis orgánica por etapas [37, 38, 39, 40]. La síntesis exitosa de una gran variedad de [n]CPPs modificados [22, 23, 41, 24] ofrece la posibilidad de estudiar sus propiedades ópticas dependientes del tamaño, para formular principios de diseño racionales.

En las cadenas de [n] para-fenilenos lineales ([n]LPPs, del inglés lineal paraphenylene), la configuración de mínima energía corresponde a una estructura con las n unidades fenileno de la molécula, contenidas en un mismo plano. En tal caso, el solapamiento entre los orbitales  $\pi$  es máximo, la conjugación  $\pi$  se extiende por todo el anillo (hay una completa deslocalización electrónica en toda la molécula). Esa configuración ideal, no es posible en los nanoanillos [n]CPPs, debido a que su geometría circular introduce impedimentos estéricos, es decir, las unidades fenileno contiguas se repelen por su acercamiento mutuo, debido a la curvatura en la molécula (“bending strain”, en inglés). Con la aparición de los impedimentos estéricos, las unidades fenileno contiguas del nanoanillo, rotan entre sí, y los ángulos diedros que forman los planos que continen a dichos fenilenos, quedan restringidos en su movimiento dependiendo del tamaño del nanoanillo y por ende de su curvatura. De esta forma, la extensión de la conjugación  $\pi$  en la molécula, también queda determinada por la curvatura y los impedimentos estéricos, a la vez que sus propiedades optoelectrónicas. En nanoanillos de pocas unidades fenileno, los impedimentos estéricos son suficientemente grandes para restringir los ángulos diedros entre fenilenos a valores relativamente bajos, favoreciendo la extensión de la conjugación  $\pi$  por todo el nanoanillo. En nanoanillos de mayor tamaño, esta restricción es menor y las unidades fenileno tienen mayor libertad de rotación. Mientras que en los [n]LPPS, el aumento de n conduce a un desplazamiento hacia el rojo en su máximo de absorción (debido a un aumento en la extensión de su conjugación),

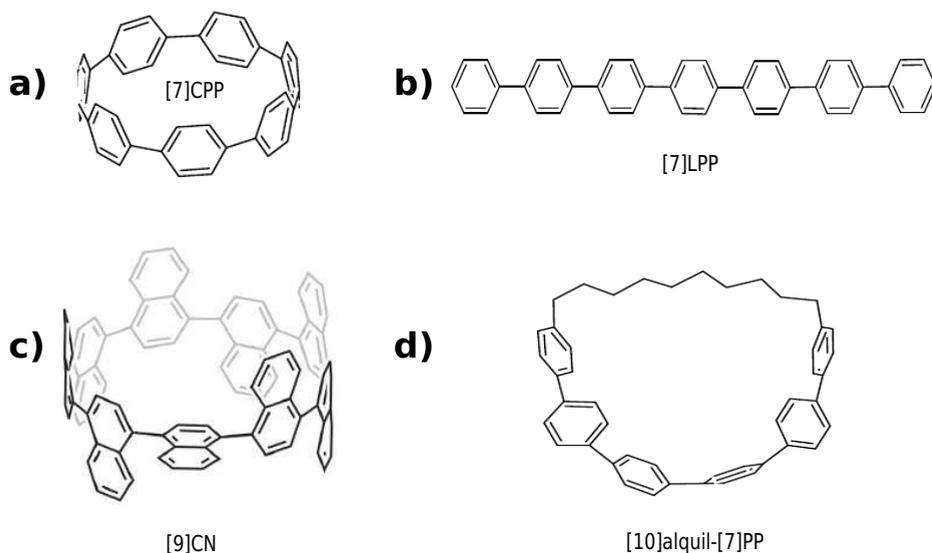


Figura 1.1: a) Cicloparafenileno de 7 unidades fenileno ([7]CPP), b) Parafenileno lineal de 7 unidades fenileno ([7]LPP), c) [9]CPP modificado, sustituyendo la unidad cromófora de fenileno por la unidad naftaleno, [9]ciclo-1,4 naftaleno ([9]CN), d) [7]CPP modificado con la adición de una cadena alquílica de 10 átomos de carbono, [10]alquil-[7]PP

en los nanoanillos  $[n]$ CPPs, la longitud de onda de absorción es independiente de su tamaño. Esto se debe a la existencia de dos efectos contrapuestos que se cancelan mutuamente. Por un lado, el incremento de unidades fenileno conduce a un desplazamiento hacia el rojo (al igual que en la cadena lineal). Por otro lado, el aumento del tamaño del anillo permite que los fenilenos adquieran mayor libertad de rotación entre sí (disminuye la curvatura provocando una disminución de la tensión estructural y de los impedimentos estéricos), lo que conduce a un desplazamiento hacia el azul. Ambos efectos se cancelan y conducen a longitudes de onda de absorción que son independientes. Esto no se observa en las propiedades de emisión, donde los nanoanillos presentan un desplazamiento de Stokes (diferencia entre la energía de emisión y la de absorción inicial) creciente, con una disminución de su tamaño (corrimiento al rojo en la emisión) [42, 43].

Es necesario establecer una conexión entre las variaciones estructurales del sistema molecular, y su impacto en el proceso de transferencia de energía luego de una fotoexcitación inicial, para controlar y eventualmente manipular ambos procesos, con el objetivo de optimizar propiedades previamente definidas [44, 45, 46, 47, 1]. Tras la fotoexcitación, distintos caminos de relajación no radiativa pueden desencadenar una serie de procesos complejos que afectan funcionalidades específicas, como la eficiencia de la emisión o alteraciones en su longitud de onda. La correcta simulación de la fotoexcitación, y posterior relajación del exceso de energía electrónica y vibracional, en sistemas moleculares complejos, necesita tener en cuenta procesos tales como conversión interna, transferencia de energía intramolecular, separación de cargas y localización espacial de excitones o autoconfinamiento de excitones (en inglés: self-trapping). Todos estos procesos, involucran el acoplamiento de múltiples estados electrónicos, por lo que su adecuada descripción incluye, necesariamente, métodos de dinámicas no adiabáticas en estados excitados [2, 15, 48, 49].

La simulación de dinámicas no-adiabáticas en estados excitados aplicada a sistemas moleculares complejos de tamaño intermedio ( $\sim 100 - 300$  átomos), está sujeta a la constante verificación de las múltiples aproximaciones consideradas y necesita una continua optimización para mejorar su eficiencia y así reducir el costo computacional, que de otro modo sería prohibitivo [2, 50, 51, 52]. Luego de la fotoexcitación, el sistema molecular evoluciona a través de un conjunto de estados electrónicos excitados, perdiendo gradualmente su energía electrónica y convirtiéndola en vibraciones moleculares (o calor). La eficiencia de este proceso de relajación electrónica y vibracional compite con la disipación de energía al entorno o hacia grados de libertad intramoleculares que actúan como baño térmico, sin participar activamente de la transferencia de energía desde el estado electrónico inicialmente excitado ( $S_n$ ), hacia el estado electrónico de más baja energía ( $S_1$ ) (esto es,  $S_n \rightarrow S_1$ ) desde donde ocurre la emisión [2, 53, 51, 52, 54].

Generalmente, las técnicas de dinámica molecular que incluyen múltiples estados electrónicos excitados, utilizan soluciones de la ecuación de Schrödin-

ger sobre la marcha (on-the-fly, en inglés), para los niveles electrónicos, y las fuerzas moleculares (métodos basados en potenciales interatómicos y gradientes de los mismos) [55, 56, 57, 58]. Dentro de este contexto, los métodos híbridos clásico-cuánticos son de los métodos de simulación más extensamente utilizados [58, 59, 60, 47]. Este tipo de métodos se basa en dos componentes básicos: el cálculo de propiedades de estructura electrónica, que permita la descripción adecuada de las superficies de energía potencial desde el punto de vista topológico y energético, y algoritmos de dinámica molecular, que tengan en cuenta los fenómenos no adiabáticos y la propagación de trayectorias clásicas.

El paquete computacional NEXMD, desarrollado en nuestro grupo de investigación junto a colaboradores, durante más de 10 años, se encuadra dentro de este tipo de metodología híbrida clásico-cuántica [2, 1]. Con su ayuda se pueden describir, de forma muy eficiente, los fenómenos fotoinducidos y la posterior relajación electrovibracional en sistemas moleculares  $\pi$ -conjugados extendidos. Utiliza el paquete semiempírico de mecánica cuántica (semiempirical quantum mechanics (SQM), en inglés) de la biblioteca AmberTools, del programa Amber [61]. Permite realizar tanto simulaciones de dinámicas adiabáticas (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer) como simulaciones no-adiabáticas (más allá de los límites de validez de la aproximación de Born-Oppenheimer (NAMD), del inglés: non adiabatic molecular dynamics), para sistemas moleculares realistas grandes (del orden de los cientos de átomos) con tiempos de duración que se extienden hasta varios picosegundos.

En el caso de simulaciones NAMD, NEXMD hace uso del algoritmo de la mínima cantidad de saltos en las trayectorias (FSSH, del inglés fewest switches surface hopping) para tratar las transiciones cuánticas sobre múltiples estados electrónicos excitados [62, 63]. Las poblaciones de los estados electrónicos excitados, se obtienen utilizando la aproximación de osciladores electrónicos colectivos (CEO, por sus siglas en inglés) [64, 65] que incluye la interacción de configuraciones singlet (CIS, por sus siglas en inglés) [66, 67, 68] y el modelo semiempírico de Hamiltoniano AM1 [69]. La utilidad y exactitud del paquete

NEXMD quedan registradas en los variados sistemas estudiados que van desde oligómeros y polímeros [70, 71, 72, 73, 74, 43, 75, 76, 28, 77], complejos almacenadores de luz (light harvesting complexes (LHCs)) [78, 79, 80], materiales energéticos [81, 82, 83] y otros [84]. Recientemente fue lanzado para su uso a la comunidad, al que se puede acceder desde el sitio: <https://github.com/lanl/NEXMD>.

En el marco del paquete computacional NEXMD, el análisis de la redistribución de los excitones, la localización final de los mismos, y la migración intra-anillo durante los procesos de conversión interna, se realiza a partir de la evolución en el tiempo de la matriz de densidad de transición electrónica correspondiente al estado excitado [2, 1, 44]. La matriz densidad de transición caracteriza la variación de la matriz densidad de carga del estado básico, en la configuración molecular correspondiente, producto de la excitación [65, 85]. A través del seguimiento temporal de esta matriz de densidad de transición, se describen las propiedades excitónicas antes de la fluorescencia, y se puede crear una estrecha relación entre estas propiedades y las propiedades estructurales que se obtienen de la evolución nuclear[65].

En la presente tesis, se estudian las propiedades estructurales, dinámicas y ópticas, de tres tipos de nanoanillos de carbono relacionados con los [n]CPPs. Los sistemas estudiados representan un aporte a potenciales nuevas aplicaciones en el área de la optoelectrónica. Los tres sistemas presentan particularidades distintas que requieren un análisis específico de sus propiedades con el objeto de establecer sus distintas relaciones estructura-dinámica-propiedades ópticas.

El común denominador de los sistemas estudiados es la existencia de la conjugación cíclica. Esta característica introduce cambios respecto a los correspondientes sistemas moleculares conjugados lineales, por ejemplo: variaciones en la extensión de la deslocalización electrónica, tensiones estructurales, efectos vibracionales, tiempos de relajación electrónica, eficiencia del solapamiento de las nubes electrónicas, variaciones en la dependencia de las propiedades ópticas según su tamaño, etc.

Inicialmente, se estudian los cambios graduales en las propiedades de absorción y emisión, relajando las tensiones del nanoanillo mientras se incrementa la curvatura radial mediante la incorporación sistemática de grupos alquilo enlazados a sus extremos. De este modo, se exploran los cambios estructurales, dinámicos y ópticos, debido a la gradual linealización de la conjugación.

Posteriormente, se estudian los efectos de sustituir la unidad fundamental que constituye el nanoanillo. Para ello, se reemplazan las unidades de fenileno por unidades de naftaleno. Debido al mayor tamaño de las unidades de naftaleno respecto a las unidades de fenileno, se introducen cambios significativos en las capacidades de rotación individual de cada unidad constitutiva. Esto conduce a variaciones en la deslocalización y migración intra-anillo del excitón, conversión interna y efectos vibracionales.

Finalmente, se aborda el estudio estructural, dinámico y óptico de nanojaulas de carbono de distinto tamaño. Estas nanojaulas poseen la potencial aplicación de actuar como transportadoras de distintos compuestos introducidos en su interior.

La presente tesis está organizada del siguiente modo: luego del capítulo I: Introducción general, el capítulo II expone las bases teóricas de los cálculos de estructura electrónica, y de las dinámicas moleculares no adiabáticas con transiciones cuánticas, que sustentan todo el esquema NEXMD. En el capítulo III se describen los métodos específicos aplicados a los cálculos de simulaciones no-adiabáticas en estados excitados, tal como se implementa en el paquete NEXMD. Así mismo, se presentan los distintos observables, que contribuyen a la descripción de los fenómenos de interés en las simulaciones practicadas. Los capítulos IV, V y VI, se concentran, respectivamente, en el estudio que se hace en diferentes variantes de nanoanillos consideradas en este trabajo. Finalmente, el capítulo VII concierne a las conclusiones generales y perspectivas de esta tesis, abriendo la puerta a varios proyectos de potencial interés, en el área de

---

las simulaciones de dinámicas moleculares no adiabáticas.

## Capítulo 2

# Dinámicas no adiabáticas en estados excitados

## Introducción

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de las simulaciones de dinámica molecular no-adiabática en estados excitados (NEXMD, por Non-adiabatic Excited-state Molecular Dynamics). Los sistemas estudiados involucran un número significativo de estados electrónicos excitados acoplados ( $\sim 30$ ), en sistemas moleculares conjugados extendidos de tamaño medio-grande (hasta 200 átomos aproximadamente). Las dinámicas NEXMD se enmarcan dentro del tipo de dinámicas directas, esto es, en tiempo real (“on the fly”, en inglés) utilizando métodos mixtos clásico-cuánticos. Estos métodos se caracterizan por la propagación clásica de los núcleos atómicos del sistema molecular estudiado bajo la influencia de la nube electrónica que lo compone. En cada paso de la propagación nuclear, se evalúan las energías, gradientes y acoplamientos no-adiabáticos del sistema electrónico, para obtener el nuevo campo de energía potencial percibido por los núcleos.

## Descripción del estado básico molecular

Cuando se dice que una molécula está en el estado básico o fundamental, se entiende que sobre ella no actúan campos electromagnéticos externos y que se encuentra en equilibrio termodinámico con el medio. El Hamiltoniano que describe a una molécula genérica, en estado básico, formada por  $M$  núcleos, caracterizados por su posición  $\vec{R}_k$  y su carga  $Z_k e$  y  $N$  electrones, con posiciones  $\vec{r}_i$  y carga  $-e$ , se escribe como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\vec{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

$k$  e  $i$  se refieren al  $k$ -ésimo núcleo e  $i$ -ésimo electrón de la molécula respectivamente,  $M_k$  es la masa del  $k$ -ésimo núcleo,  $m_e$  la masa del electrón,  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío y  $\hbar$  la constante de Planck [67]. Los seis términos en (2.1) se pueden reescribir como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,n-n} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e}, \quad (2.2)$$

donde  $\hat{H}_{k,n}$  y  $\hat{H}_{k,e}$  se asocian a la energía cinética de núcleos y electrones respectivamente, mientras que  $\hat{H}_{p,n-n}$ ,  $\hat{H}_{p,e-e}$  y  $\hat{H}_{p,n-e}$  corresponden a la energía potencial de la interacción núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón respectivamente.

El estado básico es la solución de menor energía del problema independiente del tiempo o problema estacionario:

$$\hat{H}\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = E\Psi(\vec{X}, \vec{x}), \quad (2.3)$$

mientras que el problema más general a resolver consiste en encontrar la función

de onda total  $\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t)$ , tal que satisfaga la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{X}, \vec{x}, t), \quad (2.4)$$

y así poder obtener las probabilidades de cada configuración nuclear y electrónica a cualquier instante de tiempo.  $\vec{X}$  y  $\vec{x}$  representan las coordenadas de posición y de espín de todos los núcleos y electrones respectivamente:

$$\begin{aligned} \vec{X} &\equiv (\vec{R}_1, \Sigma_1, \vec{R}_2, \Sigma_2, \dots, \vec{R}_M, \Sigma_M) \equiv (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_M) \\ \vec{x} &\equiv (\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \equiv (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Para darle solución a los problemas independiente (2.3) y dependiente (2.4) del tiempo respectivamente, es imprescindible incorporar aproximaciones a varios niveles, debido a la alta dimensionalidad que a menudo involucran, en particular si se trata de hallar el estado básico para una molécula del orden de los cientos de átomos.

## Aproximación adiabática

Una de las aproximaciones más conocidas y útiles para describir el movimiento de una molécula en su estado básico, en particular de aquellas compuestas por cientos de átomos, como ocurre en esta tesis, es la aproximación adiabática [67, 66]. Bajo la aproximación adiabática se asume que el movimiento de núcleos y electrones se puede describir separadamente. Matemáticamente se expresa mediante la siguiente factorización:

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) = \psi_n(\vec{X}, t) \psi_e(\vec{X}; \vec{x}, t), \quad (2.6)$$

donde  $\psi_n(\vec{X}, t)$  es la función de onda que describe a los núcleos y  $\psi_e(\vec{X}; \vec{x}, t)$  la función de onda que describe a los electrones con coordenadas  $\vec{x}$  para una configuración nuclear  $\vec{X}$  dada.

La validez de esta factorización descansa en el hecho de que la masa del electrón es casi dos mil veces menor que la del núcleo más ligero, de modo tal que ante pequeñas variaciones del movimiento nuclear, los electrones pueden encontrar su nuevo estado de equilibrio en una escala de tiempo insignificante con respecto a la nuclear.

## Descripción de los electrones

### Aproximación de Born-Oppenheimer

Bajo la aproximación adiabática, la energía total de la molécula,  $E$ , en cada instante de tiempo o para cada configuración nuclear, adquiere la forma:

$$E = \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\psi_n(\vec{X})}{\psi_n(\vec{X})} + E_e(\vec{X}), \quad (2.7)$$

donde  $E_e$  es la energía del sistema electrónico y satisface la ecuación de Schrödinger estacionaria para los electrones:

$$(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\psi_e(\vec{X}; \vec{x}) = E_e\psi_e(\vec{X}; \vec{x}). \quad (2.8)$$

Si se desprecia completamente la energía cinética de los núcleos en (2.7), lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer [67], se obtiene que la energía total de la molécula  $E$ , para una configuración  $\vec{X}$  de los núcleos, es la energía de interacción coulombiana entre ellos más la contribución de la nube electrónica  $E_e(\vec{X})$ . Todos los métodos desarrollados para encontrar la mejor solución a la ec. (2.8) se conocen como cálculos de estructura electrónica y típicamente resultan la parte que mayor esfuerzo computacional requiere en los programas de simulación de fenómenos moleculares.

### Aproximación de Hartree-Fock

La solución de (2.8) requiere necesariamente de aproximaciones, casi para cualquier sistema de muchos electrones es imposible encontrar la solución exacta a esa ecuación. Con ayuda del método variacional, el problema se transforma en un problema de optimización. Dado que se trata de describir el estado básico de la molécula y se sabe que la energía total  $E$  en dicho estado será la mínima

que pueda alcanzar el sistema, se postula una función de onda de prueba  $\Phi$  que aproxime al estado básico  $\psi_e$  y se resuelve el problema de optimización que consiste en encontrar la función  $\Phi$  que minimice la cantidad:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E[\psi_e]. \quad (2.9)$$

La exploración del espacio funcional accesible a la función multidimensional  $\Phi$  se puede llevar a cabo enfocándose en diferentes subespacios, caracterizados por una forma específica para  $\Phi$ . De las diferentes propuestas surgen las distintas aproximaciones que se utilizan en los cálculos de estructura electrónica.

Una de las aproximaciones más conocidas y utilizadas es la de Hartree-Fock (HF), basada en proponer una función de onda electrónica total  $\Phi$  como un determinante de Slater formado por  $N$  funciones de onda uniparticulares  $\phi_i(\vec{x}_k)$  (orbitales moleculares), donde las variables  $\vec{x}_k = (\vec{r}_k, \sigma_k)$ , representan los grados de libertad espaciales y espinoriales del  $k$ -ésimo electrón:

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_3(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \phi_3(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \phi_3(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \\ &\equiv |\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N|. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Este determinante, a diferencia de otras proposiciones, garantiza la validez del principio de exclusión de Pauli que implica la antisimetría de la función de onda electrónica con respecto a la permutación de electrones.

Empleando un sistema adecuado de unidades (usualmente el sistema de unidades atómicas), se puede expresar el Hamiltoniano electrónico como sigue:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \hat{h}_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}), \quad (2.11)$$

donde

$$\hat{h}_1(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2.12)$$

$$\hat{h}_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) = \frac{1}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|}, \quad (2.13)$$

$$V(\vec{r}) = -\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}|}. \quad (2.14)$$

En (2.11) hay dos tipos de operadores, aquellos que actúan sobre un electrón  $\hat{h}_1(\vec{r})$ , asociados a la energía cinética de cada electrón y a la interacción con el campo generado por los núcleos de la molécula, y los operadores que actúan sobre pares de electrones  $\hat{h}_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2})$ , asociados a la energía potencial de interacción electrón-electrón.

Al introducir el determinante de Slater (2.10) y la forma explícita del Hamiltoniano (2.11) en el problema variacional (2.9) se obtienen un conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{F}\phi_k = \varepsilon_k\phi_k, \quad (2.15)$$

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (2.16)$$

$$\hat{J}_i\phi_k = \int \frac{|\phi_i(\vec{x}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_2 \phi_k(\vec{x}_1), \quad (2.17)$$

$$\hat{K}_i\phi_k = \int \frac{\phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{P}_{12}[\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)]}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_2. \quad (2.18)$$

Los operadores  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$ : de Coulomb e intercambio respectivamente, están asociados con la interacción electrostática entre distribuciones de carga el primero, y el segundo con el principio de exclusión de Pauli respectivamente.

Las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven de forma autoconsistente, inicialmente se propone un conjunto de orbitales  $\{\phi_k\}$ , se evalúan los operadores

$\hat{K}_i$  y  $\hat{J}_i$ , se resuelve el problema de autovalores y autovectores (2.15), se compara la energía encontrada con la del paso previo y se repite este procedimiento hasta que se alcance un valor de energía tal, que al compararla con la energía del paso previo, la diferencia sea menor que cierta tolerancia preestablecida.

Finalmente, la energía de un sistema electrónico que se describe por medio de la aproximación de Hartree-Fock, queda expresada así:

$$E_{HF} = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N [\langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle], \quad (2.19)$$

donde las  $\varepsilon_k$  se interpretan como las energías de los  $N$  orbitales moleculares ocupados que se utilizan en la construcción de  $\Phi_{HF}$ , o sea, los  $N$  primeros orbitales por orden de energía que resultan del problema autoconsistente. Esta interpretación se la debemos a Kopmans (1933) [67].

### Aproximación de Hartree-Fock-Roothaan

Roothaan en 1951 [67], propuso una alternativa para resolver la aproximación de HF expresando los orbitales  $\phi_k$  como una combinación lineal de  $N_b$  funciones, llamadas orbitales atómicos (AO):

$$\phi_k(\vec{x}) = \sum_{p=1}^{N_b} c_{pk} \chi_p(\vec{x}). \quad (2.20)$$

De esta manera se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$\sum_{m=1}^{N_b} \{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{n,q=1}^{N_b} c_{ni} c_{qi}^* [ \langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle ] \} c_{ml} = \varepsilon_l \sum_{m=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_m \rangle c_{ml}, \quad (2.21)$$

que escritas de forma compacta se expresan como:

$$\mathbf{F} \vec{c}_l = \varepsilon_l \mathbf{O} \vec{c}_l, \quad (2.22)$$

donde  $\mathbf{F}$  es la matriz de Fock, cuyos elementos están dados por:

$$F_{pm} = \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{n,q=1}^{N_b} c_{ni} c_{qi}^* [\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle], \quad (2.23)$$

mientras  $\mathbf{O}$  es la matriz de solapamientos, cuyos elementos se definen como:

$$O_{pm} = \langle \chi_p | \chi_m \rangle, \quad (2.24)$$

y  $\vec{c}_l$  es el vector que contiene todos los pesos correspondientes a los  $N_b$  elementos de la base  $\{\chi_k\}$  para el orbital  $l$ ,  $\phi_l = \sum_{i=1}^{N_b} c_{il} \chi_i$ .

El sistema de ecuaciones (2.21) se puede resolver utilizando distintos métodos numéricos. La principal ventaja de la aproximación de Roothaan consiste en transformar el problema de determinar un número infinito de valores (los valores de todos los orbitales ocupados en todos los puntos del espacio de las coordenadas) en el de determinar solamente un número finito de parámetros (los coeficientes del desarrollo de los orbitales en la base prefijada). Esto significa que es posible mejorar cualquier cálculo de forma sistemática, y que la calidad de un cálculo dado depende de la calidad del conjunto base seleccionado.

Para un sistema de capa cerrada (closed-shell, en inglés), las ecuaciones de HFR toman la siguiente forma:

$$\sum_{m=1}^{N_b} \{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{n,q=1}^{N_b} c_{ni} c_{qi}^* [2 \langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle] \} c_{ml} = \epsilon_l \sum_{m=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_m \rangle c_{ml}. \quad (2.25)$$

En (2.25), también conocido como aproximación restringida de Hartree-Fock (HFR), las  $N_b$  funciones base  $\{\chi_p\}$  dependen solamente de las coordenadas de posición. Una vez resuelto, se encuentran  $N_b \geq N$  orbitales ortonormales y se construye el estado básico: el determinante de Slater  $\Phi_0 = \Phi_{HF}$ , usando los primeros  $N/2$  orbitales ocupados por pares de electrones de distinto espín. Los restantes orbitales de mayor energía podrán usarse para representar estados excitados electrónicos [67].

### Selección del conjunto base y métodos semiempíricos

Cuando se decide optar por la aproximación de HFR para construir la función de onda de prueba  $\Phi$  que pueda insertarse en el problema de optimización (2.9), se necesita la selección previa de un conjunto de funciones base (AO), y aproximaciones para la resolución de las integrales de uno ( $\langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle, \langle \chi_p | \chi_m \rangle$ ) y dos electrones ( $\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle$ ).

Existen dos criterios principales para seleccionar la base en la que se expanden los orbitales moleculares: el primero, deben comportarse en concordancia con la física del problema, y el segundo, deben garantizar que las integrales que definen los elementos matriciales del operador de Fock puedan ser evaluadas eficientemente. El primer criterio sugiere el uso de funciones exponenciales localizadas en los núcleos, debido a que tales funciones son conocidas como soluciones exactas del átomo de hidrógeno. Sin embargo, computacionalmente se hace difícil el trabajo con funciones exponenciales, es por eso que en muchos casos se sustituyen por funciones gaussianas, generando integrales más eficientes a pesar de perder exactitud en la descripción de las propiedades electrónicas del sistema considerado. Las funciones base (AO) más utilizadas en el cálculo de estructura electrónica son los orbitales tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) (2.26) y los orbitales tipo gaussianas (GTO) (2.27):

$$\chi(\vec{r}) = \chi_{\vec{R}, \zeta, n, l, m}(\vec{r}) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.26)$$

$$\chi(\vec{r}) = \chi_{\vec{R}, \alpha, n, l, m}(\vec{r}) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.27)$$

donde  $\chi(\vec{r})$  representa el estado de cada electrón, de un átomo localizado en el origen de coordenadas,  $N$  es una constante de normalización, las funciones  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos para la parte angular y los parámetros  $\zeta$  y  $\alpha$  dependen de si el orbital es tipo  $s$  o tipo  $p$ . Los orbitales STO se usan mayormente en sistemas monoatómicos y diatómicos, en los que se requiere un nivel alto de exactitud.

Aunque la introducción de un conjunto base adecuado  $\{\chi(\vec{r})\}$ , según el problema físico de interés, ayude a resolver el sistema de ecuaciones (2.25), las integrales que en él aparecen son la principal causa de que los cálculos de HF sean computacionalmente costosos. El costo de hacer los cálculos de HF formalmente escala a la cuarta potencia del número de funciones bases [86, 87]. Con la introducción de los modelos semiempíricos es posible acelerar muchísimo estos cálculos y extender su aplicabilidad a sistemas más grandes y de mayor interés para la química computacional [86, 87]. Los métodos semiempíricos se basan en introducir aproximaciones drásticas a las integrales que definen las interacciones en las ecuaciones (2.25), típicamente se desprecian muchas de las integrales y otras se determinan directamente de la data experimental, o se calculan exactamente a través de fórmulas analíticas, o por una expresión paramétrica apropiada. La calidad de los resultados semiempíricos depende en gran medida de la idoneidad de la parametrización para captar las interacciones más relevantes del sistema estudiado.

Entre los métodos semiempíricos más conocidos están el de Hückel (1931) y de Hückel extendido o Hoffmann (1963). Estos logran transformar el sistema de ecuaciones (2.25) en un problema no iterativo que solo requiere de integrales de un solo electrón (electrones  $\pi$  en el caso de Hückel y solo electrones de valencia en el caso de Hoffmann), utilizando un Hamiltoniano efectivo. El método de Pariser-Parr-Pople (PPP) (1953) es una generalización del método de Hückel para electrones  $\pi$  de moléculas orgánicas, pero incluyendo operadores de dos electrones [67, 86, 87]. La generalización a electrones de valencia fue hecha por Pople (1965) quien introdujo una jerarquía de aproximaciones a las integrales que satisfacen la invariancia rotacional y otros criterios de consistencia. Desde 1965 hasta 1990 Deward y su equipo desarrollaron y parametrizaron métodos semiempíricos autoconsistentes tanto para la consideración de solo los electrones  $\pi$  (1965-1970) como para todos los electrones de valencia (1967-1990), teniendo como objetivo una descripción realista de las superficies de energía potencial del estado básico, particularmente para moléculas orgánicas. Sus trabajos culminaron en el método con base INDO, llamado MINDO/3 (1975) y dos métodos

basados en NDDO conocidos como MNDO(1977) y AM1(1985). Una parametrización posterior e independiente de MNDO dio lugar a PM3 (1989). Estos últimos, AM1 y PM3 son los más comúnmente utilizados actualmente [86, 87].

La aproximación principal en la que están basados todos estos métodos se conoce como ZDO (zero differential overlap) y consiste en despreciar el producto de funciones centradas en diferentes núcleos y con las mismas coordenadas electrónicas, trae como consecuencias que:

- La matriz de solapamiento  $\mathbf{O}$ , cuyos elementos están dados por (2.24), se reduzca a la matriz unidad.
- Las integrales de un electrón  $\langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle$  que involucran tres centros (dos de las funciones bases y uno del operador  $\hat{h}_1$ ) se desprecien.
- Todas las integrales de dos electrones  $\langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle$ , en las que se involucren funciones base de tres o cuatro átomos, que son las más numerosas, se desprecien.

Cuando se emplea la aproximación ZDO, se reduce el número de integrales necesarias, en cada paso autoconsistente, a solamente cinco tipos de integrales de dos electrones de un solo centro y 22 de dos centros, además de involucrar al menos, 12 parámetros por átomos. En particular, el método AM1 se destaca por la habilidad de reproducir mejor los enlaces entre hidrógenos y mejorar la energía de activación para las reacciones químicas [69], además de reproducir muy bien las estructuras moleculares [69, 87, 67].

### Métodos post-HFR. Efectos de correlación

En muchas ocasiones, los métodos semiempíricos simplifican demasiado el problema computacional, reduciendo el número de integrales en los cálculos de HFR y generando una pérdida importante en la exactitud de la solución. Mejores soluciones se obtienen incluyendo los efectos de correlación, que surgen de proponer términos adicionales al determinante de Slater de HF en (2.9) y devuelven una energía menor. Algunos de los métodos que incluyen los efectos

de correlación son la teoría de perturbación de Moller-Plesset (MP), la aproximación interacción de configuraciones (CI) y las aproximaciones de clústeres acoplados (CC) [86, 87]. La aproximación CI es una de las más utilizadas en la comunidad por su fácil implementación [67]. En esta aproximación se propone como función de prueba  $\Phi$  para sustituir en (2.9) una combinación lineal de determinantes de Slater ( $\Phi_I$ ), contruidos con los  $N_b$  orbitales moleculares  $\{\phi_k\}$  que se obtienen de resolver las ecuaciones HFR, dada una base prefijada  $\{\chi_j\}$ , con  $N_b$  orbitales atómicos:

$$\Phi = \sum_{I=0}^{N_{CI}} C_I \Phi_I, \quad (2.28)$$

$\Phi_0 = \Phi_{HF}$  ( $I = 0$ ), es el determinante de Slater que resulta de resolver las ecuaciones de HFR, mientras cada uno de los  $\Phi_I$  con  $I \neq 0$  representan estados moleculares donde se excitan: un único electrón (CIS, del inglés: Configurational Interaction Single), dos electrones (CID, del inglés: Configurational Interaction Double), o muchos electrones (MCI, del inglés: Configurational Interaction Double). En la construcción de estos determinantes de Slater se usan los operadores de creación ( $\hat{a}^+$ ) aniquilación ( $\hat{a}$ ), que actúan de a pares y son útiles en la representación de un suceso en el que se puede pensar que un solo electrón desapareció de un estado  $l$  y apareció en uno  $k$ . Por la importancia que reviste en el presente trabajo, se presenta a continuación, una descripción breve del método CIS empleando dichos operadores.

En la solución de las ecuaciones de HFR se obtiene un conjunto de orbitales,  $N_b \leq N$ , de los cuales se utilizan los primeros  $N/2$  con menor energía, para ser doblemente ocupados donde construir el determinante de Slater  $\Phi_0 = \Phi_{HF}$  que representa el estado básico,  $N$  es el número total de electrones. Los restantes orbitales  $N_b - N/2$  se consideran orbitales virtuales, y el sentido físico de estos se verifica a través del teorema de Koopman [67]. La configuración para el estado básico  $\Phi_0$  se denota:

$$\Phi_0 = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}|. \quad (2.29)$$

Las barras indican la formación de un determinante de Slater con los orbitales  $\phi$ . La eliminación del electrón que está en el orbital  $n$ , ( $n \leq N/2$ ), o sea un electrón con energía  $\varepsilon_n$ , se puede representar con la siguiente operación:

$$\begin{aligned}\hat{a}_n \Phi_0 &= \hat{a}_n |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}| \\ &= \hat{a}_n |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_n, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{N/2}| \\ &= |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{N/2}|,\end{aligned}\tag{2.30}$$

y si a la vez se hace aparecer un electrón con energía  $\varepsilon_\nu$ , ( $\varepsilon_{N/2} < \varepsilon_\nu < \varepsilon_{N_b}$ ) entonces, tal configuración se puede representar por el determinante:

$$\begin{aligned}&|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{N/2}, \phi_\nu| \\ &= \hat{a}_\nu^+ |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{N/2}| \\ &= \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_n |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_n, \phi_{n+1}, \dots, \phi_{N/2}| \\ &= \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_n \Phi_0 \\ &\equiv \Phi_n^\nu.\end{aligned}\tag{2.31}$$

$\hat{a}_\nu^+$  crea un electrón en el orbital  $\nu$ . Esta notación representa un determinante de Slater donde se sustituyó el orbital con energía  $\varepsilon_n$  por el orbital con energía  $\varepsilon_\nu$  y se dice que representa un estado con una sola excitación electrónica, estado single. Nótese que esta forma de construir el determinante permite decir que representa un par electrón-hueco, es decir, un excitón, el electrón descrito por  $\phi_n$  se mueve al estado de mayor energía descrito por  $\phi_\nu$  y deja en su lugar un hueco. Del mismo modo, la notación  $\Phi_{mnp}^{\nu\lambda\mu}$  representa un determinante de Slater formado por los orbitales moleculares que constituyen a  $\Phi_0$  donde se sustituyen a la vez los orbitales  $\phi_m$ ,  $\phi_n$  y  $\phi_p$  por los orbitales  $\phi_\nu$ ,  $\phi_\lambda$  y  $\phi_\mu$ , respectivamente. En este caso, se dice que el nuevo estado es triplemente excitado.

De manera similar al caso de HF, cuando se emplea el ansatz (2.28) en el problema de optimización (2.9), se obtiene igualmente un problema generalizado de autovalores y autovectores:

$$\mathbf{H}\vec{C} = \lambda\mathbf{O}\vec{C},\tag{2.32}$$

donde:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{kj} &= \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_J \rangle, \\ \mathbf{O}_{kj} &= \langle \Phi_K | \Phi_J \rangle,\end{aligned}\tag{2.33}$$

y el autovalor  $\lambda$  es la energía buscada:

$$\lambda = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}.\tag{2.34}$$

El caso especial en que una de las configuraciones es la configuración de estado básico y las restantes, configuraciones con un único electrón excitado, se conoce como interacción de configuraciones singlet (CIS):

$$\begin{aligned}\Phi_I &= \Phi_0, \\ \Phi_J &= \Phi_n^\nu.\end{aligned}\tag{2.35}$$

En este caso se verifica, que los elementos  $\langle \Phi_J | \hat{H}_e | \Phi_I \rangle = 0$  y esto implica que la función de onda de estado básico bajo esta consideración no puede mejorar respecto a la obtenida con la aproximación de HFR. En este caso, la ecuación secular queda:

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_{11} & E_{12} & \dots & E_{1p} \\ 0 & E_{21} & E_{22} & \dots & E_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & E_{p1} & E_{p2} & \dots & E_{pp} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_p \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_p \end{pmatrix},\tag{2.36}$$

donde  $p = N$ . ( $N_b - N$ ) es el número de configuraciones que interactúan cuando se trata de una única excitación electrónica, es decir, se representa un único excitón en la molécula. Al observar que la solución de HFR no se afecta por la inclusión de una sola excitación electrónica, se podría pensar en el proceso de HFR como una optimización de orbitales en las que no importa si se introducen

excitaciones de un solo electrón. Este método CIS no se puede usar, entonces, para encontrar un mejor estado básico con menor energía que la de HFR, sin embargo, sí es muy útil cuando se quieren describir estados excitados de la molécula en su totalidad.

Solo en el caso en el que también se incluyen dobles excitaciones (o más) la energía total puede resultar menor, es decir, se puede obtener una menor energía para el estado básico que la obtenida mediante el determinante HF. La consideración de todas las combinaciones posibles de determinantes que representan simples, dobles o triples excitaciones puede acarrear un formidable problema computacional debido al excesivo número de combinaciones, intratable con las capacidades de cómputo actuales. Por otro lado, también pueden aparecer problemas con la consistencia del tamaño al restringir el número de excitaciones, con lo cual la tarea de encontrar la aproximación adecuada para mejorar el cálculo de HF también se complica [67].

### Matriz densidad del estado básico

Muchas veces, en la descripción del movimiento electrónico basta contar con la densidad electrónica, sin necesidad de evaluar la función de onda electrónica. Por la importancia que tiene para el presente trabajo, se le dedica esta sección. El conocimiento de la matriz densidad del estado básico de un sistema electrónico:  $\rho^{00}$ , nos permite obtener cualquier observable de interés  $A$ :

$$A = Tr(\rho^{00} \mathbf{A}), \quad (2.37)$$

siendo  $\mathbf{A}$  la matriz asociada al operador  $\hat{A}$  del observable en cuestión.

Si se considera la densidad electrónica de carga definida como:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle, \quad (2.38)$$

y se desea obtener una expresión para el estado definido por el determinante de

Slater de un conjunto de orbitales moleculares, siguiendo el formalismo de HFR, se obtiene:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.39)$$

Al desarrollar los orbitales moleculares en el conjunto de orbitales atómicos base seleccionado, se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} |\phi_i(\vec{r})|^2 &= \phi_i^* \phi_i = \left( \sum_{j=1}^{N_b} c_{ij}^* \chi_j^* \right) \left( \sum_{k=1}^{N_b} c_{ik} \chi_k \right) \\ &= (\chi_1, \chi_1, \dots, \chi_{N_b}) \begin{bmatrix} c_{i1}^* c_{i1} & c_{i1}^* c_{i2} & \dots & c_{i1}^* c_{iN_b} \\ c_{i2}^* c_{i1} & c_{i2}^* c_{i2} & \dots & c_{i2}^* c_{iN_b} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{iN_b}^* c_{i1} & c_{iN_b}^* c_{i2} & \dots & c_{iN_b}^* c_{iN_b} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_{12} \\ \vdots \\ \chi_{N_b} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Donde la matriz  $\rho_{0i} = \begin{bmatrix} c_{i1}^* c_{i1} & c_{i1}^* c_{i2} & \dots & c_{i1}^* c_{iN_b} \\ c_{i2}^* c_{i1} & c_{i2}^* c_{i2} & \dots & c_{i2}^* c_{iN_b} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{iN_b}^* c_{i1} & c_{iN_b}^* c_{i2} & \dots & c_{iN_b}^* c_{iN_b} \end{bmatrix}$ , se denomina matriz

densidad uniparticular del estado básico, correspondiente al orbital molecular  $\phi_i$ . Empleando este conjunto de matrices, la expresión para la densidad de carga en el espacio tridimensional queda como sigue:

$$\rho(\vec{r}) = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{N_b}) [\rho_{01} + \rho_{02} + \dots + \rho_{0N}] \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_{N_b} \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Así,  $\rho^{00} = \rho_{01} + \rho_{02} + \dots + \rho_{0N}$ , es la matriz densidad del estado básico para un sistema de electrones que se describe a través del conjunto de orbitales moleculares  $\{\phi_i\}$ :

$$\rho^{00} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N_b} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N_b} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N_b1} & a_{N_b2} & \dots & a_{N_bN_b} \end{bmatrix}.$$

La matriz  $\rho^{00}$  es una matriz simétrica. Sus elementos diagonales representan la probabilidad de ocupación de los orbitales atómicos  $\{\chi_k\}$  en los que fueron desarrollados los orbitales moleculares  $\{\phi_i\}$ , mientras los elementos no diagonales se denominan coherencias entre orbitales atómicos, indican la probabilidad de que dichos orbitales se solapen.

De forma compacta se puede expresar la densidad de carga, empleando la matriz densidad, como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^{00} \chi_i(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}). \quad (2.42)$$

Otra manera de definir la matriz densidad electrónica es utilizando la notación conocida como segunda cuantización. Según esta notación, la densidad de carga del  $m$ -ésimo orbital atómico (de los  $N_b$  accesibles) [65, 85] es:

$$\bar{\rho}_{mm} = \langle \Phi_{HF} | c_m^+ c_m | \Phi_{HF} \rangle = \rho_{mm}^{00}, \quad (2.43)$$

donde  $c_m^+$  ( $c_m$ ) son los operadores de creación (aniquilación) de densidad de carga. Esta notación es importante para la comprensión de otras matrices, conocidas como matrices de densidad de transición, que se emplean más adelante en este trabajo, para representar excitaciones en sistemas electrónicos de interés.

## Dinámica nuclear

Usualmente, para describir el movimiento nuclear de un sistema multicromofórico conjugado, que contiene alrededor de cientos de átomos, resulta adecuado realizar un tratamiento clásico del mismo [88, 50]. Teniendo en cuenta que sobre

la molécula no actúan campos ni torques externos iniciales, el sistema de  $M$  núcleos se podrá describir por medio de las ecuaciones clásicas de Langevin [89]:

$$M_k \ddot{\vec{R}}_k(t) = -\nabla E_0(\vec{R}(t)) - \gamma M_k \dot{\vec{R}}_k(t) + A_k(t), \quad (2.44)$$

donde  $-\nabla E_0(\vec{R}(t))$  corresponde a la fuerza que ejerce sobre los núcleos la superficie de energía potencial del estado básico electrónico, obtenida con alguno de los métodos de cálculo de estructura electrónica, descritos en las secciones previas. Para cada configuración nuclear  $\vec{R}(t)$ ,  $-\gamma M_k \dot{\vec{R}}_k(t)$  es un término que se introduce en la ecuación para representar la fuerza viscosa del medio ( $\gamma$  representa un coeficiente de fricción) en que estaría la molécula embebida y  $A_k(t)$  representa una fuerza estocástica asociada al movimiento Browniano típico de partículas pequeñas embebidas en un medio continuo que satisface la condición:

$$\langle A_{k\alpha}(t) A_{p\beta}(t') \rangle = 2M_k \gamma k_B T_0 \delta_{kp} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'), \quad (2.45)$$

donde el símbolo  $\langle \dots \rangle$  denota un promedio en el ensemble en equilibrio termodinámico,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T_0$  es la temperatura deseada. Los subíndices griegos se refieren a las componentes  $x, y, z$  [90].

Las ecuaciones (2.44) se integran con métodos de dinámica molecular clásica como son los conocidos algoritmos de Verlet y Verlet de velocidades. De esta forma, se construye un código computacional que, dada una configuración nuclear inicial  $\vec{R}(0)$  con velocidades iniciales  $\dot{\vec{R}}(0) = 0$ , resuelve el problema electrónico independiente del tiempo, evalúa  $\nabla E_0(\vec{R}(t))$ , integra las ecuaciones (2.44), obtiene un nuevo conjunto de posiciones  $\vec{R}(t)$  y velocidades  $\dot{\vec{R}}(t)$  y repite la iteración hasta que alcance el tiempo de dinámica que se desea.

Esta manera de proceder se conoce en la literatura como métodos mixtos clásico cuánticos [66, 62, 44] y son más útiles, entre mayores sean los sistemas estudiados. En el presente trabajo se emplean moléculas que contienen siempre varios cientos de átomos.

## Descripción de los estados excitados moleculares

Cuando sobre la molécula de interés actúa un campo externo (se hace incidir luz), el Hamiltoniano que describe a todo el sistema de partículas se transforma en:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \vec{E}(t) \cdot \vec{\mu}(t), \quad (2.46)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano para el sistema sin perturbar (2.1), para la molécula en su estado básico,  $\vec{E}$  es el vector de campo eléctrico externo y  $\vec{\mu}$  es el momento dipolar de la molécula. Y el problema a resolver nuevamente consiste en encontrar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para todo el sistema de partículas (2.4):  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{X}, \vec{x}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{X}, \vec{x}, t)$ .

Hay muchos modos de tratar el problema en presencia de campos externos. Existen diversas teorías que incorporan la perturbación electromagnética, en la descripción de la evolución temporal de sistemas moleculares. El potencial de cada una viene dado por diversos factores como pueden ser: el tamaño de la molécula objetivo y el fenómeno que se desea estudiar, entre otros.

En los sistemas multicromofóricos conjugados, como los empleados en este trabajo, se asume que la molécula absorbe un fotón y como resultado la nube electrónica sufre una transición instantánea a un estado de mayor energía [66, 65]. Los núcleos en ese instante mantienen sus coordenadas y velocidades, pero automáticamente su movimiento depende de las fuerzas provenientes de la nueva superficie de energía potencial generada por el nuevo estado excitado. A esta aproximación se le conoce como principio de Franck-Condon [91] y se puede representar esquemáticamente según la imagen 2.1. La imagen muestra una transición vertical, como también se conoce, desde la superficie de energía  $E_0$  correspondiente al estado básico electrónico representado por  $S_0$ , hasta uno de los estados electrónicos excitados:  $S_2$ , manteniendo la configuración que poseía al momento de la transición.

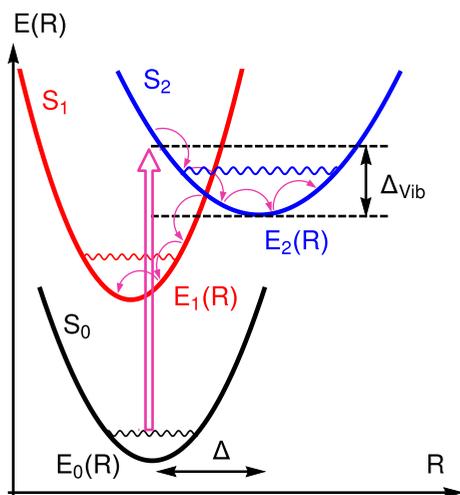


Figura 2.1: Representación esquemática de la fotoexcitación según el esquema de Franck-Condon y posterior relajación no radiativa hasta el primer estado excitado  $S_1$ .

Una vez que ocurre la fotoexcitación, los sistemas moleculares como los sistemas multicromofóricos conjugados, experimentan un proceso ultrarrápido, del orden de los cientos de femtosegundos, de relajación electrónica no radiativa, es decir, sin emitir luz, hasta el estado excitado de menor energía y en ese estado se mantienen durante mucho más tiempo (orden de los nanosegundos) hasta que finalmente ocurre la emisión con la que la molécula retorna a su estado básico [2, 1, 44].

Resulta imprescindible para describir los procesos de relajación no radiativa en este tipo de moléculas, o lo que es lo mismo, describir la dinámica molecular del sistema excitado, la implementación de alguno de los métodos conocidos como Métodos mixtos cuántico-clásicos.

## Métodos mixtos cuántico-clásicos

Los métodos mixtos cuántico-clásicos son aquellos que tratan el sistema de los electrones mecanocuánticamente, mientras que el sistema nuclear es tratado clásicamente, conectando ambos sistemas a través de los términos de acoplamientos no adiabáticos [66, 62, 63, 1]. Dentro del amplio número de métodos mixtos cuántico-clásicos hay dos grandes grupos que son los más tradicionalmente usados: los métodos de campo medio de Ehrenfest (Midfiel Ehrenfest, MFE, en inglés) y los métodos de saltos de las trayectorias en superficies de energía potencial (Surface Hopping trajectories, TSH, en inglés) [88, 50, 11, 59]. En ambos casos, la propagación de la función de onda electrónica se hace como se explica en la siguiente subsección y la propagación de los núcleos se hace considerando un ensemble de trayectorias que se rigen por las leyes clásicas de movimiento.

Los observables, en ambos casos, se obtienen de hacer el promedio en ese ensemble de trayectorias, que inicialmente tiene que representar un muestreo bastante completo del espacio de configuraciones accesible a la molécula de estudio. Existen algunas diferencias significativas entre los dos grupos, mientras que en MFE los núcleos sienten la fuerza de una superficie de energía potencial promedio de las superficies adiabáticas que conforman el estado electrónico, en TSH los núcleos sienten la fuerza de una única superficie adiabática que en el tiempo puede cambiar, dependiendo de las variaciones de las transiciones electrónicas que ocurran en el fenómeno de estudio. En ambos casos se pueden hacer dinámicas sobre la marcha (on-the-fly). Aunque es posible obtener información de los sistemas sobre la marcha utilizando los métodos mixtos cuántico-clásicos, la localización clásica de los núcleos no permite una descripción de fenómenos cuánticos como interferencias de paquetes de onda nucleares, o el tunelaje de barreras prohibidas clásicamente [1, 50].

## Evolución de la excitación

En nuestras descripciones del proceso de excitación y posterior relajación electrónica no radiativa, asumimos que de forma instantánea, cuando ocurre el proceso de absorción, se crea en la molécula un único par electrón-hueco o excitón [65, 44]. La evolución de la excitación es la evolución temporal de la localización de ese excitón en la molécula.

Dado que las autofunciones de  $\hat{H}_0$  ( $\Phi_j(\vec{x}; \vec{X})$ , también conocidas como estados adiabáticos) constituyen una base en el espacio de Hilbert, es posible expresar los estados electrónicos del sistema excitado como una combinación lineal de ellas:

$$\psi_e(\vec{x}, t; \vec{X}) = \sum_j C_j(t) \Phi_j(\vec{x}; \vec{X}). \quad (2.47)$$

Los coeficientes del desarrollo  $C_j(t)$  (números complejos), determinan las probabilidades de ocupar cada uno de los estados adiabáticos  $\Phi_j(\vec{x}; \vec{X})$  para cada instante de tiempo  $t$  de evolución del sistema ( $C_j(t)C_j^*(t) = |C_j|^2(t)$ ), también conocidas como poblaciones electrónicas de cada estado excitado.

Utilizando la aproximación de interacción de configuraciones singlet (CIS) [67], para construir los estados adiabáticos ( $\Phi_j(\vec{x}; \vec{X})$ ), en los que se desarrolla  $\psi_e(\vec{x}, t; \vec{X})$ , (llamando ahora a la base de estados excitados adiabáticos como  $\{S_j\}$ ) es posible interpretar que en cada instante de tiempo, el excitón generado en la molécula producto de la fotoexcitación inicial, queda determinado por las contribuciones de cada uno de los excitones que representa cada estado adiabático excitado  $S_j$ . Como se muestra en secciones anteriores, cada estado electrónico excitado  $S_j$  (también conocidos como estados CIS) se expande en la base de determinantes de Slater de HFR, donde se sustituye uno de los orbitales moleculares ocupados por uno de los orbitales virtuales [67]. Por ejemplo, uno de los elementos de esta base, es una función conocida como HOMO-LUMO, es el determinante de Slater que representa a un electrón del orbital ocupado de mayor energía del estado básico que deja de ocupar ese sitio y pasa a ocupar el

sitio del orbital que dentro de los orbitales virtuales tiene menor energía. Así mismo, se construye otro elemento de la base para la función CIS, HOMO-1-LUMO+1 y así sucesivamente. Cada una de estas funciones base, representa un único par electrón-hueco muy bien localizados. Una función CIS, estado excitado, representa entonces un único par electrón-hueco, excitón, desarrollado en esta base.

De esta manera, si se utiliza la aproximación CIS para describir la evolución de la excitación electrónica, es necesario para cada paso de tiempo encontrar el conjunto base  $\{S_j\}$  que depende de la coordenada nuclear  $\vec{R}$  y además los coeficientes del desarrollo  $C_j(t)$ .

### Estados adiabáticos excitados $\{S_j\}$ . Matrices densidad de transición

Resolviendo el problema de autovalores y autovectores generalizado (2.32) descrito anteriormente, se obtiene el conjunto ordenado de energías y vectores que definen cada uno de los estados excitados electrónicos  $\{S_j\}$ , que pueden poblarse con la fotoexcitación.

Existe una forma equivalente de encontrar los estados excitados y consiste en llevar el problema (2.32) al espacio de Fock-Liouville, donde toma la forma:

$$L\xi_{S_j} = \Omega_{S_j}\xi_{S_j}. \quad (2.48)$$

$L$  es conocido como el superoperador de Liouville y  $\Omega_{S_j}$  es la energía de transición del estado básico al estado excitado  $S_j$  ( $\Omega_{S_j} = E_{S_j} - E_0$ ).  $L$  actúa sobre un vector  $\xi_{S_j}$  conocido como matriz densidad de transición correspondiente al estado excitado  $S_j$  [65].

La manera en la que opera  $L$  sobre cualquier matriz densidad de transición  $\xi$  es:

$$L\xi = [F(\rho^{00}), \xi] + [V(\xi), \rho^{00}], \quad (2.49)$$

siendo  $F$  el operador de Fock y  $V$  el operador de Coulomb.

Utilizando la notación de la segunda cuantización, se pueden definir los elementos diagonales ( $\rho_{mm}^{0S_j}$ ) y los no diagonales ( $\rho_{nm}^{0S_j}$ ) de una matriz de densidad de transición asociada a la transición electrónica del estado básico a cualquiera de los excitados  $S_j$ , como:

$$\rho_{mm}^{0S_j} = \langle \Phi_{HF} | c_m^+ c_m | S_j \rangle, \quad (2.50)$$

$$\rho_{nm}^{0S_j} = \langle \Phi_{HF} | c_n^+ c_m | S_j \rangle. \quad (2.51)$$

Los elementos diagonales de la matriz densidad de transición (2.50) indican cuánto varía la probabilidad de ocupación en el orbital atómico  $\chi_m$ , producto de la excitación del sistema a ese estado electrónico  $S_j$ . La suma de todos los elementos diagonales de esta matriz es cero, debido a la conservación de la carga. Por otro lado, los elementos no diagonales (2.51) indican la probabilidad de que se transfiera la carga del orbital  $m$  al orbital  $n$  producto de la excitación, o lo que es lo mismo, que se cree un electrón en el orbital  $n$  junto a un hueco en el orbital  $m$ . Ambos tipos de elementos matriciales cumplen las relaciones siguientes:

$$\sum_m (\rho_{mm}^{0S_j})^2 = 0, \quad (2.52)$$

$$\sum_{m,n} (\rho_{mn}^{0S_j})^2 = 1, \quad (2.53)$$

que representan, respectivamente, la conservación de la carga y la condición de normalización en sistemas cuánticos.

La matriz densidad de transición permite describir al excitón, si la transición ocurre desde el estado básico hasta un estado excitado  $S_j$  [65].

De esta forma, el problema de encontrar los estados excitados  $\{S_j\}$  es equivalente al problema de encontrar las matrices densidad de transición  $\xi_{S_j}$  a cada

uno de los estados excitados  $S_j$ . Este nuevo problema equivalente se resuelve diagonalizando el operador de Liouville con alguna de las técnicas computacionales de diagonalización que existen. Luego, empleando las matrices de densidad de transición se puede “ver” al excitón directamente en cada configuración nuclear  $\vec{R}$ , y por tanto seguir su evolución temporal.

### Las ecuaciones de movimiento de los coeficientes electrónicos $C_j(t)$

Las ecuaciones de movimiento para los coeficientes  $C_j(t)$  se obtienen al sustituir el desarrollo (2.47) en la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_j C_j(t) \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) \right] = \hat{H}_e \sum_j C_j(t) \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.54)$$

$$i\hbar \sum_j \left[ \frac{\partial C_j(t)}{\partial t} \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) + C_j(t) \frac{\partial \Phi_j(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} \right] = \hat{H}_e \sum_j C_j(t) \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.55)$$

y multiplicar toda la ecuación por la izquierda por  $\Phi_i^*$  e integrar por todas las coordenadas electrónicas:

$$\int i\hbar \left( \sum_j \dot{C}_j(t) \Phi_i^* \Phi_j + \sum_j C_j(t) \Phi_i^* \frac{\partial \Phi_j}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} \right) d\vec{r} = \int \left( \sum_j C_j(t) \Phi_i^* \hat{H}_e \Phi_j \right) d\vec{r}, \quad (2.56)$$

$$i\hbar \dot{C}_i(t) + i\hbar \sum_j C_j(t) \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij} = \sum_j C_j(t) V_{ij}, \quad (2.57)$$

$$i\hbar \dot{C}_i(t) = \sum_j C_j(t) [V_{ij} - i\hbar \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}]. \quad (2.58)$$

Este sistema de ecuaciones acopladas se resuelve, típicamente con métodos numéricos como los de Runge-Kutta [92, 93] de diversos órdenes. Devuelve como resultado el conjunto de coeficientes  $C_i(t)$  que caracterizan el estado electrónico total para una configuración  $\vec{R}$  específica de los núcleos.

### Ruptura de la aproximación adiabática. Términos y vectores de acoplamiento no adiabáticos

Para moléculas grandes como los nanoanillos, objetos de estudio en el presente trabajo, las superficies de energía potencial asociadas a los estados excitados adiabáticos, en los que se desarrolla  $\psi_e(\vec{x}, t; \vec{X})$  suelen tener múltiples cruces entre sí a lo largo de la coordenada  $\vec{R}$  [66, 86, 87]. Esto trae consigo, que en las regiones de cruces o en sus vecindades, los movimientos nucleares ocurran en la misma escala de tiempo de los movimientos electrónicos, por lo que deja de ser válida la aproximación adiabática. Estas regiones se caracterizan por un fuerte acoplamiento no adiabático. Los elementos que determinan la fuerza de los acoplamientos entre superficies se conocen como vectores y términos de acoplamiento no adiabáticos (NACR y NACT, por sus siglas en inglés, non adiabatic coupling vector, non adiabatic coupling term), respectivamente, y se definen en este mismo orden como:  $\vec{d}_{ij} = \int \Phi_i^* \frac{\partial \Phi_j}{\partial \vec{R}} d\vec{r}$  y  $\vec{R} \cdot \vec{d}_{ij}$ . Estos elementos resultan, directamente, de la ecuación (2.58).

A partir del teorema de Hellmann-Feynman [66, 87, 94], es posible transformar el vector de acoplamiento no adiabático quedando de la siguiente manera:

$$\vec{d}_{kj} = \frac{\int \Phi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial \vec{R}} \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}}{(\varepsilon_j - \varepsilon_k)}, \quad (2.59)$$

resultando proporcional al inverso de la diferencia de energía entre dos superficies adiabáticas. De la ecuación (2.59) se ve que el vector de acoplamiento es antisimétrico ante el cambio de índices  $\vec{d}_{ij} = -\vec{d}_{ji}$ . Estos elementos determinan la dirección en la que ocurre la transferencia de población electrónica.

### Ecuación de movimiento de las poblaciones electrónicas

Multiplicando (2.58) por  $C_k^*(t)$  y la conjugada de (2.58) por  $C_k(t)$  se tiene que:

$$i\hbar\dot{C}_i C_k^* = \sum_j C_j C_k^* [V_{ij} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}], \quad (2.60)$$

$$-i\hbar C_i \dot{C}_k^* = \sum_l C_l C_k^* [V_{lk} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lk}]. \quad (2.61)$$

Restando ambas ecuaciones:

$$i\hbar(\dot{C}_i C_k^* + C_i \dot{C}_k^*) = \sum_j C_j C_k^* [V_{ij} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}] - \sum_l C_l C_k^* [V_{lk} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{lk}], \quad (2.62)$$

intercambiando índices en el segundo término de la derecha:

$$i\hbar(\dot{C}_i C_k^* + C_i \dot{C}_k^*) = \sum_j C_j C_k^* [V_{ij} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}] - \sum_j C_k C_j^* [V_{ji} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ji}], \quad (2.63)$$

teniendo en cuenta:

$$a_{kj} = C_k C_j^*, \quad (2.64)$$

$$\dot{a}_{kj} = \dot{C}_k C_j^* + C_k \dot{C}_j^*, \quad (2.65)$$

tendremos:

$$i\hbar\dot{a}_{ik} = \sum_j a_{jk} [V_{ij} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}] - \sum_j a_{kj} [V_{ji} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ji}]. \quad (2.66)$$

Los elementos diagonales  $a_{ii}$  son las poblaciones de los estados electrónicos adiabáticos mientras los elementos no diagonales  $a_{ij}$  definen la coherencia entre esos estados. De esta forma, las poblaciones electrónicas en el estado adiabático  $i$ -ésimo evolucionan según:

$$i\hbar\dot{a}_{ii} = \sum_j a_{ji} [V_{ij} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij}] - \sum_j a_{ij} [V_{ji} - i\hbar\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ji}]. \quad (2.67)$$

Definiendo

$$b_{ij} = 2\hbar^{-1} \text{Im}(a_{ij}^* V_{ij}) - 2\text{Re}(a_{ij}^* \vec{R} \cdot \vec{d}_{ij}), \quad (2.68)$$

la ecuación (2.67) queda como:

$$\dot{a}_{ii} = \sum_{j \neq i} b_{ij}. \quad (2.69)$$

Teniendo en cuenta, que los coeficientes del desarrollo de  $\psi_e(\vec{x}, t; \vec{X})$ , son números complejos y se pueden expresar en términos de módulo ( $\sigma$ ) y fase ( $\theta$ ) como  $C_i = \sigma_i e^{i\theta_i}$ , la ecuación (2.67) se puede transformar como sigue:

$$\dot{a}_{ii} = -2 \sum_{j \neq i} \sigma_i \sigma_j \dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j). \quad (2.70)$$

De la ecuación (2.70) se deduce que la variación de la población electrónica en un estado adiabático  $i$  depende de tres elementos fundamentales: primero, de la población en esos estados, determinada por la amplitud de los coeficientes electrónicos; segundo, de cuán acoplados (cercanos en energía) se encuentran estos estados, determinado por el vector de acoplamiento no adiabático  $\vec{d}_{ij}$  y por último de cómo están relacionadas sus fases. De esta ecuación también se concluye que las transiciones ocurren siempre que el vector velocidad nuclear ( $\dot{\vec{R}}$ ) y el vector de acoplamiento no adiabático no sean ortogonales y que hay una mayor transferencia de carga entre dos estados adiabáticos cuando el vector de acoplamiento y el de velocidad nuclear tengan la misma dirección.

## Propagación nuclear en el estado excitado

Siguiendo la idea de los métodos mixtos cuántico-clásicos, se reconoce que los métodos de saltos en superficies resultan más recomendables que los de campo medio si el número de grados de libertad es muy grande (del orden de los 300 o más). Además, son más efectivos en la descripción de comportamientos específicos que ocurren en los cruces de superficies o sus vecindades. Específicamente, en este trabajo se emplea el método conocido como método de la mínima cantidad de saltos en superficies (FSSH, del inglés: fewest switches surface hopping) [62, 63], por lo que se decide dedicar un espacio para mostrar los elementos fundamentales que lo componen.

Según el método FSSH, el movimiento nuclear se describe mediante trayectorias clásicas, entendidas por la evolución temporal de cada coordenada nuclear  $\vec{R}$ . Dichas trayectorias evolucionan, según las leyes de Newton (2.71), bajo la acción de una única superficie de energía potencial ( $E_i$ ) correspondiente a alguno de los estados excitados  $i$  en los que se desarrolla la función de onda electrónica ( $\Phi_i$ ):

$$M_k \ddot{\vec{R}}_k(t) = -\nabla E_i(\vec{R}(t)). \quad (2.71)$$

De este modo, se procede a representar el carácter cuántico nuclear mediante un ensemble de trayectorias independientes ( $\vec{R}(t), \dot{\vec{R}}(t)$ ).

El algoritmo de la mínima cantidad de saltos entre superficies (FSSH) tiene la capacidad de representar el salto de un estado adiabático a otro, en cualquier instante de tiempo. Con este algoritmo son posibles las transiciones entre todos los pares de estados, incluyendo transiciones a estados de más alta energía y transiciones entre estados que no están tan cercanos en energía. El código minimiza el número de saltos entre los estados adiabáticos, logrando con esto reducir los errores numéricos relacionados con los reajustes en las velocidades nucleares luego del salto y en consecuencia, los asociados a la conservación de la energía durante y después del mismo. Además, en la dinámica se garantiza que en cada paso de tiempo la fracción de trayectorias que evolucionan en una superficie adiabática  $j$  sea igual a la población electrónica  $a_{jj} = |C_j|^2(t)$ . Para comprender cómo funciona el algoritmo se examina primeramente, el caso en que solo existen dos posibles estados electrónicos en el sistema y luego se generaliza al caso de muchos estados electrónicos.

Considérese un ensemble de  $N$  trayectorias independientes, que se utilice para representar un sistema de solamente dos estados electrónicos adiabáticos ( $|\Phi_\alpha\rangle$  y  $|\Phi_\beta\rangle$ ). Supongamos que en el instante de tiempo  $t$  hay  $N_\alpha(t)$  y  $N_\beta(t)$  trayectorias que evolucionan en las superficies de los estados  $|\Phi_\alpha\rangle$  y  $|\Phi_\beta\rangle$  respectivamente, satisfaciéndose que  $N_\alpha(t) + N_\beta(t) = N$ . Así, la fracción de trayectorias clásicas, también referidas como poblaciones clásicas, en estos estados

respectivos queda definida como:

$$\begin{aligned} n_\alpha(t) &= N_\alpha(t)/N \\ n_\beta(t) &= N_\beta(t)/N \end{aligned} \tag{2.72}$$

Al establecer que la fracción de trayectorias en una superficie adiabática es igual a la población cuántica del estado que le corresponde, se pueden redefinir  $N_\alpha(t) = a_{\alpha\alpha}(t)N$  y  $N_\beta(t) = a_{\beta\beta}(t)N$ . Cuando pasa un tiempo  $\Delta t$ , se tiene que el número de trayectorias en cada una de esas superficies varía al valor  $N_\alpha(t + \Delta t) = a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)N$  y  $N_\beta(t + \Delta t) = a_{\beta\beta}(t + \Delta t)N$ , respectivamente. Si durante ese intervalo de tiempo la población electrónica varía en una de las superficies, implica que también lo hace en la otra, y que por tanto el número de trayectorias que evoluciona en ambas superficies también varía. Estas variaciones se interpretan como saltos de las poblaciones electrónicas de una superficie a la otra o transferencia de cargas entre ellas. El algoritmo FSSH trata de minimizar la cantidad de saltos que pueden ocurrir entre las superficies en cada iteración temporal.

El número mínimo de trayectorias en las que se realiza un salto  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$  se obtiene si no ocurren saltos en ninguna de las trayectorias. En cada iteración temporal pueden saltar de  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$  un número  $N_{\alpha\rightarrow\beta} = N_\alpha(t) - N_\alpha(t + \Delta t)$ . Luego, la probabilidad de que ocurra un salto de  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$  es:

$$g_{\alpha\rightarrow\beta} = \frac{N_{\alpha\rightarrow\beta}}{N_\alpha(t)} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)}. \tag{2.73}$$

Cuando el intervalo de tiempo que se considera es muy pequeño, es posible aproximar la probabilidad de salto:

$$g_{\alpha\rightarrow\beta} \approx -\frac{\dot{a}_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)}, \tag{2.74}$$

y a su vez, teniendo en cuenta que  $a_{\alpha\alpha}(t) + a_{\beta\beta}(t) = 1$  y que en intervalos de tiempo muy pequeños  $a_{\alpha\alpha}(t) \approx a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)$ , pues

$$g_{\alpha\rightarrow\beta} \approx \frac{\dot{a}_{\beta\beta}(t + \Delta t)\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}. \tag{2.75}$$

Utilizando la expresión (2.69) para la variación de la población en una superficie adiabática  $\alpha$ , en la ecuación (2.75), se obtiene para la probabilidad de salto de  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$ :

$$g_{\alpha \rightarrow \beta}(t + \Delta t) = \frac{b_{\beta\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)} \Delta t. \quad (2.76)$$

De las propiedades del vector de acoplamiento no adiabático  $\vec{d}_{\alpha\beta} = -\vec{d}_{\beta\alpha}$  y  $\vec{d}_{\alpha\alpha} = 0$ , se deduce que  $g_{\alpha\beta} = g_{\beta\alpha}$  y  $g_{\alpha\alpha} = 0$ .

En el algoritmo FSSH se calcula la probabilidad de salto de  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$ ,  $g_{\alpha\beta}$ , a cada paso de dinámica  $\Delta t$ . A la vez, se genera un número aleatorio con distribución uniforme,  $0 < \zeta < 1$ . Ocurrirá una transición del estado  $|\Phi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\beta\rangle$  siempre que se cumpla:

$$\sum_{\gamma=1}^{\beta} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq \sum_{\gamma=1}^{\beta+1} g_{\gamma\alpha}, \quad (2.77)$$

donde se asume que los estados están ordenados de forma creciente según su orden de energía. Cuando el número  $g_{\alpha\beta} < 0$  se le asigna el valor 0, pues una probabilidad negativa no tiene sentido físico.

Por otro lado, la trayectoria permanece en su estado original (current state, en inglés), es decir, no ocurre transición siempre que:

$$\sum_{\gamma=1}^{N_{exc}} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq 1, \quad (2.78)$$

siendo  $N_{exc}$  el número de estados adiabáticos que se consideran en la propagación electrónica.

Cuando una transición es permitida, según los criterios de este algoritmo, la trayectoria comienza a propagarse en la nueva superficie adiabática que corresponde al nuevo estado electrónico. En ese momento se hace un reescalado en las velocidades nucleares, en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático, garantizando así, la conservación de la energía total del sistema. Cuando

se predice una transición a una superficie de mayor energía, y la energía cinética nuclear respecto a la dirección del acoplamiento es insuficiente, entonces este salto se rechaza, no llega a ser efectivo. En estos casos se habla de salto prohibido.

### Conservación de la energía durante las transiciones

Uno de los requerimientos del algoritmo FSSH, es que se logre conservar la energía total del sistema durante los saltos de los núcleos, por ejemplo, de una superficie  $|\alpha\rangle$ , a una nueva superficie,  $|\beta\rangle$ . Antes de que ocurra el salto, la energía total  $E$  del sistema es:

$$E = K_\alpha + E_\alpha, \quad (2.79)$$

siendo  $K_\alpha$  la energía cinética de los núcleos y  $E_\alpha$  la energía potencial del estado  $|\alpha\rangle$ . En el estado  $|\beta\rangle$ , la nueva energía total queda::

$$E = K_\beta + E_\beta, \quad (2.80)$$

donde  $K_\beta$  es la energía cinética de los núcleos y  $E_\beta$  es la energía potencial del estado  $|\beta\rangle$ . La conservación de la energía en el salto indica que se tiene que cumplir

$$K_\alpha + E_\alpha = K_\beta + E_\beta, \quad (2.81)$$

por tanto, la energía cinética luego del salto debe verificar la siguiente igualdad:

$$K_\alpha + (E_\alpha - E_\beta) = K_\beta. \quad (2.82)$$

Luego de evaluarse la probabilidad de la transición, y determinar si es válido o no el salto a la nueva superficie, según las reglas comentadas, se procede a calcular el miembro izquierdo de la ecuación (2.82). Para los valores menores o iguales a cero, el salto se rechaza, debido a que la energía cinética de los núcleos no es suficiente para romper la barrera de energía potencial, y la trayectoria continua moviéndose por la superficie  $\alpha$ . En caso contrario, se permite el salto

y se realiza un reajuste de velocidades a partir de la expresión (2.82).

Reajustar las velocidades es equivalente a reajustar el vector momento lineal nuclear total en la nueva superficie  $\vec{p}_\beta$ :

$$\begin{aligned}\vec{p}_i &= p_{x_1}^{(i)}\vec{u}_{x_1} + p_{y_1}^{(i)}\vec{u}_{y_1} + p_{z_1}^{(i)}\vec{u}_{z_1} + p_{x_2}^{(i)}\vec{u}_{x_2} + \dots + p_{z_N}^{(i)}\vec{u}_{z_N} \\ &= \sum_{j=1}^N p_{x_j}^{(i)}\vec{u}_{x_j} + p_{y_j}^{(i)}\vec{u}_{y_j} + p_{z_j}^{(i)}\vec{u}_{z_j} \quad i = \alpha, \beta.\end{aligned}\tag{2.83}$$

En (2.83) los vectores  $\vec{u}_{x_j}$ ,  $\vec{u}_{y_j}$  y  $\vec{u}_{z_j}$  son los vectores unitarios correspondientes a las direcciones de los ejes del sistema cartesiano  $3N$ -dimensional  $X_1, Y_1, Z_1, X_2, \dots, Z_N$ .

Durante las relajaciones electrónicas no radiativas en diferentes compuestos conjugados, se ha mostrado que el movimiento nuclear sufre un cambio en su dirección, cada vez que ocurre una transición electrónica, en el sentido del vector de acoplamiento no adiabático [70, 71, 72, 73, 74, 43, 75, 76, 28, 77, 81, 82, 83]. Con esta justificación se ha propuesto comúnmente que una vez ocurrido el salto de la trayectoria a la nueva superficie, el vector momento lineal nuclear total se calcule como:

$$\vec{p}_\beta = \vec{p}_\alpha + \gamma\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}},\tag{2.84}$$

donde  $\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} = \frac{\vec{d}_{\alpha\beta}}{\|\vec{d}_{\alpha\beta}\|}$  y  $\gamma$  es un escalar que se obtiene de:

$$\begin{aligned}|\vec{p}_\beta|^2 &= \vec{p}_\beta \cdot \vec{p}_\beta = (\vec{p}_\alpha + \gamma\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}) \cdot (\vec{p}_\alpha + \gamma\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}) \\ |\vec{p}_\beta|^2 &= |\vec{p}_\alpha|^2 + 2\gamma\vec{p}_\alpha \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} + \gamma^2.\end{aligned}\tag{2.85}$$

Teniendo en cuenta que  $E_i = \frac{|\vec{p}_i|^2}{2M}$  y  $M$  es la suma de las masas de los núcleos:

$$\begin{aligned}2ME_\beta &= 2ME_\alpha + 2\gamma\vec{p}_\alpha \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} + \gamma^2. \\ 0 &= \gamma^2 + 2\vec{p}_\alpha \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\gamma + 2M(E_\alpha - E_\beta),\end{aligned}\tag{2.86}$$

de donde:

$$\gamma = \frac{-2\vec{p}_\alpha \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \pm \sqrt{(2\vec{p}_\alpha \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}})^2 - 8M(E_\alpha - E_\beta)}}{2} \quad (2.87)$$

### Tratamiento de la coherencia electrónica

Con la formulación FSSH, un ensemble de trayectorias independientes se propaga en el tiempo y las ecuaciones de movimiento para los coeficientes cuánticos se resuelven coherentemente sobre cada una de las trayectorias nucleares independientes. Cuando la trayectoria pasa por una región de fuerte acoplamiento, usualmente se ramifica en múltiples paquetes de onda. Después del salto, los paquetes de onda permanecen fuertemente acoplados e intercambian población durante un tiempo hasta que sus movimientos se independizan. A este proceso se le conoce como decoherencia. La decoherencia no se tiene en cuenta en los algoritmos estándares de Surface Hopping (SH). En estos casos, las amplitudes cuánticas de los subpaquetes en los que se divide el paquete de ondas inicial se desprecian, aumentando, artificialmente, la coherencia cuántica [89, 44].

La decoherencia se podría incluir mediante un ensemble de trayectorias con iguales condiciones iniciales pero distinta secuencia de números aleatorios utilizados para determinar la probabilidad de que ocurra o no un salto de superficie en la trayectoria. Los saltos podrían ocurrir en momentos distintos y las trayectorias se diferenciarían unas de otras. Cuando se hace el promedio por todas ellas, la interferencia entre trayectorias brindaría la decoherencia cuántica. Pero esto requeriría de un aumento considerable del costo computacional. Además, si uno de los paquetes de onda pasa a través de una región de fuerte acoplamiento, múltiples veces, el paquete de ondas puede sufrir otro evento que lo haga regresar al problema de decoherencia original.

La correcta descripción de la coherencia cuántica influye en la exactitud de los resultados simulados. Es importante acotar que la decoherencia solo puede

incorporarse apropiadamente, a través de una formulación completa de la matriz densidad. Uno de los métodos más simples de restablecer la consistencia interna es resetear la amplitud cuántica del current state a la unidad, después que la trayectoria clásica atravieza una región de fuerte acoplamiento no adiabático, y así eliminar la coherencia de los coeficientes cuánticos. A este esquema se le conoce como decoherencia instantánea [89]. En otros métodos, se incluye un tiempo de decoherencia explícitamente, que se estima del tiempo de desfase puro dado por la respuesta óptica del sistema o teoría de Redfield [95]. Para tiempos menores que el tiempo de decoherencia, la interferencia entre las funciones de onda se mantiene por la evolución coherente. Después del tiempo de decoherencia, las trayectorias divergen y la interferencia se elimina, restableciendo las amplitudes cuánticas. Esta aproximación a menudo no es práctica para sistemas grandes, que involucran muchos estados electrónicos acoplados, debido a que el tiempo de decoherencia varía entre cada par de estados y es independiente del tiempo absoluto empleado en la simulación [89].

Otro método cuyo éxito ha sido demostrado en el tratamiento de la decoherencia, es la corrección de la decoherencia basada en la energía, en la cual los coeficientes se reescalan en cada iteración temporal clásica [96]. El tamaño del factor de escala depende de cada estado adiabático, y es gobernado por la separación energética entre los estados electrónicos, eliminando así los efectos de coherencia y restaurando la consistencia interna. Este método en muchas ocasiones ofrece resultados más confiables.

## Capítulo 3

# Método NEXMD

## Introducción

El paquete computacional NEXMD es un método eficiente para la simulación de la dinámica fotoinducida de sistemas moleculares multicromofóricos conjugados extendidos, que involucran una gran cantidad de estados electrónicos excitados acoplados, con una escala temporal del orden de los picosegundos[1, 2]. Como se menciona en el capítulo anterior, NEXMD pertenece a la familia de métodos mixtos cuántico-clásicos, donde el movimiento nuclear se describe clásicamente, mientras el electrónico se describe de manera cuántica. El código combina el algoritmo FSSH con cálculos de estructura electrónica sobre la marcha de las energías de los estados excitados  $E_\alpha(\vec{R})$ , sus gradientes de energía  $\nabla_{\vec{R}}E_\alpha(\vec{R})$  y los acoplamientos no adiabáticos derivados  $\vec{d}_{\alpha\beta} = \langle S_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) | \nabla_{\vec{R}} S_\beta(\vec{r}; \vec{R}) \rangle$ . En estas expresiones,  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$  son las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, mientras  $S_{\alpha,\beta}$  representan a los estados excitados adiabáticos  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente.

En los cálculos de estructura electrónica, el formalismo contenido en NEXMD se basa en la aproximación de osciladores electrónicos colectivos (CEO, por

sus siglas en inglés)[64, 65], que utiliza, para describir los estados excitados, la aproximación interacción de configuraciones singlet (CIS, por sus siglas en inglés)[66, 67, 68] y el modelo semiempírico Austin model 1 (AM1)[69] para el Hamiltoniano. El método CEO, implementa técnicas analíticas en los cálculos de los gradientes de energía y acoplamientos no adiabáticos[97]. Además, realiza el seguimiento de la identidad de los estados adiabáticos sujetos a cruces[98], que pueden alterar sus respectivos órdenes de energía e introduce decoherencia en el algoritmo FSSH[62, 63], de tal forma, que logra mantener la consistencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas. Estas cualidades lo diferencian de otros paquetes computacionales dedicados igualmente a la descripción de dinámicas no adiabáticas, convirtiéndolo en el más eficiente y abarcador respecto a sus similares[1]

En este capítulo se describe el procedimiento empleado para la simulación de dinámicas de estado básico, y de relajación no radiativa hasta el primer estado excitado, luego de una fotoexcitación, en sistemas moleculares multicromofóricos conjugados, utilizando el formalismo implementado en el paquete computacional NEXMD.

## Esquema de trabajo

En el diagrama de flujo que aparece en 3.1, queda representado el procedimiento que se sigue mediante la metodología NEXMD, cuando se estudian procesos de relajación electrónica no radiativa hasta el estado excitado de menor energía, en sistemas moleculares multicromofóricos.

## Simulación del estado básico molecular

Partiendo de una estructura inicial, generalmente una estructura optimizada en el estado básico del sistema molecular, se realiza un muestreo conformacional de equilibrio, con el objetivo de abarcar un número suficiente de estructuras representativas del espacio conformacional accesible a la molécula. El tiempo

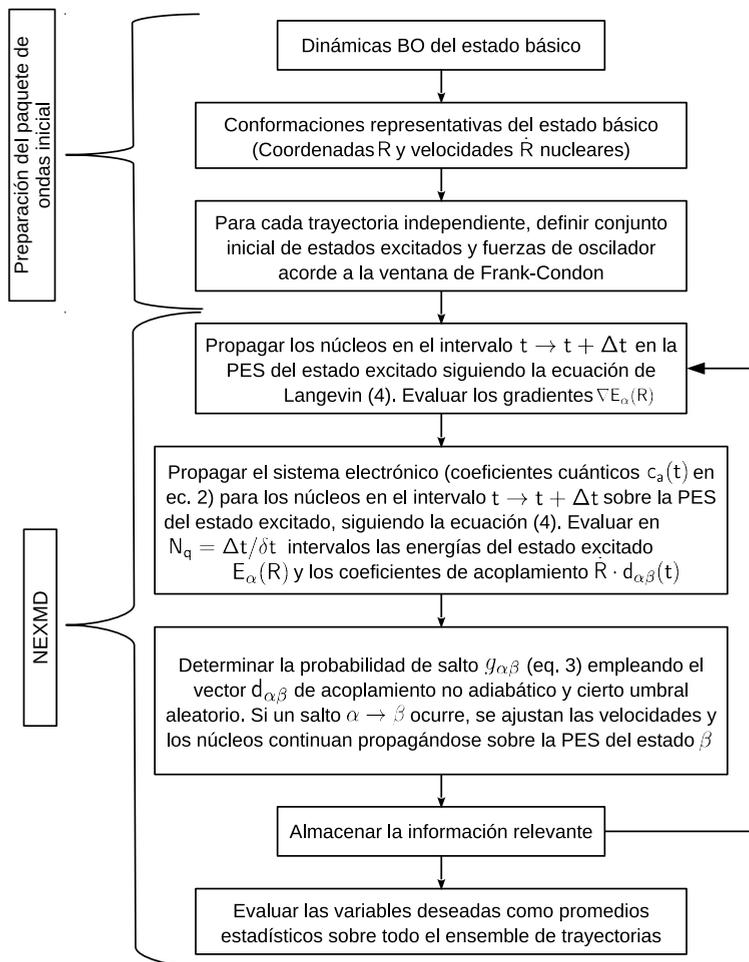


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la metodología NEXMD

requerido para alcanzar este objetivo, depende del grado de flexibilidad de la molécula, y suele monitorearse analizando distribuciones de distintas propiedades estructurales. Esta dinámica de equilibrio en el estado básico se realiza mediante la propagación de los grados de libertad nucleares  $\vec{R}$  y  $\dot{\vec{R}}$ , siguiendo el algoritmo de Verlet de velocidades para integrar las ecuaciones de Langevin

(2.44),  $M_k \ddot{\vec{R}}_k(t) = -\nabla E_0(\vec{R}(t)) - \gamma M_k \dot{\vec{R}}_k(t) + A_k(t)$ , a una temperatura dada. El valor que se selecciona para  $\gamma$  solo afecta los tiempos de alcanzar el equilibrio termodinámico. Típicamente en nuestros estudios se utiliza un valor de coeficiente de fricción  $\gamma = 2.0 \text{ ps}^{-1}$  porque es uno de los valores para solventes apolares[52].

### Algoritmo de Verlet de velocidades

El algoritmo de Verlet[99] es de los algoritmos más utilizados en simulaciones de dinámica molecular, para la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento, utilizando intervalos temporales ( $\Delta t$ ) discretos en cada iteración. El algoritmo se basa en el desarrollo en serie de Taylor hasta el tercer orden del vector posición  $\vec{R}(t)$ , en los tiempos  $t + \Delta t$  y  $t - \Delta t$ :

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \dot{\vec{R}}(t)\Delta t + \frac{M\ddot{\vec{R}}}{2M}\Delta t^2 + \frac{\ddot{\vec{R}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4), \quad (3.1)$$

$$\vec{R}(t - \Delta t) = \vec{R}(t) - \dot{\vec{R}}(t)\Delta t + \frac{M\ddot{\vec{R}}}{2M}\Delta t^2 - \frac{\ddot{\vec{R}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (3.2)$$

Sumando (3.1) y (3.2) se obtiene la expresión para las posiciones nucleares:

$$\vec{R}(t + \Delta t) = 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{M}\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.3) se aprecia que el algoritmo no requiere de las velocidades para generar las nuevas posiciones, aunque estas son necesarias para calcular propiedades del sistema como la energía cinética o la temperatura, en cada iteración temporal. Para obtener las velocidades según el algoritmo de Verlet basta con restar (3.2) de (3.1) y despreciar los términos de tercer orden en potencias de  $\Delta t$ :

$$\vec{V}(t) = \frac{\vec{R}(t + \Delta t) - \vec{R}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.4)$$

El algoritmo de Verlet es un método de dos pasos, esto es, para generar las nuevas posiciones,  $\vec{R}(t + \Delta t)$ , solo se requieren de  $\vec{R}(t - \Delta t)$ ,  $\vec{R}(t)$  y la fuerza

$\vec{F}(t) = M\ddot{\vec{R}}$ . Así, además de las posiciones y velocidades iniciales para comenzar la simulación, también se necesitan las posiciones en el paso previo al inicial. Usualmente se emplea la estimación de estas posiciones en la iteración -1 como sigue:  $\vec{R}(t - \Delta t) = \vec{R}(t) - \vec{V}(t)\Delta t$ . Aunque es una estimación bastante simple, ha sido ampliamente utilizada y se verifica que los resultados obtenidos son robustos, con respecto a la elección de las posiciones en la iteración -1. El algoritmo de Verlet tiene varias ventajas, como por ejemplo ofrecer propagaciones en las que se conserva muy bien la energía, incluso hasta con pasos de integración moderadamente largos.

Existen varias modificaciones del algoritmo original de Verlet, entre las que se destaca una que permite evaluar en el mismo instante, tanto las posiciones como las velocidades. Se conoce como algoritmo de Verlet de las velocidades (Velocity Verlet, en inglés). Esta versión se deriva del desarrollo en serie de Taylor hasta el segundo orden en potencias de  $\Delta t$ :

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{V}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2, \quad (3.5)$$

mientras las velocidades se calculan según:

$$\vec{V}(t + \Delta t) = \vec{V}(t) + (\vec{F}(t) + \vec{F}(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2M}. \quad (3.6)$$

Primero se calculan las posiciones en  $t + \Delta t$  utilizando las fuerzas en  $t$ , según (3.5), para luego evaluar  $(\vec{F}(t + \Delta t))$  y poder entonces hacer el cálculo de las velocidades. La forma eficiente de implementar el algoritmo consiste en realizar el cálculo de las velocidades  $\vec{V}(t)$  en dos etapas. Primero se calculan las velocidades en la mitad del intervalo temporal:

$$\vec{V}(t + \Delta t/2) = \vec{V}(t) + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t, \quad (3.7)$$

y posteriormente, empleando las fuerzas en  $t + \Delta t$ , evaluadas a partir de las posiciones en  $t + \Delta t$ , se obtienen las velocidades en  $t + \Delta t$ :

$$\vec{V}(t + \Delta t) = \vec{V}(t + \Delta t/2) + \frac{\vec{F}(t + \Delta t)}{2M}\Delta t. \quad (3.8)$$

Al proceder en estas dos etapas, no es necesario conocer simultáneamente las fuerzas en  $t$  y  $t + \Delta t$ , de esta forma se economiza memoria durante las dinámicas, lo que representa una ventaja relevante en sistemas de cientos de grados de libertad.

## Ensemble de configuraciones iniciales

Una vez finalizada la dinámica de estado básico, se selecciona un conjunto de configuraciones moleculares que muestreen de forma adecuada, el estado básico del sistema molecular de estudio a la temperatura deseada. Esta selección se realiza de la siguiente manera.

Luego de alcanzar el equilibrio termodinámico, se recolecta un número adecuado de configuraciones  $(\vec{R}, \dot{\vec{R}})$  representativo del espacio conformacional. Para comprobar la idoneidad del ensemble seleccionado, se consideran las distribuciones de algunas propiedades físicas en la molécula como pueden ser ángulos diedros (formados por ejemplo entre los dos planos que contiene respectivamente a unidades fenileno contiguas), distancias intermoleculares, radio de giro como medida de expansión de la molécula, etc. Siempre que esas cantidades se distribuyan de manera similar a una distribución de Boltzman, se asume que el ensemble de condiciones iniciales seleccionado es adecuado para representar al estado básico de la molécula de estudio para esas condiciones termodinámicas específicas. Otra manera de verificar la selección de trayectorias es que la media de la distribución de la propiedad considerada coincida con los valores experimentales reportados para la temperatura de trabajo.

## Espectros de absorción

La evaluación numérica de las principales características de los espectros de absorción se lleva a cabo a partir del cálculo de energías  $E_\alpha$  y fuerzas de oscilador  $f_\alpha$  (probabilidad de la molécula de absorber la energía  $E_\alpha$ ) de un conjunto suficientemente grande de estados excitados ( $S_\alpha$ ). Dicho cálculo se realiza para

cada una de las configuraciones que forman el ensemble seleccionado. Las fuerzas de oscilador vienen dadas por:

$$f_\alpha = \frac{2m\omega_{\alpha 0}}{3\hbar e^2} \mu_{0\alpha}^2, \quad (3.9)$$

donde  $\omega_{\alpha 0} = \omega_\alpha - \omega_0$ , siendo  $\omega_\alpha$  y  $\omega_0$  las frecuencias de los estados excitados  $S_\alpha$  y el estado básico  $\Phi_0 = \Phi_{HFR}$  respectivamente,  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , siendo  $h$  la constante de Planck,  $m$  es la masa del electrón y  $\mu_{0\alpha}$  es el momento dipolar de transición del estado básico al excitado  $\alpha$ :

$$\mu_{0\alpha} = \langle \Phi_0 | \vec{p} | S_\alpha \rangle, \quad (3.10)$$

donde  $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$  es el momento dipolar eléctrico,  $q_i$  las cargas de los átomos y  $\vec{r}_i$  las coordenadas del  $i$ -ésimo átomo.

Con los valores de energías  $E_\alpha$  y fuerzas de oscilador  $f_\alpha$ , se evalúa, de forma aproximada, la envolvente de los espectros de absorción. Este proceso se caracteriza por la superposición de respuestas gaussianas típicas: centradas en  $E_\alpha$  y ponderadas por  $f_\alpha$ . Para ello primeramente se elige el ancho a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés: Full Width Half Maximum) que se asigna a cada respuesta gaussiana de modo tal que se ajuste visualmente a un espectro típico, por ejemplo, si el FWHM es muy pequeño, el espectro global queda formado por líneas de altura  $f_\alpha$  en las posiciones  $E_\alpha$ . Si este parámetro es muy grande, el espectro se transforma en un fondo extendido a lo largo de todo el eje energético, con un valor constante que es la suma de todas las fuerzas de oscilador  $f_\alpha$ . En este trabajo se emplea un  $FWHM = 0.015eV$ , pues resulta un valor óptimo para la representación de los espectros de absorción en los sistemas moleculares estudiados[51, 44, 1].

En la práctica, una vez determinado el parámetro que ajusta  $FWHM$ , se establece un intervalo de energías centrado en cada una de las  $E_\alpha$ , que se extiende desde  $E_\alpha - 2FWHM$  hasta  $E_\alpha + 2FWHM$ . En este intervalo se establece una partición suficientemente fina y se estima la respuesta espectral en cada uno de los elementos de la partición  $E'_\alpha$  como sigue:

$$f'_\alpha(E'_\alpha) = f_\alpha e^{-(E'_\alpha - E_\alpha)^2 / 2\sigma^2}, \quad (3.11)$$

siendo  $\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}}$ . Finalmente, tomando todos los puntos que se construyen para un estado excitado  $S_\alpha$  de todas las configuraciones del ensemble, se construye un histograma ponderado, es decir, la suma de las fuerzas de oscilador en cada subintervalo del histograma, dividida por el número total de configuraciones del ensemble. El histograma ponderado representará la absorción de la molécula desde su estado básico hasta el estado excitado  $S_\alpha$ . Del mismo modo, se procede con todos los estados excitados que son considerados en la absorción y como resultado final se muestra todo el espectro de absorción para la molécula de interés.

## Perturbación láser y estados electrónicos

La comparación del espectro de absorción estimado numéricamente (NEXMD), con el real (experimental), permite validar el uso de las aproximaciones consideradas. La energía de excitación láser se selecciona en base al espectro de absorción obtenido y las contribuciones de los distintos estados excitados considerados. Además, permite definir el número de estados electrónicos excitados a ser considerados durante la dinámica no-adiabática.

El esquema que se utiliza para fotoexcitar la molécula se conoce como ventana de Franck-Condon, según el cual la molécula se excita de forma instantánea, mediante la acción de un pulso láser gaussiano  $f(t) = \exp[-\frac{t^2}{2T^2}]$ , con energía  $E_{laser}$  y ancho a mitad de altura  $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}T$  prefijados. Experimentos típicos para la descripción de excitaciones láseres resueltas temporalmente, emplean láseres con longitud de pulso ( $FWHM$ ) alrededor de  $100fs$ , lo que corresponde a un valor de  $T = 42.5fs$ . En la situación experimental, cuando la radiación incide en un conjunto de moléculas, cada una se excita a uno de los estados excitados de acuerdo a la distribución del pulso láser incidente. Una simulación realista del fenómeno, como la presentada en esta tesis, intenta reproducir, numéricamente, las condiciones experimentales. Para ello, cada mo-

lécula del ensemble de configuraciones inicial, se excita con cierta probabilidad a uno de los estados electrónicos  $\alpha$  con energía  $E_\alpha$ . Esa probabilidad queda determinada por la distancia energética a la que se encuentra cada uno de los estados excitados del centro del pulso láser ( $E_{l\acute{a}ser}$ ), es decir por  $E_{l\acute{a}ser} - E_\alpha$ , y también, por su fuerza de oscilador  $f_\alpha$ .

Luego, se procede de la siguiente manera: primeramente se calcula el número  $z_\alpha = f'_\alpha g_\alpha$ , donde  $f'_\alpha$  es la fuerza de oscilador normalizada para el estado electrónico excitado  $\alpha$ ,

$$f'_\alpha = \frac{f_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^n f_\alpha}, \quad (3.12)$$

siendo  $n$  el número total de estados excitados que se consideran,

$$g_\alpha = \exp\left[-(E_{l\acute{a}ser} - E_\alpha)^2 T^2\right]. \quad (3.13)$$

El número  $z_\alpha$  se normaliza,  $z'_\alpha = z_\alpha / \sum_{\alpha=1}^n z_\alpha$ , y a la vez, se genera un número aleatorio  $s$ . Para seleccionar el estado  $k$ , como estado electrónico inicial, tiene que cumplirse que:

$$\sum_{\alpha=1}^k z'_\alpha < s < \sum_{\alpha=1}^{k+1} z'_\alpha. \quad (3.14)$$

## Simulación del estado excitado molecular

Cada una de las configuraciones nucleares (trayectorias independientes), que forman el ensemble que representa el estado básico, se propaga sobre el estado inicialmente excitado. Siguiendo el algoritmo FSSH, descrito en el capítulo anterior, en cada iteración temporal se propagan los coeficientes electrónicos asociados a los estados excitados  $S_\alpha$ , en los que se desarrolla la función de onda electrónica mientras se calculan energías, gradientes, acoplamientos y matrices de densidad de transición electrónicas. Al mismo tiempo, se determina una probabilidad de transición desde la superficie en la que se están moviendo los núcleos (“current state” o “estado actual”) hacia los demás estados excitados.

Luego, analizando la probabilidad de salto y la energía cinética disponible se determina si el salto es permitido o no. Si el salto es permitido, las velocidades se ajustan según el vector de acoplamiento no adiabático. De acuerdo con la ec. (2.59), cuanto menor sea la diferencia de energía entre estados, mayor será el acoplamiento no adiabático y, por lo tanto, mayor será la probabilidad de salto entre esos estados.

## Cruzamientos no evitables durante la propagación nuclear

Cuando la diferencia de energía entre dos estados electrónicos interactuantes disminuye, su acoplamiento no-adiabático aumenta, los estados adiabáticos de ambas se mezclan entre sí intercambiando población electrónica y, en consecuencia, el algoritmo FSSH predice un aumento en la probabilidad de salto entre ambas. Sin embargo, en los sistemas moleculares multicromofóricos conjugados tratados en esta tesis, existe la posibilidad que dos estados que comparten un mismo rango de energía se crucen e intercambien su orden de energía sin que se manifieste un acoplamiento entre ellas. Esto ocurre en sistemas de tamaño suficiente para que las densidades de transición electrónica de ambos estados se localicen en regiones de la molécula distantes entre sí.

En estos casos se dice que hay cruces triviales inevitables entre superficies adiabáticas. La aparición de este tipo de cruces introduce problemas en las simulaciones de relajación electrónica, y requieren de un seguimiento de la identidad de los estados adiabáticos a lo largo de la dinámica. En caso contrario, los cruces se interpretan como transferencias instantáneas de energía entre segmentos moleculares distantes entre sí cuando en realidad solo es un error en la asignación de los estados. El algoritmo FSSH no predice saltos entre superficies ante estos casos de cruces triviales no evitables ya que no detecta acoplamiento entre ellos. Es por ello que el código NEXMD tiene como una de las características más importantes, identificar los cruces triviales inevitables y hacer un tratamiento adecuado de ellos para generar resultados confiables durante las simulaciones.

Para llevar a cabo un tratamiento adecuado de los tipos de cruces entre superficies adiabáticas, se evalúa la matriz de solapamientos  $O$  entre los estados, en los instantes  $t$  y  $t - \Delta t$ , como sigue:

$$\begin{aligned} O_{\beta\alpha}(t; t - \Delta t) &\equiv S_{\beta}(\vec{r}; \vec{R}(t)) \cdot S_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}(t - \Delta t)) \\ &= \sum_{n,m} \rho_{nm}^{0\beta}(t) \rho_{mn}^{0\alpha}(t - \Delta t) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Posteriormente, un algoritmo computacional, conocido como de coste mínimo o de Min-Cost[1, 44], reasigna los estados maximizando la traza de la matriz  $O^2$  mediante permutaciones de cada uno de sus elementos, por fila y columna. El algoritmo limita los estados posibles a ser reasignados a estados que compartan una cierta ventana de energía. Cuando un intercambio entre estados debido a un cruzamiento trivial no evitable se detecta mediante este procedimiento, se realiza un salto entre estados mediante el intercambio completo de poblaciones entre ambos. De esta forma, se plantean dos tipos de saltos, los originados por el algoritmo FSSH en base a la existencia de acoplamientos entre estados interactuantes y los originados por las predicciones del algoritmo Min-Cost debido a cruzamientos triviales no evitables entre estados no interactuantes. La diferencia principal entre ambos tipos de saltos es que, mientras que los estados interactuantes se mezclan entre sí debido a sus respectivos acoplamientos no adiabáticos, los saltos por cruzamientos triviales mantienen mayormente su identidad en el cruce. Para seleccionar si un salto se realiza según uno u otro algoritmo se considera un umbral para los términos diagonales de la matriz  $O^2$  resultado del método Min-Cost por encima del cual se procede al intercambio completo de poblaciones por considerarlo un cruzamiento trivial. Valores de los términos diagonales de  $O^2$  por debajo de este umbral se consideran que son producto de la mezcla entre estados interactuantes debido al acoplamiento no adiabático entre ellos y, por lo tanto, se procede según el algoritmo FSSH.

## Análisis de las simulaciones NEXMD

Como resultado de las dinámicas no-adiabáticas en estados excitados, se obtienen la matriz de densidad de transición electrónica entre el estado excitado

sobre el que se propagan los núcleos, en cada instante de tiempo  $t$ , y el estado básico (2.50 y 2.51), las posiciones y las velocidades de los núcleos, los vectores de acoplamiento no adiabáticos, los gradientes de energía y los momentos dipolares de transición en función del tiempo. Esta información se emplea en el proceso de evaluación de propiedades promediadas por todas las trayectorias independientes, por ejemplo, propiedades estructurales tales como ángulos diedros, distancias moleculares de particular relevancia, torsiones y propiedades asociadas a la dinámica de los núcleos, como pueden ser, los modos normales de vibración. Así mismo, se pueden evaluar diferentes propiedades electrónicas como espectros de emisión, localización/deslocalización del excitón en la molécula durante la relajación, entre otras. La descripción del estado de localización/deslocalización de excitones en la molécula requiere del procesado de información contenida en la matriz densidad de transición electrónica.

### Análisis de la matriz densidad de transición

Para los sistemas moleculares estudiados en esta tesis, se selecciona como base de orbitales atómicos, para representar a la matriz densidad de transición o de estado básico, una que solo tiene en cuenta a los electrones de valencia. Como las moléculas de estudio en este trabajo poseen solamente átomos de hidrógeno (H) y carbono (C), la base de orbitales atómicos queda formada por un orbital  $1s$ , por cada átomo de hidrógeno y cuatro orbitales, el  $2s$ , el  $2p_x$ , el  $2p_y$  y el  $2p_z$ , por cada átomo de carbono. Si la base de orbitales atómicos tiene tamaño  $M$ ,  $\rho^{0\alpha}$  tiene dimensión  $M \times M$ . De esta forma, la condición de normalización de la matriz densidad de transición (2.53) queda  $\sum_{m,n}^M (\rho_{mn}^{0\alpha})^2 = 1$ . Si el estudio se hiciera en un polímero compuesto por 2 átomos de carbono doblemente enlazados y 4 átomos de hidrógeno, la matriz densidad de transición  $\rho^{0\alpha}$ , tendría dimensión  $12 \times 12$ , pues estaría asociada al vector de orbitales atómicos cuyas 12 componentes son, las 4 de cada uno de los carbonos y 1 de cada uno de los hidrógenos.

Para poder extraer información valiosa de la matriz densidad de transición, por ejemplo, seguir la evolución temporal de la extensión del excitón sobre la

molécula o la migración interna de cargas, es imprescindible agrupar y ordenar los términos de dicha matriz densidad, y redimensionarla al tamaño  $N \times N$ , siendo  $N$  el número de átomos y ya no el número total de orbitales atómicos de la base. Esto se realiza sumando todos los elementos matriciales  $(\rho_{mn}^{0\alpha})^2$ , tanto diagonales como no diagonales, que corresponden a un mismo átomo y después se renormaliza para poder identificar cuánto del excitón viene dado por los cambios en cada átomo y cuánto por la migración de cargas entre átomos. Siguiendo el ejemplo previo, una matriz densidad de transición, representada en la base de orbitales atómicos con dimensión  $12 \times 12$  se transformaría en una matriz de dimensión  $4 \times 4$ . En tal caso, los elementos diagonales representan la probabilidad de que el excitón se localice en cada uno de los cuatro átomos, mientras los no diagonales representan la migración de carga de un átomo a otro. De forma análoga se procede si el interés radica en identificar la localización del excitón en una unidad cromófora (que abarca varios átomos, por ejemplo en un nanorring de carbono [n]CPP, la unidad cromófora es un fenileno que corresponde a una estructura de 6 átomos de carbono y 4 átomos de hidrógeno) o en varias unidades cromóforas, o si el interés es seguir la migración de cargas entre ellas.

La localización transitoria del excitón en cada unidad cromófora  $X$  o bloque de construcción puede evaluarse como:

$$\delta_X^\alpha(t) = \sum_{m_A, n_A, A} (\rho_{m_A n_A}^{0\alpha}(t))^2, \quad (3.16)$$

donde el índice  $A$  recorre todos los átomos correspondientes a la unidad cromófora y  $m_A$  y  $n_A$  son los orbitales atómicos que le corresponden a ese átomo  $A$  [65].

Cuando se distingue entre los elementos diagonales y no diagonales, correspondientes a átomos, unidades o grupos de unidades cromóforas considerados relevantes en el espacio accesible a una excitación en particular, se puede dilucidar cuáles de estos elementos hospedan dicha excitación, a partir de procesos de sumatoria por determinados grupos diagonales:

$$\delta_{diagonal}^{\alpha}(t) = \sum_X \delta_X^{\alpha}(t), \quad (3.17)$$

mientras que la suma por los bloques no diagonales:

$$\delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t) = \sum_{X,Y} (\rho_{n_X m_Y}^{g\alpha}(t))^2, \quad (3.18)$$

donde los índices X e Y corren por unidades cromóforas vecinas y  $n_X$  y  $m_Y$  son respectivamente, orbitales atómicos de los átomos pertenecientes a esas unidades cromóforas [65].

El número de participación de unidades cromóforas en la extensión del excitón, representado como  $PN(t)$  y en ocasiones como  $L_d(t)$ [65], se define como:

$$PN(t) = \left[ \sum_{X=1}^n \left( \frac{\delta_X^{\alpha}(t)}{\delta_{diagonal}^{\alpha}(t)} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (3.19)$$

Los valores de  $PN \approx 1$  indican una completa localización en una de las unidades cromóforas mientras que  $PN \approx n$  indica que el excitón está completamente delocalizado en toda la molécula formada por las n unidades cromóforas.

Por otro lado, la participación de los elementos no diagonales de la matriz de densidad de transición en la extensión del excitón, conocida como coherencia espacial entre los electrones y huecos localizados en unidades cromóforas vecinas,  $L_c(t)$  [65], se define como:

$$L_c(t) = \frac{1}{PN(t)} \left[ \sum_{X,Y} \frac{(\rho_{n_X m_Y}^{g\alpha}(t))^2}{(\sum_{X,Y} (\rho_{n_X m_Y}^{g\alpha}(t))^2)^2} \right]^{-1} \quad (3.20)$$

Los valores de  $L_c \sim 1$  implican que los cambios en la localización electrónica producto de la excitación ocurren dentro de cada unidad cromófora, si por el contrario  $L_c \sim n'$  ( $1 < n' < n$ ) significa que hay movimiento de cargas entre  $n'$  cromóforos producto de la excitación.

### Cálculo de los modos normales de vibración

A partir de las simulaciones NEXMD también es posible hacer el cálculo de modos normales de equilibrio, ENM ( por sus siglas en inglés Equilibrium

Normal Modes), de la molécula de estudio, tanto si se encuentra en su estado básico como si se encuentra en alguno de los posibles estados excitados. Además, proyectando el vector de acoplamiento no adiabático entre las superficies  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\vec{d}_{\alpha\beta}$ , también conocido como  $NACR_{\alpha\beta}$ , se pueden identificar los principales modos de vibración involucrados en la transferencia de energía durante la relajación no radiativa desde un estado excitado inicial hasta el estado excitado de menor energía ( $S_1$ ).

Los modos normales de equilibrio ENM  $\{\mathbf{Q}_i\}$ , ( $i = 1, \dots, 3N - 6$ ), donde  $N$  es el número de átomos de la molécula, con frecuencias ( $\nu_i = \sqrt{\lambda_i/2\pi}$ ), se obtienen de la diagonalización de la matriz hessiana, ponderada por la masa  $\mathbf{H}$ , cuyos elementos se definen como:

$$H_{ij}(\vec{R}_0) = -\left. \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\vec{R}_0}, \quad (3.21)$$

siendo  $\vec{R}_0$  la posición de equilibrio que se obtiene de la optimización geométrica en la correspondiente superficie de energía potencial (PES)  $E(\vec{R})$ , y  $q_{3i-2} = \sqrt{m_i}(x_i - x_{0,i})$ ,  $q_{3i-1} = \sqrt{m_i}(y_i - y_{0,i})$  y  $q_{3i} = \sqrt{m_i}(z_i - z_{0,i})$ , los desplazamientos cartesianos ponderados por la masa del  $i$ -ésimo átomo. Las coordenadas de equilibrio  $\vec{R}_{0,i} = (x_{0,i}, y_{0,i}, z_{0,i})$  se definen sobre un sistema de referencia fijo en la molécula, con origen en el centro de masa de la molécula, mientras los ejes cartesianos coinciden con los conocidos ejes principales.

Las amplitudes de los ENM se obtienen a través de simulaciones de dinámica molecular, como una combinación lineal de coordenadas cartesianas:

$$\mathbf{Q}_i(t) = \sum_{j=1} l_{ji} q_j(t) = \sum_{j=1} L_{ji} S_j(t) \quad i = 1, \dots, 3N - 6 \quad (3.22)$$

donde  $l_{ji}$  son elementos de la matriz de los autovectores  $\mathbf{L}$  y  $L_{3i-x,j} = \sqrt{m_i} l_{3i-x,j}$  ( $x = 1, 2, 3$ ),  $S_{3i-2} = (x_i - x_{0,i})$ ,  $S_{3i-1} = (y_i - y_{0,i})$  y  $S_{3i} = (z_i - z_{0,i})$  son elementos redefinidos de  $\mathbf{L}$  y las correspondientes coordenadas del  $i$ -ésimo átomo respectivamente.

Es importante señalar que las simulaciones de dinámica molecular se realizan típicamente, en un espacio cartesiano. La matriz  $\mathbf{L}$  es una matriz de transformación lineal que expresa el conjunto de los  $\{\mathbf{Q}_i\}$  en la base de las  $\{\mathbf{q}_i\}$ , definido en el sistema de referencia cartesiano fijado en el cuerpo. Entonces, la ecuación 3.22 requiere que las coordenadas cartesianas obtenidas de las simulaciones MD sean trasladadas y rotadas desde el sistema de referencia fijo en el espacio al sistema de referencia fijo en el cuerpo. Este mismo procedimiento se hace cuando se tratan de encontrar los modos normales en cualquiera de los estados excitados, denominados ES-ENM (del inglés, excited state equilibrium normal modes).

Cualquier desplazamiento en la geometría molecular, tal como el vector de acoplamiento no adiabático entre dos superficies  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $NACR_{\alpha\beta}$ , se puede desarrollar en la base ES-ENM( $S_i$ ) como sigue:

$$NACR_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{3N-6} c_i \mathbf{Q}_i, \quad (3.23)$$

con  $c_i = \mathbf{Q}_i \cdot NACR_{12}$ . Y además, se puede definir el número de participación  $PN$  de estas proyecciones, es decir, el número de modos de vibración que participan en la transferencia de población electrónica de una superficie a la otra, como:

$$PN_{NACR} = \left( \sum_{i=1}^{3N-6} (c_i)^4 \right)^{-1}. \quad (3.24)$$

Esta última cantidad es fundamental en los análisis de la eficiencia de los procesos de relajación no radiativa en moléculas multicromofóricas.

De acuerdo con el teorema del virial, la energía vibracional total  $E_i(t)$  asociada con un ES-ENM( $S_1$ ) se calcula como dos veces la energía cinética  $K_i(t)$ , es decir  $E_i(t) = 2K_i(t)$ , con  $K_i(t) = (\dot{\mathbf{Q}}_i)^2$  y el momento ES-ENM( $S_1$ ) se calcula como:

$$\dot{\mathbf{Q}}_i(t) = \sum_{j=1}^{3N} l_{ji} \dot{\mathbf{q}}_j(t) \quad (3.25)$$

Mientras que las simulaciones NEXMD se realizan en las coordenadas cartesianas fijas en el espacio o de laboratorio, como también se conocen, las transformaciones lineales mostradas en las ecs. 3.23 y 3.24 expresan  $\{\mathbf{Q}_i, \dot{\mathbf{Q}}_i\}$  en base a los desplazamientos cartesianos ponderados por la masa  $\{\mathbf{q}_i, \dot{\mathbf{q}}_i\}$  definidos en el sistema de referencia cartesiano fijado en el cuerpo con el origen en su centro de masa y sus ejes de inercia coincidentes con los ejes cartesianos originales x,y,z. Debido a esto, para extraer información de la evolución temporal, de los modos normales de las moléculas de interés, se deben efectuar antes, sendos procesos de traslación y rotación como un todo, del sistema cartesiano que las define en NEXMD, al sistema ligado al cuerpo. Más detalles sobre dichas transformaciones pueden encontrarse en [100, 101].

## Capítulo 4

# Linealización de cromóforos de parafenilenos cíclicos

## Introducción

Los nanoanillos de carbono poseen propiedades estructurales y optoelectrónicas únicas, que han atraído el interés teórico y experimental [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111]. La comprensión y control de la relación entre propiedades estructurales y ópticas de los nanoanillos de carbono, se puede basar en estudios que permitan el seguimiento del cambio gradual de sus propiedades, ante la relajación de sus tensiones estructurales y la forma en que estas repercuten en sus propiedades ópticas[112, 113, 21]. Este hecho motiva, de manera singular, la síntesis continua de nuevos sistemas que permiten la proyección de nuevas funcionalidades. Como por ejemplo: el caso de los sistemas compuestos  $m$ -alquilo[7]PP, formados por una cadena de 7 unidades fenileno unidas entre sí en la posición “-para”, llamada [7]parafenileno ([7]PP), que a su vez conecta por sus fenilenos extremos con una cadena alquílica de tamaño  $m$  ( $m = 1, \dots, 20$ , identifica el número de átomos de carbono de la cadena alquílica)[114]. La realización de cambios en las tensiones estructurales, mediante las variaciones graduales del tamaño de la cadena alquílica, permiten

controlar sus propiedades ópticas[112, 113, 21]. Así, es posible que los  $m$ -alquilo-[7]PP abarquen estructuras que cubran el rango desde los nanoanillos de [n]CPP hasta sus contrapartes lineales.

En la figura (4.1(a)) se ven representados de izquierda a derecha el [7]CPP, el 10-alquilo-[7]PP y el [7]LPP, (parafenileno cíclico, curvado producto de la cadena alquílica y lineal, respectivamente). Resultados experimentales muestran que la excitación al estado excitado más bajo,  $S_1$ , se hace más brillante mediante el aumento del tamaño de cadena de alquilos[114]. Además, la banda  $S_1$  (compuesta principalmente por el orbital molecular más ocupado de la transición al orbital molecular más bajo desocupado) se desplaza sistemáticamente hacia el azul con el aumento de  $m$ [114]. A su vez, se confirma un ligero aumento de los ángulos de torsión con el aumento de  $m$ .

Estos trabajos motivan, en la presente tesis, la exploración, con un mayor nivel de detalle, de las relaciones dinámicas entre las tensiones estructurales, los acoplamientos electrón-fonón, la localización del excitón y las tasas de conversión interna de los  $m$ -alquilo-[7]PP. Primeramente, se realiza la simulación de la relajación no radiativa hasta el estado excitado de menor energía  $S_1$ , en 9 moléculas, el [7]CPP, el [7]LPP y las restantes  $m$ -alquilo-[7]PP con ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ). Posteriormente, se analiza la dependencia de la dinámica fotoinducida de la longitud de la cadena alquílica ( $m$ ), que en última instancia, controla el grado de curvatura de los parafenilenos, en este caso del [7]PP. Al igual que en el trabajo pionero de Jasti y colaboradores[114], se relaja sistemáticamente la tensión de torsión de las unidades de parafenileno, insertando nuevas unidades de -CH<sub>2</sub>- en la cadena de alquilo.

Por un lado, el máximo de la absorción óptica lineal de los [n]CPP es independiente de su tamaño (n), en contraste con la tendencia creciente que se observa de esa magnitud en los [n]p-fenilenos lineales ([n]LPPs) según aumenta n[108, 115, 116, 42, 43]. Por otro lado, los [n]CPP presentan un desplazamiento de Stokes creciente con la disminución de su tamaño, siendo una tendencia

opuesta a la observada en sus homólogos lineales [n]LPPs. De esta forma, las simulaciones de dinámica no-adiabática en estados excitados de los  $m$ -alquil-[7]PP permiten analizar la variación gradual de las propiedades estructurales, dinámicas y ópticas que conectan los [n]CPP con los [n]PP y así controlar la sintonización de moléculas con las propiedades deseadas para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

## Métodos

El espacio conformacional de los sistemas estudiados se explora mediante 7 ns de simulaciones de dinámica molecular en el estado básico equilibradas a  $300K$  usando un coeficiente de fricción en la ecuaciones de Langevin de  $\gamma = 2.0ps^{-1}$ . Se seleccionan 500 configuraciones equiespaciadas en el tiempo, para construir el ensemble de configuraciones iniciales con el que se calculó el espectro de absorción y luego sirvieron de punto de partida a las simulaciones no adiabáticas en estados excitados, realizadas cada una durante 500 fs. Tal como se describe en el Capítulo 3, cada una de estas configuraciones iniciales se excita, instantáneamente, a un estado excitado inicial  $S_\alpha$  con frecuencia  $\Omega_\alpha$  y fuerzas de oscilador normalizadas  $f_\alpha$ , seleccionadas de acuerdo a una ventana de Franck-Condon con forma Gaussiana definida como  $g_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) = f_\alpha \exp(t^2/2T^2)$ , centrada en el máximo de la absorción para el estado  $S_2$  de una molécula dada con  $T = 42.5fs$  correspondiente al ancho completo a la mitad de la altura de la Gaussiana de 100fs. Mientras que las simulaciones en el estado básico se realizan con iteraciones temporales de longitud 0.5fs, las simulaciones no-adiabáticas en estados excitados requieren longitudes menores, por ejemplo 0.1fs para la propagación nuclear y 0.025fs para propagar los coeficientes electrónicos.

## Resultados y discusión

Para el conjunto de configuraciones iniciales, que representan las propiedades del estado básico, en equilibrio termodinámico a 300K, calculamos la longitud de extremo a extremo del [7]PP, para determinar su distribución en el

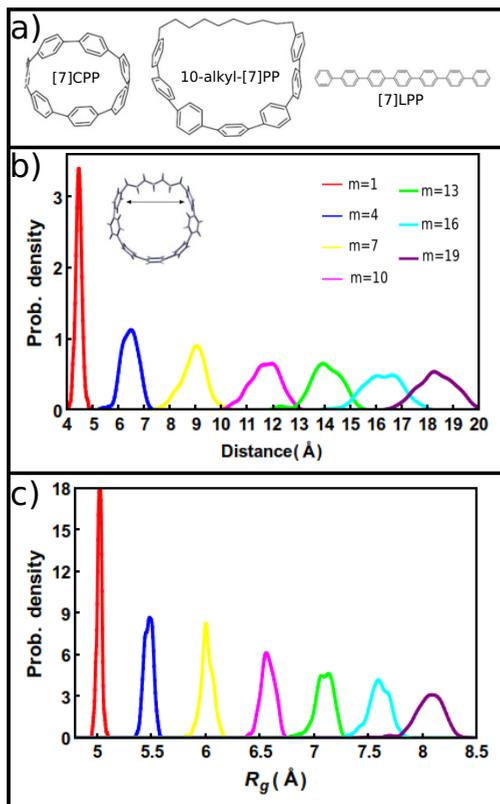


Figura 4.1: (a) [7]CPP, 10-álquil[7]PP y [7]LPP, respectivamente. (b y c) Distribuciones de las distancias entre los fenilenos extremo, y del radio de giro, respectivamente, en el ensemble representativo del estado básico a 300K.

ensemble. A la vez, se calculan los ángulos diedros que se forman entre unidades fenilenos consecutivas para verificar que, efectivamente, los grados de torsión en el [7]PP se pueden modular según la longitud de la cadena alquílica (variando  $m$  en  $m$ -álquil-[7]PP). Otra de las características estructurales que se analiza es el radio de giro ( $R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_i - R_{CM})^2}$ ), donde  $R_i$  representa la coordenada del centro de masa de cada unidad fenileno,  $R_{CM}$  es la coordenada del centro de masa del [7]PP y  $N$  es el número de unidades fenileno.

El radio de giro es una medida de cuánto se puede expandir y contraer la molécula respecto a la configuración más probable en ciertas condiciones ter-

modinámicas. En la figura (4.1 (b) y (c)) se muestran, respectivamente, las distribuciones en el ensemble de configuraciones iniciales seleccionadas, de la distancia entre los fenilenos externos del [7]PP y del radio de giro respecto a la configuración de equilibrio, para cada molécula  $m$ -alquil-[7]PP con ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ). Los gráficos muestran que el ancho de las distribuciones para ambas magnitudes, aumenta según crece la longitud de la cadena alquílica. Además, los valores medios de estas distribuciones muestran, que la distancia entre los dos carbonos terminales en la cadena conjugada (la formada por unidades fenilenos) incrementa desde  $4.5\text{Å}$  con  $m = 1$  hasta  $18.5\text{Å}$  con  $m = 19$  ( la longitud de un enlace simple en el parafenileno cíclico [7]CPP es de  $1.4\text{Å}$  y la longitud entre los fenilenos extremos del parafenileno lineal [7]LPP es de  $23.0\text{Å}$ ). Adicionalmente, se nota que el ancho de la distribución del radio de giro aumenta desde  $0.5\text{Å}$  para  $m = 1$  hasta  $3\text{Å}$  para  $m = 19$ . Estas características estructurales indican que la cadena alquílica es ligeramente flexible, y que su extensión progresiva relaja la fuerza de torsión de las unidades fenileno, aumentando los ángulos diedros entre fenilenos según crece el índice  $m$  ( figura 4.2).

Estos resultados concuerdan perfectamente con reportes anteriores[110, 117, 118] donde se muestra un incremento en los valores de los ángulos diedros para un aumento en el tamaño de los [n]CPP. Sin embargo, mientras que en los [n]CPP los ángulos diedros presentan valores promedio entre  $30^\circ$  y  $40^\circ$ , no ocurre así para los  $m$ -alquil-[7]PP. Las torsiones que involucran a las unidades de fenilenos externas, es decir, las más cercanas a la cadena alquílica, parecen ser independientes del valor de  $m$ . En la figura (4.2 a) se muestra, para esas unidades fenileno, la distribución del valor de sus ángulos diedros. Estas distribuciones están centradas en valores que oscilan entre  $30^\circ$  y  $50^\circ$  para  $m = 1$  y el [7]LPP respectivamente, y en  $30^\circ$  para las restantes  $m$ -alquil-[7]PP estudiadas. Además, los ángulos diedros que se forman con los fenilenos intermedios, mostrados en (4.2 b) revelan una dependencia menor con  $m$ , en contraste con (4.2 c) que muestran una fuerte dependencia con la longitud de la cadena alquílica. Así se ve que las fuerzas de las torsiones no están distribuidas uniformemente en

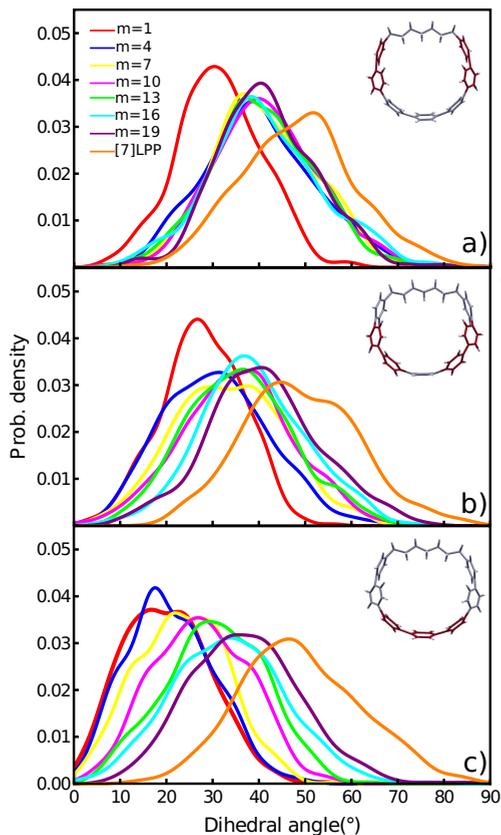


Figura 4.2: Distribución de ángulos diedros en las configuraciones iniciales que representan el estado básico en equilibrio a la temperatura de 300K para los  $m$ -alquil-[7]PP ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y para el [7]LPP. Los fenilenos que son vecinos contiguos y forman los diedros de interés en cada gráfica, se resaltan de rojo.

los  $m$ -alquil-[7]PP. Por tanto, hay una diferencia estructural significativa entre las moléculas  $m$ -alquil-[7]PP y los [n]CPP.

En el presente trabajo, se estiman además, los espectros de absorción, a 300K, para [7]CPP,  $m$ -alquil-[7]PP con ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP. Cada espectro se obtiene mediante la superposición de los espectros de las 500 configuraciones individuales tomadas del muestreo del estado básico inicialmente. En la figura (4.3) se representan cada uno de ellos.

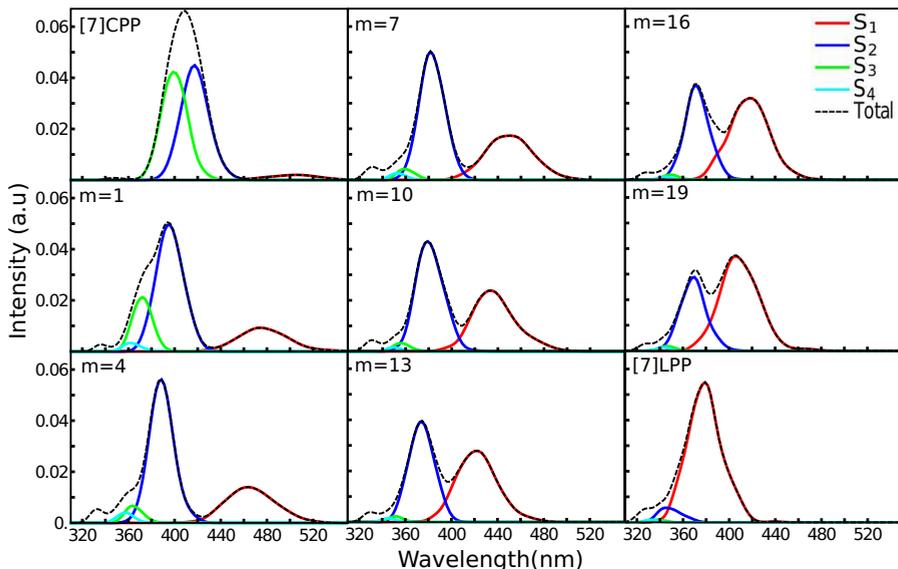


Figura 4.3: Espectros de absorción para [7]CPP,  $m$ -alquilo-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP, con contribuciones separadas de diferentes estados excitados.

En general, salvo un corrimiento constante al rojo de 70 nm, el espectro teórico obtenido en las simulaciones, se corresponde con el reportado experimentalmente [114]. Nótese que los estados  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  presentan un corrimiento al azul, con el alargamiento de la cadena alquílica. Estos corrimientos son una consecuencia del incremento de las torsiones entre unidades fenílicas que generan la interrupción de la extensión de las conjugaciones entre ellas y, por consiguiente, una pérdida de la estabilidad de la energía de estos estados. Además, la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  prohibida ópticamente en los [n]CPP por razones de simetría, gradualmente se convierte en permitida, pues se rompe la simetría con el incremento de la longitud de la cadena alquílica. A la vez, las transiciones  $S_0 \rightarrow S_2$  son permitidas para todas las moléculas  $m$ -alquilo-[7]PP, mientras las transiciones  $S_0 \rightarrow S_3$  se prohíben con el incremento de  $m$ .

Esta tendencia se puede entender analizando la figura (4.4), donde se representan las densidades de transición a los estados  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ , para los distintos

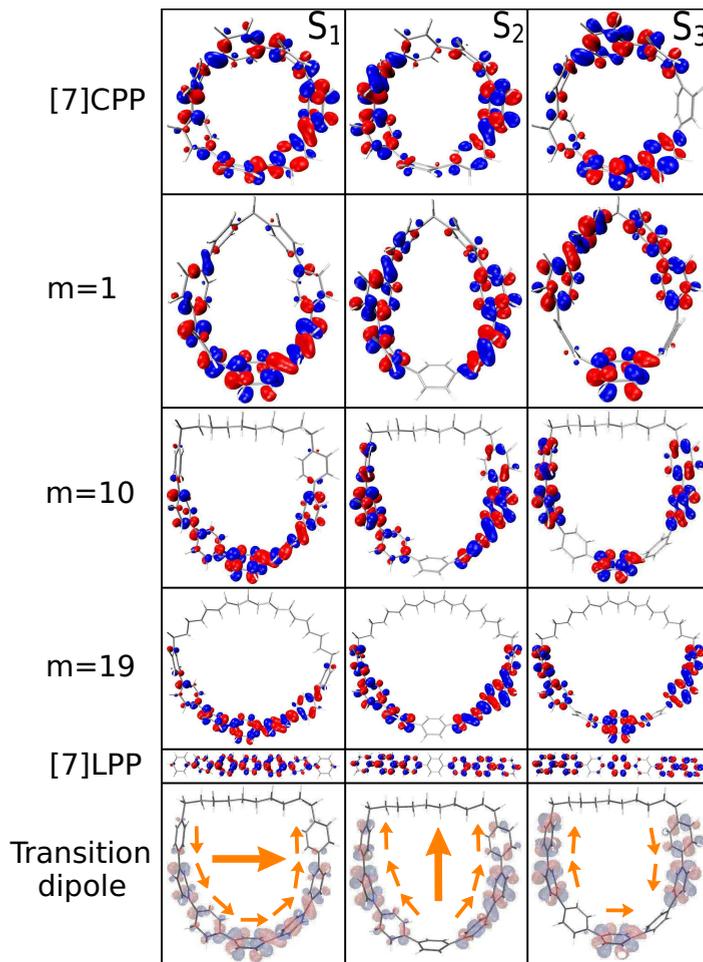


Figura 4.4: Distribución espacial de las densidades de transición de los estados electrónicos excitados esenciales en [7]CPP,  $m$ -alquilo-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ), y [7]LPP, calculados en sus correspondientes mínimos de energía en el estado básico.

$m$ -alquil-[7]PP, [7]CPP y [7]LPP. Los colores azul y rojo en la figura (4.4) indican la probabilidad de los electrones de ocupar o no ocupar, respectivamente, esa región de la molécula. Así, se ven reflejados en la imagen, los momentos dipolares de transición en cada caso y sus fuerzas de oscilador.

Se observa, además, que los estados excitados,  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  tienen uno, dos

y tres nodos respectivamente en cada una de la moléculas  $m$ -alquil-[7]PP estudiadas. Las geometrías del parafenileno doblado garantizan la superposición constructiva o destructiva de los momentos dipolares de transición individuales de las unidades fenilenos para  $S_2$  y  $S_3$  respectivamente. No obstante, estos tres estados se vuelven ópticamente permitidos, luego de la relajación electrónica al estado  $S_1$ , mostrando fuerzas de oscilador equivalentes, debido a las distorsiones estructurales que aparecen durante la dinámica de estados excitados.

Usando el paquete NEXMD, se simula la relajación no radiativa y posterior distribución de la energía electrónica y vibracional, luego de una fotoexcitación inicial en [7]CPP, [7]LPP y  $m$ -alquil-[7]PP con ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ). La figura (4.5) muestra la evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas calculadas sobre los estados  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ . Se observa una rápida relajación electrónica  $S_2 \rightarrow S_1$  durante los primeros cientos de femtosegundos, en todas las estructuras examinadas. La relajación electrónica en [7]CPP es lenta comparada con la que ocurre en los  $m$ -alquil-[7]PP.

En general se observa que mientras mayor sea la tensión de torsión introducida en el sistema conjugado de  $m$ -alquil-[7]PPs (es decir, menor sea el valor de  $m$ ) el proceso de relajación electrónica es más lento, pasa de un comportamiento lineal a uno exponencial. En el límite de la cadena alquílica muy larga, el incremento en la población de  $S_1$  se asemeja al observado para [7]LPP. La relajación de las tensiones estructurales debido al aumento del tamaño de la cadena alquílica, conduce a un aumento del acoplamiento entre  $S_1$  y  $S_2$ , provocando que las transiciones  $S_2 \rightarrow S_1$  sean más eficientes. La dependencia de la velocidad de relajación con el grado de la tensión de la torsión es más pronunciado que el reportado con anterioridad en los [n]CPP a temperatura ambiente[43]. Mientras las velocidades de conversión interna de los [n]CPP han mostrado un decrecimiento significativo con el tamaño del anillo a bajas temperaturas, solo se ha visto una pequeña dependencia de la temperatura ambiente. Esto significa que las fluctuaciones térmicas eliminan las diferencias entre acoplamientos no adiabáticos eficaces en [n]CPP de diferentes tamaños. No sucede lo mismo con los  $m$ -alquil-[7]PP, donde diferencias significativas en las velocidades de conver-

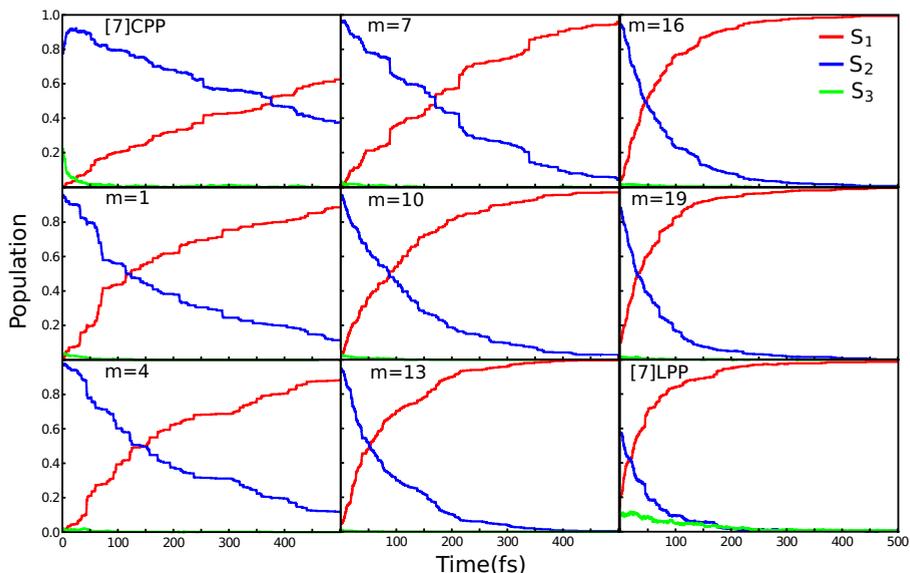


Figura 4.5: Población de cada estado electrónico en función del tiempo obtenida a partir de la fracción de trayectorias en cada estado para [7]CPP,  $m$ -alquil-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP.

sión interna persisten incluso a temperatura ambiente. Una disminución de la tensión de las torsiones, mientras se alarga la cadena alquílica introduce grandes diferencias entre los estados. Esto parece estar relacionado con una mejor rigidez y a la vez un mayor gap  $\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1$  entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  que aparece en las estructuras torcidas. Esto se confirma en la tabla 4.1, que muestra el promedio de  $\Delta_{12}$  sobre el conjunto de las configuraciones iniciales para los distintos sistemas estudiados.

La relajación vibracional acoplada con la relajación electrónica, permite un análisis más detallado de los efectos de los impedimentos estéricos en las velocidades de conversión interna. La figura 4.6 muestra la evolución en el tiempo del promedio, sobre todas las trayectorias, de los ángulos diedros entre fenilenos vecinos. Se observa una planarización en el [7]PP durante el proceso de relajación electrónica. Este comportamiento ha sido previamente observado tanto teórica como experimentalmente durante la relajación electrónica en otros compuestos moleculares conjugados [43, 71, 119, 70, 120, 121]. Durante el tiempo de simula-

Estructura	$\Delta E_{1,2}$ (eV)
[7]CPP	0.502(0.06)
$m = 1$	0.520(0.09)
$m = 4$	0.520(0.09)
$m = 7$	0.478(0.09)
$m = 10$	0.418(0.10)
$m = 13$	0.377(0.10)
$m = 16$	0.359(0.10)
$m = 19$	0.327(0.09)
[7]LPP	0.267(0.09)

Tabla 4.1: Desviación estándar promediada sobre todas las configuraciones iniciales del gap,  $\Delta E_{1,2}$ , entre los estados  $S_1$  y  $S_2$

ción los fenilenos internos experimentan reorganizaciones en las tensiones, más rápidas comparadas con aquellas que experimentan los anillos más externos y los intermedios. Diferencias entre ángulos iniciales y finales, en promedio para todos los  $m$ , son de  $5.8^\circ$ ,  $11.9^\circ$  y  $13.3^\circ$  para las torsiones externas, intermedias e internas respectivamente. Comparando estos resultados con la diferencia promedio de aproximadamente  $7^\circ$  entre ángulos diedros en [7]CPP, se concluye que la introducción de una cadena alquílica reduce los efectos estéricos que impiden la planarización. A pesar de eso, las unidades de fenileno externas más cercanas a la cadena alquílica, parecen estar sujetas a obstáculos estéricos impuestos por la propia cadena de alquilos.

Como resultado de estas dinámicas de planarización diferencial, el excitón sufre una migración intramolecular direccional desde los fenilenos externos hacia los internos. Esto se puede observar en la figura (4.7), que muestra la evolución temporal de la fracción de densidad de transición (TD) localizada en diferentes unidades fenilenos. Tal transferencia de energía intramolecular de unidades externas hacia internas, que ocurre durante el proceso de conversión interna, se ve en todas las moléculas que se estudian. Como resultado, el excitón se

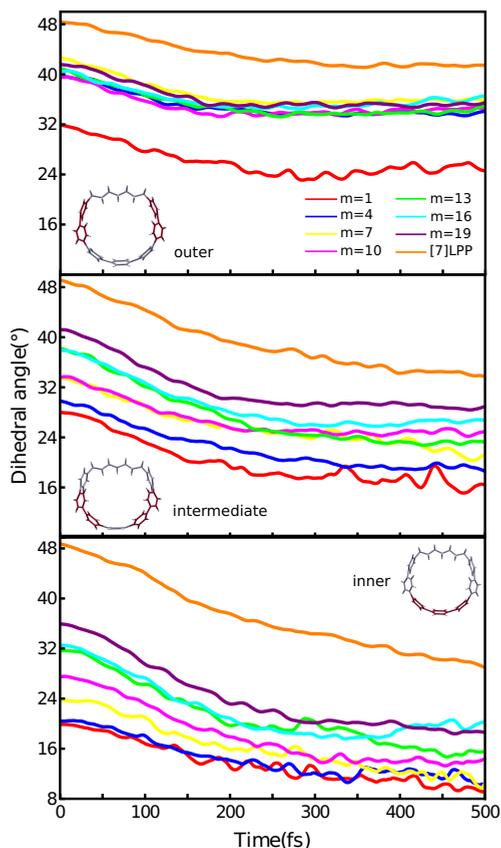


Figura 4.6: Evolución temporal de los ángulos diedros medios entre los fenilos vecinos (indicados en rojo en las representaciones esquemáticas) para los  $m$ -alquilo-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP.

transforma en espacialmente localizado (self-trapped, en inglés) en la porción central del parafenileno. (3.19).

La extensión espacial del excitón se puede calcular vía el número de participación  $PN(t)$ . Para este propósito, a través de los fragmentos como las unidades del parafenileno. Entonces,  $PN$  varía en el rango de 1 a 7. La figura (4.8) la evolución en el tiempo de  $PN(t)$  a través del ensemble de trayectorias para todas las moléculas. El desorden estructural introducido por las fluctuaciones térmicas evita la maximización de  $PN$ , que puede ascender hasta  $PN = 7$ . De hecho, los valores de  $PN$  correspondientes a las estructuras que representan el estado básico (es decir, los valores iniciales de las simulaciones NEXMD) no

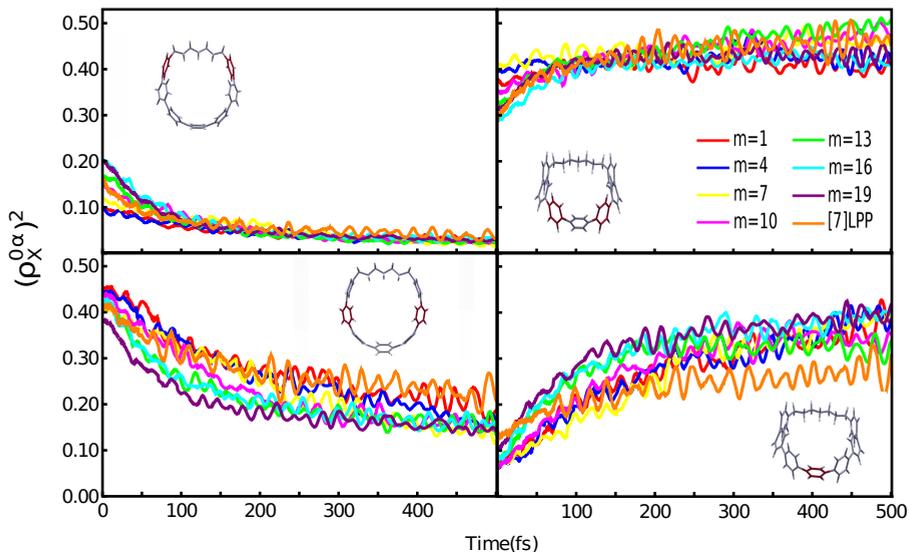


Figura 4.7: Time evolution of a fraction of TD localized in different phenylene units (indicated in red in the schematic representations) for  $m$ -alquilo-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$ , and  $19$ ).

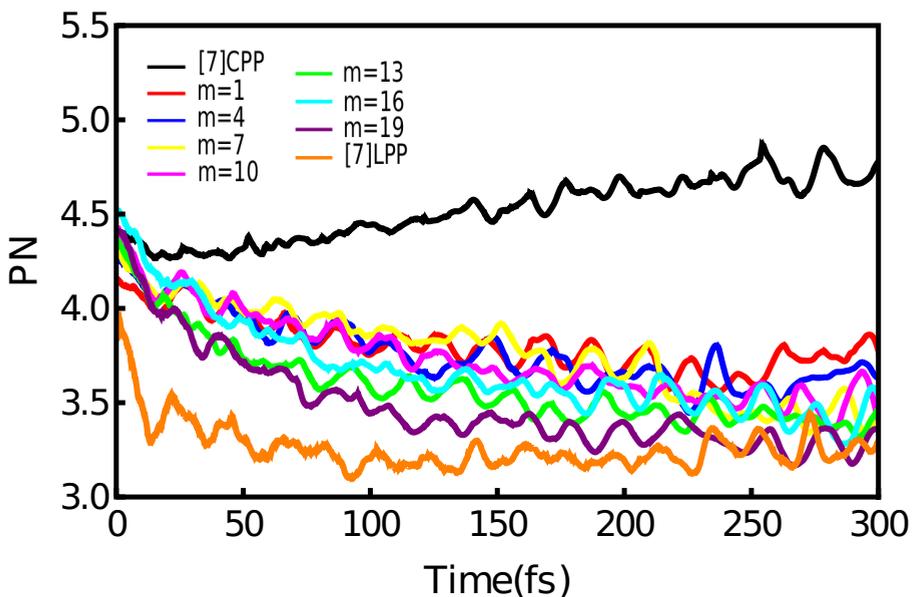


Figura 4.8: Evolución temporal del número de participación,  $PN(t)$ , para [7]CPP,  $m$ -alquilo-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP.

exceden a 4.6. Después de la fotoexcitación, todos los  $m$ -alquil-[7]PP y el [7]LPP demuestran una localización del excitón en alrededor de 3.4 anillos fenílicos en el centro de la molécula de parafenileno completa. No ocurre lo mismo para el [7]CPP, donde el excitón experimenta una reducción inicial rápida, para luego retornar lentamente a valores cercanos al valor original. Tal comportamiento ha sido reportado previamente en [9]CPP, contrastando con la localización observada en [n]CPP con  $n > 9$ [43, 71, 119].

Las transiciones no adiabáticas  $S_2 \rightarrow S_1$  involucran la activación de movimientos nucleares en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático[43, 122, 123, 124]. Este acoplamiento electrónico entre los estados  $S_2$  y  $S_1$  introduce una canalización de la energía electrónica en una excitación vibracional específica compuesta de varios modos. Para analizar esto, se divide el nanorillo en dos mitades equivalentes y se monitorea la TD en cada una de ellas. La figura 4.9 muestra la fracción de TD para unidades de fenílicos opuestas en cada mitad del 4-alquil-[7]PP en función del tiempo relativo al momento efectivo en que ocurre la transición  $S_2 \rightarrow S_1$ . Producto de la transferencia de energía electrónica no adiabática  $S_2 \rightarrow S_1$ , se observan, a ambos lados de la molécula, oscilaciones en fases opuestas en los valores de  $(\rho_X^{0,S_1}(t))^2$  para cada unidad fenileno  $X$ . Este comportamiento es consecuencia del movimiento nuclear en fases opuestas que ocurre en ambas mitades de la molécula inducido por la transición electrónica. Estas oscilaciones persisten durante los primeros 100fs, pasado ese tiempo el sistema se equilibra gradualmente distribuyéndose el exceso de energía vibracional entre todos los modos vibracionales de la molécula.

## Conclusiones

Los sistemas moleculares conjugados curvados ofrecen características ópticas, estructurales y dinámicas únicas que los diferencian de sus homólogos lineales. En el presente trabajo, se explora la transición de un oligómero lineal a uno circular mediante el seguimiento de los cambios graduales de estas propie-

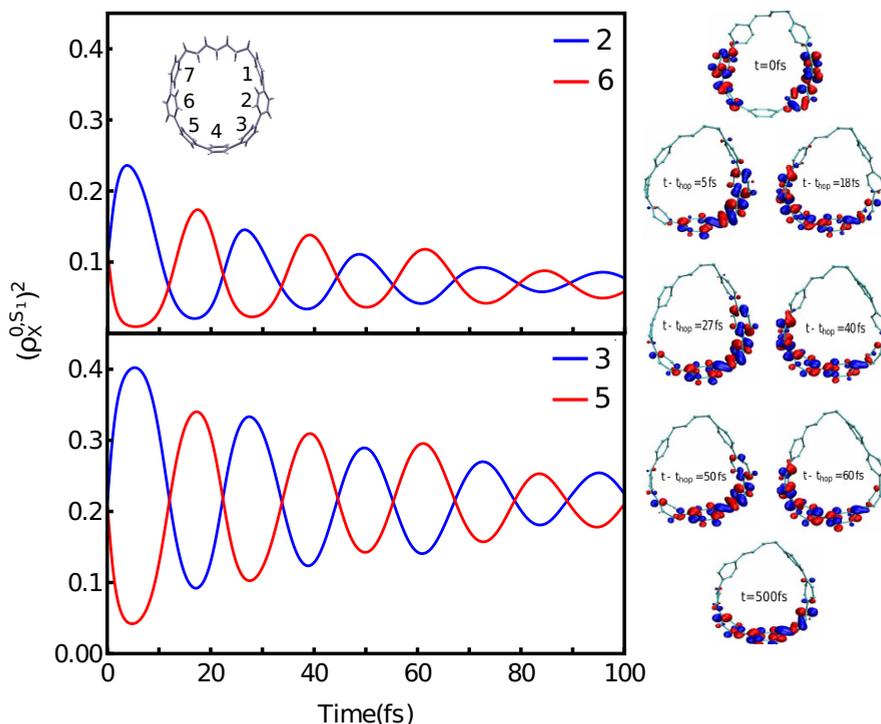


Figura 4.9: Fracción media de TD para cada mitad de 4-alkilo-[7]PP como función del tiempo de retardo, en relación con el momento del salto de los estados  $S_2$  a  $S_1$  estados. La distribución espacial de las densidades de transición de  $S_1$  en diferentes tiempos también se representa para una simulación típica de NEXMD.

dades en una serie de alquil-p-heptafenilenos atados por una cadena alquímica ( $m$ -alquil- [7]PPs) modificando las longitudes de la cadena alquímica desde 1 hasta 19 carbonos. En este caso, la longitud de la cadena alquímica controla la tensión de torsión entre parafenilenos. La inserción progresiva de nuevas unidades de CH<sub>2</sub> a la cadena alquímica reduce sistemáticamente los obstáculos de los ángulos diedros medios entre los anillos de fenileno. Este comportamiento se asemeja al aumento de los valores medios de los ángulos diedros con el tamaño de los nanoanillos de carbono [n]CPP. Sin embargo, mientras que las tensiones de flexión se distribuyen uniformemente en los [n]CPP, no es el caso de los [m]-alquil-[7]PP.

El aumento gradual de las torsiones entre las unidades de fenileno conduce a desplazamientos azules sistemáticos de las energías de los estados  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ , que contribuyen a los espectros de absorción. Esto lleva al espectro de absorción del sistema circular [7]CPP a su límite: el oligómero lineal [7]LPP. Las reglas de selección óptica cambian considerablemente durante esta transición. En concreto, por razones de simetría, el estado  $S_1$  inicialmente prohibido se convierte en ópticamente permitido al aumentar la longitud del enlace alquílico. La tendencia es opuesta para el estado  $S_3$  que experimenta conversión de permitido a prohibido. Por lo tanto, los fenilenos con ligadura de alquilo-p-fenilenos permiten un medio estructural sencillo para afinar las propiedades ópticas deseadas, llenando progresivamente la región entre los límites cíclicos y lineales conjugados correspondientes.

Las simulaciones de NEXMD ofrecen información completa sobre la relajación de la energía electrónica y vibracional no radiativa y redistribución tras la fotoexcitación inicial de [7]CPP, m- alquil-[7]PPs ( $m = 1, 4, 7, 10, 13, 16$  y  $19$ ) y [7]LPP. Se observa una disminución de las tasas de relajación de la energía electrónica con un aumento de la tensión de flexión introducida en el sistema conjugado. Las relajaciones electrónicas más lentas y más rápidas se atribuyen a la [7]CPP y a la [7]LPP, respectivamente, mientras que los tiempos de relajación de [m]-alquil-[7]PP se sitúan entre estos límites. Mientras que estudios anteriores han demostrado que las fluctuaciones térmicas eliminan diferencias entre los acoplamientos no adiabáticos en [n]CPP con diferentes n, este ya no es el caso en los sistemas [m]-alquil-[7]PPs. La conversión interna en [7]CPP, [m]-alquil-[7]PPs, y [7]LPP conduce a una planarización de la fracción de parafenileno. Este proceso no es uniforme en los ángulos diedros de los [m]- alquil-[7]PPs. En concreto, las unidades de fenileno centrales sufren la reorganización torsional más significativa. Como consecuencia de planarizaciones diferenciales, el excitón experimenta una direccional hacia el centro del sistema conjugado. Este comportamiento contrasta con la localización aleatoria de los excitones observada anteriormente en los [n]CPP. Por último, la transición electrónica no adiabática

$S_2 \rightarrow S_1$  en [m]-alquil-[7]PPs facilita la excitación eficiente del movimiento nuclear transitorio fuera de fase entre las mitades del segmento conjugado que, en última instancia, promueve la evolución periódica de la función de onda excitónica en el estado inferior. Este comportamiento evidencia la estrecha relación entre la localización dinámica excitónica y los patrones de deslocalización que acompañan a la transferencia de energía electrónica en vibraciones durante los procesos de conversión interna.

## Capítulo 5

# Procesos de relajación en nanoanillos de carbono

## Introducción

En los últimos años, la síntesis de nuevos nanoanillos de carbono conjugados, ha proporcionado una amplia variedad de compuestos químicos con nuevas propiedades estructurales y ópticas, que pueden ajustarse convenientemente, para el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas específicas[125, 126, 106, 127, 102, 104, 105]. La conjugación cíclica en los nanoanillos de carbono implica una estrecha relación entre impedimentos estéricos, tensiones estructurales y propiedades ópticas (Cap.1). Esto les confiere características únicas que se pueden controlar mediante la introducción de cambios en el número y composición química de sus unidades cromóforas[128, 129, 130, 42, 43]. El alcance potencial de sus aplicaciones, incluye emisores de estado en solución y de estado sólido, captación de huéspedes, transistores orgánicos de efecto de campo y fluoróforos biológicos, entre otros[131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138]. Este es el caso del [9]ciclo-1,4naftaleno ([9]CN), recientemente sintetizado por Itami y colaboradores [139], compuesto por 9 unidades naftaleno. A la izquierda y derecha respectivamente, en la figura 5.1, se muestran la molécula [9]CPP y su similar [9]CN. La molécula

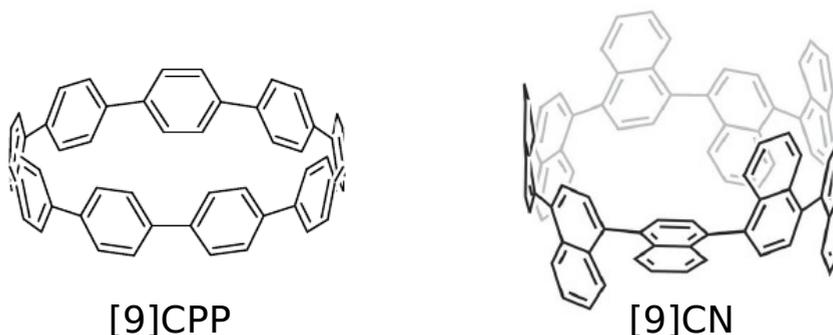


Figura 5.1: A la izquierda, [9]cicloparafenileno ([9]CPP), a la derecha [9]ciclo-1,4naftaleno ([9]CN)

[9]CN representa el primer nanoanillo de carbono  $\pi$ -conjugado extendido, sintetizado artificialmente, que presenta una serie de características estructurales y ópticas diferentes a las de [9]CPP[139]. Por este motivo, resulta interesante realizar un estudio comparativo entre [9]CN y [9]CPP, de tal forma que se pueda medir el impacto que el cambio de unidades fenileno por naftaleno, tiene sobre las propiedades estructurales, dinámicas y ópticas del nanoanillo.

Con este objetivo en mente, se recurre al paquete computacional NEXMD, que se consolida como la herramienta fundamental en la presente tesis. Esta metodología, como se menciona arriba, permite distintos tipos de análisis relacionados con el proceso de relajación y redistribución del exceso de energía electrónica y vibracional, creado a partir de la fotoexcitación, la identificación de autoconfinamientos del excitón (self-trapping, en inglés), entre otros. En este capítulo, se hace uso de la propagación temporal de la matriz densidad de transición electrónica, para evaluar los procesos de excitación excitónicos de interés.

## Métodos computacionales

En este capítulo se emplean las moléculas [9]CPP y [9]CN, como sistemas objetivo en la formulación NEXMD, con ayuda de la cual se describen, respectivamente, procesos de relajación de interés en ambos sistemas. Se seleccionan 1000 configuraciones (posiciones y momentos de los núcleos), equiespaciadas en el tiempo total de dinámica molecular de estado básico (4ns), con el sistema equilibrado a temperatura ambiente (300K), para construir el ensemble de condiciones iniciales necesarias para las simulaciones NEXMD que le suceden a la fotoexcitación. Tal como se explica en el Capítulo 3, durante estas dinámicas, se utiliza el termostato Langevin y un coeficiente de fricción de  $\gamma = 2.0ps^{-1}$ . Para cada simulación NEXMD, el estado excitado inicial se selecciona de acuerdo con una ventana de Frank-Condon dada por  $g_{\alpha} = exp[-T^2(E_{láser} - \Omega_{\alpha})^2]$ , donde  $E_{láser}$ , está expresado en unidades de  $fs^{-1}$  al igual que  $\Omega_{\alpha}$ , y representa la energía de un pulso láser centrado en  $2.8eV$  y  $3.1eV$  que corresponden, respectivamente, al máximo del espectro de absorción, calculado para [9]CN y [9]CPP. Se utiliza un pulso gaussiano  $f(t) = exp(-t^2/2T^2)$  con  $T = 42.5fs$ , correspondiente a un FWHM (Full Width at Half Maximum, el ancho del la gaussiana a la mitad de la altura máxima) de  $100fs$ .

### Análisis de la matriz densidad de transición

Durante las simulaciones NEXMD, la transferencia y redistribución de la energía electrónica intramolecular puede tener lugar a través de excitones fuertemente unidos, es decir, con pares electrón-hueco localizados espacialmente en las mismas unidades cromóforas, o a través de procesos de transferencia de carga donde los pares electrón-hueco ocupan diferentes unidades[140, 141, 142]. Para distinguir entre estos dos casos, se emplea el análisis en el espacio real de la matriz densidad de transición  $\rho^{g\alpha}$ , descrito en el Capítulo 3, que rastrea los cambios debido a la transición desde el estado básico ( $g$ ) hasta el excitado ( $\alpha$ ).

Tratando de identificar cómo tiene lugar la transferencia y redistribución de la energía electrónica y vibracional en ambas moléculas, se realiza un segui-

miento de la localización transitoria del excitón en cada unidad cromófora  $X$  (es decir, en cada unidad fenileno para [9]CPP y naftaleno para [9]CN) según 3.16, así como de los bloques diagonales y no diagonales ( $\delta_{diagonal}^\alpha(t)$  y  $\delta_{no-diagonal}^\alpha(t)$ ), según 3.17 y 3.18 respectivamente. Así mismo, se evalúa la variación temporal de la longitud de coherencia,  $L_c$ , a través de 3.20 y del número de participación de cromóforos en la localización del excitón,  $PN$ , con 3.19, a lo largo de las dinámicas.

La migración del excitón dentro del nanoanillo se analiza mediante el siguiente procedimiento:

1. Se evalúa el número de participación de cromóforos en la localización del excitón, en el instante inicial,  $PN(t_0)$ .
2. Las  $n$  unidades del nanoanillo (en este caso 9 para ambas moléculas) se ordenan en orden decreciente de fracción de probabilidad de localización del excitón en la unidad cromófora  $X$ ,  $\delta_X^\alpha(t)$ .
3. Se construye un vector  $\nu(t_0)$  con los elementos  $\nu_i(t_0)$ , asociados a cada unidad  $i$ :

$$\begin{aligned} &= 1 \quad \text{si} \quad s_i < PN(t_0) \\ &= 0 \quad \text{en cualquier otro caso} \end{aligned} \tag{5.1}$$

donde  $s_i$  es el rango de la  $i$ -ésima unidad según el paso número 2.

4. Los pasos del 1 al 3 se repiten durante la simulación en cada instante de tiempo  $t$ , preservando el orden inicialmente asignado a las unidades en  $t_0$ .

El  $i$ -ésimo elemento del vector  $\nu(t)$ , promediado sobre todas las trayectorias, representa la probabilidad de la  $i$ -ésima unidad, fenileno o naftaleno, de retener una contribución importante de la matriz  $\rho^{g\alpha}$  a través de los procesos de relajación electrónica. Mediante la evolución temporal del vector  $\nu(t)$ , se puede describir el proceso de migración intra-anillos de la excitación.

## Modos normales de equilibrio en estados excitados

Buscando diferencias en ambas moléculas de estudio, en cuanto a eficiencia en el proceso de relajación electrovibracional, se realiza un seguimiento de la evolución temporal de las energías de los modos normales de vibración durante las simulaciones NEXMD (mientras menos modos normales se involucren, más eficiente es el proceso de transferencia de energía electrónica a energía vibracional), según lo expuesto en el Capítulo 3. Además de seguir la evolución temporal del número de modos involucrados en cada caso a través del cálculo del  $PN_{NACR}$  (ec. 3.24).

En la siguiente sección se muestran los principales resultados del presente capítulo, donde la evolución temporal de los modos normales de las moléculas [9]CN y [9]CPP, juega un papel fundamental.

## Resultados y discusión

En el presente capítulo se realiza un estudio comparativo de la fotoexcitación, y subsecuente relajación y redistribución de la energía en nanoanillos de carbono  $\pi$ -conjugados compuestos de 9 unidades de naftaleno ([9]CN) y 9 unidades fenílicas ([9]CPP), figura 5.2(a). En el panel (b) de la figura 5.2 se muestran las distribuciones de ángulos diedros entre unidades vecinas, que corresponden a las moléculas [9]CN y [9]CPP en rojo y azul respectivamente. Estas distribuciones caracterizan las 1000 configuraciones independientes, que se emplean para representar el estado básico en equilibrio termodinámico, en el presente capítulo. El ángulo diedro promedio ( $\sim 50^\circ$ ) entre unidades vecinas para el [9]CN, es mayor que el valor correspondiente ( $\sim 30^\circ$ ) para el [9]CPP, debido a un mayor impedimento estérico en el primer sistema. Además, como [9]CN y [9]CPP son nanoanillos de unidades impares, la conformación de menor energía con todos los anillos alternativamente escalonados no es posible [128, 130, 143]. En estos casos se dice que las moléculas están estructuralmente frustradas [42]. Dicha frustración estructural se hace notar en el panel (b) de la figura 5.2, donde se ve que parte en la distribución de ángulos diedros,

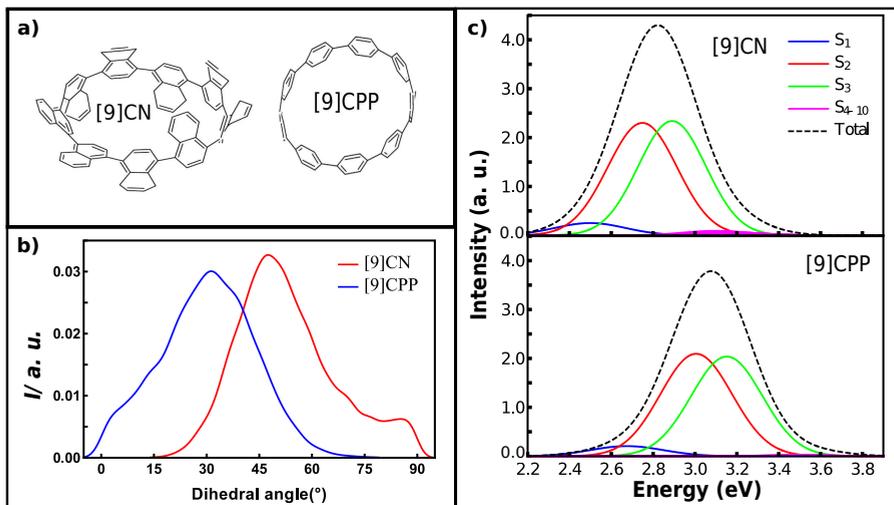


Figura 5.2: (a) Representación esquemática de las moléculas de [9]CN, y [9]CPP; (b) distribuciones de ángulos diedros calculadas mediante simulaciones dinámicas del estado base en equilibrio térmico a 300K; (c) Espectros de absorción de las moléculas, junto con contribuciones separadas de los diferentes estados excitados.

corresponde a  $\sim 10^\circ - 15^\circ$ , lo que significa, que hay una unidad fenileno alineada perpendicularmente al plano que contiene al nanoanillo. Por el contrario, entre  $\sim 85 - 90^\circ$  la distribución correspondiente a [9]CN, muestra un hombro, indicando que una unidad naftaleno está alineada casi paralela al plano del nanoanillo. Estos resultados confirman que las estructuras frustradas localizadas, observadas previamente para la geometría óptima, también persisten a temperatura ambiente[139].

El promedio de los ángulos diedros aumenta con el tamaño del CPP, debido a la relajación de la tensión en la estructura principal. El aumento del ángulo diedro medio observado en [9]CN comparado con el de [9]CPP se asocia a las restricciones estéricas introducidas en las unidades naftaleno, más voluminosas que las unidades fenileno. El corrimiento al azul esperado en el espectro de absorción de los [n]CPPs con el incremento de las torsiones entre unidades fenilenos mientras aumenta  $n$ , es compensada por un corrimiento al rojo cau-

sado por una mayor longitud de la conjugación  $\pi$ . Como resultado, el máximo de absorción de los [n]CPPs es independiente del tamaño de los nanoanillos. Este no es el caso para [9]CN, pues la extensión de la conjugación  $\pi$  de las unidades naftaleno permite que haya un corrimiento al rojo en el espectro de absorción en comparación con el espectro de [9]CPP. Es posible observar lo anterior en la figura 5.2(c), que muestra los espectros de absorción de ambos sistemas, [9]CN (arriba) y [9]CPP (abajo). De acuerdo con el experimento[139], el espectro de absorción calculado para [9]CN está corrido al rojo por  $\sim 0.3eV$  con respecto al calculado para [9]CPP. En ambos casos, la mayor contribución al pico principal en la absorción, se origina en los estados excitados  $S_2$  y  $S_3$  que son fuertemente permitidos desde el punto de vista óptico. El estado  $S_1$  es ópticamente prohibido en tales geometrías por razones de simetría[42]. Sin embargo el rompimiento de la simetría debido a las fluctuaciones térmicas revive en alguna medida las fuerzas de oscilador para el estado  $S_1$  en ambas moléculas.

La relajación de la energía electrónica se muestra en la figura 5.3 como la evolución temporal de la población de cada estado electrónico excitado que participa en el proceso. Se puede observar que el proceso de conversión interna es bastante similar en ambos sistemas. Aquí, tras la fotoexcitación en el máximo de la banda de absorción (figura 5.2(c)), el estado inicial se distribuye aproximadamente por igual entre los estados  $S_2$  y  $S_3$ . Después de eso, ocurre un eficiente mecanismo secuencial  $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$  y  $S_2 \rightarrow S_1$ . Solo el 8% y 2% de todas las trayectorias, para [9]CN y [9]CPP respectivamente, experimenta una transferencia de energía directa de  $S_3 \rightarrow S_1$ . Resultados anteriores muestran que a temperatura ambiente los procesos de conversión interna de los [n]CPPs apenas dependen de n y al cabo de los 250fs el estado excitado de menor energía  $S_1$  se puebla completamente. La figura 5.3 indica que este proceso solo se afecta débilmente por la sustitución de las unidades fenileno por naftaleno que forman el nanoanillo, y los tiempos de escala son muy similares en [9]CN y [9]CPP.

La redistribución intramolecular de la energía electrónica, presente durante el proceso de conversión interna, se monitorea a través de las variaciones de

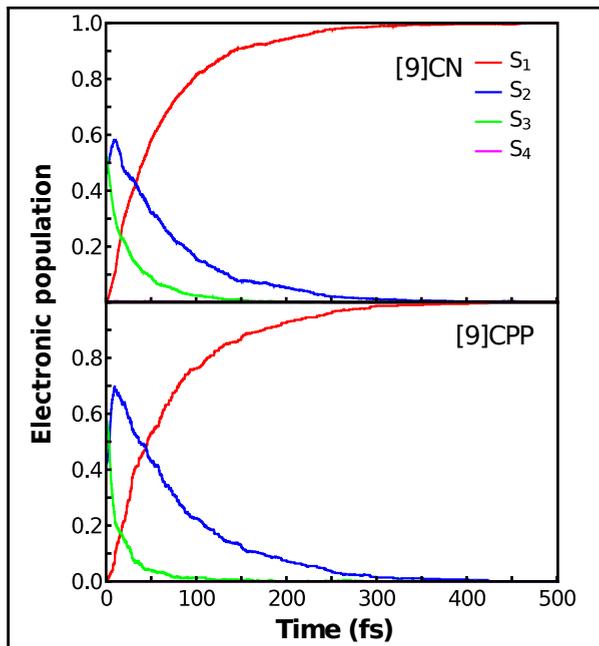


Figura 5.3: Población media en cada estado electrónico en función del tiempo, para [9]CN (panel superior) y [9]CPP (panel inferior).

las variables  $\delta_{diagonal}^{\alpha}(t)$ ,  $\delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t)$ ,  $PN(t)$  y  $L_c(t)$ , figura 5.4. La evolución temporal de  $\delta_{diagonal}^{\alpha}(t)$  y  $\delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t)$ , figura 5.4(a,b), indica el carácter predominante del excitón de Frenkel de la excitación electrónica durante los procesos de conversión interna en ambos sistemas. La definición de  $\delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t)$  involucra solamente la suma sobre los átomos localizados en unidades cromóforas vecinas. De esta forma, los valores  $\delta_{diagonal}^{\alpha}(t) + \delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t) \approx 1$ , en los cálculos de este trabajo, indican que los pares electrón-hueco están en la mayoría de las ocasiones, espacialmente localizados en la misma unidad cromófora u ocupan las unidades vecinas. Después de la fotoexcitación, y mientras los procesos de conversión interna evolucionan en el tiempo,  $\delta_{diagonal}^{\alpha}(t)$  decrece y  $\delta_{no-diagonal}^{\alpha}(t)$  crece. Esto significa que la dinámica no adiabática del estado electrónico excitado permite al sistema molecular explorar regiones de la superficie de energía potencial con interacciones fuertes (esto es, involucrando deslocalizaciones electrónicas) entre unidades cromóforas vecinas.

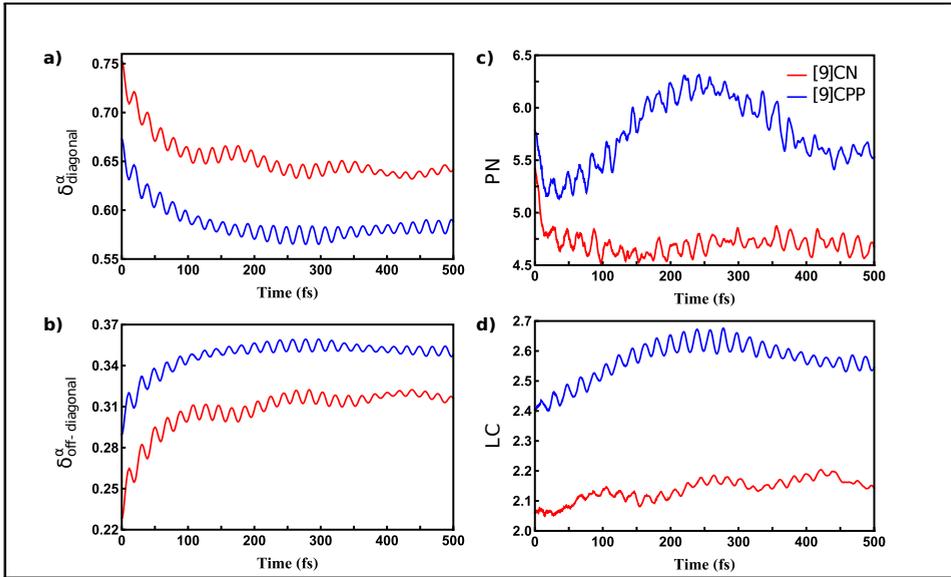


Figura 5.4: Evolución temporal de los elementos diagonales (3.17) y no diagonales (3.18) de la matriz de densidad de transición (a y b respectivamente), número de participación ( $PN$ , 3.19) de las unidades fenileno/naftaleno en la localización de la excitación(c), y la coherencia espacial  $L_c$ , 3.20 (d).

Como se podría esperar, la interacción entre las unidades fenileno en [9]CPP es mayor que entre las unidades naftaleno en [9]CN debido a que la distribución de ángulos diedros en [9]CN con valores mayores que la distribución en [9]CPP impide una mayor deslocalización de la conjugación. La figura 5.4(c) muestra la evolución del  $PN$  durante las simulaciones NEXMD. El  $PN$  siempre es significativamente menor a 9, debido al desorden estructural introducido por las fluctuaciones térmicas. Después de una contracción ultrarápida inicial de  $\rho^{g\alpha}$ , la excitación permanece dinámicamente autoatrapada entre 5 – 6 unidades, mientras la excitación en [9]CN permanece confinada entre  $\approx 4 - 5$  unidades durante el resto de la dinámica. En general, la figura 5.4(c y d) muestra que el excitón en [9]CPP está más diagonalmente deslocalizado con una mayor separación espacial electrón-hueco entre unidades fenileno (es decir, que se observan consistentemente mayores valores de  $PN$  y  $L_c$ ) que en [9]CN.

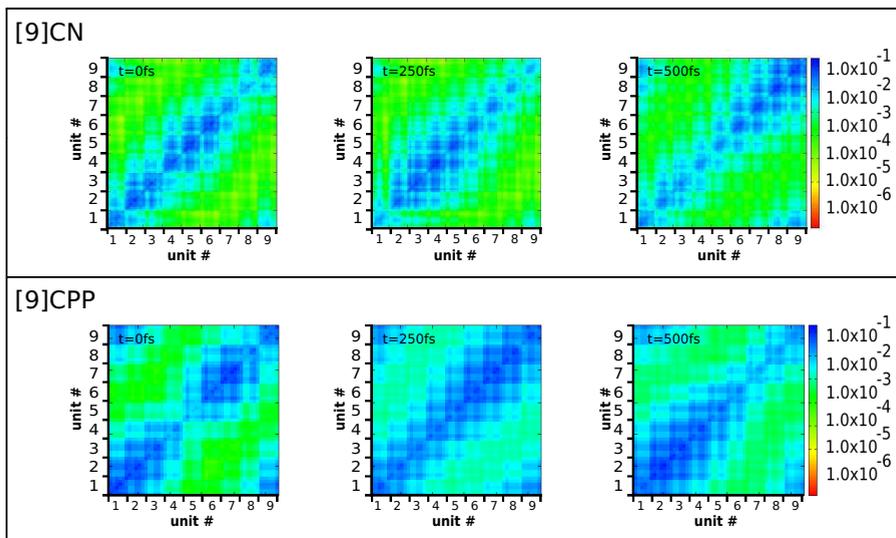


Figura 5.5: Gráficos bidimensionales de los elementos de la matriz de densidad de transición para el estado actual, sobre la base de los orbitales atómicos unitarios del cromóforo, a  $t = 0fs$ ,  $t = 250fs$  y  $t = 500fs$  para una trayectoria representativa de NEXMD. Los ejes  $X$  e  $Y$  denotan la posición espacial de un electrón y un hueco en los respectivos orbitales atómicos para las unidades cromóforas ordenadas a lo largo de la espina dorsal molecular. derecha.

La figura 5.5 resulta de gran ayuda para comprender lo que sucede luego de la fotoexcitación con la localización del excitón en la molécula. Cada gráfico bidimensional en la figura 5.5, representa la matriz densidad de transición  $\rho^{g\alpha}$  del estado actual ( correspondiente a la superficie de energía potencial por la que evolucionan los núcleos a cada paso de dinámica, expresado en la base de orbitales atómicos agrupados por unidad cromófora, en los tiempos: inicial( $t = 0fs$ ), intermedio ( $t = 250fs$ ) y final de la simulación ( $t = 500fs$ )) en ambas moléculas.

Cada matriz fue arreglada para representar la probabilidad de localización del excitón en las unidades cromóforas (términos diagonales) y las probabilidades aumento de la coherencia, que también se interpreta como una transferencia de carga entre cromóforos (términos no diagonales). Se puede observar en to-

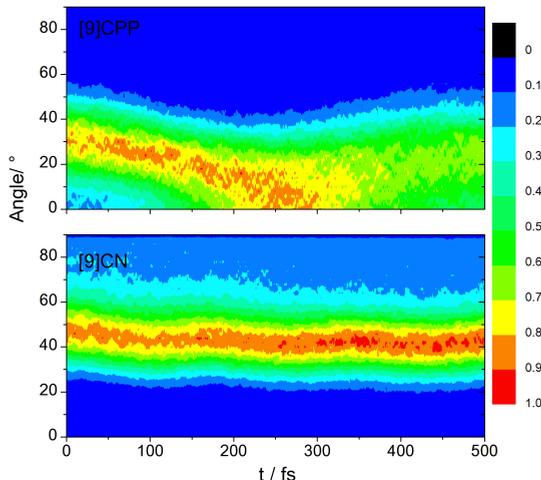


Figura 5.6: Evolución temporal de la densidad de probabilidad de los ángulos diedros entre unidades vecinas de fenileno/naftaleno durante las simulaciones NEXMD de [9]CPP (panel superior) y [9]CN (panel inferior) respectivamente

dos los casos que las amplitudes de los cuadrantes no diagonales permanecen un orden de magnitud menor que las amplitudes de los bloques diagonales. Esto indica que hay transferencia de carga entre las unidades cromóforas contiguas, aunque,  $\rho_{nm}^{g\alpha} \approx \rho_{mn}^{g\alpha}$  indica que no hay una dirección preferencial en dicha transferencia. En todos los casos se nota que el excitón migra a lo largo de toda la estructura molecular en el tiempo.

El incremento transitorio de la deslocalización del excitón en la dinámica del [9]CPP, que se muestra en las figuras: 5.4(c) y 5.5, está asociado a la planarización transitoria que experimenta el nanoanillo [9]CPP como se representa en la figura 5.6. A pesar del hecho de que la molécula [9]CN también experimenta una planarización similar, el efecto electrónico es menos evidente en esta molécula que en [9]CPP. La planarización en estados excitados ha sido previamente reportada en múltiples trabajos experimentales y teóricos y ha sido considerado como un fenómeno general de la dinámica de las excitaciones electrónicas

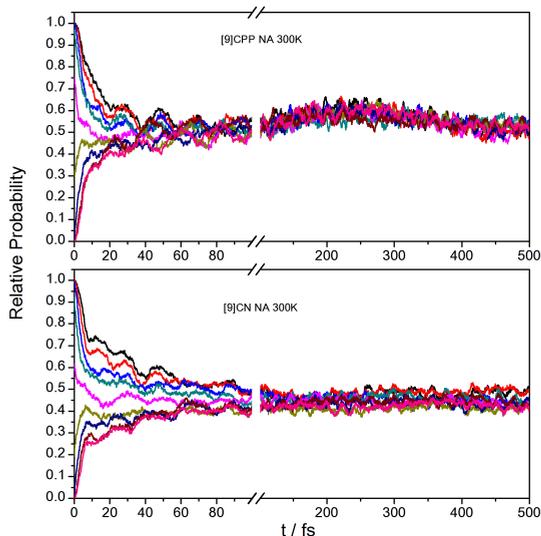


Figura 5.7: Evolución temporal de la probabilidad relativa de cada unidad de fenilo/naftaleno de retener una porción de la densidad de transición electrónica total durante las simulaciones NEXMD de [9]CPP (panel superior) y [9]CN (panel inferior), respectivamente.

$\pi - \pi^*$  en cromóforos conjugados [144, 122, 121, 120, 72, 70, 43, 28]. En el presente trabajo se observa que el desorden conformacional a temperatura ambiente conduce a distribuciones angulares más anchas, reflejando rotaciones en los fenilenos más rápidas que las rotaciones en los naftalenos más lentos. Esto significa que una rotación rápida de las unidades fenileno conduce a una pronunciada planarización transitoria y delocalización del excitón, como se muestra en los altos valores de  $PN(t)$  para [9]CPP con respecto a los de [9]CN.

El aumento de la dinámica conformacional en [9]CPP provoca una migración del excitón intra-anillos más rápida en la escala de los 100fs comparada con la que ocurre en [9]CN. La figura 5.7 muestra la probabilidad de que cada unidad naftaleno/fenileno retenga una porción significativa de  $\rho_{nm}^{g\alpha}$ , que se calcula según se detalla en la Cap. 3. Más allá de que el proceso de conversión

interna conduzca a una probabilidad similar para todas las unidades en ambos nanoanillos a tiempos largos, se aprecia cómo el proceso satura antes en [9]CPP que en [9]CN. No obstante, se observa un incremento colectivo transitorio de la probabilidad para todas las unidades en [9]CPP a  $\sim 250fs$ . Este comportamiento se puede asociar con la deslocalización transitoria del excitón mostrado en la figura 5.4(c), que no se observa en [9]CN. Finalmente, el reordenamiento conformacional de las unidades cromóforas permite una localización completamente aleatoria para ambos sistemas, con una probabilidad equivalente a 0.5 para todas las unidades sin importar la localización inicial del excitón.

Después de la fotoexcitación, la relajación y redistribución de la energía electrónica se controlan mediante los acoplamientos vibracionales que involucran los modos normales de vibración activos. Este reducido conjunto de movimientos nucleares acoplados se puede identificar comunmente por sus proyecciones a lo largo del vector de acoplamiento no adiabático  $NACR_{\alpha\beta}$ . La dirección de  $NACR_{\alpha\beta}$  representa la dirección de las fuerzas actuando sobre el núcleo durante la transición  $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ , también se conoce como fuerza de Pechukas[123]. El exceso de energía que se canaliza desde los grados de libertad electrónicos a los vibracionales, fluye según la dirección del  $NACR_{\alpha\beta}$ . Esta energía canalizada impacta en la eficiencia de la disipación de la energía y en el estado electrónico final que precede al evento de emisión. En este trabajo se realiza una inspección adicional del  $NACR_{12}$  proyectándolo sobre la base ES-ENM( $S_1$ ).

$PN_{NACR}$  representa el número mínimo de ES-ENM( $S_1$ ) requeridos para representar al  $NACR_{12}$ . Valores de  $PN_{NACR} \approx 3N - 6$  indican que la dirección de  $NACR_{12}$  involucra la participación de todos los modos ES-ENM( $S_1$ ), mientras que  $PN_{NACR} \approx 1$  indica que se corresponde a un único modo. La figura 5.8

muestra la distribución de valores de  $PN_{NACR}$ , en el momento de la transición efectiva  $S_2 \rightarrow S_1$  para cada simulación NEXMD. Mientras que la dirección de  $NACR_{12}$  involucra solamente aproximadamente 4 ES-ENM( $S_1$ ) para [9]CN (modos con frecuencias respectivas:  $1748.4cm^{-1}$ ,  $1753.9cm^{-1}$ ,  $1576.6cm^{-1}$  y

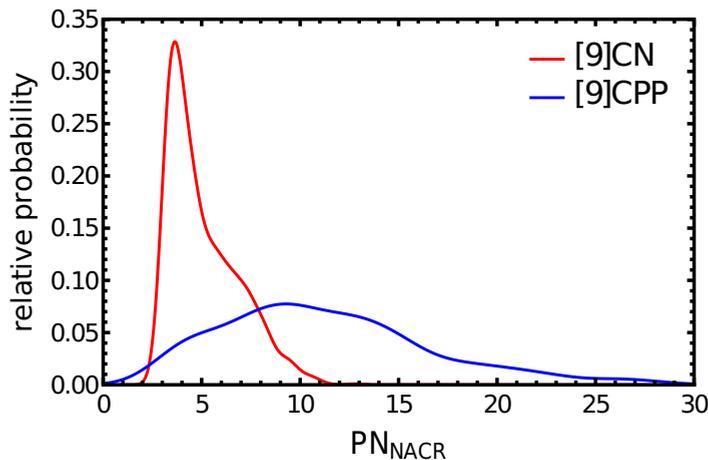


Figura 5.8: Distribución de los valores  $PN_{NACR}$ , que representan el número de ES-ENMs( $S_1$ ) que contribuyen a  $NACR_{12}$  en el momento de la transición efectiva  $S_2 \rightarrow S_1$  para simulación NEXMD de [9]CPP y [9]CN.

$1578.3cm^{-1}$ ), este se extiende sobre un promedio de  $\sim 10$ ES-ENM( $S_1$ ) para [9]CPP(modos con frecuencias respectivas:  $1666.8cm^{-1}$  y  $1776.7cm^{-1}$  son las contribuciones dominantes). Esto significa que el proceso disipativo es más eficiente en [9]CN. A pesar de esto, para ambas moléculas, el conjunto de modos que más se superponen con los correspondientes  $NACR_{12}$ , comprende modos dentro de dos rangos de frecuencia:  $1700cm^{-1} - 1780cm^{-1}$  y  $1550cm^{-1} - 1600cm^{-1}$  para [9]CN y  $1750cm^{-1} - 1800cm^{-1}$  y  $1650 - 1700cm^{-1}$  para [9]CPP. Se puede ver que el rango de frecuencias de los modos activos es bastante cercano entre ambos nanoanillos. Esto se puede apreciar gráficamente, en la figura 5.9

que muestra la distribución de la proyección del  $NACR_{12}$  en cada ES-ENM( $S_1$ ). También se representan dos modos por cada molécula, que son la principal contribución a la dirección del  $NACR_{12}$ . Ellos corresponden a movimientos equivalentes asociados a la doble degeneración en el plano  $E_{2g}$  de las vibraciones del benceno( $1763cm^{-1}$ ) pero involucrando diferentes unidades fenileno en el anillo. Lo mismo ocurre con los modos relacionados con los picos menores, que pueden asociarse a movimientos colectivos en los cuales cada

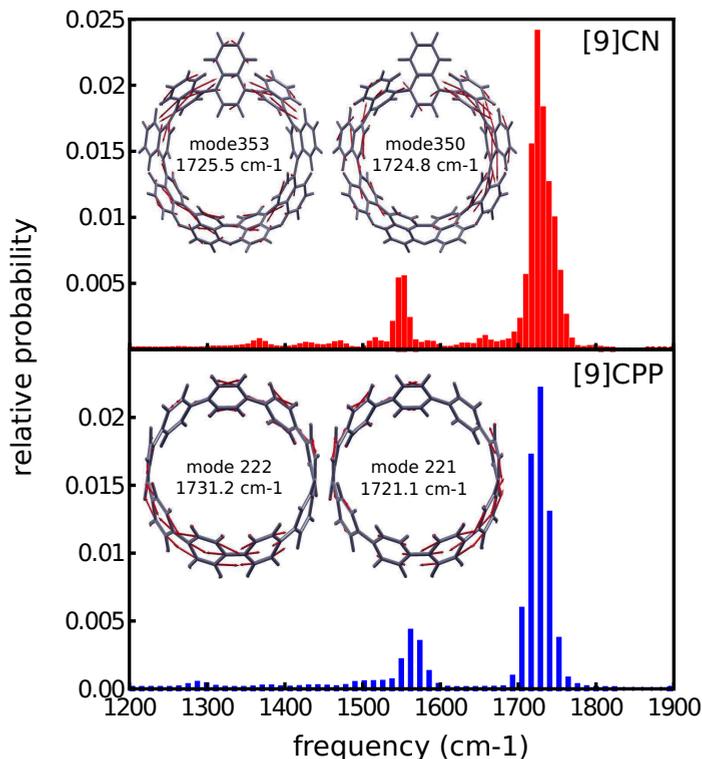


Figura 5.9: Distribución de la proyección de  $NACR_{12}$  en el momento de la transición efectiva  $S_2 \rightarrow S_1$  para cada simulación NEXMD en la base de ES-ENM(S1). Además, se incluyen los modos que representan las principales contribuciones a la dirección de  $NACR_{12}$ .

unidad fenileno muestra movimientos equivalentes a los modos normales del benceno ( $1658\text{cm}^{-1}$ ) doblemente degenerados en el plano  $E_{1u}$ . Esto quiere decir que la simetría circular de los CPPs conduce a la excitación por pares de modos vibracionales antisimétricos que modulan la dinámica del excitón [145, 43], conduciendo a un autoconfinamiento final del excitón con localizaciones aleatorias para ambos sistemas.

Las vibraciones asociadas a los picos mayores y menores de la figura 5.9, son responsables de las oscilaciones rápidas en la localización/deslocalización del excitón, con periodos de entre 18 y 22  $fs$  como se ve en la figura 5.4. Estas

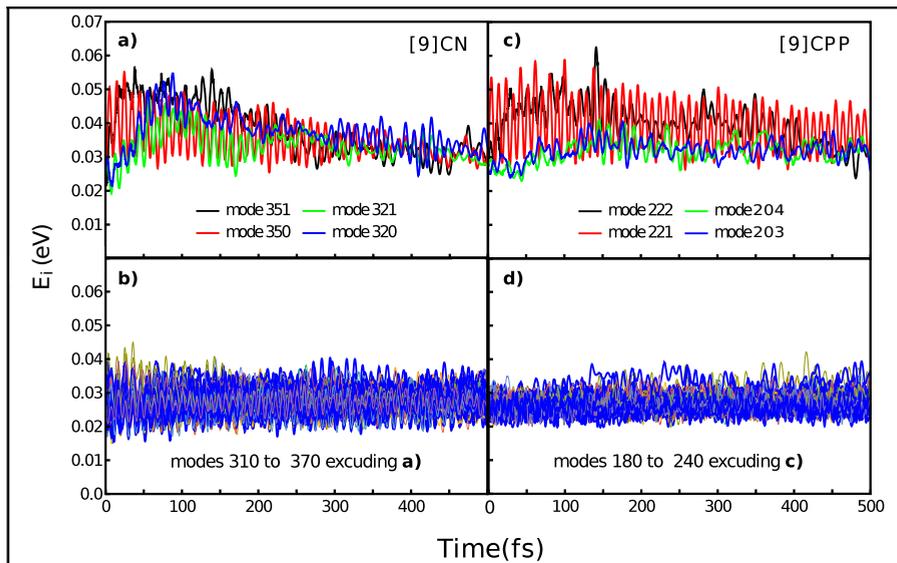


Figura 5.10: Evolución temporal de la energía total de las trayectorias a lo largo de (a) los modos normales activos para [9]CN, (b) todos los modos normales excluyendo los trazados en la parte (a) para [9]CN, (c) los modos normales activos para [9]CPP y (d) todos los modos normales excluyendo los trazados en la parte (c) para [9]CPP.

oscilaciones rápidas, que persisten incluso a la temperatura ambiente, son una consecuencia de los acoplamientos vibrónicos inducidos en la dirección de este conjunto de modos normales y ellos sugieren la formación de "fonones coherentes", un fenómeno que ha sido previamente reportado, por ejemplo en nanotubos de carbono[146, 147, 148].

El flujo intramolecular de energía vibracional, acompañando la relajación de energía electrónica, se puede monitorear analizando el promedio de la energía vibracional  $E_i(t)$  a través de las simulaciones NEXMD. La figura 5.10

muestra la evolución temporal de  $E_i(t)$  para frecuencias intermedias y altas de ES-ENM( $S_1$ ). Se puede observar que un conjunto reducido de modos normales activos experimentan una acumulación de  $E_i(t)$  durante los primeros 250fs, después de la fotoexcitación. El resto de los modos permanece con

un valor promedio de  $E_i(t)$  cercano a su correspondiente valor en el equilibrio térmico ( $kT = 0.026eV$ ). Los modos activos acoplados, identificados en la figura (5.10), mayormente corresponden a aquellos movimientos previamente identificados como los que más contribuyen con  $NACR_{12}$ . De hecho, estos dos conjuntos coinciden perfectamente en el caso de [9]CPP. No obstante, la mayor densidad de estados vibracionales de [9]CN introduce mayor mezcla entre modos que son cercanos en frecuencia a temperatura ambiente, borrando sus identidades individuales definidas en el estado  $S_1$ .

La identificación de un subconjunto reducido de modos activos que participan en los procesos de conversión interna, mientras el resto de los modos actúa como baño de osciladores armónicos acoplados en el que se disipa el exceso de energía, apunta a la posibilidad de realizar simulaciones de dinámicas no adiabáticas a partir de una excitación fotónica, en que solo este subconjunto de modos activos se considera explícitamente. La influencia de los modos que forman el baño podría incorporarse vía densidad espectral (por ejemplo, usando su conexión a la memoria del kernel en la ecuación generalizada de Langevin) como es usual en las simulaciones de la dinámica sistema-baño. Dentro de este enfoque, las simulaciones NEXMD pueden contribuir inicialmente a identificar los modos normales activos, calcular la densidad espectral y comprobar la validez de los supuestos subyacentes, como la linealidad del acoplamiento sistema-baño o la idoneidad de utilizar una misma densidad espectral para todos los estados electrónicos involucrados. Posteriormente, se podrían realizar simulaciones precisas de la dinámica fotoinducida a lo largo de los modos activos. Este procedimiento de simulación en dos fases es muy atractivo en situaciones en las que la separación entre el sistema y el baño hace que las simulaciones mecano-cuánticas (del sistema de dimensión reducida) sean asequibles desde el punto de vista computacional. Debido al carácter de frecuencia media-alta de los modos normales, que participan activamente en la conversión interna en [9]CPP y [9]CN, se puede esperar una influencia moderada de su energía de punto cero.

## Conclusiones

En este capítulo se realiza un estudio comparativo de las propiedades estructurales, dinámicas y ópticas que se observan durante el proceso de redistribución electrónica y vibracional luego de la fotoexcitación de dos compuestos de nueve unidades de fenileno ([9]CPP) y nueve unidades de naftaleno ([9]CN) con ayuda del paquete computacional NEXMD. En el marco teórico empleado, tienen una particular relevancia, las matrices densidad de transición que permiten la evaluación de las propiedades electrónicas dependientes del tiempo, así como de los modos normales vibracionales en los estados excitados, para lograr una correcta descripción de las dinámicas no adiabáticas inducidas por excitaciones fótónicas.

Las unidades de naftaleno sujetas a impedimentos estéricos de movimiento lento, conducen a ángulos diedros promedio más altos entre las unidades vecinas y una planarización estructural menos eficiente en los estados excitados que impacta en el auto-atrapamiento del excitón durante el proceso de conversión interna. En general, el excitón en [9]CPP está más deslocalizado en varias unidades estructurales comparado con el de [9]CN. Mientras que la migración del excitón dentro del anillo es más rápida en el [9]CPP que en el [9]CN, los reordenamientos estructurales de las unidades cromóforas conducen finalmente a una localización espacial aleatoria del excitón en ambos sistemas.

Tras la fotoexcitación, la relajación y la redistribución de la energía electrónica tienen lugar a través de conjuntos específicos de modos normales activos fuertemente acoplados a los grados de libertad electrónicos. Tanto para la molécula de [9]CN como para la de [9]CPP, estos modos normales activos corresponden a vibraciones en el plano de las unidades cromóforas dentro de rangos estrechos similares de frecuencias medias y altas. Esta característica común de las vibraciones asociadas al proceso de transferencia de energía electrónica, es la responsable de la similitud entre los procesos de conversión interna observados en ambos sistemas. Los resultados que se presentan, proporcionan información

detallada sobre cómo características de los modos vibracionales, como sus frecuencias y su carácter colectivo, tienen un impacto directo en la redistribución de los excitones durante la conversión interna, el autoconfinamiento y la migración interna en los nanoanillos. Las predicciones computacionales sobre la disipación de energía electrónica y la capacidad de estos modos activos para absorber un exceso de energía electrónica tras la fotoexcitación, constituyen una valiosa fuente de información, que puede ser empleada en el desarrollo de futuros experimentos, enfocados en el control de la eficiencia de la disipación de energía en dispositivos óptico-electrónicos emergentes.

## Capítulo 6

# Propagación excitónica en nanojaulas de carbono.

## Introducción

Las nanojaulas de polifenilenos son moléculas tridimensionales en forma de jaula, que combinan tres cadenas curvas equivalentes de [n]parafenilenos, unidas en un único sistema (Figura 6.1). Mientras los CPPs constituyen el elemento más pequeño para construir un nanotubo de carbono, las nanojaulas de carbono son las estructuras análogas cuando se habla de uniones de nanotubos de carbono ramificados. Son moléculas de interés por su posible uso como plantillas de andamiaje de nanotubos de carbono (CNT), en la química anfitrión-huésped y en aplicaciones como catenano (un catenano es una estructura molecular mecánicamente entrelazada que está compuesta de dos o más macrociclos entrelazados)[149, 150, 151, 152, 153]. Naturalmente, se podría esperar que las nanojaulas de carbono exhibieran propiedades ópticas únicas debido a la presencia de cromóforos equivalentes y cadenas curvas tensionadas.

La síntesis y propiedades fotofísicas de las tres moléculas [n.n.n]nanojaulas de carbono (con  $n = 4, 5$  y  $6$  respectivamente), siendo  $n$  el número de unidades

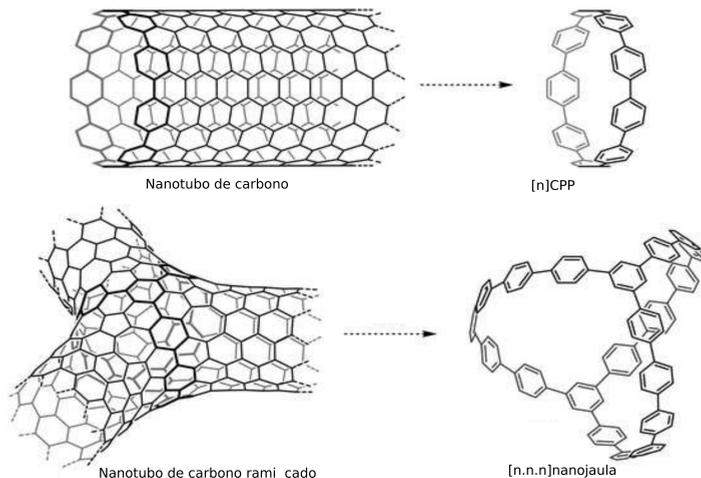


Figura 6.1: En el panel superior se encuentra un nanotubo de carbono y el elemento más pequeño a partir del cual se puede construir el CPP, y en el panel inferior, de forma análoga, se muestra un nanotubo ramificado y la molécula conocida como nanojaula. Mientras que el CPP está compuesto de  $n$  unidades fenileno, en la nanojaula, cada una de las tres cadenas que la componen, posee  $n$  unidades fenileno.

fenileno de las cadenas o puentes entrelazados, que forman a la nanojaula (Figura 6.1), ha sido reportada previamente por Itami y colaboradores [154, 155]. A medida que aumenta el tamaño de la nanojaula de carbono (aumentando  $n$ ), las longitudes de onda de absorción máxima se desplazan hacia el rojo mientras que las longitudes de onda de fluorescencia se desplazan hacia el azul, contrario a las propiedades de los cromóforos conjugados que suelen mostrar cambios concomitantes en los espectros de absorción y emisión [42, 130, 128]. Comprender cómo ocurren los procesos de relajación y posterior redistribución de la energía electrónica en estas moléculas, las nanojaulas de carbono de diferentes tamaños, nos permitiría obtener información valiosa sobre la relación entre las características ópticas y estructurales en las mismas, que nos permita explicar las tendencias en los espectros mencionadas anteriormente. Motivados por esta razón, decidimos investigar la evolución del excitón luego de la fotoexcitación en tres  $[n.n.n]$ nanojaulas de carbono de diferentes tamaños, indicadas como 1

( $n = 4$ ), 2 ( $n = 5$ ) y 3 ( $n = 6$ ) (figura 6.2). Para modelar los procesos de conversión interna, realizamos simulaciones de la dinámica molecular no adiabática en estados excitados por medio del paquete computacional NEXMD en cada una de estas moléculas [156].

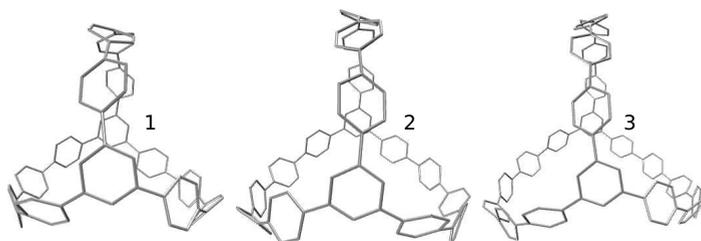


Figura 6.2: Representación esquemática de las nanojaulas de carbono [n.n.n]. La nanojaula 1, tiene 4 fenilenos ( $n = 4$ ) en cada una de sus tres cadenas o puentes componentes, y dos fenilenos que nombramos cabeza de puentes, son los que contactan los tres puentes entre sí. De forma equivalente, la nanojaula 2 ( $n = 5$ ) y la 3 ( $n = 6$ ).

## Métodos

Para la realización de las dinámicas no adiabáticas en las moléculas de interés, es decir, en las [n.n.n]nanojaulas con  $n = 4, 5$  y  $6$ , denotadas como 1, 2 y 3, respectivamente (figura 6.2), se preparan las siguientes condiciones iniciales. Cada estructura inicial, del ensemble de trayectorias, se determina a partir de un muestreo conformacional del estado básico a  $300\text{K}$  que se obtiene mediante 30 simulaciones individuales de dinámica molecular adiabática de estado básico a  $T = 300\text{K}$  por  $3\text{ ns}$ . Las condiciones iniciales para estas 30 trayectorias individuales, se seleccionan de forma equiespaciada, de una dinámica molecular adiabática de estado básico, previa, que se realiza a la temperatura de  $500\text{K}$  durante  $3\text{ ns}$ , y que utiliza como configuración inicial la estructura cristalizada obtenida de los experimentos [154, 155]. De las 30 simulaciones individuales, de forma equiespaciada, se seleccionan unas 400 configuraciones para construir el ensemble de trayectorias. Durante las dinámicas se utiliza un coeficiente de

fricción de Langevin  $\gamma = 2.0ps^{-1}$  y un paso de tiempo clásico (con el que se evolucionan las coordenadas nucleares) de  $0.5fs$ .

Los espectros de absorción se obtienen de calcular las energías de transición verticales y las fuerzas de oscilador entre el estado básico y los 40 primeros estados excitados, en 1000 configuraciones iniciales, construyendo distribuciones gaussianas centradas en dichos valores y con un ancho de  $0.1eV$ .

Las dinámicas no adiabáticas se realizan excitando de forma vertical, cada una de las estructuras recogidas en el ensemble de configuraciones iniciales, a un estado excitado inicial, seleccionado según una ventana de Franck-Condon dada por  $g_\alpha = exp[-T^2(E_{laser} - \Omega_\alpha)^2]$ , donde  $\Omega_\alpha$  representa la energía del  $\alpha$ -ésimo estado excitado y  $E_{laser}$  corresponde a la energía de un pulso láser gaussiano  $f(t) = exp(-t^2/2T^2)$  centrado en  $3.3eV$ , que aproximadamente corresponde al máximo de los espectros de absorción simulados para los tres sistemas (Figura 6.3d).  $T = 42.5fs$ , corresponde a un ancho máximo a mitad de altura (fwhm) de  $100fs$ . Cada una de las simulaciones se hizo a energía constante utilizando pasos de tiempo para la evolución nuclear de  $0.1fs$  y de  $0.025fs$  para la evolución de los coeficientes electrónicos.

## Seguimiento temporal y espacial del excitón

Para poder seguir los movimientos de la excitación en las nanojaulas y comprender cómo se transforma la energía electrónica durante los procesos de relajación hasta el estado excitado de menor energía, la localización espacial del excitón se analiza dividiéndola en los siguientes fragmentos: anillos individuales de fenileno, los dos anillos de fenileno trisustituídos (cabezas de puente), y los tres puentes de parafenileno. En la figura 6.3a se indican los dos últimos con la circunferencia roja de línea discontinua y las tres flechas azules respectivamente. El grado de deslocalización del excitón entre los diferentes fragmentos se mide usando el número de participación  $PN$  (ec. 3.19), definido así:

$$PN_X(t) = \left[ \sum_X^M ((\rho^{g\alpha}(t))_X^2)^2 \right]^{-1} \quad (6.1)$$

siendo  $M$  el número total de unidades  $X$  en las que se puede extender la excitación.  $M = (14 (1), 17 (2), 20 (3))$ , cuando  $X =$  anillos de fenileno;  $M = 2$ , cuando  $X =$  cabezas de puentes y  $M = 3$ , cuando  $X =$  puentes.

## Resultados

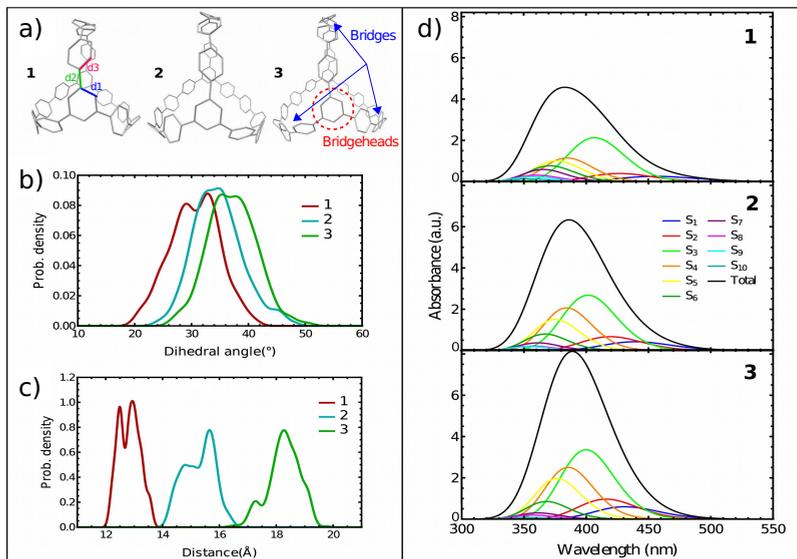


Figura 6.3: (a) Representación esquemática de las nanojaulas de carbono [n.n.n] 1 ( $n = 4$ ), 2 ( $n = 5$ ) y 3 ( $n = 6$ ) con los fragmentos de cabeza de puente y de puente identificados. Los enlaces d1, d2 y d3 definen el BLA. (b, c) Densidades de probabilidad de (ángulo diedro medio entre anillos fenilo vecinos y de la distancia entre los dos anillos fenileno trisustituidos (cabezas de puente), respectivamente. (d) Espectros de absorción estimados a  $T = 300K$  para 1, 2 y 3, que muestran las contribuciones de los diferentes estados excitados.

Las simulaciones de la dinámica fotoinducida en las tres nanojaulas (Figura 6.3(a)) de carbono estudiadas, se realizan con ayuda del paquete computacional NEXMD. Inicialmente se realiza un muestreo conformacional del estado fundamental de cada nanojaula a  $T = 300K$ , a partir del cual se analizan las variaciones en sus propiedades estructurales. En la Figura 6.3(b) se representan las distribuciones del ángulo diedro promedio entre fenilenos vecinos. Se observa que el aumento de tamaño de las nanojaulas conduce a un aumento en dichos valores. Este comportamiento coincide con las tendencias de los CPP y otros sistemas moleculares curvados y es una consecuencia de la relajación de la tensión de torsión de las unidades fenileno debido a una reducción de la curvatura de la estructura principal por el aumento de unidades fenileno en los puentes[42, 43, 156]. Nótese que las distribuciones de ángulos diedros muestran picos dobles. Esto se debe a la presencia de dos tipos distintos de anillos fenileno: dos fenilenos-1,3,5-triyl cabezas de puentes, que conectan los puentes entre sí, y los restantes fenilenos, que pertenecen a los 3 puentes de [n]para-fenilenos. Los anillos cabeza de puente están sujetos a mayores restricciones estructurales que los demás, debido a su trisustitución, por lo que poseen valores de ángulos diedros relativamente más bajos, Figura 6.4.

La Figura 6.3(c) muestra las funciones de densidad de probabilidad para la distancia entre dos cabezas de puente. El ancho de las distribuciones aumenta con el tamaño de la nanojaula, lo que indica un aumento en la flexibilidad de la estructura. Esto se confirma mediante superposiciones de configuraciones obtenidas de los muestreos conformacionales del estado fundamental que revelan un aumento en el desorden conformacional según aumenta el tamaño de la nanojaula, figura 6.5.

El espectro de absorción es otra de las propiedades que se ve afectada por el tamaño de las nanojaulas de carbono. Este hecho se observa en la figura 6.3(d), que muestra los espectros de absorción simulados de las tres nanojaulas 1, 2 y 3. Para todas las nanojaulas, los dos primeros estados de excitación no presentan grandes fuerzas de oscilador y los principales picos de absorción, se forman,

fundamentalmente, por las contribuciones de los estados  $S_3 - S_5$  (los estados adiabáticos se ordenan por orden creciente de energía), similar a como ocurre en los CPP, donde el primer estado excitado está estrictamente prohibido ópticamente en la geometría del estado básico por su simetría circular. Aquí las reglas de selección son más flexibles, y los estados de menor energía ganan algo de fuerza oscilatoria. Los máximos experimentales de absorción de 3.92, 3.86 y 3.81 eV para 1, 2 y 3 respectivamente, muestran un desplazamiento hacia el rojo, que crece ligeramente a medida que aumenta el tamaño de la nanojaula. Los máximos de absorción estimados, mediante simulaciones, se encuentran en 3.3, 3.25 y 3.2 eV. A pesar del desplazamiento al rojo constante con respecto a los valores experimentales, estos reproducen el desplazamiento esperado: aproximadamente  $0.05\text{eV}$  con cada aumento del tamaño de la nanojaula, es decir, cada vez que se le incorpora a cada puente de la nanojaula una unidad fenileno. Este desplazamiento hacia el rojo en el máximo de absorción a medida que aumenta el tamaño de la nanocaja contrasta con lo observado en los  $[n]$  CPPs de distinto tamaño, donde este valor se mantiene invariante ante el aumento de  $n$ . En los  $[n]$ CPPs parece haber una cancelación casi exacta entre los desplazamientos hacia el rojo causados por el aumento de la longitud de conjugación y los desplazamientos hacia el azul resultantes de un solapamiento de conjugación menos eficiente (es decir, dihedros más grandes) entre anillos fenileno vecinos con el aumento de  $n$ , pero este no es el caso en las nanojaulas de carbono. Esto podría deberse en parte a que la movilidad de los anillos cabeza de puente está altamente restringida en las nanojaulas de carbono  $[n.n.n]$ , en comparación con la movilidad de las unidades fenileno en los  $[n]$ CPP, conduciendo a menores ángulos diedros efectivos entre las cabezas de puente y los anillos vecinos (figura 6.4) y una compensación del desplazamiento azul correspondiente menos eficaz. Esto está de acuerdo con la localización espacial de excitones de diferentes estados excitados en las dos cabezas de puente (figura 6.6), que muestra que los estados que contribuyen en mayor medida a los principales picos de absorción de las nanojaulas ( $S_3 - S_5$ ) se localizan principalmente en las cabezas de puente para cada tamaño de nanojaula, mientras que los estados  $S_1$  y  $S_2$  de menor energía se localizan principalmente en los puentes. Además, la compren-

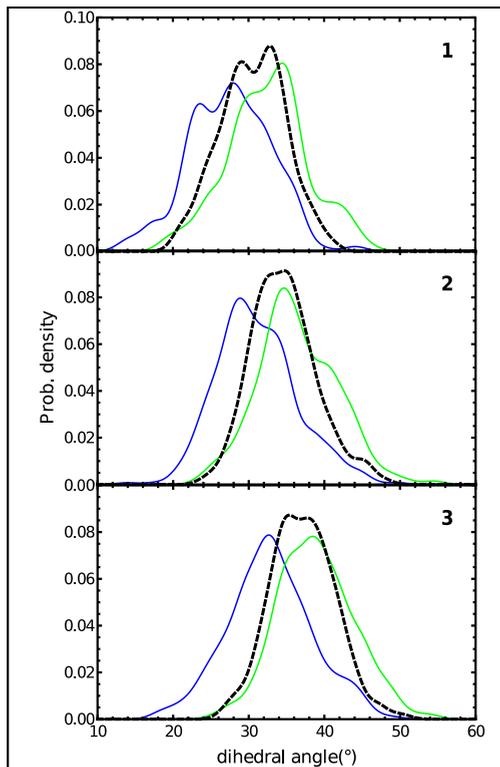


Figura 6.4: Distribuciones de densidad de probabilidad de los ángulos diedros entre anillos fenileno vecinos, obtenidas a partir de configuraciones en estado básico equilibradas a  $T = 300K$  para las moléculas 1, 2 y 3. En azul se representan el ángulo diedro entre un fenileno cabeza de puente y otro de sus contiguos, mientras en verde se representa el ángulo diedro entre dos fenilenos contiguos de un mismo puente. En negro se representa la suma de ambas contribuciones a la distribución total de ángulos diedros.

sión de la localización espacial inicial de los excitones puede obtenerse mediante el análisis de la distribución del número de participación,  $PN_X(t = 0)$ , para cada estado excitado, donde  $X$  denota los anillos de fenileno o los puentes de fenileno (figura 6.6).

Considerando la nanojaula 1, la localización espacial cambia entre los diferentes estados excitados y varía significativamente como resultado del desorden

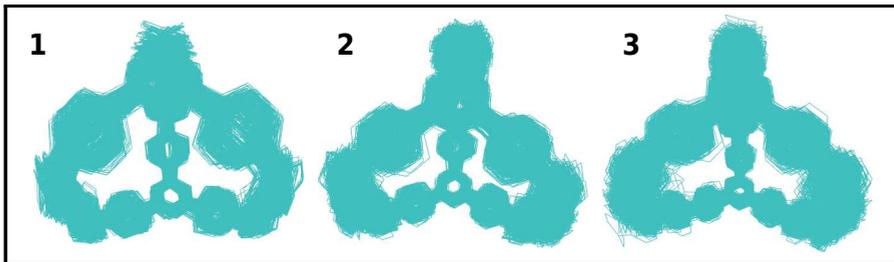


Figura 6.5: Superposición de configuraciones moleculares recogidas a partir de muestreos conformacionales del estado básico a  $T = 300K$  para las moléculas 1, 2 y 3.

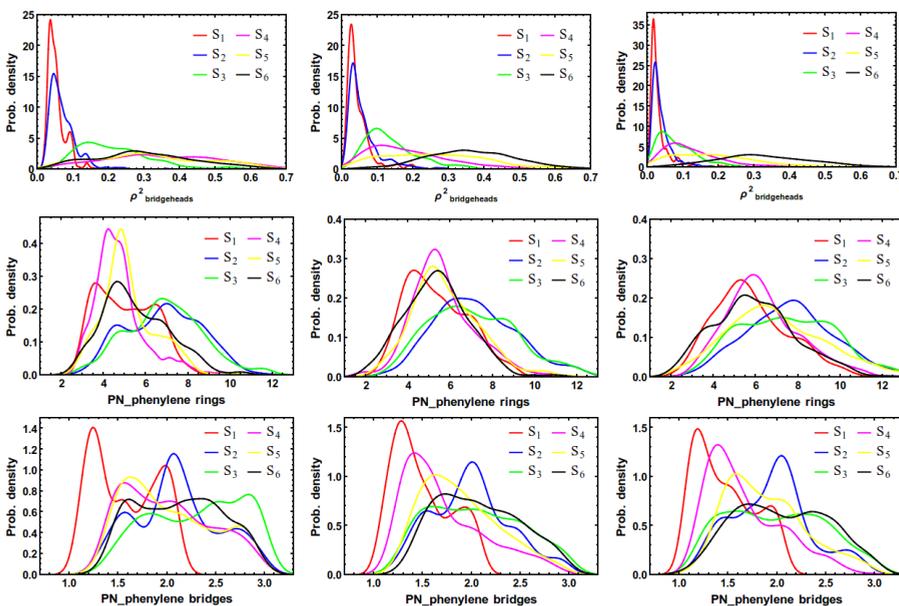


Figura 6.6: Localización espacial de la densidad de transición electrónica, para los diferentes estados excitados, en las nanojaulas de carbono 1 (columna izquierda), 2 (columna central), 3 (columna derecha). La fila superior muestra la distribución de la fracción de densidad de transición localizada en las dos cabezas de puente, la fila central: la distribución del número de participación de los anillos de fenileno, mientras la fila inferior muestra la distribución del número de participación para los puentes.

conformacional introducido por las fluctuaciones térmicas. Mientras que  $S_1$  se localiza en unas pocas unidades fenileno ( $PN_u(t=0) \approx 4-6$ ,  $u$  indica unidades fenileno) que implican sólo uno o dos de los puentes ( $PN_p(t=0) \approx 1-2$ ,  $p$  indica puentes de parafenileno), los estados  $S_2$  y  $S_3$  están deslocalizados entre varias unidades fenileno, que pueden repartirse entre los tres puentes de fenileno. Finalmente, los estados excitados superiores ( $S_{\geq 4}$ ) implican menos unidades fenileno que  $S_1$  pero están deslocalizados en diferentes puentes de parafenileno. Las restantes nanojaulas estudiadas (2 y 3) presentan propiedades similares.

El proceso de conversión interna de la energía absorbida inicialmente, que tiene lugar en las nanojaulas de carbono, puede monitorizarse siguiendo la evolución de las poblaciones de estado electrónico adiabático, promediadas en el ensemble de trayectorias, Figura 6.7a. Tras la fotoexcitación, los estados inicialmente excitados ( $S_3 - S_6$ ) experimentan una relajación ultrarrápida hacia el estado  $S_2$ , que actúa como un estado intermedio, con tiempo de vida relativamente largo, y finalmente las tres nanojaulas relajan completamente al estado excitado de menor energía  $S_1$  de acuerdo con la regla de Kasha, según la cual todo el proceso de relajación hasta el estado electrónico excitado de menor energía ( $S_1$ ) ocurre de forma no radiativa. Este proceso parece ser más eficaz en las nanojaulas de mayor tamaño, como lo demuestra el rápido decaimiento de la población de los estados inicialmente excitados y el tiempo relativamente más corto para alcanzar el cambio a  $S_2$ , lo que resulta en una relajación inicial ligeramente más rápida.

De acuerdo con el análisis previo de la localización espacial del excitón en diferentes estados excitados (figura 6.6), la excitación inicial, que implica un rango de estados ( $S_3 - S_6$ ), se caracteriza por mayores fracciones de densidades de transición en las cabezas de puente en comparación con los estados de menor energía localizadas principalmente en los puentes de fenileno. Por lo tanto, se espera que se transfiera energía intramolecular desde las cabezas de puente hacia los puentes de fenileno durante la conversión interna. Esto se confirma siguiendo la evolución de la fracción media de la densidad de transición localizada en las

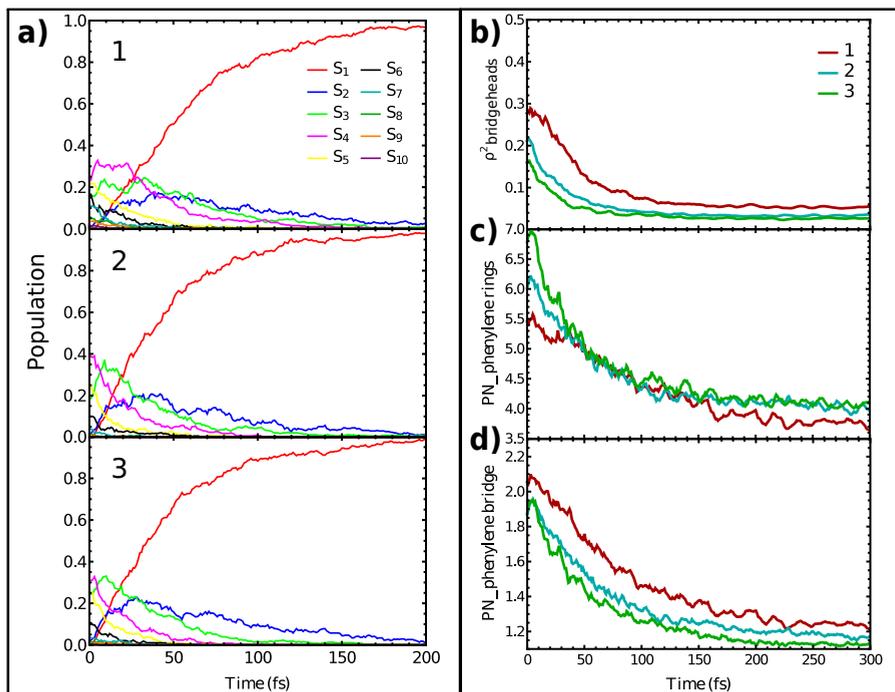


Figura 6.7: (a) Evolución temporal de las poblaciones de estados electrónicos adiabáticos para los estados  $S_1 - S_{10}$  que participan en la relajación de las nanojaulas de carbono 1, 2 y 3. (b) Evolución temporal de la fracción de densidad de transición localizada en las dos cabezas de puente (c) el número de participación de los anillos de fenileno y (d) el número de participación de los puentes de fenileno durante las simulaciones NEXMD de las nanojaulas de carbono 1, 2 y 3.

cabezas de puente durante las simulaciones NEXMD, Figura 6.7b.

La localización inicial de excitones en las cabezas de puente se reduce significativamente durante la relajación de la energía para las tres nanojaulas, un proceso que es más pronunciado para las más pequeñas. Además, la evolución de los números de participación de los anillos y de los puentes de fenileno, representados en la figura 6.7 (c,d), respectivamente, muestra que las tres nanojaulas experimentan un autoatrapamiento que localiza el excitón en sólo unas pocas (cuatro) unidades de fenileno ( $PN_u(t = 300\text{fs}) \approx 4$ ) concentrados en un solo puente de fenileno ( $PN_p(t = 300\text{fs}) \approx 1, 2$ ). Más concretamente, el excitón

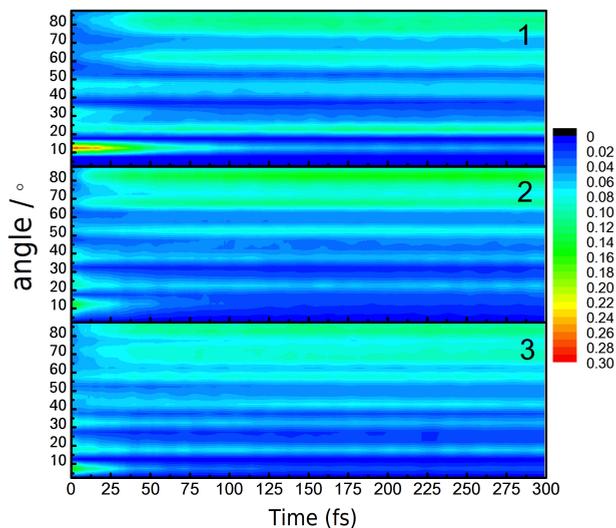


Figura 6.8: Distribución angular de la localización espacial de la densidad de transición durante las simulaciones NEXMD de las nanojaulas de carbono 1, 2 y 3. La barra de color indica la fracción de la densidad de transición.

experimenta una migración ultrarrápida hacia el centro del puente de fenileno, como revela el cambio en el desplazamiento angular de la densidad de transición dentro de las nanojaulas de carbono (figura 6.8). Similar al centro de masa, es posible encontrar un centro de localización de la excitación. Luego, tomando como centro el punto medio entre los dos fenilenos cabeza de puentes, se puede trazar un vector desde el mismo hasta ese centro de localización de la excitación y seguir su evolución en el tiempo, esa evolución es el desplazamiento angular de la densidad de transición dentro de la nanojaula. En la figura 6.8 se muestra como en el tiempo este vector barre desde valores  $\sim 10^\circ$  que indican que el centro de la excitación está cerca de uno de los fenilenos cabeza de puente hasta llegar al final de la dinámica a valores  $\sim 90^\circ$  que indican que el centro de la excitación está cerca del centro de alguno de los puentes de la nanojaula.

De esa forma se demuestra que la migración intramolecular de excitones durante la conversión interna conduce a un auto-atrapamiento del excitón en el

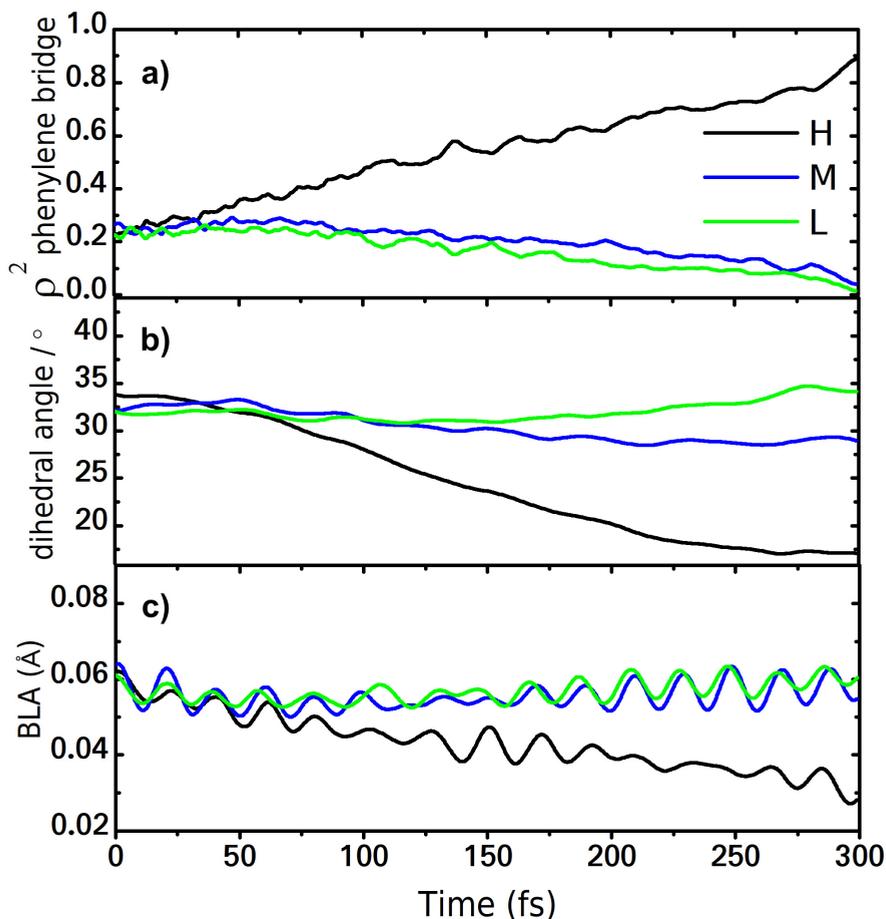


Figura 6.9: Evolución temporal de diferentes características electrónicas y estructurales típicas de los puentes de fenileno alto (H), medio (M) y bajo (L) en la nanojaula de carbono 1 (a) Fracción de la densidad de transición. (b) Ángulo diedro medio entre unidades vecinas de puentes de fenileno. (c) Valores medios de alternancia de la longitud de enlace a lo largo del puente.

centro de uno de los puentes de fenileno. Con el fin de monitorear el intercambio de localización del excitón entre los diferentes puentes de fenileno, se clasifican los puentes de fenileno según sus fracciones relativas finales de densidad de transición como alta (H), media (M) y baja (L). Siguiendo esta clasificación, la figura 6.9 muestra la evolución de diferentes características electrónicas y estructurales para cada uno de los puentes de fenileno en la nanojaula 1. En

primer lugar, el cambio en  $\rho^2$  de los puentes de fenileno (figura 6.9a) indica que el puente de fenileno donde el excitón queda finalmente atrapado (H) no está relacionado con la excitación inicial ya que todos los puentes comparten el mismo valor de densidad,  $\rho_p^2(t=0) \approx 0.25$ .

A continuación, analizamos los cambios estructurales durante la relajación electrónica, concretamente el ángulo diedro medio entre las unidades de fenileno vecinas en los puentes y la alternancia media de la longitud de los enlaces (BLA) a lo largo de los puentes. El BLA refleja la inhomogeneidad en la distribución de los electrones  $\pi$ -conjugados y se define como  $BLA = d_1 - \frac{2}{3}d_2 - \frac{1}{3}d_3$  donde  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  son distancias de enlace consecutivas etiquetadas en la figura 6.3(a). El puente H experimenta una mayor planarización, es decir, menores valores de ángulos diedros entre anillos vecinos (figura 6.9(b)), y valores de BLA más bajos (figura 6.9(c)) que los puentes M y L. Tanto la planarización como la disminución del BLA son rasgos característicos del autoatrapamiento de excitones en la dinámica del estado excitado. Tanto la extensión de la planarización como la disminución del BLA se reducen con el aumento del tamaño de las nanojaulas (véanse las figuras 6.10 y 6.11 para los valores para las nanojaulas 2 y 3, respectivamente).

En el presente capítulo se obtienen valores finales de ángulos diedro cercanos a  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $24^\circ$  respectivamente, y valores finales de valores medios de BLA cercanos a 0.03, 0.0035 y  $0.04\text{\AA}$  para las tres nanojaulas 1, 2 y 3, respectivamente. Por lo tanto, la eficacia del auto-atrapamiento del excitón disminuye con el aumento del tamaño de la nanojaula dado un aumento concomitante de la conjugación.

Los estudios previos realizados en CPPs señalan que la planarización en los estados excitados conduce a mayores desplazamientos de Stokes en los CPP más pequeños como resultado de la mayor relajación estructural en el estado  $S_1$ [42, 43]. Este es también el caso de las nanojaulas de carbono. Incluso aunque el tiempo final de nuestras simulaciones fue sólo de 300 fs, observamos que los

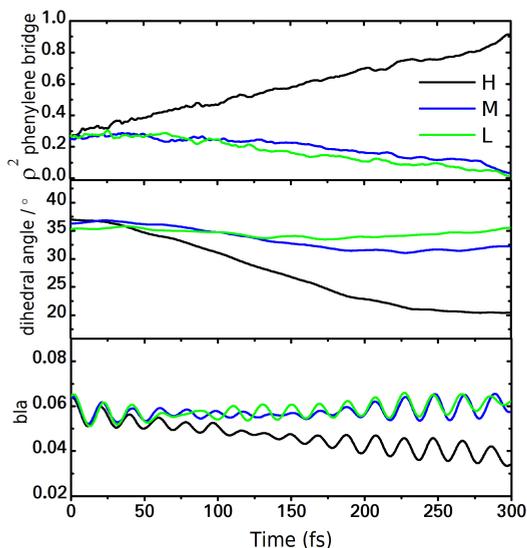


Figura 6.10: Evolución temporal de diferentes características electrónicas y estructurales para los puentes de fenileno Alto (H), Medio (M), y Bajo (L) puentes de fenileno en la nanojaula de carbono 2 durante las simulaciones NEXMD. H, M, y L corresponden a puentes de fenileno con valores finales decrecientes de  $\rho_p^2$ . (a) fracción de densidad de transición; (b) ángulo diedro medio entre unidades vecinas de puente de fenileno vecinas; (c) valores medios de alternancia de longitudes de enlace a lo largo del puente.

espectros de emisión simulados de las nanojaulas ( figura 6.12) están desplazados hacia el azul para los tamaños de jaula más grandes, teniendo máximos de emisión de 520, 500 y 480 nm para 1, 2 y 3, respectivamente. Esto corresponde a un aumento del desplazamiento de Stokes para las nanojaulas más pequeñas. El desplazamiento azul por nanojaula, ordenado por tamaño, fue de  $\sim 0.7-0.9\text{eV}$ . Es decir, la progresiva planarización y la disminución del BLA estabilizan el estado  $S_1$  de menor energía responsable de las propiedades finales de emisión. Esto concuerda con cálculos anteriores que indican un aumento de la separación HOMO-LUMO (principal contribución al estado  $S_1$ ) a medida que aumenta el tamaño de la nanojaula.

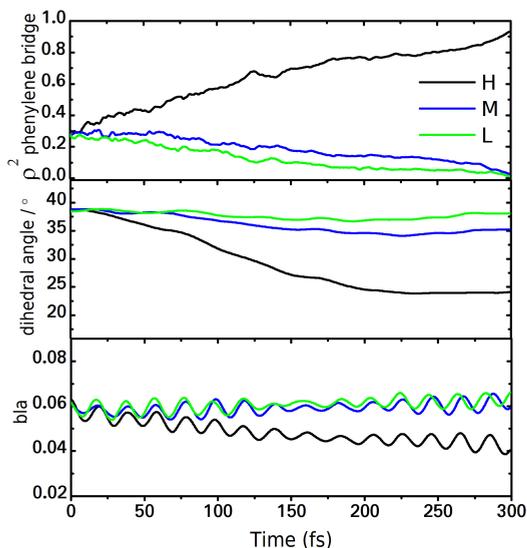


Figura 6.11: Evolución temporal de diferentes características electrónicas y estructurales para los puentes de fenileno Alto (H), Medio (M), y Bajo (L) puentes de fenileno en la nanojaula de carbono 3 durante las simulaciones NEXMD. H, M, y L corresponden a puentes de fenileno con valores finales decrecientes de  $\rho^2$ . Puente de fenileno(a) fracción de densidad de transición; (b) ángulo diedro medio entre unidades de puente de fenileno vecinas vecinas; (c) valores medios de alternancia de longitudes de enlace a lo largo del puente.

## Conclusiones

En el presente capítulo se investiga la dinámica inducida mediante la absorción de un fotón, y la transferencia de energía de excitones intramoleculares en tres [n.n.n] nanojaulas de polifenilenos de diferente tamaño ( $n = 4, 5, 6$ ), utilizando un formalismo general para describir la dinámica molecular no adiabática en estados excitados. Los procesos de relajación no radiativa son similares en todas las nanojaulas, siendo sólo ligeramente más rápidos con el aumento del tamaño de la jaula. Las simulaciones que se presentan reproducen las tendencias espectrales observadas experimentalmente y permiten explicar tanto el

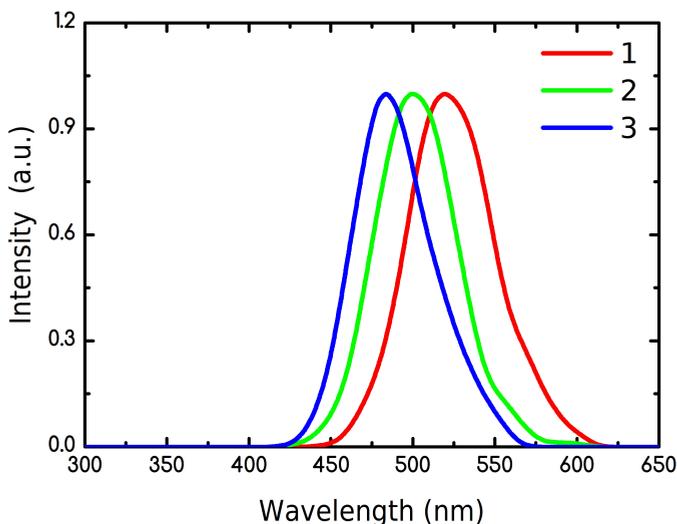


Figura 6.12: Espectros de emisión estimados para las nanojaulas 1, 2 y 3 calculados para el conjunto de estructuras finales y ponderados según las respectivas intensidades del oscilador  $S_1$ .

desplazamiento hacia el rojo de la absorción como hacia el azul de la emisión al aumentar el tamaño de la jaula. En particular, los estados de absorción y emisión tienen diferentes propiedades electrónicas y la localización espacial de las funciones de onda electrónicas en todas las nanojaulas difiere. El desplazamiento al rojo en la absorción parece estar relacionado con la contribución dominante de bencenos de cabeza de puente relativamente más restringidos que albergan los estados electrónicos responsables de los principales picos de absorción. Por el contrario, el desplazamiento hacia el azul de la emisión se asocia a la estabilización del estado  $S_1$  de menor energía responsable de la emisión. El efecto de estabilización de  $S_1$  es mayor en las jaulas más pequeñas, lo que lleva a mayores desplazamientos de Stokes en jaulas más pequeñas y al desplazamiento azul progresivo de la emisión en las jaulas más grandes. Se revela, además, que los procesos de conversión interna de las nanojaulas de carbono que conectan las propiedades de absorción y emisión implican una transferencia de energía

intramolecular desde las cabezas de puente a los puentes de fenileno. Las tres nanojaulas experimentan un autoatrapamiento del excitón, localizándolo en sólo unas pocas unidades fenileno en el centro de un único puente. La eficacia del autoatrapamiento del excitón disminuye para las nanojaulas más grandes, como lo demuestra la diferente relajación de torsión y de longitud de enlace de la geometría del estado excitado. Las nanojaulas destacan entre las nanoestructuras de carbono en cuanto a sus posibles aplicaciones para el almacenamiento de energía, especialmente por su estructura electrónica. La fuerte dependencia de las propiedades de las nanojaulas de carbono respecto de las condiciones en las que fueron sintetizadas y de las estructuras que se tomaron como referencia pone de manifiesto la importancia de la modelización teórica de estos materiales multifuncionales. En particular, las predicciones basadas en modelos simétricos nanoscópicos pueden considerarse como límites superiores de las funcionalidades de las nanojaulas de carbono reales, sobre todo para respuestas colectivas de los electrones (es decir, las propiedades de la nanoestructura dependen sensiblemente del montaje tridimensional particular de las jaulas). Por lo tanto, los resultados de las presentes simulaciones reflejan más estrechamente las propiedades de los ensamblajes altamente ordenados de nanojaulas de carbono, de los que se ha informado recientemente y que muestran un rendimiento superior al de las estructuras empaquetadas aleatoriamente. Por un lado, las presentes simulaciones permiten evaluar la influencia de la geometría y la estructura electrónica de estas moléculas en la localización de los excitones y propiedades espectroscópicas, que en última instancia determinan el rendimiento de los conjuntos de nanojaulas de carbono para diferentes aplicaciones. Por otro lado, la eficiencia computacional de las simulaciones NEXMD permite superar las limitaciones actuales de las simulaciones atomísticas, salvando la brecha entre las moléculas actualmente asequibles desde el punto de vista computacional y las moléculas experimentalmente relevantes. Nuestra descripción atomística de la transferencia de energía intracadena y el autoatrapamiento de excitones en las nanojaulas de carbono, como bloques de construcción de nanotubos de carbono multiterminales, establece la relación entre el tamaño, la estructura y las propiedades químicas con sus movimientos dinámicos, la localización de

excitones, la conjugación  $\pi$  y las propiedades optoelectrónicas. Estas relaciones pueden orientar futuras funcionalizaciones con una química huésped-anfitrión más específica y su uso en la electrónica orgánica, en los sistemas de control de calidad y en aplicaciones similares a las del catenano.

## Capítulo 7

# Conclusiones generales

En la presente tesis, se estudia la fotoexcitación y subsiguiente relajación y redistribución intramolecular del exceso de energía electrónica y vibracional, en distintos sistemas derivados de nanoanillos de carbono, compuestos esencialmente de unidades parafenílenos. Estos sistemas presentan propiedades estructurales, dinámicas y espectroscópicas únicas, que los diferencian de sus análogos lineales, permitiendo su ajuste o variación con el objeto de alcanzar las funcionalidades deseadas.

Para ello, se realizan simulaciones no-adiabáticas en estados electrónicos excitados acoplados. La información obtenida de estas simulaciones fue extensamente analizada desde el punto de vista estructural, dinámico y espectroscópico, permitiendo establecer vínculos entre estos tres tipos de propiedades. En buena medida, se utiliza la información que se extrae de las matrices de transición electrónica para monitorear cambios en las propiedades de la función de onda del sistema electrónico excitado, como son: la localización/deslocalización espacial, la migración intramolecular y auto-atrapamiento, entre otros. La descripción atomística de los sistemas estudiados permite esclarecer sus potenciales para futuras implementaciones en distintos dispositivos optoelectrónicos, como

diodios y celdas solares.

En primer lugar, se estudia el efecto de la inserción gradual de cadenas alquílicas de  $-\text{CH}_2$  de distinto tamaño en nanoanillos de cicloparafenilenos (CPPs). Se analiza la relación estructura-dinámica-espectroscopía de estos sistemas así como la dinámica vibrónica que conduce a la eficiente relajación electrónica al estado excitado de más baja energía. De este modo, se describe, detalladamente, la manera en que la progresiva inclusión de unidades  $-\text{CH}_2$  permite controlar las propiedades de emisión, sintonizando, por ejemplo, la frecuencia emitida hasta alcanzar un valor determinado.

En segundo lugar, se explora el efecto del cambio de unidades fenileno por unidades naftaleno en los nanoanillos, explorando la relación entre los cambios estructurales, dinámicos y espectrocópicos. En este trabajo, se describe en detalle el conjunto reducido de vibraciones (modos normales) que impactan directamente en la redistribución del excitón durante el proceso de conversión interna, autoatrapamiento y migración intramolecular. Estos estudios permiten predecir, computacionalmente, la eficiencia en la disipación de energía y habilidad de este número reducido de modos activos para absorber el exceso de energía electrónica, luego de la fotoexcitación, además de constituir, una significativa fuente de conocimientos, con amplia utilidad potencial tanto teórica, como experimental, en el ámbito del control de la eficiencia de dispositivos.

Finalmente, se aborda el estudio de nanojaulas de carbono. Se analiza el impacto del tamaño de estas nanojaulas, en las distintas propiedades relacionadas con procesos de localización/deslocalización, migración intramolecular del excitón y autoatrapamiento, que ocurren durante la relajación electrónica en estas nanoestructuras.

En términos generales, la tesis presenta una descripción detallada tanto de la manera en que se pueden estudiar las dinámicas no-adiabáticas en estados excitados, para distintos tipos de sistemas derivados de nanoanillos de

---

carbono, como el tipo de análisis que permite establecer la estrecha relación entre sus propiedades estructurales, dinámicas y espectroscópicas. Para ello se han implementado mejoras y extensiones al paquete computacional NEXMD, capacitándolo para realizar el tipo de análisis requerido. De este modo, se aporta conocimiento necesario para guiar futuros desarrollos basados en la síntesis continua de este tipo de materiales.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Tammie R. Nelson, Alexander J. White, Josiah A. Bjorgaard, Andrew E. Sifain, Yu Zhang, Benjamin Nebgen, Sebastian Fernandez-Alberti, Dmitry Mozyrsky, Adrian E. Roitberg, and Sergei Tretiak. Non-adiabatic excited-state molecular dynamics: Theory and applications for modeling photophysics in extended molecular materials. *Chemical Reviews*, 120(4):2215–2287, 2020. PMID: 32040312.
- [2] Walter Malone, Benjamin Nebgen, Alexander White, Yu Zhang, Huajing Song, Josiah A Bjorgaard, Andrew E Sifain, Beatriz Rodriguez-Hernandez, Victor M Freixas, Sebastian Fernandez-Alberti, et al. Nexmd software package for non-adiabatic excited state molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(9):5771–5783, 2020.
- [3] Katsuhiko Ariga. Progress in molecular nanoarchitectonics and materials nanoarchitectonics. *Molecules*, 26(6), 2021.
- [4] Katsuhiko Ariga. Nanoarchitectonics revolution and evolution: From small science to big technology. *Small Science*, 1(1):2000032, 2021.
- [5] Katsuhiko Ariga. Atomic and organic nanoarchitectonics. *Trends in Chemistry*, 2(9):779–782, 2020.
- [6] Nicholas J. Hestand and Frank C. Spano. Molecular aggregate photophysics beyond the kasha model: Novel design principles for organic materials. *Accounts of Chemical Research*, 50(2):341–350, 2017. PMID: 28145688.
- [7] Si-Qi Zhang, Zhen-Yu Liu, Wei-Fei Fu, Feng Liu, Chuan-Ming Wang, Chun-Qi Sheng, Yi-Fei Wang, Ke Deng, Qing-Dao Zeng, Li-Jin Shu, Jun-Hua Wan, Hong-Zheng Chen, and Thomas P. Russell. Donor–acceptor conjugated macrocycles: Synthesis and host–guest coassembly with fullerene toward photovoltaic application. *ACS Nano*, 11(11):11701–11713, 2017. PMID: 29091396.
- [8] Guozhong Cao. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press, 2004.

- 
- [9] Carles Curutchet and Benedetta Mennucci. Quantum chemical studies of light harvesting. *Chemical reviews*, 117(2):294–343, 2017.
- [10] Katsuhiko Ariga, David Tai Leong, and Taizo Mori. Nanoarchitectonics for hybrid and related materials for bio-oriented applications. *Advanced Functional Materials*, 28(27):1702905, 2018.
- [11] Basile F. E. Curchod and Todd J. Martínez. Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics. *Chemical Reviews*, 118(7):3305–3336, 2018. PMID: 29465231.
- [12] Huajing Song, Sean A. Fischer, Yu Zhang, Christopher J. Cramer, Shaul Mukamel, Niranjana Govind, and Sergei Tretiak. First principles nonadiabatic excited-state molecular dynamics in nwchem. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(10):6418–6427, 2020. PMID: 32808780.
- [13] Victor M Freixas, Alexander J White, Tammie Nelson, Huajing Song, Dmitry V Makhov, Dmitrii Shalashilin, Sebastian Fernandez-Alberti, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics methodologies: Comparison and convergence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(11):2970–2982, 2021.
- [14] Maria Camila Aguilera, Adrian E Roitberg, Valeria D Kleiman, Sebastian Fernandez-Alberti, and Johan F Galindo. Unraveling direct and indirect energy transfer pathways in a light-harvesting dendrimer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(41):22383–22391, 2020.
- [15] Huajing Song, Sean A Fischer, Yu Zhang, Christopher J Cramer, Shaul Mukamel, Niranjana Govind, and Sergei Tretiak. First principles nonadiabatic excited-state molecular dynamics in nwchem. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(10):6418–6427, 2020.
- [16] Jiabo Xu and Linjun Wang. Branching corrected mean field method for nonadiabatic dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(19):8283–8291, 2020.
- [17] Cecile Chenot, Raphael Robiette, and Sonia Collin. First evidence of the cysteine and glutathione conjugates of 3-sulfanylpentan-1-ol in hop (*humulus lupulus* l.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 67(14):4002–4010, 2019.
- [18] Irene Conti, Giulio Cerullo, Artur Nenov, and Marco Garavelli. Ultrafast spectroscopy of photoactive molecular systems from first principles: Where we stand today and where we are going. *Journal of the American Chemical Society*, 142(38):16117–16139, 2020.

- [19] Mohamad Saleh AlSalhi, Javed Alam, Lawrence Arockiasamy Dass, and Mohan Raja. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(3):2036–2054, 2011.
- [20] Riccardo Farchioni and Giuseppe Grosso. *Organic electronic materials: conjugated polymers and low molecular weight organic solids*, volume 41. Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] Xin Guo, Martin Baumgarten, and Klaus Müllen. Designing  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1832–1908, 2013.
- [22] Haruka Omachi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis of cycloparaphenylenes and related carbon nanorings: a step toward the controlled synthesis of carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 45(8):1378–1389, 2012.
- [23] Haruka Omachi, Takuya Nakayama, Eri Takahashi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Initiation of carbon nanotube growth by well-defined carbon nanorings. *Nature chemistry*, 5(7):572–576, 2013.
- [24] Yuanming Li, Hideya Kono, Takehisa Maekawa, Yasutomo Segawa, Akiko Yagi, and Kenichiro Itami. Chemical synthesis of carbon nanorings and nanobelts. *Accounts of Materials Research*, 2(8):681–691, 2021.
- [25] Ricardo Franklin-Mergarejo, D Ondarse Alvarez, S Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Carbon nanorings with inserted acenes: breaking symmetry in excited state dynamics. *Scientific reports*, 6(1):1–11, 2016.
- [26] Katsuma Matsui, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis and properties of cycloparaphenylene-2, 5-pyridylidene: a nitrogen-containing carbon nanoring. *Organic letters*, 14(7):1888–1891, 2012.
- [27] Fabien Lucas, Nemo McIntosh, Emmanuel Jacques, Christophe Lebreton, Benoît Heinrich, Bertrand Donnio, Olivier Jeannin, Joëlle Rault-Berthelot, Cassandre Quinton, Jérôme Cornil, et al. [4] cyclo-n-alkyl-2, 7-carbazoles: Influence of the alkyl chain length on the structural, electronic, and charge transport properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2021.
- [28] Beatriz Rodriguez-Hernandez, Dianelys Ondarse-Alvarez, N Oldani, Aliezer Martinez-Mesa, Ll Uranga-Pina, Sergei Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Modification of optical properties and excited-state dynamics by linearizing cyclic paraphenylene chromophores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(29):16639–16648, 2018.

- [29] Youngdon Lim, Dongwan Seo, Md Awlad Hossain, Soonho Lee, Jinseong Lim, Hohyou Jang, Taehoon Hong, Whangi Kim, et al. Preparation and characterization of proton exchange poly (ether sulfone) s membranes grafted propane sulfonic acid on pendant phenyl groups. *Electrochimica Acta*, 118:18–25, 2014.
- [30] Nongnoot Wongkaew, Marcel Simsek, Christian Griesche, and Antje J Baeumner. Functional nanomaterials and nanostructures enhancing electrochemical biosensors and lab-on-a-chip performances: recent progress, applications, and future perspective. *Chemical reviews*, 119(1):120–194, 2018.
- [31] MJS Dewar and ML McKee. Aspects of cyclic conjugation. *Pure and Applied Chemistry*, 52(6):1431–1441, 1980.
- [32] Ivan Gutman, P Ulrich Biedermann, Vesna Ivanov-Petrović, and Israel Agranat. Cyclic conjugation effects in cyclacenes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 8(2-3):189–202, 1996.
- [33] Malika Jeffries-EL, Brandon M Kobilka, and Benjamin J Hale. Optimizing the performance of conjugated polymers in organic photovoltaic cells by traversing group 16. *Macromolecules*, 47(21):7253–7271, 2014.
- [34] Bong-Gi Kim, Xiao Ma, Chelsea Chen, Yutaka Ie, Elizabeth W Coir, Hossein Hashemi, Yoshio Aso, Peter F Green, John Kieffer, and Jinsang Kim. Energy level modulation of homo, lumo, and band-gap in conjugated polymers for organic photovoltaic applications. *Advanced Functional Materials*, 23(4):439–445, 2013.
- [35] Meric Caliskan, Mert Can Erer, Sultan Taskaya Aslan, Yasemin Arslan Udum, Levent Toppare, and Ali Cirpan. Narrow band gap benzodithiophene and quinoxaline bearing conjugated polymers for organic photovoltaic applications. *Dyes and Pigments*, 180:108479, 2020.
- [36] Ji-Hoon Kim, Sebastian Wood, Jong Baek Park, Jessica Wade, Myungkwan Song, Sung Cheol Yoon, In Hwan Jung, Ji-Seon Kim, and Do-Hoon Hwang. Optimization and analysis of conjugated polymer side chains for high-performance organic photovoltaic cells. *Advanced Functional Materials*, 26(10):1517–1525, 2016.
- [37] B Rodríguez-Hernández, N Oldani, A Martínez-Mesa, L Uranga-Piña, S Tretiak, and S Fernandez-Alberti. Photoexcited energy relaxation and vibronic couplings in  $\pi$ -conjugated carbon nanorings. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(27):15321–15332, 2020.

- [38] Yuta Nakagawa, Ryuta Sekiguchi, Jun Kawakami, and Shunji Ito. Preparation of a large-sized highly flexible carbon nanohoop. *Organic & biomolecular chemistry*, 17(28):6843–6853, 2019.
- [39] Han Chen and Qian Miao. Recent advances and attempts in synthesis of conjugated nanobelts. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 33(12):e4145, 2020.
- [40] Qing Peng, Albert K Dearden, Jared Crean, Liang Han, Sheng Liu, Xiaodong Wen, and Suvranu De. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1, 2014.
- [41] K Sai Krishna and M Eswaramoorthy. Novel synthesis of carbon nanorings and their characterization. *Chemical physics letters*, 433(4-6):327–330, 2007.
- [42] Lyudmyla Adamska, Iffat Nayyar, Hang Chen, Anna K Swan, Nicolas Oldani, Sebastian Fernandez-Alberti, Matthew R Golder, Ramesh Jasti, Stephen K Doorn, and Sergei Tretiak. Self-trapping of excitons, violation of condon approximation, and efficient fluorescence in conjugated cycloparaphenylenes. *Nano letters*, 14(11):6539–6546, 2014.
- [43] N Oldani, SK Doorn, Sergei Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Photoinduced dynamics in cycloparaphenylenes: planarization, electron–phonon coupling, localization and intra-ring migration of the electronic excitation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(45):30914–30924, 2017.
- [44] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Modeling photophysics in organic conjugated materials. *Accounts of chemical research*, 47(4):1155–1164, 2014.
- [45] Basile FE Curchod and Todd J Martínez. Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics. *Chemical reviews*, 118(7):3305–3336, 2018.
- [46] Harald Oberhofer, Karsten Reuter, and Jochen Blumberger. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chemical reviews*, 117(15):10319–10357, 2017.
- [47] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Recent advances and perspectives on nonadiabatic mixed quantum–classical dynamics. *Chemical reviews*, 118(15):7026–7068, 2018.

- 
- [48] Daniel Keefer, Victor M Freixas, Huajing Song, Sergei Tretiak, Sebastian Fernandez-Alberti, and Shaul Mukamel. Monitoring molecular vibronic coherences in a bichromophoric molecule by ultrafast x-ray spectroscopy. *Chemical Science*, 12(14):5286–5294, 2021.
- [49] L Alfonso-Hernandez, N Oldani, S Athanasopoulos, JM Lupton, S Tretiak, and S Fernandez-Alberti. Photoinduced energy transfer in linear guest–host chromophores: A computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021.
- [50] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Recent advances and perspectives on nonadiabatic mixed quantum–classical dynamics. *Chemical Reviews*, 118(15):7026–7068, 2018. PMID: 29767966.
- [51] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Vladimir Chernyak, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18):5402–5414, 2011.
- [52] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Vladimir Chernyak, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Numerical tests of convergence and parameters. *The Journal of chemical physics*, 136(5):054108, 2012.
- [53] Mohammed Azzouzi, Jun Yan, Thomas Kirchartz, Kaikai Liu, Jinliang Wang, Hongbin Wu, and Jenny Nelson. Nonradiative energy losses in bulk-heterojunction organic photovoltaics. *Physical Review X*, 8(3):031055, 2018.
- [54] Yong Cui, Huifeng Yao, Jianqi Zhang, Tao Zhang, Yuming Wang, Ling Hong, Kaihu Xian, Bowei Xu, Shaoqing Zhang, Jing Peng, et al. Over 16 % efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nature communications*, 10(1):1–8, 2019.
- [55] Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(4):620–633, 2011.
- [56] Kenichiro Saita and Dmitrii V Shalashilin. On-the-fly ab initio molecular dynamics with multiconfigurational ehrenfest method. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A506, 2012.
- [57] Elizabeth Brunk and Ursula Rothlisberger. Mixed quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics simulations of biological systems

- in ground and electronically excited states. *Chemical reviews*, 115(12):6217–6263, 2015.
- [58] John C Tully. Perspective: Nonadiabatic dynamics theory. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A301, 2012.
- [59] Michal Ben-Nun and Todd J Martínez. Ab initio quantum molecular dynamics. *Advances in chemical physics*, 121:439–512, 2002.
- [60] Hans-Dieter Meyer, Fabien Gatti, and Graham A Worth. *Multidimensional quantum dynamics: MCTDH theory and applications*. John Wiley & Sons, 2009.
- [61] Amber Nolan, Edel Hennessy, Karen Krukowski, Caroline Guglielmetti, Myriam M Chaumeil, Vikaas S Sohal, and Susanna Rosi. Repeated mild head injury leads to wide-ranging deficits in higher-order cognitive functions associated with the prefrontal cortex. *Journal of neurotrauma*, 35(20):2425–2434, 2018.
- [62] John C Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 93(2):1061–1071, 1990.
- [63] Sharon Hammes-Schiffer and John C Tully. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. *The Journal of chemical physics*, 101(6):4657–4667, 1994.
- [64] Shaul Mukamel, Sergei Tretiak, Thomas Wagersreiter, and Vladimir Chernyak. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science*, 277(5327):781–787, 1997.
- [65] Sergei Tretiak and Shaul Mukamel. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chemical reviews*, 102(9):3171–3212, 2002.
- [66] Wolfgang Domcke, David Yarkony, and Horst Köppel. *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy*, volume 15. World Scientific, 2004.
- [67] Michael Springborg. *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids*. 2000.
- [68] David J Thouless. *The quantum mechanics of many-body systems*. Courier Corporation, 2014.
- [69] Michael JS Dewar, Eve G Zoebisch, Eamonn F Healy, and James JP Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13):3902–3909, 1985.

- 
- [70] J Clark, T Nelson, S Tretiak, G Cirmi, and Guglielmo Lanzani. Femtosecond torsional relaxation. *Nature Physics*, 8(3):225–231, 2012.
- [71] N Oldani, S Tretiak, Guillermo Bazan, and Sebastián Fernandez-Alberti. Modeling of internal conversion in photoexcited conjugated molecular donors used in organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 7(3):1175–1184, 2014.
- [72] Dianelys Ondarse-Alvarez, N Oldani, S Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Computational study of photoexcited dynamics in bichromophoric cross-shaped oligofluorene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(45):10742–10753, 2014.
- [73] Laura Alfonso Hernandez, Tammie Nelson, Maxim F Gelin, John M Lupton, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Interference of interchromophoric energy-transfer pathways in  $\pi$ -conjugated macrocycles. *The journal of physical chemistry letters*, 7(23):4936–4944, 2016.
- [74] Ricardo Franklin-Mergarejo, Tammie Nelson, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Phonon bottleneck and long-lived excited states in  $\pi$ -conjugated pyrene hoop. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(14):9478–9484, 2017.
- [75] Stavros Athanasopoulos, Laura Alfonso Hernandez, David Beljonne, Sebastian Fernandez-Alberti, and Sergei Tretiak. Ultrafast non-forster intramolecular donor–acceptor excitation energy transfer. *The journal of physical chemistry letters*, 8(7):1688–1694, 2017.
- [76] Andrew E Sifain, Josiah A Bjorgaard, Tammie R Nelson, Benjamin T Nebgen, Alexander J White, Brendan J Gifford, David W Gao, Oleg V Prezhdo, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, et al. Photoexcited nonadiabatic dynamics of solvated push–pull  $\pi$ -conjugated oligomers with the nexmd software. *Journal of chemical theory and computation*, 14(8):3955–3966, 2018.
- [77] Dianelys Ondarse-Alvarez, Tammie Nelson, John M Lupton, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Let digons be bygones: The fate of excitons in curved  $\pi$ -systems. *The journal of physical chemistry letters*, 9(24):7123–7129, 2018.
- [78] William P Bricker, Prathamesh M Shenai, Avishek Ghosh, Zhengtang Liu, Miriam Grace M Enriquez, Petar H Lambrev, Howe-Siang Tan, Cynthia S Lo, Sergei

- Tretiak, Sebastian Fernandez-Alberti, et al. Non-radiative relaxation of photoexcited chlorophylls: theoretical and experimental study. *Scientific reports*, 5(1):1–16, 2015.
- [79] Prathamesh M Shenai, Sebastian Fernandez-Alberti, William P Bricker, Sergei Tretiak, and Yang Zhao. Internal conversion and vibrational energy redistribution in chlorophyll a. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(1):49–58, 2016.
- [80] Fulu Zheng, Sebastian Fernandez-Alberti, Sergei Tretiak, and Yang Zhao. Photoinduced intra-and intermolecular energy transfer in chlorophyll a dimer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(21):5331–5339, 2017.
- [81] Margo T Greenfield, Shawn D McGrane, Cindy A Bolme, Josiah A Bjorgaard, Tammie R Nelson, Sergei Tretiak, and R Jason Scharff. Photoactive high explosives: linear and nonlinear photochemistry of petrin tetrazine chloride. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(20):4846–4855, 2015.
- [82] Tammie Nelson, Josiah Bjorgaard, Margo Greenfield, Cindy Bolme, Katie Brown, Shawn McGrane, R Jason Scharff, and Sergei Tretiak. Ultrafast photodissociation dynamics of nitromethane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(4):519–526, 2016.
- [83] Levi Lystrom, Yu Zhang, Sergei Tretiak, and Tammie Nelson. Site-specific photodecomposition in conjugated energetic materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(29):6055–6061, 2018.
- [84] Andrew E Sifain, Brendan J Gifford, David W Gao, Levi Lystrom, Tammie R Nelson, and Sergei Tretiak. Nexmd modeling of photoisomerization dynamics of 4-styrylquinoline. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(49):9403–9411, 2018.
- [85] ER DAVIDSON. Reduced density matrices in quantum chemistry. 1976.
- [86] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [87] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [88] Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *WIREs Computational Molecular Science*, 1(4):620–633, 2011.
- [89] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Treatment of electronic decoherence. *The Journal of chemical physics*, 138(22):224111, 2013.

- 
- [90] M Germana Paterlini and David M Ferguson. Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chemical Physics*, 236(1-3):243–252, 1998.
- [91] Edward U Condon. The franck-condon principle and related topics. *American journal of physics*, 15(5):365–374, 1947.
- [92] Rebecca L Honeycutt. Stochastic runge-kutta algorithms. i. white noise. *Physical Review A*, 45(2):600, 1992.
- [93] Vijeyata Chauhan and PK Srivastava. Computational techniques based on runge-kutta method of various order and type for solving differential equations. *International Journal of Mathematical, Engineering and Management Sciences*, 4(2):375–386, 2019.
- [94] Peter Politzer and Jane S Murray. The hellmann-feynman theorem: a perspective. *Journal of molecular modeling*, 24(9):1–7, 2018.
- [95] Elisabet Romero, Ramunas Augulis, Vladimir I Novoderezhkin, Marco Ferretti, Jos Thieme, Donatas Zigmantas, and Rienk Van Grondelle. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nature physics*, 10(9):676–682, 2014.
- [96] Kim F Wong and Peter J Rossky. Solvent-induced electronic decoherence: Configuration dependent dissipative evolution for solvated electron systems. *The Journal of chemical physics*, 116(19):8429–8438, 2002.
- [97] M Tommasini, V Chernyak, and S Mukamel. Electronic density-matrix algorithm for nonadiabatic couplings in molecular dynamics simulations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 85(4-5):225–238, 2001.
- [98] Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, Tammie Nelson, and Sergei Tretiak. Identification of unavoided crossings in nonadiabatic photoexcited dynamics involving multiple electronic states in polyatomic conjugated molecules. *The Journal of chemical physics*, 137(1):014512, 2012.
- [99] Joseph T Slusher and Peter T Cummings. Non-iterative constraint dynamics using velocity-explicit verlet methods. *Molecular Simulation*, 18(4):213–224, 1996.
- [100] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. Anharmonicity and localization of atomic vibrations in vitreous silica. *Phys. Rev. B*, 59:8572–8585, Apr 1999.

- [101] H Negrin-Yuvero, VM Freixas, B Rodriguez-Hernandez, G Rojas-Lorenzo, Sergei Tretiak, A Bastida, and S Fernandez-Alberti. Photoinduced dynamics with constrained vibrational motion: Frozenm algorithm. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(12):7289–7298, 2020.
- [102] Masahiko Iyoda, Jun Yamakawa, and M Jalilur Rahman. Conjugated macrocycles: concepts and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(45):10522–10553, 2011.
- [103] Lizhi Hu, Yandong Guo, Xiaohong Yan, Hongli Zeng, and Jie Zhou. Electronic transport properties in [n] cycloparaphenylenes molecular devices. *Physics Letters A*, 381(25-26):2107–2111, 2017.
- [104] Takeshi Kawase and Hiroyuki Kurata. Ball-, bowl-, and belt-shaped conjugated systems and their complexing abilities: exploration of the concave-convex  $\pi$ - $\pi$  interaction. *Chemical reviews*, 106(12):5250–5273, 2006.
- [105] Brian D Steinberg and Lawrence T Scott. New strategies for synthesizing short sections of carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(30):5400–5402, 2009.
- [106] Ramesh Jasti and Carolyn R Bertozzi. Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality. *Chemical physics letters*, 494(1-3):1–7, 2010.
- [107] Jeff M Van Raden, Shayan Louie, Lev N Zakharov, and Ramesh Jasti. 2, 2-bipyridyl-embedded cycloparaphenylenes as a general strategy to investigate nano-hoop-based coordination complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(8):2936–2939, 2017.
- [108] Miriam Peña-Alvarez, Lili Qiu, Mercedes Taravillo, Valentín G Baonza, M Carmen Ruiz Delgado, Shigeru Yamago, Ramesh Jasti, Juan T López Navarrete, Juan Casado, and Miklos Kertesz. From linear to cyclic oligoparaphenylenes: electronic and molecular changes traced in the vibrational raman spectra and reformulation of the bond length alternation pattern. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(17):11683–11692, 2016.
- [109] Evan R Darzi and Ramesh Jasti. The dynamic, size-dependent properties of [5]–[12] cycloparaphenylenes. *Chemical Society Reviews*, 44(18):6401–6410, 2015.
- [110] Yasutomo Segawa, Haruka Omachi, and Kenichiro Itami. Theoretical studies on the structures and strain energies of cycloparaphenylenes. *Organic letters*, 12(10):2262–2265, 2010.

- [111] Taishi Nishihara, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, and Yoshihiko Kanemitsu. Excited states in cycloparaphenylenes: Dependence of optical properties on ring length. *The journal of physical chemistry letters*, 3(21):3125–3128, 2012.
- [112] Chen Li, Miaoyin Liu, Neil G Pschirer, Martin Baumgarten, and Klaus Müllen. Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics. *Chemical reviews*, 110(11):6817–6855, 2010.
- [113] Antonio Facchetti.  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chemistry of Materials*, 23(3):733–758, 2011.
- [114] Penghao Li, Thomas J Sisto, Evan R Darzi, and Ramesh Jasti. The effects of cyclic conjugation and bending on the optoelectronic properties of paraphenylenes. *Organic letters*, 16(1):182–185, 2014.
- [115] Taishi Nishihara, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton recombination dynamics in nanoring cycloparaphenylenes. *Chemical Science*, 5(6):2293–2296, 2014.
- [116] Pyosang Kim, Kyu Hyung Park, Woojae Kim, Tomoya Tamachi, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim. Relationship between dynamic planarization processes and exciton delocalization in cyclic oligothiophenes. *The journal of physical chemistry letters*, 6(3):451–456, 2015.
- [117] RJ Magyar, S Tretiak, Y Gao, H-L Wang, and AP Shreve. A joint theoretical and experimental study of phenylene–acetylene molecular wires. *Chemical physics letters*, 401(1-3):149–156, 2005.
- [118] Ramesh Jasti, Joydeep Bhattacharjee, Jeffrey B Neaton, and Carolyn R Bertozzi. Synthesis, characterization, and theory of [9]-, [12]-, and [18] cycloparaphenylene: carbon nanohoop structures. *Journal of the American Chemical Society*, 130(52):17646–17647, 2008.
- [119] Dage Sundholm, Stefan Taubert, and Fabio Pichierri. Calculation of absorption and emission spectra of [n] cycloparaphenylenes: the reason for the large stokes shift. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(11):2751–2757, 2010.
- [120] S Tretiak, A Saxena, RL Martin, and AR Bishop. Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules. *Physical review letters*, 89(9):097402, 2002.
- [121] Stoyan Karabunarliev, Martin Baumgarten, Eric R Bittner, and Klaus Müllen. Rigorous franck–condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24):11372–11381, 2000.

- [122] Ignacio Franco and Sergei Tretiak. Electron-vibrational dynamics of photoexcited polyfluorenes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(38):12130–12140, 2004.
- [123] Miguel A Soler, Adrian E Roitberg, Tammie Nelson, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Analysis of state-specific vibrations coupled to the unidirectional energy transfer in conjugated dendrimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(40):9802–9810, 2012.
- [124] Miguel A Soler, Tammie Nelson, Adrian E Roitberg, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Signature of nonadiabatic coupling in excited-state vibrational modes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(45):10372–10379, 2014.
- [125] Paul J. Evans and Ramesh Jasti. *Molecular Belts*, pages 249–290. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [126] Haruka Omachi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis and racemization process of chiral carbon nanorings: A step toward the chemical synthesis of chiral carbon nanotubes. *Organic Letters*, 13(9):2480–2483, 2011. PMID: 21486080.
- [127] Graham J Bodwell. Growth potential. *Nature nanotechnology*, 5(2):103–104, 2010.
- [128] Simon E Lewis. Cycloparaphenylenes and related nanohoops. *Chemical Society Reviews*, 44(8):2221–2304, 2015.
- [129] Yasutomo Segawa, Shinpei Miyamoto, Haruka Omachi, Sanae Matsuura, Petr Šeňel, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, and Kenichiro Itami. Concise synthesis and crystal structure of [12]cycloparaphenylene. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(14):3244–3248, 2011.
- [130] Yasutomo Segawa, Aiko Fukazawa, Sanae Matsuura, Haruka Omachi, Shigehiro Yamaguchi, Stephan Irle, and Kenichiro Itami. Combined experimental and theoretical studies on the photophysical properties of cycloparaphenylenes. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(30):5979–5984, 2012.
- [131] Erik J Leonhardt and Ramesh Jasti. Emerging applications of carbon nanohoops. *Nature Reviews Chemistry*, 3(12):672–686, 2019.
- [132] Jeff M Van Raden, Brittany M White, Lev N Zakharov, and Ramesh Jasti. Nanohoop rotaxanes from active metal template syntheses and their potential

- in sensing applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(22):7341–7345, 2019.
- [133] Brittany M White, Yu Zhao, Taryn E Kawashima, Bruce P Branchaud, Michael D Pluth, and Ramesh Jasti. Expanding the chemical space of biocompatible fluorophores: nano hoops in cells. *ACS central science*, 4(9):1173–1178, 2018.
- [134] Noriaki Ozaki, Hirotohi Sakamoto, Taishi Nishihara, Toshihiko Fujimori, Yuh Hijikata, Ryuto Kimura, Stephan Irle, and Kenichiro Itami. Electrically activated conductivity and white light emission of a hydrocarbon nanoring–iodine assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(37):11196–11202, 2017.
- [135] Paolo Della Sala, Nunzio Buccheri, Alessandro Sanzone, Mauro Sassi, Placido Neri, Carmen Talotta, Alice Rocco, Valerio Pinchetti, Luca Beverina, Sergio Brovelli, et al. First demonstration of the use of very large stokes shift cycloparaphenylenes as promising organic luminophores for transparent luminescent solar concentrators. *Chemical Communications*, 55(21):3160–3163, 2019.
- [136] Yasutomo Segawa, Petr Šenel, Sanae Matsuura, Haruka Omachi, and Kenichiro Itami. [9] cycloparaphenylene: nickel-mediated synthesis and crystal structure. *Chemistry Letters*, 40(4):423–425, 2011.
- [137] Takahiro Iwamoto, Yoshiki Watanabe, Tatsuya Sadahiro, Takeharu Haino, and Shigeru Yamago. Size-selective encapsulation of c60 by [10] cycloparaphenylene: formation of the shortest fullerene-peapod. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(36):8342–8344, 2011.
- [138] Colin Reese and Zhenan Bao. Organic single-crystal field-effect transistors. *Materials Today*, 10(3):20–27, 2007.
- [139] Akiko Yagi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis and properties of [9] cyclo-1, 4-naphthylene: a  $\pi$ -extended carbon nanoring. *Journal of the American Chemical Society*, 134(6):2962–2965, 2012.
- [140] A Davydov. *Theory of molecular excitons*. Springer, 2013.
- [141] Vladimir Lvovich Broude, Emmanuel I Rashba, and Elena Fedorovna Sheka. Spectroscopy of molecular excitons. 1985.
- [142] Evgeni Y Poliakov, Vladimir Chernyak, Sergei Tretiak, and Shaul Mukamel. Exciton-scaling and optical excitations of self-similar phenylacetylene dendrimers. *The Journal of chemical physics*, 110(16):8161–8175, 1999.

- [143] Hang Chen, Matthew R Golder, Feng Wang, Stephen K Doorn, Ramesh Jasti, Sergei Tretiak, and Anna K Swan. Raman-active modes of even-numbered cycloparaphenylenes: Comparisons between experiments and density functional theory (dft) calculations with group theory arguments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5):2879–2887, 2015.
- [144] Howard E Zimmerman and IV Alabugin. Excited state energy distribution and redistribution and chemical reactivity; mechanistic and exploratory organic photochemistry1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 122(5):952–953, 2000.
- [145] Tammie R Nelson, Dianelys Ondarse-Alvarez, Nicolas Oldani, Beatriz Rodriguez-Hernandez, Laura Alfonso-Hernandez, Johan F Galindo, Valeria D Kleiman, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Coherent exciton-vibrational dynamics and energy transfer in conjugated organics. *Nature communications*, 9(1):1–9, 2018.
- [146] J-H Kim, ART Nugraha, LG Booshehri, EH Hároz, K Sato, GD Sanders, K-J Yee, Y-S Lim, CJ Stanton, R Saito, et al. Coherent phonons in carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics*, 413:55–80, 2013.
- [147] Yong-Sik Lim, Ahmad RT Nugraha, Sung-Jae Cho, Min-Young Noh, Eun-Jin Yoon, Huaping Liu, Ji-Hee Kim, Hagen Telg, Erik H Haroz, Gary D Sanders, et al. Ultrafast generation of fundamental and multiple-order phonon excitations in highly enriched (6, 5) single-wall carbon nanotubes. *Nano letters*, 14(3):1426–1432, 2014.
- [148] Yong-Sik Lim, Ki-Ju Yee, Ji-Hee Kim, Erik H Haroz, Jonah Shaver, Junichiro Kono, Stephen K Doorn, Robert H Hauge, and Richard E Smalley. Coherent lattice vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 6(12):2696–2700, 2006.
- [149] Michael Mastalerz. Shape-persistent organic cage compounds by dynamic covalent bond formation. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(30):5042–5053, 2010.
- [150] Makoto Fujita, Masahide Tominaga, Akiko Hori, and Bruno Therrien. Coordination assemblies from a pd (ii)-cornered square complex. *Accounts of chemical research*, 38(4):369–378, 2005.
- [151] Dengqing Zhang, Yong Nie, Manik Lal Saha, Zuoli He, Long Jiang, Zhixuan Zhou, and Peter J Stang. Photoreversible [2] catenane via the host–guest interac-

- tions between a palladium metallacycle and  $\beta$ -cyclodextrin. *Inorganic chemistry*, 54(24):11807–11812, 2015.
- [152] Yasutomo Segawa, David R Levine, and Kenichiro Itami. Topologically unique molecular nanocarbons. *Accounts of chemical research*, 52(10):2760–2767, 2019.
- [153] Yasutomo Segawa, Motonobu Kuwayama, Yuh Hijikata, Masako Fushimi, Taishi Nishihara, Jenny Pirillo, Junya Shirasaki, Natsumi Kubota, and Kenichiro Itami. Topological molecular nanocarbons: All-benzene catenane and trefoil knot. *Science*, 365(6450):272–276, 2019.
- [154] Katsuma Matsui, Yasutomo Segawa, Tomotaka Namikawa, Kenji Kamada, and Kenichiro Itami. Synthesis and properties of all-benzene carbon nanocages: a junction unit of branched carbon nanotubes. *Chemical Science*, 4(1):84–88, 2013.
- [155] Katsuma Matsui, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. All-benzene carbon nanocages: size-selective synthesis, photophysical properties, and crystal structure. *Journal of the American Chemical Society*, 136(46):16452–16458, 2014.
- [156] Beatriz Rodríguez-Hernández, Tammie Nelson, Nicolas Oldani, Aliezer Martínez-Mesa, Llinersy Uranga-Pina, Yasutomo Segawa, Sergei Tretiak, Kenichiro Itami, and Sebastian Fernandez-Alberti. Exciton spatial dynamics and self-trapping in carbon nanocages. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(1):224–231, 2020.

# Publicaciones

## Publicaciones en revistas internacionales arbitradas

[28] **Rodriguez-Hernandez, Beatriz and Ondarse-Alvarez, Dianelys and Oldani, N and Martinez-Mesa, Aliezer and Uranga-Pina, Ll and Tretiak, Sergei and Fernandez-Alberti, Sebastián.** “Modification of Optical Properties and Excited-State Dynamics by Linearizing Cyclic Paraphenylene Chromophores”. *The Journal of Physical Chemistry C* 122(29):16639–16648, 2018.

[145] **Nelson, Tammie R and Ondarse-Alvarez, Dianelys and Oldani, Nicolas and Rodriguez-Hernandez, Beatriz and Alfonso-Hernandez, Laura and Galindo, Johan F and Kleiman, Valeria D and Fernandez-Alberti, Sebastian and Roitberg, Adrian E and Tretiak, Sergei.** “Coherent exciton-vibrational dynamics and energy transfer in conjugated organics”. *Nature communications* 9(1):1–9, 2018.

[37] **Rodríguez-Hernández, B and Oldani, N and Martínez-Mesa, A and Uranga-Piña, L and Tretiak, S and Fernandez-Alberti, S.** “Photoexcited energy relaxation and vibronic couplings in  $\pi$ -conjugated carbon nanorings”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22(27):15321–15332, 2020.

[2] **Malone, Walter and Nebgen, Benjamin and White, Alexander and Zhang, Yu and Song, Huajing and Bjorgaard, Josiah A and Sifain, Andrew E and Rodriguez-Hernandez, Beatriz and Freixas, Victor M and Fernandez-Alberti, Sebastian and others.** “NEXMD software package for nonadiabatic excited state molecular dynamics simulations”. *Journal of Chemical Theory and Computation* 16(9):5771–5783, 2020.

---

[101] Negrin-Yuvero, H and Freixas, VM and Rodriguez-Hernandez, B and Rojas-Lorenzo, G and Tretiak, Sergei and Bastida, A and Fernandez-Alberti, S . “Photoinduced Dynamics with Constrained Vibrational Motion: FrozeNM Algorithm”. *Journal of Chemical Theory and Computation* 16(12):7289–7298, 2020.

[156] Rodríguez-Hernández, Beatriz and Nelson, Tammie and Oldani, Nicolas and Martínez-Mesa, Aliezer and Uranga-Pina, Llinersy and Segawa, Yasutomo and Tretiak, Sergei and Itami, Kenichiro and Fernandez-Alberti, Sebastian . “Exciton Spatial Dynamics and Self-Trapping in Carbon Nanocages”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12(1):224–231, 2020.

## Agradecimientos

En este momento de culminación de una etapa, me satisface mucho agradecer a todas las personas que han contribuido a mi formación como científica y como ser humano. Fue una etapa hermosa, difícil, de descubrimientos, de vivencias increíbles tanto desde el punto de vista intelectual como social y personal.

Siento que debo agradecer en primer lugar a mi tutor argentino Sebastián (Seba), una persona muy capáz y muy humilde, muy exigente y muy divertida. Un ser que me devolvió mi interés por la física y la ciencia, y me hizo volver a creer en mí misma. Una persona comprometida siempre con sus estudiantes y que logra convertirse en más que un director de tesis para ellos, en familia. Agradezco mucho también a mis tutores cubanos, Llinersy y Aliezer, que me ofrecieron esta oportunidad única en mi vida, y que han luchado incansablemente para que se lleve a cabo, para vencer todos los obstáculos que se nos han interpuesto en el camino, para lograr finalmente esa colaboración entre las universidades de La Habana y Quilmes. Muy agradecida a mis profesores de la Facultad de Física de la Universidad de la Habana, que además de enseñar física y matemáticas, dan clases de valores humanos con su ejemplo y hacen que una desee superarse cada día. También a su exdecano, Arbelio, que sufrió mucho la burocracia relacionada con mi doctorado. Agradezco a mis compañeros de trabajo en Argentina y en Cuba, a Tadeo, Víctor, Dianelys, Pato, Hassiel, Franklin, Michael, Carlos, Edwin, Elenita, Bárbara y Royle.

Agradezco a mis amigas y amigos, que me han acompañado en toda esta travesía, ya sea cerca o lejos, en vivo o por teléfono. Especialmente a Rebeca, Lídice, Raidel, Ivet, Vanessa, Ana, Diana y Mariana. También a Cristina, quien me acogió y rápidamente se convirtió en mi madre-abuela argentina.

---

Y por supuesto agradezco infinitamente a mi familia. A mis padres y mi hermano, a mi esposo, a mis suegros, a la esposa de mi papá, a mis tías y tíos, a mis vecinos de Alquízar. Y a alguien muy especial que llegó a la vida de Edu y mía sin planificar, que nos cambió el rumbo y nos hizo reorientar nuestros objetivos, gracias a mi bebito César de un añito recién cumplido, por llegar en medio de este tiempo tan caótico e incierto de pandemia.

Todos han tenido que ver, han aportado, han ayudado de alguna forma a que finalmente hoy yo termine mi tesis de doctorado.

Por último, agradezco a mi país y a la Revolución cubana, que hacen posible, pese a bloqueo norteamericano y pese a todo, que muchachos y muchachas provenientes de cualquier rincón del país, con cualquier situación económica, se formen y se superen cuanto quieran.