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

Universidad
Nacional
de Quilmes

Alfonso Hernández, Laura

Transferencia de energía electrónica y vibracional en cromóforos orgánicos

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Argentina.
Atribución - No Comercial - Sin Obra Derivada 2.5
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/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:
Alfonso Hernández, L. (2018). Transferencia de energía electrónica y vibracional en cromóforos orgánicos. (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/20.500.11807/860

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

Universidad Nacional de Quilmes
Roque Sáenz Peña 352 // Bernal
Buenos Aires // Argentina
t.: (+41 11) 4365 7100
f.: (+54 11) 4365 7101
info@unq.edu.ar

Alfonso Hernández, Laura, Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto,
Febrero de 2018, 185 pp.,
http://ridaa.unq.edu.ar,
Universidad Nacional de Quilmes, Secretaría de Posgrado,
Doctorado en Ciencia y Tecnología

Transferencia de energía electrónica y vibracional en cromóforos orgánicos

TESIS DOCTORAL

Laura Alfonso Hernández

lalfonso87@gmail.com

Resumen

Las simulaciones de dinámica molecular no adiabática resultan una herramienta indispensable en el estudio de los procesos ultrarrápidos fotoinducidos, como la transferencia de carga y de energía, así como la relajación no radiativa. En este trabajo se implementa la metodología de dinámica molecular no adiabática de estados excitados (NA-ESMD, del inglés Nonadiabatic excited-state molecular dynamics), incorporando transiciones cuánticas entre las superficies de energía potencial (PES) de estados excitados usando el algoritmo de fewest-switches surface hopping (FSSH).

La metodología NA-ESMD permite realizar simulaciones de dinámica no adiabática en grandes sistemas moleculares a escalas de tiempo de los ~ 10 ps donde se involucran varios estados excitados acoplados. De estas simulaciones se pueden obtener detalles acerca de la relajación de la energía vibracional y electrónica, de las velocidades de transferencia y de los acoplamientos no adiabáticos y su relación con el movimiento molecular. En este trabajo se estudian tres sistemas basados en polímeros conjugados empleando la metodología antes citada.

Se realizan simulaciones NA-ESMD para estudiar la dependencia temporal de la localización de la excitación durante la transferencia de energía entre dos unidades cromóforas de un dímero de antraceno débilmente acoplado, el ditio antraceno (DTA).

Se analiza el efecto que tienen las distorsiones geométricas inducidas térmicamente, también se calculan las curvas de la anisotropía de fluorescencia, revelando las fuentes de la despolarización y la relajación de la excitación en este sistema.

Por otro lado, se implementa la aproximación NA-ESMD para investigar caminos de transferencia de energía inter-cromóforos entre las unidades de un macrociclo π -conjugado de fenileno etileno y su semi anillo análogo. Se realiza un seguimiento del flujo de la densidad de transición entre las unidades del macrociclo, a partir de una adaptación que se implementa en este sistema del método de flujo mínimo desarrollado con anterioridad. Adicionalmente, se validan los resultados de las simulaciones modelando la anisotropía de fluorescencia.

Por último, se simula la transferencia de energía intramolecular ultrarrápida en un sistema conjugado donor-aceptor usando la metodología NA-ESMD. Los cálculos revelan un proceso de transferencia de energía unidireccional del donor al aceptor. Los resultados de las simulaciones NA-ESMD son interpretados en la base de modos normales, permitiendo la obtención de perfiles de energía para cada modo. Así mismo, se analiza la coincidencia de cada movimiento con la dirección de transferencia de energía asociada al vector de acoplamiento no-adiabático. Finalmente, se obtiene un conjunto mínimo de direcciones que participan activamente en la transferencia electrónica donor-aceptor, lo que permite proyectar el tratamiento cuántico de esos pocos grados de libertad.

Universidad Nacional de Quilmes

Departamento de Ciencia y Tecnología

Tesis en opción al grado de Doctor

TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ELECTRÓNICA Y VIBRACIONAL EN CROMÓFOROS ORGÁNICOS.

Laura Alfonso Hernández

Director:

Sebastián Fernández Alberti

Buenos Aires, 2017

Agradecimientos

Quiero agradecer a las muchas personas han estado involucradas y me han ayudado en alguna medida en los cinco años que me ha tomado el desarrollo de esta tesis.

Primeramente quiero agradecer a mi director, Sebastián Fernández Alberti, por su dedicación y su constancia, siempre presente y dispuesto a ayudarme, por su confianza y su amistad.

A mi esposo y a mi hija, el apoyo que me han dado es invaluable y su compañía y amor han hecho muchísimo más amena mi vida en esa etapa que recién culmina.

A mi grupo de trabajo de la UNQ, a Diane, Franklin, Nico, Victor, Tade y Betty, siempre respondiéndome a cada duda, corriendo con mis trámites y papeles, alojándome en sus casas, y sobre todo haciéndome reír muchísimo.

A los investigadores con los que he colaborado, Tammie y Sergei, de Los Álamos; a Adolfo Bastida y a Beatriz de Murcia, por lo productiva y agradable que hicieron mi estancia en España.

A Karina y los chicos, por su hospitalidad y buena onda, en especial a Lolita que siempre me cedió su pieza.

A Llinersy y Aliezer, mis directores de Cuba, quienes me iniciaron en este camino de la física teórica. A la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, y a los profesores que aportaron a mi formación.

A mis suegros, que han estado presente este último año, apoyándome y cuidándome como a una hija.

Y por sobre todo a mis padres, por el apoyo incondicional que siempre me han dado, por mostrarme que soy capaz que hacer lo que me proponga y por el amor infinito.

A todos, ¡muchas gracias!

Publicaciones

Como resultado de las investigaciones desarrolladas durante este período se publicaron los siguientes trabajos:

- L. Alfonso Hernández, T. Nelson, S. Tretiak, S. Fernández-Alberti. "*Photoexcited Energy Transfer in a Weakly Coupled Dimer*". J. Phys. Chem. B, 2015, 119 (24), pp 7242–7252
  DOI: 10.1021/jp510557f

- L. Alfonso Hernández, T. Nelson, M.F. Gelin, J. M. Lupton, S. Tretiak, S. Fernández-Alberti. "*Interference of Interchromophoric Energy-Transfer Pathways in π-Conjugated Macrocycle* ". J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7 (23), pp 4936–4944
  DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02236

- S. Athanasopoulos, L. Alfonso Hernández, D. Beljonne, S. Fernández-Alberti, S. Tretiak. "*Ultrafast Non-Förster Intramolecular Donor–Acceptor Excitation Energy Transfer*". J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8 (7), pp 1688–1694
  DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b00259

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Índice general

Publicaciones III

1. Introducción **5**

2. Métodos fundamentales. **9**

2.1. Integración de las ecuaciones del movimiento 9

2.1.1. Método de Velocidades de Verlet 12

2.1.2. Método de Euler 16

2.1.3. Método de Runge-Kutta 17

2.1.4. Método de Runge-Kutta-Verner 19

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer 20

2.2.1. Separación de Born-Oppenheimer de las variables electrónicas y nucleares. 21

2.2.2. Aproximación adiabática 23

2.3. Teoría de Hartree-Fock 24

2.3.1. Ecuaciones de Hartree-Fock 25

2.4. Interacción de configuraciones 31

2.4.1. Interacción de Configuraciones *Singles* 32

2.5. Métodos semiempíricos 33

3. Dinámica molecular no adiabática de estados excitados. **37**

3.1. Método de campo medio 40

3.2. Algoritmo de *Fewest-Switches Surface Hopping* 47

3.2.1. Conservación de la energía total durante el salto 52

3.2.2. *Trivial Unavoided Crossings* 54

3.3. Cálculo de los estados excitados. 57
3.4. Localización espacial de las densidades de transición electrónica. . . . 59
3.5. Implementación de la simulación de NA-ESMD 61
3.5.1. Generación de las condiciones iniciales 61
3.5.2. Cálculo del espectro de absorción 61
3.5.3. Fotoexcitación 62
3.5.4. Propagación de los grados de libertad nucleares y electrónicos. 63
3.6. Decoherencia electrónica 65
3.7. Método del Mínimo Flujo 69
3.8. Cálculo de los modos normales en equilibrio en Estados Excitados . . 71

4. NA-ESMD en un dímero débilmente acoplado. 77
4.1. Simulaciones NA-ESMD y espectro de absorción 78
4.2. Población de los estados. 81
4.3. Localización inicial de la densidad de transición. 82
4.4. Redistribución de la excitación. 87
4.5. Decaimiento de la anisotropía de fluorescencia. 93
4.6. Coherencia vibracional 97

5. NA-ESMD en macrociclos π-conjugados. 101
5.1. Detalles de las simulaciones y espectro de absorción. 103
5.2. Estado excitado inicial y poblaciones de las PES 105
5.3. Transferencia de energía y localización de las densidades de transición electrónica. 107
5.4. Flujo de la densidad de transición. 114
5.5. Simulación de la anisotropía de fluorescencia 115

6. NA-ESMD en un sistema donor-aceptor. 119
6.1. Detalle de las simulaciones y espectro de absorción. 121
6.2. Poblaciones de los estados excitados y localización de la energía. . . 122
6.3. Cálculo del ángulo diedro 127
6.4. Modos normales en equilibrio. 130
6.4.1. Modos normales según el ángulo diedro 132
6.5. Energía total de los modos normales 133

6.5.1. Variación de la energía cinética durante el salto. 136
6.5.2. Sincronización en el tiempo de salto efectivo 137
6.6. Vectores de acoplamiento no adiabático 138
6.6.1. Descomposición en valores singulares de los NACR 140
6.7. Selección de los modos activos 141
6.7.1. Modos activos de S_1 142
6.7.2. Modos activos de S_2 144
6.8. Agrupación y clasificación de los modos activos 148
6.9. Energía cinética atómica. 150

7. Conclusiones. 153

Bibliografía 156

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Capítulo 1

Introducción

La interacción de moléculas con la luz, y la respuesta que ocurre luego de la absorción de un fotón, conforman la base de variados procesos químicos cuyas aplicaciones van desde la fotosíntesis y sensores biológicos hasta las celdas solares. Es por ello que se ha dedicado mucho esfuerzo al entendimiento del transporte coherente y eficiente de energía observado en distintos sistemas moleculares complejos captadores de luz, con el objetivo de replicar la eficiencia en la transferencia de energía en semiconductores orgánicos hechos a medida para aplicaciones tecnológicas [1–6].

Uno de los sistemas empleados con frecuencia en los estudios de las celdas fotovoltaicas son los dendrímeros. Estos son macromoléculas altamente ramificadas que pueden poseer estructuras tridimensionales variadas y bien definidas. La síntesis de dendrímeros ha evolucionado para permitir un mejor control en su diseño, particularmente en la localización de los grupos funcionales dentro de la red dendrítica. Gracias a este control en la síntesis, los investigadores pueden diseñar moléculas con propiedades fotofísicas, fotoquímicas, electroquímicas o catalíticas especiales. En el caso particular de los procesos de transferencia de energía, el éxito en el uso de dendrímeros se debe al uso de cromóforos periféricos que absorben la luz y la canalizan a un núcleo central. Además, los dendrímeros ramificados que contienen interacciones de transferencia de carga intramolecular entre unidades cromóforas han mostrado producir excitaciones deslocalizadas en la absorción, mientras que la emisión generalmente ocurre de un estado localizado en una rama simple [7]. De hecho, este fenómeno de localización de la excitación electrónica es una característica general

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

de los sistemas moleculares multicromóforos ramificados. Esta característica se atribuye comúnmente al acoplamiento coherente entre los cromóforos, conduciendo al mejoramiento de las propiedades ópticas como la absorción de dos fotones [8,9]. Sin embargo, en los llamados cromóforos *push-pull*, los experimentos de espectroscopía a una sola molécula resultan en una fluorescencia del estado deslocalizado, en contradicción con las mediciones del conjunto de moléculas [10].

En el diseño de nuevos polímeros para aplicaciones electrónicas es utilizada ampliamente la incorporación de cromóforos donores/aceptores, que absorben y emiten fuertemente en el rango de la luz visible y del infrarrojo cercano en los extremos de cadenas de polímeros conjugados [11]. Actualmente, existe tecnología basada en materiales orgánicos para dispositivos de optoelectrónica y, en un futuro cercano, estos podrán competir con los dispositivos tradicionales basados en semiconductores y cristales líquidos. Dentro de sus potenciales aplicaciones tecnológicas pueden incluirse la electroluminiscencia, dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, fotodetectores, transistores y láseres de estado sólido [12–14]. En las últimas décadas, el marcado progreso en ciencia y tecnología de polímeros semiconductores ha permitido la evolución desde los primeros trabajos en poliacetilenos (materiales de primera generación) hacia polímeros y co-polímeros solubles y procesables [15]. Los compuestos de PPE (Poli-Fenileno-Etinileno), incluyendo unidades de tio-etinileno, son quizás los más importantes ejemplos de la segunda generación de polímeros semiconductores. Así mismo, las estructuras moleculares complejas, con más átomos por unidad repetitiva, constituyen la tercera generación de polímeros semiconductores. Ejemplos de esto son los co-polímeros de unidades aceptoras de bitiofeno y policarbazoles [16, 17].

El transporte y la deslocalización de la energía en sistemas de polímeros extendidos es un fenómeno importante en fotofísica, el cual impacta en las propiedades ópticas y electrónicas y en el funcionamiento de dispositivos nanofotónicos como los diodos láser semiconductores [18], los nanocables [19,20], y celdas fotovoltaicas [21], por nombrar algunos. Desde la perspectiva del diseño de un dispositivo, es crítico caracterizar los procesos de localización/deslocalización de los estados electrónicos excitados en los sistemas moleculares conjugados de interés. La transferencia de energía intra e intermolecular, que ocurre luego de la fotoexcitación y que lleva a la

localización o deslocalización electrónica, puede tener un efecto profundo sobre las propiedades finales deseadas de un dispositivo. Por ejemplo, la formación de estados excímeros deslocalizados, debido a la agregación entre cadenas en películas basadas en polímeros conjugados, ha mostrado que causa emisión de baja energía y estabilidad reducida [22,23], lo cual es indeseable para la aplicación de dispositivos emisores de luz. En los polifluorenos la estabilidad de la emisión de luz puede ser lograda a través de la localización del estado final fluorescente en una cadena simple. Un reciente estudio teórico ha demostrado que esto puede ser logrado usando un polifluoreno conjugado *spiro-linked* que prevé el estancamiento π [24]. En el área de estudios fotovoltaicos es bien conocido que la eficiencia de la separación de cargas y el rendimiento de la corriente fotovoltaica en polímeros semiconductores depende de la localización de los estados electrónicos.

Adicionalmente, las interacciones complejas entre polímeros orgánicos π-conjugados son responsables de fenómenos que van desde la agregación [24,25] y morfología en filmes de polímeros [26–28], la rápida transferencia de carga y de energía entre cromóforos acoplados [6,29,30], hasta la generación de excitones de transferencia de carga y cambios en la absorción y emisión causados por fuertes interacciones entre cadenas [31]. En complejos naturales cosechadores de luz, las interacciones intercromóforas dipolo-dipolo, tanto débiles como fuertes, coexisten simultáneamente. El intercambio entre estos dos límites de interacción da lugar a la dinámica de transferencia de energía característica de estos sistemas [32–35].

En esta tesis nos focalizamos en el desarrollo e implementación de nuevos métodos computacionales que permiten estudiar la eficiencia de la transferencia intramolecular ultrarrápida de energía electrónica y vibracional en sistemas moleculares conjugados multicromóforos. Estudios previos indican la factibilidad de la aplicación a estos compuestos del nivel de cálculo teórico propuesto en esta tesis [36]. La evolución y relajación de los estados electrónicos excitados en polímeros conjugados involucra acoplamientos dinámicos entre grados de libertad electrónicos y nucleares que cumplen un rol principal en el proceso de transferencia intramolecular de la energía. La localización del excitón emisor final depende fuertemente de esto. Por tal motivo, la correcta simulación de estos procesos requiere de simulaciones de dinámica molecular no-adiabáticas (más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer). Resulta,

entonces, significativo abordar el estudio de la relación entre el movimiento vibracional de polímeros conjugados y su eficiencia en la transferencia inter e intramolecular de energía, utilizando simulaciones de dinámica molecular directa no-adiabática [37]. Trabajos anteriores han mostrado la utilidad de estos métodos para el estudio de mecanismos de reacción fotoquímica en una amplia variedad de compuestos orgánicos [38, 39].

El trabajo que se describe en esta tesis ha permitido la puesta a punto, optimización y uso en sistemas reales del método de dinámica molecular no adiabática de estados excitados (NA-ESMD, del inglés *Nonadiabatic Excited-State Molecular Dynamics*) [40], que permite simular de manera eficiente la relajación no radiativa de varios estados excitados en grandes sistemas moleculares. En el capítulo 2 se describen los conceptos básicos de las simulaciones de dinámica molecular, así como fundamentos de las técnicas de química computacional utilizadas. En el capítulo 3 se describe la metodología desarrollada para las simulaciones NA-ESMD, así como su implementación y optimización. En el capítulo 4 aplicamos la metodología NA-ESMD al estudio del proceso de relajación durante la transferencia de energía entre dos unidades cromóforas del dímero de antraceno débilmente acoplado ditio-antraceno. Analizamos la variación temporal de la localización espacial de la excitación electrónica, efectos de distorsiones estructurales inducidas por la temperatura, así como la dependencia temporal de la anisotropía de fluorescencia, entre otros. En el capítulo 5 estudiamos la fotoexcitación y subsiguiente redistribución y relajación de la energía electrónica y vibracional de un macrociclo de fenileno-etileno. Por último, en el capítulo 6 estudiamos un sistema donor-aceptor. Analizamos la variación temporal de la localización de la energía electrónica y vibracional. Finalmente realizamos un estudio de la relajación vibracional a partir del análisis de los modos normales, encontrando un conjunto reducido de modos normales de los estados excitados que ayudan a describir el mecanismo de transferencia en el sistema estudiado.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Capítulo 2

Métodos fundamentales.

En este capítulo describiremos los diferentes algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento, la aproximación Born-Oppenheimer (BO) para separar los grados de libertad nucleares y electrónicos, seguido de la aproximación de Hartree-Fock (HF) para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para los núcleos fijos. El resultado es la función de onda electrónica del estado básico, la cual puede ser extendida para describir estados excitados usando el método de Interacción de Configuraciones (CI). También explicaremos algunos métodos semiempíricos empleados en los capítulos posteriores.

2.1. Integración de las ecuaciones del movimiento

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masas M_i y potencial $U(R)$. El Hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas, que en coordenadas cartesianas puede escribirse como:

$$H = T + U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{M_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} U\left(R_{ij}\right) \tag{2.1}$$

siendo $\vec{p_i}$ el momento lineal de la partícula i, $\vec{p_i} = M_i\dot{\vec{R}}_i$. El movimiento de cada partícula está determinado clásicamente por la segunda Ley de Newton:

$$M_i\ddot{\vec{R}}_i = -\nabla_{\vec{R}_i}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} U(R_{ij}) = \vec{F}_i \qquad i = 1, ..., N \tag{2.2}$$

donde $\ddot{\vec{R}}_i$ es la aceleración de la partícula i, y $\vec{F}_i$ la fuerza que actúa sobre ella. Clásicamente el estado de un sistema está definido por las posiciones y momentos de todas las partículas que lo integran, de modo que la evolución temporal del mismo queda especificada mediante estas 3N ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. Alternativamente podemos resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema,

$$\dot{\vec{R}}_i = \vec{p}_i/M_i \tag{2.3a}$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\nabla_{\vec{R}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} U(R_{ij}) = \vec{F}_i \qquad i = 1, ..., N \tag{2.3b}$$

constituidas por un conjunto de 6N ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas, 3N para las posiciones y 3N para los momentos. En el caso de una simulación de esferas rígidas [41, 42] las partículas solo interaccionan entre sí en el momento del choque de modo que siguen trayectorias rectas y con velocidad constante entre los mismos. La solución de las ecuaciones del movimiento se deriva en este caso mediante sencillas operaciones algebraicas y la trayectoria se obtiene de forma analítica. En la práctica, las partículas que integran el sistema no pueden tratarse como esferas rígidas de forma realista. El sistema está compuesto por partículas cuya energía potencial varía continuamente con el tiempo, ya que cada partícula interacciona simultáneamente con muchas otras, de manera que sus trayectorias no siguen líneas rectas y sus velocidades no son constantes entre las colisiones. Por ello la resolución analítica del conjunto de ecuaciones diferenciales 2.3a-2.3b es imposible y como consecuencia hay que abordar su resolución de forma numérica.

La manera habitual de resolver numéricamente este conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas es utilizar los denominados métodos de diferencias finitas [41, 42]. Se trata de un problema de condiciones iniciales, es decir, dadas las posiciones y velocidades a un tiempo t, hemos de obtenerlas a un tiempo $t + dt$. La base del método de diferencias finitas consiste en sustituir el intervalo de tiempo infinitesimal d por un intervalo finito Δt durante el cual se supone que las fuerzas que actúan sobre las partículas son constantes. De este modo las ecuaciones del movimiento se

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

resuelven paso a paso, integrándolas a cada intervalo Δt. La elección de la longitud del paso de integración depende del algoritmo numérico utilizado y del sistema en particular.

La mayoría de los métodos de diferencias finitas están basados en la expansión mediante un desarrollo en serie de Taylor de la variable a propagar. Así por ejemplo, para la componente x de la posición de la partícula i:

$$\begin{aligned} x\left(t+\Delta t\right) =& x\left(t\right)+\frac{dx\left(t\right)}{dt}\Delta t+\frac{1}{2}\frac{d^2x\left(t\right)}{dt^2}\Delta t^2+\frac{1}{3!}\frac{d^3x\left(t\right)}{dt^3}\Delta t^3+...+ \\ & \frac{1}{n!}\frac{d^nx\left(t\right)}{dt^n}\Delta t^n+... \end{aligned} \tag{2.4}$$

Esta serie de Taylor ha de truncarse para poder ser aplicada. Así, un método de integración donde la serie de Taylor incluye hasta el término correspondiente a la derivada *n-ésima* se dice que es un método de orden n. Este truncamiento produce un error de orden $(\Delta t)^{n+1}$ en la precisión con la que la serie se aproxima a la solución exacta.

En un sistema donde solo actúan fuerzas internas conservativas, la energía, el momento lineal y el momento angular totales

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{M_i}+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}U\left(R_{ij}\right) \tag{2.5a}$$

$$\vec{P}=\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i \tag{2.5b}$$

$$\vec{L}=\sum_{i=1}^{N}\vec{R}_i\times\vec{p}_i \tag{2.5c}$$

deben conservarse durante la simulación. Debido a que en cada paso de integración hay pequeñas desviaciones respecto a la solución exacta de las ecuaciones del movimiento, o sea, se producen oscilaciones en los valores de estas magnitudes.

Hay dos factores referentes al sistema molecular a estudiar que influyen en el tiempo en el que la energía se conserva de forma aceptable: la forma de las curvas de energía potencial y la velocidad típica de las partículas. Cuanto más rápidamente cambie la energía potencial de interacción, las partículas estarán sometidas a mayo-

res aceleraciones, lo que implica el uso de pasos de integración menores. Así mismo cuanto mayor sea la temperatura y más ligeras sean las partículas, sus velocidades serán mayores, lo que dificulta la integración de las ecuaciones del movimiento y será necesario emplear pasos de propagación más pequeños [41].

Existe un gran número de algoritmos de integración [41–43] y cada uno de ellos resulta adecuado o no, según sean los constituyentes del sistema particular a estudiar, el tipo de interacciones existentes, el sistema de coordenadas utilizado, etc. A continuación describimos los algoritmos de integración empleados en esta tesis.

2.1.1. Método de Velocidades de Verlet

Uno de los algoritmos de integración de las ecuaciones del movimiento más simple y más ampliamente utilizado es el llamado algoritmo de Verlet [41–44]. Este algoritmo está basado en la expansión del vector de posición a los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$ mediante un desarrollo en serie de Taylor de tercer orden en torno a $\vec{R}$.

$$\vec{R}(t+\Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{V}(t)\,\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2 + \frac{\dddot{\vec{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \tag{2.6a}$$

$$\vec{R}(t-\Delta t) = \vec{R}(t) - \vec{V}(t)\,\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2 - \frac{\dddot{\vec{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \tag{2.6b}$$

Sumando estas dos ecuaciones obtenemos

$$\vec{R}(t+\Delta t) = 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t-\Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{M}\Delta t^2 + O\left(\Delta t^4\right) \tag{2.7}$$

que es la expresión del algoritmo de Verlet para las posiciones. El error local por truncamiento varía con Δt^4 ya que el método es de tercer orden a pesar de que no aparezcan en la ecuación derivadas de tercer orden. Este algoritmo no emplea las velocidades para obtener las nuevas posiciones. Sin embargo es útil disponer de ellas para calcular propiedades del sistema, tales como la energía cinética, temperatura, etc. En este sentido, podemos obtener las velocidades restando las ecuaciones 2.6a y 2.6b, y despreciando los términos de tercer orden, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t-\Delta t) = 2\vec{V}(t)\,\Delta t + O\left(\Delta t^3\right) \tag{2.8}$$

Luego, podemos despejar la velocidad.

$$\vec{V}(t) = \frac{\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t-\Delta t)}{2\Delta t} \tag{2.9}$$

Las velocidades están sujetas a errores por truncamiento de orden 3, pero solo se necesitan para calcular propiedades del sistema y no para generar la trayectoria. Este algoritmo es un método de dos pasos, puesto que la posición $\vec{R}(t+\Delta t)$ se estima a partir de las posiciones en $\vec{R}(t)$ y $\vec{R}(t-\Delta t)$ y el valor de la fuerza en t. Por tanto no es suficiente con definir las posiciones y velocidades iniciales para comenzar la simulación, ya que se precisa el valor de la posición en $\vec{R}(t-\Delta t)$, si bien podemos obtenerlo de forma aproximada como $\vec{R}(t-\Delta t) = \vec{R}(t) - \vec{V}(t)\Delta t$. Pese a su simplicidad, el algoritmo de Verlet ofrece propagaciones en las que la energía se conserva bien, incluso con pasos de integración moderadamente largos [41].

Se han propuesto algunas modificaciones del esquema del algoritmo de Verlet original, siendo una de las más conocidas el algoritmo denominado *leap-frog* [41, 43, 45] que puede obtenerse a partir del algoritmo de Verlet definiendo las velocidades en las mitades de los pasos de integración mediante expresiones análogas a la ecuación 2.9:

$$\vec{V}(t-\Delta t/2) = \frac{\vec{R}(t) - \vec{R}(t-\Delta t)}{\Delta t} \tag{2.10}$$

$$\vec{V}(t+\Delta t/2) = \frac{\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t)}{\Delta t} \tag{2.11}$$

A partir de la última ecuación se obtiene la expresión para las nuevas posiciones:

$$\vec{R}(t+\Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{V}(t+\Delta t/2)\Delta t \tag{2.12}$$

y sustituyendo esta ecuación en la ecuación del algoritmo de Verlet para las posiciones (2.7) se obtiene:

$$\vec{V}(t+\Delta t/2) = \frac{\vec{R}(t) - \vec{R}(t-\Delta t)}{\Delta t} + \frac{\vec{F}(t)}{M}\Delta t \tag{2.13}$$

que puede reescribirse utilizando la ecuación 2.10 como,

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)=\vec{V}\left(t-\Delta t/2\right)+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{M}\Delta t \tag{2.14}$$

Las ecuaciones 2.12 y 2.14 son la expresión del algoritmo *leap-frog*. Para su aplicación, en primer lugar se evalúan las velocidades en la mitad del paso de integración mediante la ecuación 2.14, empleando las fuerzas en t, y a continuación se calculan las posiciones en $t+\Delta t$ mediante la ecuación 2.12 a partir de las velocidades calculadas en $t+\Delta t/2$. Una forma alternativa de expresar el algoritmo *leap-frog* se obtiene sustituyendo la ecuación 2.14 en 2.12, obteniendo así:

$$\vec{R}\left(t+\Delta t\right)=\vec{R}\left(t\right)+\vec{V}\left(t-\Delta t/2\right)\Delta t+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{M}\Delta t^2 \tag{2.15}$$

De esta forma se calculan las posiciones en $t+\Delta t$ a partir de las posiciones y las fuerzas en t, y las velocidades en $t-\Delta t$. Las velocidades en $t+\Delta t/2$ pueden entonces calcularse a partir de la ecuación 2.12 de la forma siguiente:

$$\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)=\frac{\vec{R}\left(t+\Delta t\right)-\vec{R}\left(t\right)}{\Delta t} \tag{2.16}$$

Si se precisan las velocidades a tiempo t es posible obtenerlas promediando las velocidades medio paso de integración antes y después.

$$\vec{V}\left(t\right)=\frac{\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)+\vec{V}\left(t-\Delta t\right)}{2} \tag{2.17}$$

Ya que el algoritmo *leap-frog* se obtiene directamente a partir del algoritmo de Verlet, ambos proporcionan trayectorias idénticas, de modo que son algoritmos equivalentes. En ellos no aparece una ecuación explícita para la evolución de las velocidades simultáneamente a las posiciones. Una modificación del algoritmo de Verlet que sí permite evaluar en el mismo instante tanto las posiciones como las velocidades, es el llamado algoritmo de Verlet de Velocidades (*Velocity Verlet*) [41,43,46]. En este algoritmo las posiciones se calculan a partir de un desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden

$$\vec{R}\left(t+\Delta t\right)=\vec{R}\left(t\right)+\vec{V}\left(t\right)\Delta t+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{2M}\Delta t^2 \tag{2.18}$$

mientras que las velocidades se calculan según:

$$\vec{V}(t+\Delta t) = \vec{V}(t) + \left(\vec{F}(t) + \vec{F}(t+\Delta t)\right)\frac{\Delta t}{2M} \tag{2.19}$$

Así, primero se calculan las posiciones en $t+\Delta t$ utilizando las fuerzas en t mediante la ecuación 2.18, para luego con esas posiciones evaluar las fuerzas en $t+\Delta t$ y calcular las velocidades mediante la ecuación 2.19. Para comprobar que este algoritmo es equivalente al algoritmo de Verlet utilizamos la ecuación 2.18 para escribir,

$$\vec{R}(t+2\Delta t) = \vec{R}(t+\Delta t) + \vec{V}(t+\Delta t)\,\Delta t + \frac{\vec{F}(t+\Delta t)}{2M}\Delta t^2 \tag{2.20}$$

y también,

$$\vec{R}(t) = \vec{R}(t+\Delta t) - \vec{V}(t)\,\Delta t - \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2 \tag{2.21}$$

sumando ambas ecuaciones se obtiene,

$$\begin{aligned}\vec{R}(t+2\Delta t) + \vec{R}(t) =& 2\vec{R}(t+\Delta t) + \left(\vec{V}(t+\Delta t) - \vec{V}(t)\right)\Delta t + \\ & \frac{\vec{F}(t+\Delta t) - \vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2\end{aligned} \tag{2.22}$$

y sustituyendo aquí la ecuación 2.20, se obtiene finalmente:

$$\vec{R}(t+2\Delta t) = 2\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t) + \frac{\vec{F}(t+\Delta t)}{M}\Delta t^2 \tag{2.23}$$

que es formalmente equivalente a la ecuación 2.7 del algoritmo original de Verlet. El cálculo de las velocidades en el algoritmo de Verlet de Velocidades no suele implementarse utilizando directamente la ecuación 2.19, que sería necesario almacenar las fuerzas en t y en $t+\Delta t$. Por ello la evaluación de las velocidades se hace en dos pasos [41]: En primer lugar se calculan las velocidades en la mitad del paso de integración utilizando las fuerzas en t

$$\vec{V}(t+\Delta t/2) = \vec{V}(t) + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t \tag{2.24}$$

y entonces se calculan las fuerzas en $t+\Delta t$ a partir de las posiciones en $t+\Delta t$, calculadas mediante la ecuación 2.18. Con estas fuerzas se calculan finalmente las

velocidades en $t + \Delta t$ mediante

$$\vec{V}(t + \Delta t) = \vec{V}(t + \Delta t/2) + \frac{\vec{F}(t + \Delta t)}{2M}\Delta t \tag{2.25}$$

Se debe notar que sumando las ecuaciones 2.24 y 2.25 se obtiene la ecuación 2.19. Al proceder según estas dos etapas no es necesario conocer simultáneamente las fuerzas en t y $t + \Delta t$ para calcular las nuevas velocidades, lo que supone un ahorro de memoria.

2.1.2. Método de Euler

En las simulaciones de dinámica molecular híbrida clásico-cuánticas con frecuencia es necesario resolver numéricamente sistemas de ecuaciones diferenciales. Este tipo de problema se conoce como: problema de condiciones iniciales, lo que se debe a que la solución de una ecuación diferencial está indeterminada por un número de constantes igual al orden de la ecuación diferencial, y para encontrar la solución deseada es necesario conocer las condiciones iniciales o de frontera del problema que deseamos resolver.

En el caso particular de la metodología utilizada en la presente tesis, y que será desarrollada en el capítulo 3, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para los coeficientes $c_\alpha(t)$ de la función de onda electrónica (ecuación 3.29), la cual es un problema de valores iniciales y en la implementación de las simulaciones de dinámica no adiabática de estados excitados se resuelve numéricamente empleando el método de Runge-Kutta-Verner de 5to y 6to orden. Por tanto, explicaremos el funcionamiento del método, partiendo del método de Euler, explicando luego el método de Runge-Kutta en su versión original y presentando finalmente la variante de Verner del mismo.

El método de Euler es el más elemental de los que se pueden usar para resolver problemas de valores iniciales [47]. A pesar de la relativa sencillez de su deducción, en comparación con la de métodos más sofisticados y precisos, el método de Euler resulta particularmente útil porque ilustra conceptualmente la esencia de este tipo de esquemas.

El objetivo es encontrar una solución aproximada del problema de valores iniciales:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \qquad a \leq t \leq b, \qquad y(a) = \alpha \tag{2.26}$$

La solución aproximada que encontraremos consistirá en los valores que toma la función en algunos de los puntos del eje t. A estos puntos le llamaremos "puntos de malla". En general, consideraremos que los puntos de malla son equidistantes, así que si consideramos N puntos en el intervalo $[a, b]$, la distancia h entre dos puntos será:

$$h = \frac{b-a}{N} \tag{2.27}$$

Si desarrollamos en serie de Taylor la función y, entonces:

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + (t_{i+1} - t_i)\,\dot{y}(t_i) + \frac{(t_{i+1} - t_i)}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.28}$$

para algún número ξ_i en (t_i, t_{i+1}). Si escribimos esta expresión en función de h:

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + h\dot{y}(t_i) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.29}$$

y como se cumple la expresión 2.26, entonces,

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + hf(t_i, y(t_i)) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.30}$$

El método de Euler consiste en construir $\omega_i \approx y(t_i)$ para cada i=1,2,...,N y despreciar el término cuadrático en h:

$$\omega_0 = \alpha \tag{2.31a}$$

$$\omega_{i+1} = \omega_i + hf(t_i, \omega_i) \qquad \forall \qquad i = 0, 1, ..., N-1 \tag{2.31b}$$

2.1.3. Método de Runge-Kutta

Para exponer este método, comenzaremos con el método de Runge-Kutta de segundo orden. El primer paso consiste en determinar los parámetros $a_1, \alpha_1, y\ \beta_1$ que cumplan que $a_1 f(t + \alpha_1, y + \beta_1)$ se aproxima a:

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$T^{(2)}(t,y) = f(t,y) + \frac{h}{2}\dot{f}(t,y) \tag{2.32}$$

con un error que no sea mayor que $O(h^2)$.

Teniendo en cuenta que:

$$\dot{f}(t,y) = \frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + \frac{\partial f}{\partial y}(t,y)\,\dot{y}(t) \tag{2.33}$$

entonces:

$$T^{(2)}(t,y) = f(t,y) + \frac{h}{2}\frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + \frac{h}{2}\frac{\partial f}{\partial y}(t,y)\,\dot{y}(t) \tag{2.34}$$

Si ahora, expandimos la función $f(t+\alpha_1, y+\beta_1)$ en serie de Taylor de primer orden alrededor de (t,y) obtenemos:

$$a_1 f(t+\alpha_1, y+\beta_1) = a_1 f(t,y) + a_1\alpha_1\frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + a_1\beta_1\frac{\partial f}{\partial y}(t,y) + a_1 R_1(t+\alpha_1, y+\beta_1) \tag{2.35}$$

donde el resto $R_1(t+\alpha_1, y+\beta_1)$ está dado por:

$$R_1(t+\alpha_1, y+\beta_1) = \frac{\alpha_1^2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}(\xi,\mu) + \alpha_1\beta_1\frac{\partial f}{\partial y \partial t}(\xi,\mu) + \frac{\beta_1^2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(\xi,\mu) \tag{2.36}$$

para algún $\xi \in (t, t+\alpha_1)$ y algún $\mu \in (y, y+\beta_1)$. Relacionando los términos de las expresiones 2.34 y 2.36, tenemos que:

$$f(t,y) : a_1 = 1\,; \qquad \frac{\partial f}{\partial t}(t,y) : a_1\alpha_1 = \frac{h}{2}; \qquad \frac{\partial f}{\partial y}(t,y) : a_1\beta_1 = \frac{h}{2}f(t,y) \tag{2.37}$$

de donde: $a_1 = 1, \alpha_1 = \frac{h}{2}yp_1 = \frac{h}{2}f(t,y)$, así que:

$$T^{(2)}(t,y) = f\left(t+\frac{h}{2}, y+\frac{h}{2}f(t,y)\right) - R_1\left(t+\frac{h}{2}, y+\frac{h}{2}f(t,y)\right) \tag{2.38}$$

donde $R_1\left(t+\frac{h}{2}, y+\frac{h}{2}f(t,y)\right)$ es un $O(h^2)$. De forma que podemos obtener para el método de Runge-Kutta de segundo orden, ecuaciones análogas a las expresiones 2.31a y 2.31b que obtuvimos para el método de Euler:

$$\omega_0 = \alpha \tag{2.39a}$$

$$\omega_{i+1} = \omega_i + hf\left(t_i + \frac{h}{2}, \omega_i + \frac{h}{2}f(t_i, \omega_i)\right) \qquad \forall \qquad i = 0, 1, ..., N \tag{2.39b}$$

Los métodos de Runge-Kutta de orden superior consisten en emplear una aproximación de la forma:

$$f(t+\alpha_1, y+\delta_1 f(t+\alpha_2, y+\delta_2 f(..., ...))) \tag{2.40}$$

Por ejemplo, para el más común [47], conocido como método de Hund, tendremos que:

$$\omega_0 = \alpha \tag{2.41a}$$

$$\omega_{i+1} = \omega_i + \frac{h}{4}\left(f(t_i, \omega_i) + 3f\left(t_i + \frac{2h}{3}, \omega_i \frac{2h}{3} f\left(t_i + \frac{h}{3}, \omega_i + \frac{h}{3}f(t_i, \omega_i)\right)\right)\right),$$
$$\forall \quad i = 0, 1, ..., N \tag{2.41b}$$

2.1.4. Método de Runge-Kutta-Verner

Empleando un esquema similar al descrito en la sección 2.1.3, Verner [48] dedujo el método que hoy día lleva su nombre, y que además permite estimar el error con el que se aproxima la función. Las expresiones correspondientes al método de quinto y sexto orden son:

$$\omega_{i+1} = \omega_i + \frac{13}{160}k_1 + \frac{2375}{5984}k_3 + \frac{5}{16}k_4 + \frac{12}{85}k_5 + \frac{3}{44}k_6 \tag{2.42}$$

$$\tilde{\omega}_{i+1} = \omega_i + \frac{3}{40}k_1 + \frac{875}{2244}k_3 + \frac{23}{72}k_4 + \frac{264}{1955}k_5 + \frac{125}{11592}k_7 + \frac{43}{616}k_8 \tag{2.43}$$

donde $\tilde{\omega}_{i+1}$ se usa para estimar el error para las expresión de quinto orden 2.43, y además:

$$k_1 = hf\left(t_i, \omega_i\right) \tag{2.44}$$

$$k_2 = hf\left(t_i + \frac{h}{6}, \omega_i + \frac{1}{6}k_1\right) \tag{2.45}$$

$$k_3 = hf\left(t_i + \frac{4h}{15}, \omega_i + \frac{4}{75}k_1 + \frac{16}{75}k_2\right) \tag{2.46}$$

$$k_4 = hf\left(t_i + \frac{2h}{3}, \omega_i + \frac{5}{6}k_1 - \frac{8}{3}k_2 + \frac{5}{2}k_3\right) \tag{2.47}$$

$$k_5 = hf\left(t_i + \frac{5h}{6}, \omega_i - \frac{165}{64}k_1 + \frac{55}{6}k_2 - \frac{425}{64}k_3 + \frac{85}{96}k_4\right) \tag{2.48}$$

$$k_6 = hf\left(t_i + h, \omega_i + \frac{12}{5}k_1 - 8k_2 + \frac{4015}{612}k_3 - \frac{11}{36}k_4 + \frac{88}{255}k_5\right) \tag{2.49}$$

$$k_7 = hf\left(t_i + \frac{1}{15}h, \omega_i - \frac{8263}{15000}k_1 + \frac{124}{75}k_2 - \frac{643}{680}k_3 - \frac{81}{250}k_4 + \frac{2484}{10625}k_5\right) \tag{2.50}$$

$$k_8 = hf\left(t_i + h, \omega_i + \frac{3501}{1720}k_1 - \frac{300}{43}k_2 + \frac{297275}{52632}k_3 - \frac{319}{2322}k_4 + \frac{24068}{84065}k_5 + \frac{3850}{26703}k_7\right) \tag{2.51}$$

Esta variante de Runge-Kutta posee dos ventajas fundamentales. Primeramente, al ser de 5to y 6to aproxima la solución del problema de valores iniciales con mucha exactitud. En segundo lugar, como $\tilde{\omega}_{i+1}$ permite estimar el error que se comete, entonces se puede prefijar la precisión máxima con la que se desea calcular $\tilde{\omega}_i$, reduciendo el valor de h o repitiendo el algoritmo en caso de que no se alcance la precisión prefijada. Precisamente este esquema es el que se ha implementado en esta tesis para resolver la ecuación de Schrödinger, pero escribiendo los coeficientes $c_i\left(t\right)$ en su forma exponencial (sección 3.5.4).

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

El punto de partida típico en las simulaciones de química cuántica es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO), en la cual los movimientos electrónicos y nucleares se tratan separadamente. Debido a sus diferencias de masa, es comprensible considerar que la escala de tiempo electrónica será mucho más rápida que

la nuclear. Como resultado, el sistema electrónico se ajusta instantáneamente a los cambios en la posición nuclear y el movimiento nuclear no cambia la energía de los autoestados electrónicos. Siguiendo esta suposición, las coordenadas electrónicas y nucleares son separables. La función de onda total puede ser escrita como el producto de las contribuciones individuales de los subsistemas nuclear y electrónico, $\Psi_{total} = \Psi_{electrónico} \cdot \Psi_{nuclear}$. Por lo tanto, los núcleos son tratados como partículas estacionarias mientras que la función de onda electrónica, que depende solo paramétricamente de las posiciones nucleares, es evaluada en esta configuración instantánea. Finalmente, la energía del sistema puede ser usada para evaluar las fuerzas que actúan sobre los núcleos.

2.2.1. Separación de Born-Oppenheimer de las variables electrónicas y nucleares.

Para un sistema que consiste en N electrones y k núcleos, el Hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}$, es el operador de energía y tiene la forma:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{NN} \tag{2.52}$$

donde

$$\hat{\mathbf{T}}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{2.53}$$

$$\hat{\mathbf{T}}_N = -\sum_{a=1}^{k} \frac{1}{2m_a} \nabla_a^2 \tag{2.54}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{Ne} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{k} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \tag{2.55}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.56}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{NN} = \sum_{a=1}^{k}\sum_{b>a}^{k} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \tag{2.57}$$

m_a son las masas atómicas, Z_a los números atómicos, y $\vec{r}$ y $\vec{R}$ las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente.

El Hamiltoniano total de la ecuación 2.52 puede ser separado en sus componentes electrónica y nuclear, y puede ser reescrito como

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{H}}_{el} \tag{2.58}$$

donde $\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{NN}$.

La función de onda total, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, es una función que depende de las coordenadas electrónicas, $\vec{r}$, y de las coordenadas nucleares, $\vec{R}$. Con el fin de separar las variables electrónicas y nucleares, la función de onda se reformula en términos de un conjunto de funciones de onda electrónicas adiabáticas ϕ_α que dependen solo paramétricamente de las coordenadas nucleares. Por esto, podemos definir la función de onda total como el producto de las funciones de onda electrónicas y nucleares

$$\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_\alpha \phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R})\chi_\alpha(R) \tag{2.59}$$

donde $\chi_\alpha(R)$ son las funciones de onda nucleares, $\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R})$ son las funciones de onda electrónicas que dependen paramétricamente de $\vec{R}$, y el subíndice α se refiere a los estados electrónicos. Para cada geometría nuclear (estado estacionario), la energía electrónica puede obtenerse a partir del Hamiltoniano electrónico $\hat{\mathbf{H}}_{el}$

$$\hat{\mathbf{H}}_{el}\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) = E_\alpha(\vec{R})\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}). \tag{2.60}$$

Aquí, $E_\alpha(\vec{R})$ son las energías electrónicas correspondientes a la configuración estacionaria nuclear. Variando la geometría nuclear y recalculando la energía para muchas configuraciones fijas, se puede generar la superficie de energía potencial (PES) electrónica. Este método de cálculo para la energía potencial es conocido como la aproximación adiabática, y la PES obtenida por este método es conocido como la superficie de energía potencial adiabática.

2.2.2. Aproximación adiabática

Sustituyendo las ecuaciones 2.58 y 2.59 en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la función de onda total

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R})$$

y usando la ecuación 2.60 obtenemos la siguiente expresión

$$\sum_{\alpha}\left(\hat{\mathbf{T}}_N\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}) + E_\alpha(\vec{R})\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R})\right)\chi_\alpha(R) = E\sum_{\alpha}\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R})\chi_\alpha(R) \tag{2.61}$$

Aquí E representa la energía total del sistema, incluyendo las contribuciones nucleares y electrónicas. Multiplicando por la izquierda por $\phi^*_\beta(\vec{r};\vec{R})$ la ecuación 2.61 e integrando sobre las coordenadas electrónicas obtenemos

$$\sum_{\alpha}\left(\left\langle\phi_\beta\left|\hat{\mathbf{T}}_N\right|\phi_\alpha\right\rangle + E_\alpha\delta_{\beta\alpha}\right)\chi_\alpha = E\sum_{\alpha}\chi_\alpha\delta_{\beta\alpha}. \tag{2.62}$$

A partir de este punto hemos omitido la dependencia de $\vec{r}$ y $\vec{R}$ por simplicidad. La ecuación 2.62 puede ser reformulada evaluando las funciones $\delta_{\beta\alpha} = 1$,

$$\sum_{\alpha}\left\langle\phi_\beta\left|\hat{\mathbf{T}}_N\right|\phi_\alpha\right\rangle\chi_\alpha + (E_\beta - E)\chi_\beta = 0 \tag{2.63}$$

El primer término de la ecuación anterior puede ser reescrito si empleamos la expresión del operador de energía cinética nuclear (ecuación 2.54), donde, para evitar confusiones de índices, consideramos el caso de un solo núcleo de masa m_a y $\hat{\mathbf{T}}_N = -\frac{1}{2m_a}\nabla^2_a = -\frac{1}{2m_a}\frac{\partial^2}{\partial\vec{R}^2}$:

$$\left\langle\phi_\beta\left|\hat{\mathbf{T}}_N\right|\phi_\alpha\right\rangle\chi_\alpha = -\left\langle\phi_\beta\left|\frac{1}{2m_a}\frac{\partial^2}{\partial\vec{R}^2}\right|\phi_\alpha\right\rangle\chi_\alpha \tag{2.64}$$

$$= -\frac{1}{2m_a}\int\phi^*_\beta\frac{\partial^2}{\partial\vec{R}^2}(\phi_\alpha\chi_\alpha)dr \tag{2.65}$$

Ahora aplicando la regla para la segunda derivada de un producto y teniendo en

cuenta que $\partial/\partial\vec{R}$ actúa sobre las coordenadas nucleares,

$$\frac{\partial^2(\phi_\alpha\chi_\alpha)}{\partial\vec{R}^2} = \chi_\alpha\frac{\partial^2\phi_\alpha}{\partial\vec{R}^2} + \phi_\alpha\frac{\partial^2\chi_\alpha}{\partial\vec{R}^2} + \frac{\partial\phi_\alpha}{\partial\vec{R}}\frac{\partial\chi_\alpha}{\partial\vec{R}} \tag{2.66}$$

Sustituyendo la ecuación 2.66 en 2.65, obtenemos

$$\begin{aligned}\left\langle\phi_\beta\left|\hat{\mathbf{T}}_N\right|\phi_\alpha\right\rangle\chi_\alpha = &-\frac{\chi_\alpha}{2m_a}\int\phi_\beta^*\frac{\partial^2\phi_\alpha}{\partial\vec{R}^2}dr - \frac{1}{2m_a}\frac{\partial^2\chi_\alpha}{\partial\vec{R}^2}\int\phi_\beta^*\phi_\alpha dr \\ &-\frac{1}{m_a}\frac{\partial\chi_\alpha}{\partial\vec{R}}\int\phi_\beta^*\frac{\partial\phi_\alpha}{\partial\vec{R}}dr\end{aligned} \tag{2.67}$$

En la aproximación BO se desprecian los términos $\int\phi_\beta^*\frac{\partial^2\phi_\alpha}{\partial\vec{R}^2}dr$ y $\int\phi_\beta^*\frac{\partial\phi_\alpha}{\partial\vec{R}}dr$ (este último se conoce como acoplamiento no adiabático), ya que se considera que las funciones de onda adiabáticas ϕ_α varían suavemente con las coordenadas nucleares, y por ello sus derivadas respecto a $\vec{R}$ son muy pequeñas. Por otro lado, se tiene que

$$-\frac{1}{2m_a}\frac{\partial^2\chi_\alpha}{\partial\vec{R}^2}\int\phi_\beta^*\phi_\alpha dr = \hat{\mathbf{T}}_N\chi_\alpha\delta_{\alpha\beta}$$

de modo que la ecuación 2.63 en la aproximación BO se reduce a:

$$\hat{\mathbf{T}}_N\chi_\alpha + (E_\alpha - E)\chi_\alpha = 0 \tag{2.68}$$

Este sistema de ecuaciones diagonal y desacoplado describe el movimiento nuclear sobre una única superficie de energía potencial electrónica de BO.

2.3. Teoría de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF) es una aproximación de campo medio para resolver el Hamiltoniano de muchos cuerpos y determinar la función de onda del estado fundamental donde el problema de N electrones que interactúan se transforma en N electrones independientes (o no interactuantes). El movimiento de cada electrón puede ser descrito por una función de onda de un solo electrón (orbital) que se mueve en un potencial creado por los restantes $N-1$ electrones en lugar de depender explícitamente del movimiento de los otros electrones. En este sentido, la ecuación lineal de muchos cuerpos puede ser reducida a un sistema de ecuaciones no lineal

acoplado de un solo electrón. La función de onda se vuelve rápidamente muy complicada cuando se introduce la interacción Coulombiana entre los electrones. Este problema no puede ser resuelto con exactitud, excepto para algunos sistemas unidimensionales específicos. En la aproximación HF, la función de onda electrónica se interpreta como el producto antisimétrico de funciones de onda de un solo electrón.

2.3.1. Ecuaciones de Hartree-Fock

Partimos de la separación de variables de BO, recordando la ecuación 2.60, con el Hamiltoniano electrónico, $\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{NN}$, para una configuración nuclear fija. Asumimos que el potencial electrónico de varios cuerpos, V_{ee}, puede ser aproximado por el de un solo electrón moviéndose en el potencial generado por los $N-1$ electrones restantes, V_{ee}^0, de forma que queda

$$\hat{\mathbf{V}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>1}^{N} V_{ee}(i,j) \approx \sum_{i=1}^{N} V_{ee}^0(i). \tag{2.69}$$

Ahora la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo puede ser reescrita de una forma más simple para el estado básico

$$\hat{\mathbf{H}}_{el}\phi_0(\vec{r};\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ee}^0(i) - \sum_{A=1}^{k}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}\right)\phi_0(\vec{r};\vec{R}) \tag{2.70}$$

$$= E_0\phi_0(\vec{r};\vec{R}) \tag{2.71}$$

tal que el Hamiltoniano electrónico total se convierte en una suma de términos de un solo cuerpo, $\hat{\mathbf{H}}_{el} = h_1 + h_2 + \ldots h_N$, así como la energía $E_0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \ldots \epsilon_N$. Esto implica que la función de onda es separable, y puede ser escrita como un producto de funciones

$$\phi_0(r_1, r_2, \ldots r_N; \vec{R}) = \phi_1(r_1;\vec{R})\phi_2(r_2;\vec{R})\ldots\phi_N(r_N;\vec{R}). \tag{2.72}$$

La función de onda en la ecuación 2.72 se conoce como el producto de Hartree, Π, pero no obedece el requisito de antisimetría que cumplen los electrones indistinguibles. Consideremos el ejemplo de dos partículas: cuando los electrones son inter-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

cambiados, sus funciones de onda deben ser antisimétricas, $\phi(r_1, r_2) = -\phi(r_2, r_1)$, mientras que su densidad de probabilidad permanece sin cambios, $|\phi(r_1, r_2)|^2 = |-\phi(r_2, r_1)|^2$. Los requisitos de antisimetría pueden ser cumplidos escribiendo la función de onda como un determinante de Slater

$$\phi_{SD}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)\right] \tag{2.73}$$

que puede ser generalizado para un sistema de N electrones como

$$\phi_{SD}(r_1, r_2, \ldots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}. \tag{2.74}$$

De hecho, el principio de exclusión de Pauli surge del requisito de antisimetría; si dos electrones ocupan el mismo orbital ($\phi_1 = \phi_2$), entonces la función de onda de la ecuación 2.73 es cero.

La función de onda antisimétrica en la ecuación 2.74 puede ser escrita en términos del producto de Hartree, Π, de la ecuación 2.72, y del operador de antisimetría $\hat{\mathbf{A}}$

$$\phi_{SD} = \hat{\mathbf{A}}\left[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N)\right] = \hat{\mathbf{A}}\Pi \tag{2.75}$$

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{\mathbf{P}}_p = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(1 - \sum_{kl} \hat{\mathbf{P}}_{kl} + \sum_{klm} \hat{\mathbf{P}}_{klm} - \sum_{klmn} \hat{\mathbf{P}}_{klmn} \ldots\right). \tag{2.76}$$

En la expresión anterior, $\hat{\mathbf{P}}_p$ es el operador de permutación, donde $\hat{\mathbf{P}}_{kl}$ genera todas las permutaciones posibles de dos electrones, $\hat{\mathbf{P}}_{klm}$ genera todas las permutaciones posibles que involucran a tres electrones, $\hat{\mathbf{P}}_{klmn}$ genera todas las permutaciones posibles que involucran a cuatro electrones, y así sucesivamente.

La energía del determinante de Slater está dada por

$$E_{SD} = \left\langle \phi_{SD} \middle| \hat{\mathbf{H}}_{el} \middle| \phi_{SD} \right\rangle = \sum_{P=0}^{N-1} (-1)^P \left\langle \Pi \middle| \hat{\mathbf{H}}_{el} \middle| \hat{\mathbf{P}}\Pi \right\rangle \tag{2.77}$$

donde $\hat{\mathbf{H}}_{el}$ está compuesto por los operadores mono y bielectrónicos, $\hat{\mathbf{h}}_i$ y $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$, res-

pectivamente, así como por el potencial nuclear, $\hat{\mathbf{V}}_{NN}$.

$$\hat{\mathbf{h}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{k} \frac{Z_a}{r_i - \vec{R}_a} \tag{2.78}$$

$$\hat{\mathbf{g}}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j||} \tag{2.79}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{NN} = \sum_{a=1}^{k}\sum_{b>a}^{k} \frac{Z_a Z_b}{\vec{R}_a - \vec{R}_b} \tag{2.80}$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{V}}_{NN} + \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \hat{\mathbf{g}}_{ij} \tag{2.81}$$

Sustituyendo la ecuación 2.81 en la 2.77 obtenemos una expresión para la energía con tres términos

$$E_{SD} = \left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{V}}_{NN} \right| \phi_{SD} \right\rangle + \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{h}}_i \right| \phi_{SD} \right\rangle + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{g}}_{ij} \right| \phi_{SD} \right\rangle \tag{2.82}$$

que evaluaremos a continuación.

Como V_{NN} no depende de las coordenadas electrónicas, permanece constante para una configuración nuclear fija

$$\left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{V}}_{NN} \right| \phi_{SD} \right\rangle = V_{NN} \left\langle \phi_{SD} \middle| \phi_{SD} \right\rangle = V_{NN}. \tag{2.83}$$

Para los términos monoelectrónicos, solamente el operador identidad tiene contribuciones distintas de cero.

$$\sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{h}}_i \right| \phi_{SD} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left(\left\langle \Pi \left| \hat{\mathbf{h}}_i \right| \Pi \right\rangle - \sum_{kl} \left\langle \Pi \left| \hat{\mathbf{h}}_i \right| \hat{\mathbf{P}}_{kl}\Pi \right\rangle \right) \tag{2.84}$$

Para el término $i = 1$ tenemos

$$\begin{aligned} \left\langle \Pi \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \Pi \right\rangle &= \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1(r_1) \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \phi_1(r_1) \right\rangle \left\langle \phi_2(r_2) \middle| \phi_2(r_2) \right\rangle \ldots \left\langle \phi_N(r_N) \middle| \phi_N(r_N) \right\rangle \\ &= h_1 \end{aligned} \tag{2.85}$$

Los términos que implican permutaciones entre electrones se hacen cero ya que

el solapamiento entre dos orbitales ortogonales es cero. Por ejemplo

$$\begin{aligned}\left\langle \Pi \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \hat{\mathbf{P}}_{12}\Pi \right\rangle &= \left\langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1(r_1) \left| \hat{\mathbf{h}}_1 \right| \phi_2(r_1) \right\rangle \langle \phi_2(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \ldots \langle \phi_N(r_N) | \phi_N(r_N) \rangle \\ &= 0\end{aligned} \tag{2.86}$$

que resulta en la siguiente suma

$$\sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_{SD} \left| \hat{\mathbf{h}}_i \right| \phi_{SD} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} h_i \tag{2.87}$$

El operador bielectrónico, $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$, produce términos no nulos para la identidad $\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Pi \rangle$ y para el término de permutaciones de dos electrones $\left\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \hat{\mathbf{P}}_{kl}\Pi \right\rangle$. Las permutaciones que involucran tres o más electrones también resultarán en integrales entre dos orbitales ortogonales, que son cero.

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \langle \phi_{SD} | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \phi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \Big(&\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Pi \rangle - \sum_{kl} \left\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \hat{\mathbf{P}}_{kl}\Pi \right\rangle \\ &+ \sum_{klm} \left\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \hat{\mathbf{P}}_{klm}\Pi \right\rangle \Big)\end{aligned} \tag{2.88}$$

$$\begin{aligned}\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \Pi \rangle &= \langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \rangle \ldots \langle \phi_N(r_N) | \phi_N(r_N) \rangle \\ &= J_{12}\end{aligned} \tag{2.89}$$

y

$$\begin{aligned}\left\langle \Pi | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \hat{\mathbf{P}}_{12}\Pi \right\rangle &= \langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\ldots\phi_N(r_N) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)\ldots\phi_N(r_N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_2(r_1)\phi_1(r_2) \rangle \ldots \langle \phi_N(r_N) | \phi_N(r_N) \rangle \\ &= K_{12}\end{aligned} \tag{2.90}$$

resultando en la siguiente suma para el término bielectrónico

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\langle\phi_{SD}\left|\hat{\mathbf{g}}_{ij}\right|\phi_{SD}\rangle=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(J_{ij}-K_{ij}\right). \tag{2.91}$$

El término J_{ij} es la integral de Coulomb y describe la repulsión clásica entre dos distribuciones de carga $\phi_1^2(r_1)$ y $\phi_2^2(r_2)$. Por otro lado, no existe un análogo clásico para el término K_{ij}, que es conocido como la integral de intercambio, ya que representa la energía asociada con el intercambio de los orbitales bielectrónicos.

Ahora podemos escribir la energía como

$$E_{SD}=V_{NN}+\sum_{i=1}^{N}h_i+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(J_{ij}-K_{ij}\right). \tag{2.92}$$

En término de los operadores quedaría

$$E_{SD}=V_{NN}+\sum_{i=1}^{N}\left\langle\phi_i\left|\hat{\mathbf{h}}_i\right|\phi_i\right\rangle+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(\left\langle\phi_j\left|\hat{\mathbf{J}}_i\right|\phi_j\right\rangle-\left\langle\phi_j\left|\hat{\mathbf{K}}_i\right|\phi_j\right\rangle\right). \tag{2.93}$$

En la ecuación 2.93 el término J_{ii} de auto interacción Coulombiana se anula completamente con el término de intercambio K_{ii}. Introduciendo el operador de Fock:

$$\hat{\mathbf{F}}_i=\hat{\mathbf{h}}_i+\sum_{j=1}^{N}\left(\hat{\mathbf{J}}_j-\hat{\mathbf{K}}_j\right) \tag{2.94}$$

podemos reescribir la ecuación 2.93 como

$$E_{SD}=V_{NN}+\sum_{i=1}^{N}\left\langle\phi_i\left|\hat{\mathbf{F}}_i\right|\phi_i\right\rangle \tag{2.95}$$

El conjunto de orbitales moleculares (ϕ_i') que minimiza la energía puede obtenerse a través de los multiplicadores de Lagrange con la condición que la función de Lagrange sea estacionaria respecto a pequeños cambios en los orbitales. El resultado es un conjunto de ecuaciones de autovalores

$$\hat{\mathbf{F}}_i\phi_i'=\epsilon_i\phi_i' \tag{2.96}$$

donde ϵ_i es la energía del orbital molecular ϕ_i'.

Si expandimos los orbitales moleculares ϕ_i' en la base de orbitales atómicos χ_μ

transformamos las ecuaciones de Hartree-Fock en las ecuaciones de Roothaan. Esta aproximación se conoce como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

$$\phi_i' = \sum_\mu C_{\mu i}\chi_\mu \tag{2.97}$$

Sustituyendo en 2.96, multiplicando por la izquierda por χ_ν^* y utilizando la notación *braket* obtenemos

$$\sum_\mu C_{\mu i}\left\langle \chi_\nu|\hat{\mathbf{F}}_i|\chi_\mu\right\rangle = \epsilon_i \sum_\mu C_{\mu i}\left\langle \chi_\nu|\chi_\mu\right\rangle \tag{2.98}$$

que también podemos reducir introduciendo la notación matricial

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\nu|\hat{\mathbf{F}}_i|\chi_\mu\right\rangle \tag{2.99}$$

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\nu|\chi_\mu\right\rangle \tag{2.100}$$

tal que

$$\sum_\nu C_{\nu i}F_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_\nu C_{\nu i}S_{\mu\nu}$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \tag{2.101}$$

$$|\mathbf{F} - \mathbf{S}\epsilon| = 0 \tag{2.102}$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de solapamiento, y los índices μ,ν se refieren a los orbitales atómicos. Podría pensarse que la ecuación 2.101 es una ecuación de autovalores, salvo por $\mathbf{S}$, por lo que con un cambio de base desaparecería esta matriz y solo quedaría diagonalizar $\mathbf{F}$. Sin embargo, esto no es posible, ya que el operador de Fock depende de todos los orbitales ocupados a través de los operadores Coulombiano y de intercambio, esto implica que los orbitales pueden ser determinados solamente si todos los otros orbitales ocupados son conocidos. Por ello, la solución de la ecuación 2.101 se encuentra empleando una aproximación iterativa, y los orbitales resultantes son los llamados orbitales de campo autoconsistente (SCF, del inglés *Self-Consistent Field*).

2.4. Interacción de configuraciones

El método de Hartree-Fock, explicado en la sección anterior, aunque da resultados útiles en muchas situaciones, no siempre es correcto cuantitativa ni cualitativamente. Cuando esta aproximación falla, es necesario incluir los efectos de la correlación de electrones. El método más aplicado para describir esta correlación es el de Interacción de Configuraciones (CI, del inglés *Configuration Interaction*), que permite generar los estados excitados a partir de un estado de Hartree-Fock de referencia. Podemos imaginar en un sistema diatómico con N electrones y K orbitales ($K > N$) con un potencial tal como el que se muestra en la figura 2.1 que consiste en estados de una sola partícula. Como es imposible calcular todos los orbitales de HF desocupados, el número total de orbitales debe ser limitado. Consideremos el número de las posibles configuraciones para colocar N electrones en K orbitales

$$\eta = \binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{(2K-N)!N!} \tag{2.103}$$

Independiente de la configuración, siempre habrán N estados ocupados y $K - N$ estados desocupados. La configuración que minimiza la energía es el estado de referencia de Hartree-Fock, y corresponde al estado básico en donde los primeros N estados más bajos de energía están completos.

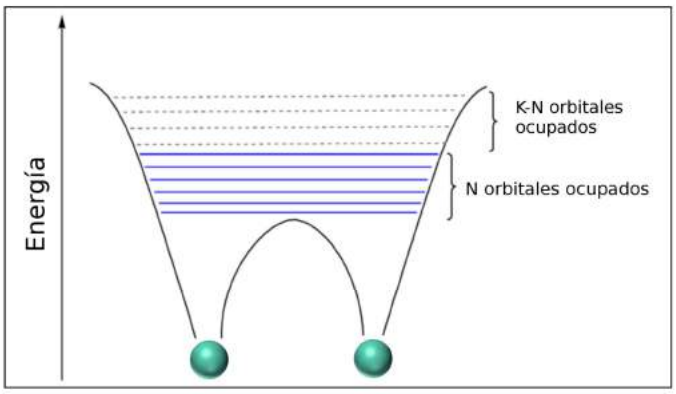


Figura 2.1: Potencial de una molécula diatómica con K orbitales.

El método de Interacción de Configuraciones forma estados excitados realizando excitaciones en el estado de referencia. Esto se hace reemplazando los orbitales desocupados con los ocupados y viceversa, tal que la función de onda del estado excitado es una combinación lineal de todas las excitaciones posibles

$$\Psi_{CI} = c_0\phi_0 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{K-N} c_i^a\phi_i^a + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>1}^{N}\sum_{a=1}^{K-N}\sum_{b>a}^{K-N} c_{ij}^{ab}\phi_{ij}^{ab} + \dots \tag{2.104}$$

donde ϕ_0 es el estado de referencia. Los índices i, j denotan los orbitales ocupados, y a, b los orbitales desocupados. El determinante ϕ_i^a representa la excitación de una sola partícula que se forma al remplazar el orbital i con el orbital a. El determinante ϕ_{ij}^{ab} involucra dos orbitales; los pares de orbitales i y a así como j y b pueden ser intercambiados simultáneamente. Así, el segundo término en la ecuación 2.104 representa todas las excitaciones monoelectrónicas posibles, el tercer término incluye todas las posibles excitaciones bielectrónicas. La serie continúa hasta incluir todas las excitaciones de múltiples electrones y el número de términos crece rápidamente a medida que se incluyen excitaciones de órdenes superiores.

2.4.1. Interacción de Configuraciones *Singles*

En el marco de la Interacción de Configuraciones, si se consideran todas las excitaciones posibles que pueden ser generadas por el estado de referencia HF estamos aplicando el método llamado *Full CI*. Los cálculos usando este método son muy costosos debido al coeficiente binomial de la ecuación 2.103 por lo que suelen ser realizados solamente para moléculas pequeñas. Para sistemas moleculares más grandes, el *Full CI* resulta demasiado demandante desde el punto de vista computacional.

Con el objetivo de hacer los cálculos de manera factible, se restringen el número de excitaciones. Para ello, la función de onda CI de la ecuación 2.104 es truncada hasta el primer o segundo orden. En el caso del segundo orden, se incluyen las excitaciones simples y dobles, y obtenemos lo que suele ser llamado Interacción de Configuraciones Simples y Dobles (CISD, del inglés *Configuration Interaction Singles and Doubles*). Si se truncan en el primer orden, solo se dejan excitaciones simples:

$$\Psi_{CIS} = c_0\phi_0 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{K-N} c_i^a\phi_i^a. \tag{2.105}$$

Esto se conoce como el método de Interacción de Configuraciones *Singles* (CIS), que es comúnmente usado para describir los estados excitados en moléculas gran-

des. La función de onda CIS puede usarse para calcular eficientemente los gradientes analíticos para la energía con el fin de obtener propiedades y geometrías optimizadas con exactitud para moléculas en sus estados excitados. La interacción entre los electrones no es considerada en la formulación HF, donde cada electrón es tratado como una sola partícula que interactúa con la posición promedio de los otros electrones, y la repulsión Coulombiana entre los electrones individuales no se incluye explícitamente. La mezcla de los determinantes de los estados excitados en Ψ_{CIS} permite que algunos efectos de la correlación electrónica sean incluidos en la descripción del estado excitado, no obstante esto no provee ninguna corrección al estado básico.

2.5. Métodos semiempíricos

La elección de los métodos computacionales que serán empleados en el cálculo de los distintos parámetros de un sistema es crucial, ya que de ello dependerá la cantidad de recursos que se utilicen, como el tiempo de cálculo y memoria, que además, crecen rápidamente mientras mayor es el tamaño del sistema a estudiar. Los métodos *ab initio* se basan enteramente en la mecánica cuántica y en las constantes físicas fundamentales. Existen otros métodos, llamados empíricos o semiempíricos, que utilizan parámetros empíricos adicionales.

En moléculas grandes, el costo computacional de los cálculos de estructura electrónica realizado por métodos *ab initio* es muy alto. Los métodos semiempíricos permiten obtener resultados con un menor costo, ya que consideran diversas simplificaciones en el operador de Fock y emplean datos experimentales como parámetros, lo que permite incluir efectos como el de la correlación electrónica, que en los métodos *ab initio* resultaría demasiado caro computacionalmente.

En el método de Hartree-Fock, descrito en la sección 2.3, se muestra que el cálculo de la función de onda implica la evaluación de las integrales mono y bielectrónicas. En los métodos semiempíricos, ciertas integrales de solapamiento son pequeñas y pueden despreciarse, permitiendo un ahorro de tiempo y memoria computacional. Así mismo, algunos términos de la ecuación de Schrödinger pueden parametrizarse y ajustarse a datos experimentales.

Una de las primeras aproximaciones semiempíricas empleadas fue la llamada

ZDO (del inglés *Zero Differential Overlap*), desarrollada en 1952, que considera que el producto de las funciones de onda dependientes de una misma coordenada electrónica es cero cuando estas se encuentran localizadas en átomos distintos. Esto hace que el solapamiento entre funciones de distintos átomos sea nulo, que se anulen ciertos términos monoelectrónicos, y que las integrales tri y tetracéntricas no tengan que ser evaluadas. O sea, matriz de solapamiento de 2.100 se transforma en la matriz unidad, $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. Un problema que debía resolver esta aproximación era el de la invarianza frente a transformaciones de rotación.

A partir de esta aproximación surgieron otros métodos semiempíricos que se mencionan a continuación.

- NDDO (*Neglet of Diatomic Differential Overlap*), se retienen todas la integrales mono y bi centradas [49].

- INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), se consideran nulas las integrales de dos centros no coulómbicas y se emplean términos aproximados para evaluar las interacciones orbitales monocéntricas [50].

- CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), donde solamente se retienen las integrales coulómbicas de uno y dos centros [51].

- MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) [52], este método está basado en la aproximación NDDO, en el que las integrales son parametrizadas en términos de variables atómicas, que dependen solamente de la naturaleza del átomo considerado.

- AM1 (*Austin Model 1*) [53, 54], es una mejoría del método MNDO. La principal diferencia radica en que la energía de repulsión entre las distribuciones de carga se modifican para optimizar las interacciones repulsivas, además, los parámetros para cada elemento se optimizaron a partir de un conjunto de moléculas representativas de cada uno.

- PM3 (Parameterized Model 3) [54, 55], en esta variante las parametrizaciones se realizaron a partir de una data experimental más amplia y todos los parámetros se optimizaron simultáneamente, es decir, para cada átomo, se optimizaron

los parámetros a partir de un conjunto representativo de moléculas que contienen todos los elementos a parametrizar, permitiendo elaborar de una sola vez el conjunto de parámetros para cada átomo.

En las simulaciones expuestas en esta tesis empleamos los métodos AM1 y PM3.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Capítulo 3

Dinámica molecular no adiabática de estados excitados.

Las simulaciones de dinámica molecular no adiabática se han convertido en una herramienta indispensable para el entendimiento de los complejos y ultrarrápidos procesos fotoinducidos como la transferencia de carga y energía, y la relajación no radiativa [56]. El modelado computacional es realmente un complemento al experimento: con frecuencia provee información que no puede ser detectada a través de mediciones o sirve como una herramienta predictiva para estimular nuevas investigaciones. Con el desarrollo de las técnicas de espectroscopía de femtosegundo [57], los métodos para la simulación de dinámicas no adiabáticas también han sido mejorados para satisfacer la demanda [58].

A medida que se vuelven más sofisticados los métodos de dinámicas de estados excitados a escalas de nanómetros y nanosegundos aumenta la demanda de los recursos computacionales, debido a que las energías, gradientes y acoplamientos entre los estados excitados deben ser calculados en tiempos de dinámica (*on the fly*). En los últimos 10 años se ha tenido éxito empleando la dinámica molecular adiabática (BO) en la propagación de las trayectorias sobre las superficies de energía potencial (PES, del inglés *Potential Energy Surface*) del estado básico [59] o del estado excitado más bajo en energía [60–62]. La aproximación semiempírica de dinámica molecular de estados excitados (ESMD, del inglés *Excited State Molecular Dynamics*) permite seguir las dinámicas en escalas de tiempo de femtosegundos y nanosegundos en grandes moléculas orgánicas [63]. La situación se vuelve más

compleja cuando la aproximación de BO no permite simular correctamente los procesos fotoinducidos debido a la interacción entre los distintos estados electrónicos que participan [64–67].

El desarrollo de los métodos de dinámica molecular mixtos clásico-cuánticos (MQC, del inglés *Mixed Quantum-Classical*) permite abordar estos problemas. Estos métodos híbridos tratan clásicamente las coordenadas nucleares, pero incorporan la influencia de las transiciones no adiabáticas en las fuerzas que gobiernan el movimiento clásico. Se han propuesto diversos procedimientos para efectuar las dinámicas moleculares no adiabáticas MQC, entre ellos se encuentran la aproximación de Ehrenfest o de campo medio [68, 69], y el método de saltos cuánticos (SH, del inglés *Surface Hopping*) [70]. La aproximación de Ehrenfest se basa en la asunción de campo autoconsistente, donde los movimientos nucleares evolucionan en una superficie de energía potencial efectiva dada por un promedio de las superficies de energía potencial adiabáticas involucradas.

El método de SH ha sido bien probado y manejable desde el punto de vista computacional, para las simulaciones de procesos no adiabáticos. Se ha aplicado a un amplio rango de sistemas para estudiar diferentes procesos, como la dispersión reactiva [71], la fotodisociación de pequeñas moléculas [72], la relajación vibracional en fase condensada [73], la transferencia de protones y electrones [74], y la fotoexcitación de moléculas orgánicas [63].

En las simulaciones SH, los grados de libertad electrónicos y nucleares son tratados separadamente, y se incorporan transiciones cuánticas o *saltos* entre estados excitados acoplados para considerar la retroalimentación entre los subsistemas electrónicos y nucleares. Este esquema se ha vuelto una de las alternativas más populares a las dinámicas de Ehrenfest, debido a su simplicidad y exactitud, especialmente en casos donde las aproximaciones de campo medio no capturan correctamente la dinámica [75]. El procedimiento SH consiste en propagar un conjunto de trayectorias que parten de diferentes condiciones iniciales. El "enjambre"de trayectorias constituye un paquete de ondas; dentro de la aproximación de trayectoria independiente, los observables son promedios estadísticos sobre todas las trayectorias propagadas.

En esta tesis hemos usado una extensión de la ESMD para incorporar transiciones cuánticas no adiabáticas entre las superficies de energía potencial adiabáticas de

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

los estados excitados. Para ello implementamos el método de "Dinámica Molecular No-Adiabática de Estados Excitados" (NA-ESMD, del inglés *Nonadiabatic Excited-State Molecular Dynamics*) [40], donde las probabilidades de transiciones cuánticas se determinan por el algoritmo de Fewest-Switches Surface Hopping (FSSH) [76]. El formalismo de Interacción de Configuraciones *Singles* o el de Hartree-Fock dependiente del tiempo (TDHF) [77] combinado con modelos semiempíricos del Hamiltoniano funcionan como una técnica numéricamente eficiente para el cálculo de estados excitados en sistemas de muchos átomos. La aproximación TDHF incorpora las correlaciones electrónicas esenciales, como los excitones, presente en los estados excitados de materiales moleculares, mientras el termostato de Langevin considera los efectos de un baño térmico [41]. Los cálculos analíticos de los gradientes de los estados excitados y de los acoplamientos no adiabáticos permiten la propagación de la trayectoria a lo largo de la superficie de energía potencial del estado excitado calculado *on the fly*. Como consecuencia, la metodología NA-ESMD permite realizar simulaciones de dinámicas no adiabáticas en sistemas con cientos de átomos en escalas del orden de los 10 ps, donde están involucrados varios estados excitados acoplados. De estos cálculos podemos estudiar la relajación de la energía (electrónica y vibracional) y las velocidades de transferencia, así como obtener detalles de los acoplamientos no adiabáticos y su relación con el movimiento molecular.

La figura 3.1 muestra algunos de los procesos de relajación intramolecular que pueden ser estudiados con el método NA-ESMD. El esquema muestra una molécula que está inicialmente en su geometría del estado básico y es fotoexcitada. A continuación, los grados de libertad nucleares evolucionan en la superficie de energía potencial del estado excitado $E_\alpha(\vec{R})$. En cada instante de tiempo, los núcleos de cada trayectoria evolucionan en una única superficie de energía potencial en lugar de en un campo medio. Los núcleos son tratados clásicamente mientras que los electrones son tratados cuánticamente. Mientras, pueden ocurrir transiciones (saltos) entre los estados electrónicos donde la probabilidad de salto está determinada por la magnitud del acoplamiento no adiabático. Esta aproximación permite transiciones cuánticas en cualquier instante de tiempo entre los distintos estados electrónicos excitados acoplados durante las simulaciones NA-ESMD.

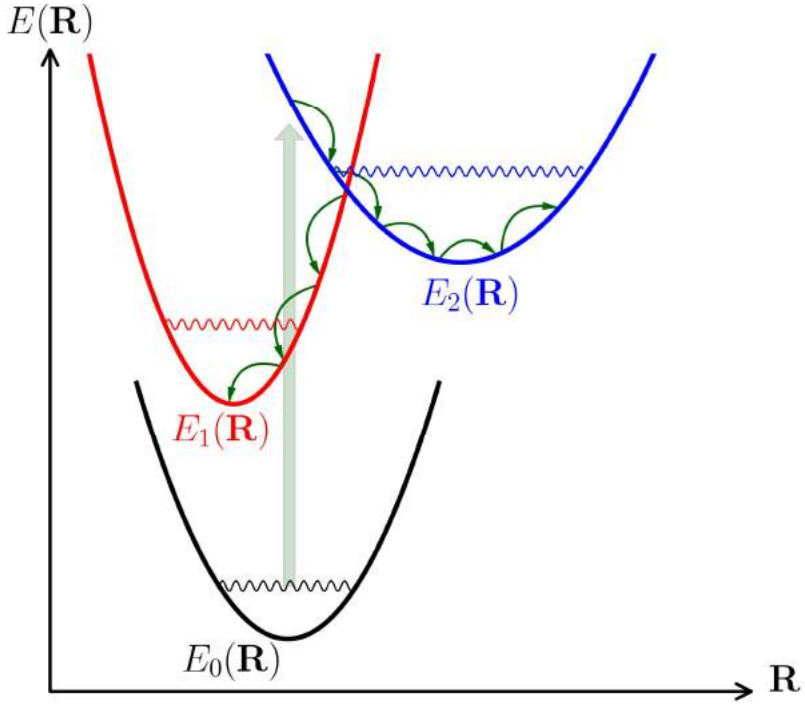


Figura 3.1: La energía del estado excitado $E_\alpha(\vec{R})$ es una función de las coordenadas nucleares $\vec{R}$. La trayectoria nuclear se propaga sobre la superficie de energía potencial del estado excitado y se permiten transiciones entre los estados electrónicos.

3.1. Método de campo medio

El método de campo medio o de Ehrenfest se basa en la separación del movimiento clásico y cuántico. En esta aproximación el movimiento de las partículas clásicas es gobernado por un potencial efectivo $V_{ef}(\vec{R})$ dado por el valor medio de la energía del sistema cuántico [78, 79].

Mientras que la parte cuántica del sistema se propaga resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, la parte clásica se propaga a partir de un Hamiltoniano promediado sobre la función de onda de las coordenadas cuánticas. La trayectoria clásica evoluciona sobre un promedio de las PES asociadas a los estados cuánticos, ponderada según la población instantánea de cada estado.

El método de Ehrenfest puede deducirse como el límite clásico del método de Hartree dependiente del tiempo o método de campo autoconsistente dependiente del tiempo (TDSCF) [80–82]. TDSCF es un método variacional, que se basa en la aproximación de la función de onda total del sistema por el producto de una parte co-

rrespondiente a las partículas lentas ($\Omega(\vec{R},t)$) y otra a las partículas rápidas ($\Xi(\vec{r},t)$):

$$\Psi(\vec{r},\vec{R},t) = \Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{t} E_r(t')dt'\right] \tag{3.1}$$

donde $\vec{r}$ representa las variables rápidas (cuánticas), $\vec{R}$ las variables lentas (que serán las clásicas en el método de Ehrenfest), $\Xi(\vec{r},t)$ y $\Omega(\vec{R},t)$ se toman normalizadas para cada tiempo t sobre la integración en $\vec{r}$ y en $\vec{R}$, respectivamente. $E_r(t)$ es un factor de fase que se introduce con el objetivo de simplificar las ecuaciones finales:

$$E_r(t) = \iint \Xi^*(\vec{r},t)\Omega^*(\vec{R},t)\hat{H}_r(\vec{r};\vec{R})\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)d\vec{r}d\vec{R} \tag{3.2}$$

El Hamiltoniano total del sistema se escribe como:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_R + \hat{T}_r + V_{rR}(\vec{r},\vec{R}) && (3.3)\\ &= -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1}\nabla^2_{R_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\beta} m_{\beta}^{-1}\nabla^2_{r_\beta} + V_{rR}(\vec{r},\vec{R}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1}\nabla^2_{R_\alpha} + \hat{H}_r(\vec{r};\vec{R}) && (3.4)\end{aligned}$$

donde $\hat{T}_R$ y $\hat{T}_r$ son los operadores de energía cinética de las partículas lentas α (de masa M_α) y rápidas β (de masa m_β), respectivamente. $V_{rR}(\vec{r},\vec{R})$ tiene en cuenta todas las interacciones interpartículas, y $\hat{H}_r(\vec{r};\vec{R})$ es el Hamiltoniano para el sistema de las partículas rápidas con las partículas lentas fijas en la posición $\vec{R}$.

Se definen los factores de fase interno de las funciones de onda como:

$$i\hbar\int \Omega^*(\vec{R},t)\frac{\partial\Omega(\vec{R},t)}{\partial t}d\vec{R} = E \tag{3.5}$$

$$i\hbar\int \Xi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\Xi(\vec{r},t)}{\partial t}d\vec{r} = E_r(t) \tag{3.6}$$

donde

$$E = \iint \Xi^*(\vec{r},t)\Omega^*(\vec{R},t)\hat{H}(\vec{r},\vec{R})\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)d\vec{r}d\vec{R} \tag{3.7}$$

y $E_r(t)$ viene dada por la ecuación 3.2

Reemplazando en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

sistema completo se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},\vec{R},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R},t) \tag{3.8}$$

El miembro izquierdo se expande como:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},\vec{R},t)}{\partial t} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\{\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{t}E_r(t')dt'\right]\right\} \\ &= \{i\hbar\frac{\partial\Xi(\vec{r},t)}{\partial t}\Omega(\vec{R},t) + i\hbar\Xi(\vec{r},t)\frac{\partial\Omega(\vec{R},t)}{\partial t} \\ &\quad - \Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)E_r\}exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{t}E_r(t')dt'\right] \end{aligned} \tag{3.9}$$

Usando el Hamiltoniano de la ecuación 3.3 el miembro derecho de la ecuación 3.8 se reescribe de la forma

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R},t) &= \hat{H}\left\{\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{t}E_r(t')dt'\right]\right\} \\ &= \Big\{\Xi(\vec{r},t)\hat{T}_R\Omega(\vec{R},t) + \Omega(\vec{R},t)\hat{T}_r\Xi(\vec{r},t) \\ &\quad + V_{rR}(\vec{r},\vec{R})\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)\Big\}\,exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{t}E_r(t')dt'\right] \end{aligned} \tag{3.10}$$

Igualando las ecuaciones 3.9 y 3.10, multiplicando por la izquierda por $\Omega^*(\vec{R},t)$ e integrando sobre $\vec{R}$ se obtiene:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Xi(\vec{r},t)}{\partial t} + \Xi(\vec{r},t)(E-E_r) =& \Xi(\vec{r},t)\int\Omega^*(\vec{R},t)\hat{T}_R\Omega(\vec{R},t)d\vec{R} + \hat{T}_r\Xi(\vec{r},t) \\ &+ \Xi(\vec{r},t)\int\Omega^*(\vec{R},t)V_{rR}(\vec{r},\vec{R})\Omega(\vec{R},t)d\vec{R} \end{aligned} \tag{3.11}$$

donde hemos tenido en cuenta la ecuación 3.5 y la condición de normalización para $\Omega(\vec{R},t)$ ($\int\Omega^*(\vec{R},t)\Omega(\vec{R},t)d\vec{R} = 1$). Ahora, usando las ecuaciones 3.2, 3.5, 3.3 y

3.4 en el término $E - E_r$ resulta

$$\begin{aligned} E - E_r &= \iint \Xi^*(\vec{r},t)\Omega^*(\vec{R},t)\left(\hat{H}(\vec{r},\vec{R}) - \hat{H}_r(\vec{r},\vec{R})\right)\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)d\vec{r}d\vec{R} \\ &= \iint \Xi^*(\vec{r},t)\Omega^*(\vec{R},t)\hat{T}_R\Xi(\vec{r},t)\Omega(\vec{R},t)d\vec{r}d\vec{R} \\ &= \int \Xi^*(\vec{r},t)\Xi(\vec{r},t)d\vec{r}\int \Omega^*(\vec{R},t)\hat{T}_R\Omega(\vec{R},t)d\vec{R} \\ &= \int \Omega^*(\vec{R},t)\hat{T}_R\Omega(\vec{R},t)d\vec{R} \end{aligned} \tag{3.12}$$

Finalmente, sustituyendo 3.12 en 3.11 obtenemos la ecuación de Schrödinger efectiva para las variables $\vec{r}$:

$$i\hbar\frac{\partial\Xi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\beta m_\beta^{-1}\nabla^2_{r_\beta}\Xi(\vec{r},t) + \left\{\int \Omega^*(\vec{R},t)V_{rR}(\vec{r},\vec{R})\Omega(\vec{R},t)d\vec{R}\right\}\Xi(\vec{r},t) \tag{3.13}$$

Análogamente, igualando las ecuaciones 3.9 y 3.10, multiplicando por la izquierda por $\Xi^*(\vec{r},t)$, integrando sobre $\vec{r}$ y empleando 3.6 obtenemos la ecuación de Schrödinger efectiva para las variables $\vec{R}$:

$$i\hbar\frac{\partial\Omega(\vec{R},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha M_\alpha^{-1}\nabla^2_{R_\alpha}\Omega(\vec{R},t) + \left\{\int \Xi^*(\vec{r},t)H_r(\vec{r};\vec{R})\Xi(\vec{r},t)d\vec{r}\right\}\Omega(\vec{R},t) \tag{3.14}$$

Las ecuaciones 3.13 y 3.14 son las ecuaciones fundamentales del método TDSCF, donde las variables rápidas $\vec{r}$ se desplazan en el campo medio creado por las variables lentas $\vec{R}$, y viceversa. La retroalimentación entre los grados de libertad lentos y rápidos se considera en ambos sentidos.

El método de campo medio o de Ehrenfest se obtiene tomando el límite clásico de la dinámica de las partículas lentas, en la ecuación 3.14. Para ello, separamos el módulo y la fase de $\Omega(\vec{R},t)$ [83]:

$$\Omega(\vec{R},t) = A(\vec{R},t)exp\left[\frac{i}{\hbar}S(\vec{R},t)\right] \tag{3.15}$$

donde $A(\vec{R},t)$ y $S(\vec{R},t)$ se toman reales. Reemplazando 3.15 en la ecuación 3.14 y

separando en parte real y parte imaginaria, obtenemos las ecuaciones:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} \left(\nabla_{R_\alpha} S\right)^2 + \left[\int \Xi^*(\vec{r},t) H_r(\vec{r};\vec{R}) \Xi(\vec{r},t) \vec{r}\right]$$
$$= \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2} M_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{R_\alpha}^2 A}{A} \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_\alpha} A \cdot \nabla_{R_\alpha} S + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} A \nabla_{R_\alpha}^2 S = 0 \tag{3.17}$$

Estas dos ecuaciones son equivalentes a la ecuación de Schrödinger de 3.14. El límite clásico se obtiene tomando $\hbar \to 0$ en la ecuación 3.16, resultando

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} \left(\nabla_{R_\alpha} S\right)^2 + \left[\int \Xi^*(\vec{r},t) H_r(\vec{r};\vec{R}) \Xi(\vec{r},t) d\vec{r}\right] = 0 \tag{3.18}$$

que es la ecuación de Hamilton-Jacobi [84]. Podemos entonces identificar a $S(t)$ como la acción clásica,

$$S(t) = -\int^{t} H(t') dt' \tag{3.19}$$

y

$$\dot{\vec{R}} = M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_\alpha} S = M_{\alpha}^{-1} \vec{p}_{\alpha} \tag{3.20}$$

donde $H(t)$ es el valor medio de $H_r(\vec{r};\vec{R})$ que aparece en la ecuación 3.18. Esta ecuación es equivalente a la ecuación de movimiento de la mecánica newtoniana, que relaciona a la variación temporal del momento p con el gradiente de la energía potencial V ($dp/dt = -\nabla V$),

$$\frac{d\vec{p}_{\alpha}}{dt} = -\nabla_{\alpha} \left[\int \Xi^*(\vec{r},t) H_r(\vec{r};\vec{R}) \Xi(\vec{r},t) d\vec{r}\right] \tag{3.21}$$

Por tanto, las partículas lentas se mueven de acuerdo a la mecánica clásica, bajo el efecto de una superficie de energía potencial dada por el valor promedio del Hamiltoniano H_r de las partículas rápidas, es decir, un potencial de campo medio.

La ecuación 3.21 no define completamente el límite clásico, ya que la ecuación 3.13 que determina la evolución de la función de onda de las partículas rápidas, $\Xi(\vec{r},t)$, depende de la función de onda de las partículas lentas, $\Omega(\vec{R},t)$. Si reemplazamos $\Omega(\vec{R},t)$ en 3.13 por una función delta centrada en la posición de la trayectoria

clásica $\vec{R}(t)$, obtenemos

$$i\hbar\frac{\partial\Xi(\vec{r},t)}{\partial t} = H_r(\vec{r};\vec{R})\Xi(\vec{r},t) \tag{3.22}$$

Las ecuaciones 3.21 y 3.22 definen el método de campo medio o de Ehrenfest.

Como en la ecuación 3.22 para las partículas rápidas la coordenada clásica aparece explícitamente al reemplazarse la función de onda de las partículas lentas por la trayectoria clásica $\vec{R}(t)$, a partir de ahora la dependencia de $\Xi(\vec{r},t)$ con la coordenada $\vec{R}$ se indicará explícitamente también.

La ecuación 3.21 determina que las partículas clásicas evolucionan sujetas a un potencial promediado sobre los estados cuánticos. Por tanto, en el método de Ehrenfest o campo medio se desprecia la correlación de los movimientos clásicos y cuánticos. Los grados de libertad cuánticos responden rigurosamente al movimiento de las partículas cuánticas, mientras que el movimiento de la partículas clásicas es descrito por una sola trayectoria promedio. Este movimiento clásico sobre un potencial promedio no permite representar adecuadamente situaciones en las que las PES son tan diferentes que las trayectorias sobre superficies distintas divergen. Esta deficiencia se agrava cuando se intenta describir un canal de baja probabilidad. En esos casos, el camino clásico de Ehrenfest será más parecido a la trayectoria sobre el canal de más alta probabilidad y no logrará describir el canal de interés. Una descripción alternativa de la autoconsistencia entre los movimientos clásicos y cuánticos requiere un camino clásico distinto para cada estado cuántico, como en el método SH.

Otra desventaja del método de campo medio es que no respeta el principio de reversibilidad microscópica. Consideremos el caso de dos estados con una pequeña probabilidad de transición entre los estados 1 y 2. El potencial efectivo que gobierna el movimiento del sistema inicialmente en el estado 1 y que luego desarrolla una pequeña amplitud sobre el estado 2, no será muy diferente del potencial adiabático del estado 1. Sin embargo, el potencial efectivo para la trayectoria inversa, que comienza en el estado 2, será similar a la superficie de energía potencial adiabática 2. El camino directo y el inverso son gobernados por fuerzas muy diferentes, por lo que no se cumple la reversibilidad microscópica.

Una ventaja del método de campo medio es que se puede aplicar sin la necesidad

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

de elegir una base para desarrollar la función de onda. Se puede propagar numéricamente el paquete de ondas $\Xi(\vec{r}, \vec{R}, t)$, usando la ecuación 3.22, a lo largo de la trayectoria obtenida en forma autoconsistente a partir de 3.21. Eligiendo un conjunto de funciones base ortonormal cualquiera $\left\{\left|\Phi_j(\vec{r}, \vec{R})\right\rangle\right\}$, la función de onda $\Xi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ puede expandirse como:

$$\Xi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_j c_j(t)\Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t H_{jj}dt'\right) \tag{3.23}$$

donde se incluyó explícitamente una parte de la fase de los coeficientes de expansión. Los elementos matriciales H_{ij} son:

$$H_{ij}(\vec{R}) = \int \Phi_i^*(\vec{r}, \vec{R}) H_r \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \tag{3.24}$$

Sustituyendo la ecuación 3.23 en 3.22, multiplicando por la izquierda por $\Phi_i^*(\vec{r}, \vec{R})$ e integrando por $\vec{r}$ se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas para las amplitudes $c_j(t)$,

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\sum_{i \neq j} c_i(t)\left[\sum_\alpha \dot{\vec{R}}_\alpha \cdot d_{ij}^\alpha + \frac{i}{\hbar}H_{ij}\right] exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int^t (H_{ii} - H_{jj})dt'\right] \tag{3.25}$$

donde los acoplamientos no adiabáticos $d_{ij}^\alpha(\vec{R})$ vienen dados por

$$d_{ij}^\alpha(\vec{R}) = \int \Phi_i^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_{R_\alpha} \Phi_j(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \tag{3.26}$$

Así, si el paquete de ondas cuántico se expande en una base ortonormal, las amplitudes $c_j(t)$ a lo largo de una trayectoria de campo medio vienen dadas por la ecuación 3.26.

La figura 3.2 muestra un esquema del tratamiento de campo medio para un sistema que evoluciona en un potencial efectivo (V_{ef}) resultado del promedio de las PES de los estados cuánticos (S_1 y S_2 en el ejemplo).

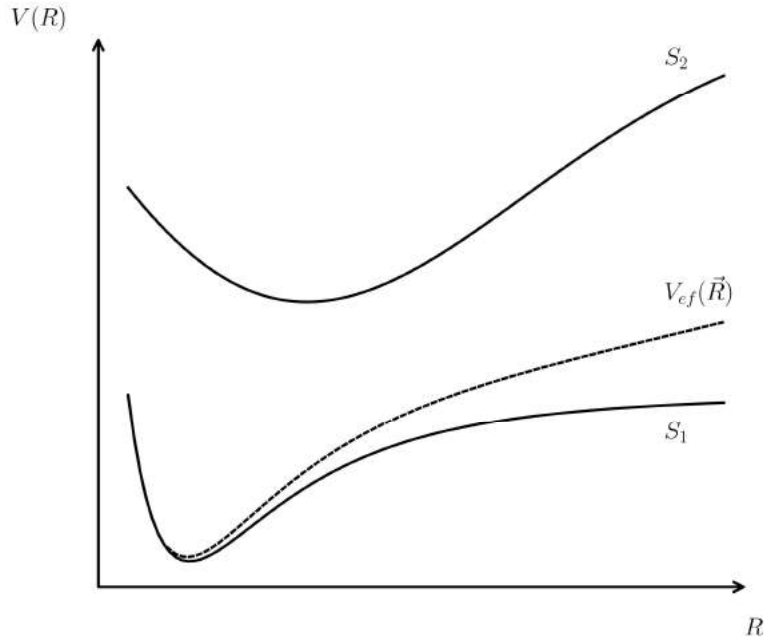


Figura 3.2: Esquema ilustrativo del método de Ehrenfest. Las curvas continuas representan dos superficies de energía potencial y la curva discontinua representa el potencial efectivo $V_{ef}(\vec{R})$.

3.2. Algoritmo de *Fewest-Switches Surface Hopping*

En el método híbrido clásico cuántico de campo medio o Ehrenfest descrito en la sección anterior, el movimiento del subsistema clásico es gobernado por una PES que se escoge como el promedio de los potenciales asociados a cada estado cuántico. Este tratamiento se obtiene como el límite clásico del tratamiento cuántico TDSCF, por tanto comparte alguna de sus propiedades, como la conservación de la energía total del sistema y la independencia de los resultados de la representación utilizada. El método de Ehrenfest puede ser aplicado satisfactoriamente cuando las PES correspondientes a los distintos estados cuánticos no son demasiado diferentes, ya que se requieren pocas trayectorias para alcanzar la convergencia en los resultados. Sin embargo, cuando las PES de los distintos estados cuánticos difieren significativamente, la aproximación de campo medio no representa correctamente la dinámica del sistema.

Un método híbrido clásico cuántico que permite solucionar las desventajas asociadas a la aproximación de campo medio es el método de saltos cuánticos (SH, del inglés *Surface Hopping*) [70]. Aunque no es rigurosamente su límite clásico, el método de SH se considera el análogo clásico del tratamiento cuántico TDSCF mul-

ticonfiguracional, que es aquel en el que la función de onda de la ecuación 3.1 es reemplazada por una suma sobre los estados cuánticos,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_i \Phi_i(\vec{r}; \vec{R})\Omega_i(\vec{R}, t) \tag{3.27}$$

donde las funciones $\Phi_i(\vec{r}; \vec{R})$ representan a las partículas rápidas $\vec{r}$ y las funciones $\Omega_i(\vec{R}, t)$ (diferentes de las $\Omega(\vec{R}, t)$ de la ecuación 3.1) describen la evolución de las coordenadas lentas $\vec{R}$ para cada estado cuántico i.

En esta sección describimos una extensión del método de SH, el algoritmo FSSH (del inglés *Fewest-Switches Surface Hopping*), desarrollado por Tully [76]. Este algoritmo fue diseñado para incorporar el acoplamiento entre los estados excitados, tratando separadamente los grados de libertad electrónicos y nucleares, y permitiendo transiciones entre varios estados acoplados del sistema clásico.

La función de onda electrónica total es un estado mixto, que se expresa en término de las funciones de base adiabáticas (soluciones de la ecuación 2.60)

$$\Psi(\vec{r}, R, t) = \sum_\alpha c_\alpha(t)\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}(t)) \tag{3.28}$$

donde $c_\alpha(t)$ son los coeficientes de la expansión. Sustituyendo la ecuación 3.28 en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{\mathbf{H}}\Psi$, multiplicando por la izquierda por $\phi^*_\beta(\vec{r}; \vec{R})$, e integrando por las coordenadas electrónicas, $\vec{r}$, obtenemos

$$i\hbar\dot{c}_\alpha(t) = c_\alpha(t)E_\alpha(\vec{R}) - i\hbar\sum_\beta c_\beta(t)\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} \tag{3.29}$$

donde el vector de acoplamiento no adiabático (NACR) viene dado por

$$\vec{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) \middle| \nabla_R \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}) \right\rangle$$

y el término escalar de acoplamiento no adiabático (NACT) se define como

$$\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}) \middle| \frac{d\phi_\beta(\vec{r}; \vec{R})}{dt} \right\rangle.$$

La matriz densidad dependiente del tiempo viene dada por los elementos

$a_{\alpha\beta}(t) = c^*_\alpha(t)c_\beta(t)$, donde sus elementos diagonales, $a_{\alpha\alpha} = c^*_\alpha(t)c_\alpha(t)$, dan las probabilidades de ocupación de los autoestados adiabáticos instantáneos, o sea, las poblaciones electrónicas, y los elementos no diagonales definen la coherencia.

Sustituyendo la expresión de la matriz densidad en la ecuación 3.29, y luego de un trabajo algebraico, se obtiene la expresión para el flujo de probabilidad

$$\dot{a}_{\alpha\alpha} = \sum_{\beta\neq\alpha} b_{\beta\alpha}(t) \tag{3.30}$$

donde

$$b_{\beta\alpha}(t) = -2Re(a^*_{\alpha\beta}\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta}) \tag{3.31}$$

El algoritmo FSSH permite que el sistema salte de un estado adiabático a otro en cualquier tiempo. Las transiciones pueden suceder entre cualquier par de estados, incluyendo transiciones hacia estados de energías más altas y transiciones a estados que no son los más cercanos en energía. Este algoritmo minimiza el número de saltos entre los estados cuánticos, sujeto a cumplir que a cada instante de tiempo la fracción de trayectorias clásicas en cada PES sea igual a la población cuántica relativa $|c_\alpha(t)|^2$ de dicho estado (en este caso el estado α).

A continuación describiremos detalladamente este algoritmo, considerando primeramente el caso de un sistema con dos estados cuánticos ($|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$) y un número N de trayectorias, que posteriormente extenderemos a varios estados cuánticos.

De las N trayectorias independientes del sistema, a tiempo t se encuentran $N_\alpha(t)$ en el estado $|\alpha\rangle$ y $N_\beta(t)$ en el estado $|\beta\rangle$. En el algoritmo FSSH, la fracción de trayectorias clásicas que se encuentra en cada estado a tiempo t viene dada por

$$n_\alpha(t) = N_\alpha(t)/N \tag{3.32}$$

$$n_\beta(t) = N_\beta(t)/N \tag{3.33}$$

siendo $n_\alpha(t)$ y $n_\beta(t)$ las poblaciones clásicas de los estados α y β respectivamente. Como debe cumplirse la condición de que las poblaciones clásicas sean iguales a las poblaciones cuánticas ($a_{\alpha\alpha}$ y $a_{\beta\beta}$), se define $N_\alpha(t) = a_{\alpha\alpha}(t)N$ y $N_\beta(t) = a_{\beta\beta}(t)N$, donde se ha considerado que el valor de $a_{\alpha\alpha}$ y $a_{\beta\beta}$ es aproximadamente el mismo para todas las trayectorias independientes [76].

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

En un paso de tiempo posterior $t + \Delta t$, correspondiente a un paso de integración clásico Δt, las poblaciones cuánticas han cambiado a $a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)$ y $a_{\beta\beta}(t + \Delta t)$ y la cantidad de trayectorias en cada estado electrónico será $N_\alpha(t+\Delta t) = a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)N$ y $N_\beta(t + \Delta t) = a_{\beta\beta}(t + \Delta t)N$. Supongamos $a_{\alpha\alpha}(t) > a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)$, y que, por tanto $a_{\beta\beta}(t) < a_{\beta\beta}(t+\Delta t)$ y $N_\beta(t) < N_\beta(t+\Delta t)$. Esta condición puede alcanzarse a través de una variedad infinita de trayectorias $N_{\alpha\to\beta}$ y $N_{\beta\to\alpha}$ involucradas en transiciones $|\alpha\rangle \to |\beta\rangle$ y $|\beta\rangle \to |\alpha\rangle$. Ya se mencionó anteriormente que el algoritmo FSSH plantea que el cambio neto en las poblaciones debe obtenerse a partir del mínimo número de transiciones $N_{\alpha\to\beta}$. Esto conduce a que la cantidad mínima de trayectorias que sufren transiciones del estado $|\alpha\rangle$ al $|\beta\rangle$ sea

$$N_{\alpha\to\beta} = N_\alpha(t) - N_\alpha(t + \Delta t) \tag{3.34}$$

y la probabilidad de que ocurra un salto $\alpha \to \beta$ se exprese como

$$g_{\alpha\to\beta} = \frac{N_{\alpha\to\beta}}{N_\alpha(t)} = \frac{(a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t))N}{a_{\alpha\alpha}(t)N} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)} \tag{3.35}$$

Tomando un paso de integración Δt suficientemente pequeño,

$$\dot{a}_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)\Delta t \approx a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t) - a_{\alpha\alpha}(t) \tag{3.36}$$

$$a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t) \approx a_{\alpha\alpha}(t) \tag{3.37}$$

Multiplicando y dividiendo por Δt la ecuación 3.35 y haciendo uso de las ecuaciones 3.36 y 3.37 se obtiene

$$\begin{aligned} g_{\alpha\to\beta} &= \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{\Delta t}\frac{\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} \\ &\approx -\frac{\dot{a}_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} \approx \frac{\dot{a}_{\beta\beta}(t + \Delta t)\Delta t}{a_{\beta\beta}(t)} \end{aligned} \tag{3.38}$$

donde hemos empleado el hecho que $a_{\alpha\alpha} + a_{\beta\beta} = 1$. Utilizando la ecuación 3.30 podemos escribir la probabilidad de que una trayectoria nuclear salte

$$g_{\alpha\beta}(t + \Delta t) = \Delta t\frac{b_{\beta\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}. \tag{3.39}$$

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

En cada paso de integración Δt, se calcula la probabilidad de salto $g_{\alpha\beta}$ y se compara con un número aleatorio uniforme $0 < \zeta < 1$ para determinar si ocurre o no la transición. Si el valor de $g_{\alpha\beta}$ es negativo, no tiene sentido físico, por lo que se le impone el valor cero. Si asumimos que los estados están ordenados de forma creciente según su orden de energía de transición, entonces un salto del estado α a otro estado β está permitido si

$$\sum_{\gamma=1}^{\beta} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq \sum_{\gamma=1}^{\beta+1} g_{\alpha\gamma}. \tag{3.40}$$

Si $\sum_{\gamma=1}^{M_{sim}} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq 1$ el sistema permanece en el estado α, donde M_{sim} es el número de estados incluidos en la simulación.

Cuando ocurre un salto, la trayectoria comenzará a evolucionar en la superficie de energía potencial del nuevo estado, y las velocidades nucleares se reescalan en la dirección del acoplamiento no adiabático para conservar la energía electrónica-nuclear total [85]. Si se predice el salto a un estado de más alta energía y la energía cinética de las coordenadas nucleares en la dirección del acoplamiento no adiabático no es suficiente, no se acepta el salto. Esto se conoce como saltos clásicamente prohibidos. El reescalamiento de las velocidades y los saltos prohibidos crean un balance entre las transiciones a estados de más y menor energía [86].

La figura 3.3 ilustra un esquema del tratamiento de FSSH para dos posibles trayectorias distintas, que en cada instante de tiempo evolucionan sobre una superficie de energía potencial adiabática (S_1 o S_2 en el ejemplo) y no en un campo medio (figura 3.2).

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

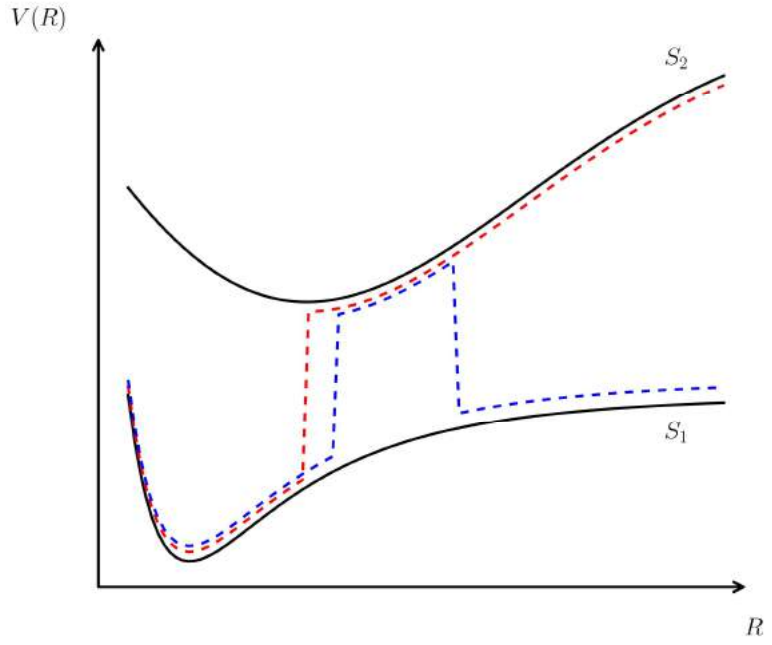


Figura 3.3: Esquema ilustrativo del método de FSSH. Las curvas negras representan dos superficies de energía potencial y las curvas discontinuas representan dos posibles trayectorias distintas como ejemplo del método de *Fewest-Switches Surface Hopping*.

3.2.1. Conservación de la energía total durante el salto

El procedimiento de la conservación de la energía en el algoritmo de *Fewest Switches Surface Hopping* lo hace capaz de reproducir de manera aproximada la distribución de Boltzmann de los estados cuánticos, lo cual es importante para una descripción apropiada de la relajación al equilibrio térmico y de otras propiedades termodinámicas.

Cuando ocurre un salto del estado α al β, la trayectoria comienza a propagarse sobre la superficie de energía potencial del estado β, E_β. Por tanto, es necesario realizar una ajuste de la energía cinética de los núcleos de forma que se conserve la energía total del sistema. Esto puede escribirse como

$$E = K_\alpha + E_\alpha = K_\beta + E_\beta \tag{3.41}$$

donde K_α y K_β son las energías cinéticas de los estados α y β, respectivamente.

Si ocurre un salto entre estos dos estados, existen dos posibilidades.

1. $E_\alpha < E_\beta$, entonces se tiene que cumplir que $K_\alpha > K_\beta$. Ahí puede darse el caso donde el valor de K_α no sea suficientemente alto como para ser disminuido

y K_β tenga que tomar valores negativos, lo cual no tiene sentido físico ya que la energía cinética, por definición ($K = mV^2/2$), es siempre positiva. En esta situación el salto es rechazado y la trayectoria continúa propagándose por el estado α.

2. $E_\alpha < E_\beta$, se tiene que verificar que $K_\alpha < K_\beta$. Para ello se realiza un ajuste de los momentos lineales nucleares a través de las velocidades nucleares, y la trayectoria evoluciona en la nueva PES. El ajuste de los momentos se realiza partiendo de la ecuación 3.41, escribiéndola como

$$E = \frac{|\vec{p}_\alpha|^2}{2M} + E_\alpha = \frac{|\vec{p}_\beta|^2}{2M} + E_\beta \tag{3.42}$$

donde $\vec{p}_i$ es el vector momento lineal nuclear en el espacio 3N coordenadas para los estados $i = \alpha, \beta$.

Así, podemos expresar $\vec{p}_i$ en términos de sus componentes y dirección:

$$\begin{aligned} \vec{p}_i &= p_{x_1}^{(i)}\vec{u}_{x_1} + p_{y_1}^{(i)}\vec{u}_{y_1} + p_{z_1}^{(i)}\vec{u}_{z_1} + p_{x_2}^{(i)}\vec{u}_{x_2} + ... + p_{x_N}^{(i)}\vec{u}_{x_N} \\ &= \sum_{j=1}^{N} p_{x_j}^{(i)}\vec{u}_{x_j} + p_{y_j}^{(i)}\vec{u}_{y_j} + p_{z_j}^{(i)}\vec{u}_{z_j} \quad j = 1, ..., N \quad i = \alpha, \beta \end{aligned} \tag{3.43}$$

Siendo $\vec{u}_{x_i}, \vec{u}_{y_i}, \vec{u}_{z_i}$ los versores en la dirección de x_i, y_i, z_i. Por lo tanto,

$$\left.\begin{aligned} p_{x_j} &= M\frac{\partial x_j}{\partial t} \\ p_{y_j} &= M\frac{\partial y_j}{\partial t} \\ p_{z_j} &= M\frac{\partial z_j}{\partial t} \end{aligned}\right\} \qquad j = 1, ..., N \tag{3.44}$$

Durante la transición no-adiabática, el vector momento lineal nuclear sufre un cambio en la dirección del NACR $\vec{d}_{\alpha\beta}$ [85], lo cual se puede representar como:

$$\vec{p}_\beta = \vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \tag{3.45}$$

donde $\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} = \dfrac{\vec{d}_{\alpha\beta}}{\|\vec{d}_{\alpha\beta}\|}$.

$\Delta\vec{p}$ se obtiene como:

$$
\begin{aligned}
|\vec{p}_\beta|^2 =& \vec{p}_\beta \cdot \vec{p}_\beta = (\vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}})(\vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}) \\
=& \vec{p}_\alpha\vec{p}_\alpha + \vec{p}_\alpha\Delta\vec{p}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} + \Delta\vec{p}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\vec{p}_\alpha + (\Delta\vec{p})^2\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \\
=& |\vec{p}_\alpha|^2 + 2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\Delta\vec{p} + (\Delta\vec{p})^2
\end{aligned}
\tag{3.46}
$$

donde, $|\vec{p}_\alpha|^2 = \sum_{j=1}^{N}(p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2)$.

Sustituyendo la ecuación 3.46 en la ecuación 3.42 se obtiene,

$$
2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\Delta\vec{p} + (\Delta\vec{p})^2 = 2m(E_\alpha - E_\beta)
$$

con lo que $\Delta\vec{p}$ se obtiene simplemente resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$
\begin{aligned}
(\Delta\vec{p})^2 + 2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\Delta\vec{p} + 2m(E_\beta - E_\alpha) = 0 \\
\Delta\vec{p} = \frac{-2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \pm \sqrt{(2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}})^2 - 8m(E_\beta - E_\alpha)}}{2}
\end{aligned}
\tag{3.47}
$$

3.2.2. *Trivial Unavoided Crossings*

Los cruces inevitables (*Unavoided Crossings*) entre las superficies de energía potencial de estados excitados son eventos frecuentes durante la relajación electrónica y tienen efectos significativos en los procesos fotoquímicos [87, 88]. En pequeñas y medianas moléculas conjugadas, los cruces inevitables pueden ocurrir entre estados interactuantes que se vuelven acoplados temporalmente. Sin embargo, en moléculas poliatómicas extensas formadas por unidades cromóforas débilmente acopladas, pueden tener lugar casos especiales de cruces permitidos entre estados no interactuantes, localizados sobre segmentos moleculares separados espacialmente. En estos tipos de cruces, denominados cruces triviales permitidos (*trivial unavoided crossings*), los acoplamientos no adiabáticos se comportan como picos fuertemente localizados en el punto exacto de cruce, mientras que un instante antes o después son prácticamente despreciables. En las simulaciones NA-ESMD, debido al paso de tiempo finito que se emplea en la propagación numérica de los grados de libertad cuánticos y clásicos, algunos cruces pueden no ser detectados. Un fallo en la detec-

ción de estos *trivial unavoided crossings* puede conducir a una incorrecta asignación de los estados adiabáticos, definidos de acuerdo a su ordenamiento de energía a cada instante de tiempo. Esto produce cambios bruscos en las poblaciones de los estados, cambios que carecen de sentido físico [89, 90].

Este problema puede ser evitado realizando un seguimiento en el tiempo de las identidades de los estados [89]. De este modo, se asignan nuevos estados en $t + \Delta t$ en términos de los estados del tiempo anterior t. La correspondencia entre ambos conjuntos de estados se basa en el valor máximo de sus solapamientos. Los solapamientos máximos se obtienen maximizando la traza del cuadrado de la matriz de solapamiento $\mathbf{S}$, cuyos elementos ($s_{\beta\alpha}$) se definen como el producto escalar:

$$s_{\beta\alpha}(t; t + \Delta t) = |\phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}(t)) \cdot \phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}(t + \Delta t))| \tag{3.48}$$

La asignación se logra permutando las columnas de esta matriz mediante el algoritmo de Coste Mínimo (Min-Cost o Min-Sum) [91, 92]. Este algoritmo, comúnmente usado en Economía para minimizar matrices de costo, encuentra una correspondencia uno a uno entre las filas y columnas de una matriz realizando permutaciones entre las columnas de modo que la traza de la matriz resultante sea mínima. Con el fin de maximizar la matriz de solapamiento, hemos aplicado el algoritmo de Min-Cost a la matriz $\mathbf{S}'$ formada por los valores negativos de $\mathbf{S}$ ($s'_{\beta\alpha} = -s_{\beta\alpha}$) [91, 93, 94].

Dada que la probabilidad de que más de dos cruces tengan lugar en el mismo intervalo de tiempo es casi despreciable, la reasignación de estados está limitada a valores de $\alpha = \beta \pm 2$. Así, solo aquellos estados $\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}(t + \Delta t))$ cuyo ordenamiento de energía está en la ventana de $(\beta - 2, \beta + 2)$ serán candidatos para ser reasignados al estado $\phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}(t))$. El procedimiento de reasignación de estados debe estar sujeto a ciertas restricciones con el objetivo de hacerlo compatible con las transiciones predichas usando el algoritmo FSSH. Durante los variados *trivial unavoided crossings* que ocurren en las simulaciones NA-ESMD, se obtiene un amplio rango de valores de los acoplamientos no adiabáticos dependiendo de la proximidad del punto actual al punto exacto de cruzamiento y el grado de interacción entre los estados. El algoritmo FSSH se prioriza por debajo de cierto umbral s_{lim}, debido a que se considera que los estados adiabáticos son mezclados producto de su interacción y consecuente acoplamiento.

En cada paso de tiempo, las reasignaciones posibles de un estado α se evalúan de acuerdo al criterio de máximo solapamiento, usando el algoritmo de Min-Cost. Si este algoritmo identifica un solapamiento máximo, mayor que s_{lim}, entre el nuevo estado α y otro estado β, entonces α es reasignado a β, intercambiando sus poblaciones y cancelando sus acoplamientos. Por el contrario, si se predice una reasignación del estado α al β pero $s_{\alpha\beta} < s_{lim}$, entonces el paso de tiempo cuántico δt es reducido a un cierto número N_c. De este modo se evalúa si algún acoplamiento entre los estados intermedios cumplen con la condición:

$$s_{\beta\alpha}\left(t + n\frac{\Delta t}{N_c}; t + (n+1)\frac{\Delta t}{N_c}\right) = \phi_\beta\left(\vec{r}, \vec{R}\left(t + n\frac{\Delta t}{N_c}\right)\right) \cdot \phi_\alpha\left(\vec{r}, \vec{R}\left(t + (n+1)\frac{\Delta t}{N_c}\right)\right) > s_{lim} \tag{3.49}$$

donde $(n = 0, \ldots, N_c)$ son los pasos adentro de cada paso de tiempo clásico Δt al cual tendría lugar un cruzamiento permitido. Si la condición anterior no se cumple, el sistema está en presencia de un cruce evitable entre los estados que interactúan, y la mezcla de estados dependerá de la fuerza de sus acoplamientos no adiabáticos. Por tanto, el sistema evolucionará sobre el estado α y las probabilidades de transición serán evaluadas según el algoritmo FSSH.

El valor de s_{lim} separa arbitrariamente los cruces permitidos entre estados interactuantes y los *trivial unavoided crossings* entre estados no interactuantes. Cuando la reasignación de estados es detectada, los valores de $s_{\beta\alpha}(t + \Delta t)$ menores que s_{lim} se interpretan como cruzamientos permitidos entre estados interactuantes y sus correspondientes poblaciones electrónicas están sujetas al algoritmo FSSH. Valores de $s_{\beta\alpha}(t + \Delta t)$ mayores a s_{lim} se consideran como *trivial unavoided crossings* entre estados no interactuantes, con una probabilidad igual a 1 para que la población del estado β evaluado en t sea reasignado al estado α en $t + \Delta t$. El estado electrónico actual queda sujeto a cambios a través de la simulación NA-ESMD según si hay cruces entre estados regulados por el algoritmo FSSH o de acuerdo a los cruzamientos triviales permitidos.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

3.3. Cálculo de los estados excitados.

El método NA-ESMD empleado en esta tesis, hace uso de la aproximación CEO (del inglés *Collective Electron Oscillator*) [95, 96] para el cálculo de los estados excitados. Esta aproximación halla la solución para la ecuación de movimiento de Hartree Fock dependiente del tiempo (TDHF) [97] para la matriz densidad de un solo electrón [98] de una molécula que se mueve en un campo eléctrico externo

$$\rho_{mn}(t) = \left\langle \Psi(t) \left| c_m^\dagger c_n \right| \Psi(t) \right\rangle \tag{3.50}$$

donde $|\Psi(t)\rangle$ es la función de onda de varios electrones, $c_m^\dagger$ y c_n son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, y los índices n y m corresponden a las funciones base de los orbitales atómicos (AO). Por simplicidad, consideramos que estas funciones base de los AO son ortonormales y linealmente independientes, y omitimos los índices correspondientes al espín [96]. Se introduce un conjunto de matrices de densidad monoelectrónicas definidas como

$$(\rho^{\alpha\beta})_{mn} = \left\langle \phi_\alpha \left| c_m^\dagger c_n \right| \phi_\beta \right\rangle \tag{3.51}$$

donde α y β representan los autoestados adiabáticos electrónicos del sistema, que son la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para los electrones. En adelante omitiremos los índices m y n y, a menos que lo especifiquemos de otra forma, asumiremos que todas las matrices son $K \times K$, donde K es el tamaño del conjunto de funciones base. Así, ρ^{gg} es la matriz densidad del estado fundamental [98], donde $\rho^{g\alpha} = \xi_\alpha$ son las matrices de densidad de transición (TD) [96] que representan los cambios en la matriz densidad inducidos por una transición óptica del estado fundamental $|g\rangle$ a un estado excitado $|\alpha\rangle$ En la aproximación TDHF, estas cantidades son las autofunciones del operador de Liouville $\mathbf{L}$ para dos partículas de la ecuación de movimiento de TDHF [96, 97]

$$\mathbf{L}\xi_\alpha = \Omega_\alpha \xi_\alpha. \tag{3.52}$$

En esta ecuación, Ω_α representa las energías electrónicas de transición para la excitación $|0\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$. Los autovectores Ω_α cumplen las siguientes condiciones de

normalización:

$$\langle \xi_\alpha | \xi \beta \rangle = Tr(\rho^{gg}[\xi_\alpha^\dagger, \xi_\beta]) = \delta_{\alpha\beta} \tag{3.53}$$

donde la traza ($Tr()$) incluye las variables espaciales y de spin y $[\ldots,\ldots]$ es el conmutador de operadores.

La ecuación 3.52 puede ser reescrita en la representación de orbitales atómicos de forma matricial [96, 97]

$$\begin{pmatrix} A & B \\ -B & -A \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \tag{3.54}$$

conocida como la ecuación de autovalores de la aproximación de fase aleatoria (RPA, del inglés *Random Phase Aproximation*) de primer orden, donde X y Y son los componentes partícula-hueco y hueco-partícula, respectivamente, de la matriz densidad

$$\xi = \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \tag{3.55}$$

en la representación de orbitales moleculares. La matriz A es idéntica a la matriz de CIS, y la matriz B representa las correlaciones electrónicas de orden superior incluidas en la aproximación TDHF. Se puede encontrar una solución aproximada la ecuación 3.54 si despreciamos B, lo que resulta en una ecuación de autovalores simplificada

$$AX = \Omega X \tag{3.56}$$

Esta aproximación que permite una más rápida diagonalización es conocida como la aproximación de Tamm-Dancoff.

El procedimiento de CEO utiliza una técnica de diagonalización de Davidson muy eficiente [99–101] al nivel de CIS para calcular las frecuencias de excitación con un costo numérico de $\mathcal{O}(N^3)$, evitando así el costo que implica la diagonalización directa del operador de Liouville ($\mathcal{O}(N^6)$). Esto es posible gracias a que la acción del operador $\mathbf{L}$ sobre una matriz de un solo electrón ξ puede ser calculada *on the fly* sin construir ni almacenar la matriz $\mathbf{L}$ en la memoria,

$$\mathbf{L}\xi = [\mathbf{F}(\rho^{gg}), \xi] + [\mathbf{V}(\xi), \rho^{gg}] \tag{3.57}$$

$F(\rho^{gg})$ es la matriz de Fock para un solo electrón (igual a $F_{\mu\nu}$ en la ecuación 2.99), con elementos

$$F_{mn}(\rho^{gg}) = h_{mn} + V_{mn}(\rho^{gg}) \tag{3.58}$$

h_{mn} son los elementos matriciales del operador $\hat{\mathbf{h}}_i$ de la ecuación 2.78, que describe la energía cinética y la atracción nuclear para un electrón. El operador $\mathbf{V}$ representa las interacciones Coulombianas y de intercambio y viene dado por

$$V_{mn}(\xi) = \sum_{kl}^{K} \xi_{kl} \left(\langle mn|kl\rangle - \frac{1}{2} \langle mk|nl\rangle \right) \tag{3.59}$$

donde los índices m,n,k y l varían sobre las funciones de onda bases y $\langle mn|kl\rangle$ son las integrales bielectrónicas que representan las interacciones Coulombianas entre dos electrones.

3.4. Localización espacial de las densidades de transición electrónica.

Las matrices de transición electrónica definidas en la sección anterior, (ecuación 3.51),se calculan empleando la aproximación CEO [102, 103] y pueden ser escritas para la transición del estado básico g a un estado excitado α según

$$(\rho^{g\alpha})_{mn} = \left\langle \phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}(t)) \left| c_m^\dagger c_n \right| \phi_g(\vec{r};\vec{R}(t)) \right\rangle \tag{3.60}$$

donde $\phi_g(\vec{r};\vec{R}(t))$ y $\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}(t))$ son las funciones de onda adiabáticas de los electrones, calculadas en la aproximación CIS, para el estado básico y el estado excitado, respectivamente. Al igual que explicamos en la sección anterior, los elementos diagonales de $(\rho^{g\alpha})_{nn}$ representan la carga neta en la distribución de la densidad electrónica del n-ésimo orbital atómico cuando la molécula sufre una transición del estado g al α, y por ello, los valores de $(\rho^{g\alpha})_{nn}$ son relevantes de manera directa para los cambios ópticamente inducidos. Por otro lado, los elementos no diagonales $(\rho^{g\alpha})_{mn}$ ($m \neq n$) representan la probabilidad de transferencia electrónica entre los orbitales m y n, describiendo fenómenos inducidos ópticamente, como la coherencia electrónica

y la transferencia de cargas. La condición usual de normalización $\sum_{n,m} (\rho^{g\alpha})^2_{nm} = 1$ se conserva para la aproximación CIS [40, 104].

En el estudio de la transferencia de energía luego de la fotoexcitación de un sistema molecular complejo multicromóforo, siguiendo la metodología NA-ESMD, resulta útil calcular la fracción de TD localizada en determinados fragmentos del sistema usando

$$(\rho^{g\alpha})^2_{Unidad-X} = \sum_{n_A m_A} (\rho^{g\alpha})^2_{n_A m_A} + \frac{1}{2} \sum_{n_C m_C} (\rho^{g\alpha})^2_{n_C m_C} \tag{3.61}$$

donde el subíndice A corre sobre los átomos que corresponden al fragmento o unidad X y el subíndice C identifica a los átomos compartidos entre dos fragmentos. En este trabajo, para simplificar notación, empleamos $\delta_{Unidad-X(t)} = (\rho^{g\alpha})^2_{Unidad-X}$. En este sentido, el análisis de las densidades de transición electrónicas proveen una imagen simplificada de los cambios en la localización/deslocalización de la función de onda durante los procesos fotoinducidos estudiados.

Adicional a la información que ofrece el cálculo de las densidades electrónicas acerca de la localización de la excitación, en muchos casos resulta útil emplear otra medida que nos indica cuan localizada o deslocalizada está la energía en el sistema. Este grado de localización/deslocalización de la excitación puede ser visto a través del número de participación (PN, del inglés *Participation Number*), que se define a partir de la TD según la ecuación

$$P = [\sum_{X}^{N_d} (\delta^{0\alpha})^2_X]^{-1} \tag{3.62}$$

siendo $\delta^{0\alpha}_X$ la fracción de TD localizada en la unidad X. Una completa localización de la TD en una unidad o fragmento de la molécula implica valores de $P \approx 1$. Mientras que $P \approx N_d$ representa la deslocalización de la densidad de transición en los N_d fragmentos en que se dividió el sistema para el cálculo de la TD.

3.5. Implementación de la simulación de NA-ESMD

3.5.1. Generación de las condiciones iniciales

Como *Surface Hopping* requiere la propagación de un conjunto de trayectorias clásicas, en nuestras simulaciones NA-ESMD la preparación de las condiciones iniciales (las geometrías y velocidades nucleares) son un paso preliminar crítico. El muestreo inicial del espacio conformacional, anterior a cualquier excitación electrónica, debería representar el conjunto equilibrado de las moléculas en las condiciones termodinámicas dadas. Generalmente, esto requiere calcular una dinámica larga de BO para el estado fundamental, donde se permite que el sistema alcance el equilibrio térmico y una vez llegado a ese punto, se continúa con la dinámica para generar un conjunto de posiciones y momentos iniciales que servirán de punto de partida para las simulaciones de estados excitados.

3.5.2. Cálculo del espectro de absorción

Para cada geometría muestreada en 3.5.1, se calculan las energías E_α de los estados excitados α, y las fuerzas de oscilador, f_α, proporcional a la intensidad de absorción de cada estado electrónico,

$$f_\alpha = \langle \phi_0 \left| \mu_{0\alpha} d \right| \phi_\alpha \rangle \tag{3.63}$$

donde $\mu_{0\alpha}$ es el momento dipolar de transición, dado por $\mu_{0\alpha} = \langle \phi_0 \left| p \right| \phi_\alpha \rangle$, p es el momento dipolar eléctrico ($p = \sum_i q_i r_i$), q las cargas, r_i las coordenadas atómicas relativas y d el campo eléctrico del láser.

Los cálculos de E_α y f_α permiten simular el espectro de absorción de la molécula como un histograma ponderado según la f_α correspondiente a cada E_α. Para ello, lo primero es generar una gaussiana centrada en cada valor de energía. Como puede ser que no tengamos suficientes valores para obtener una curva suave, generamos N_g valores de energías E'_α entorno al valor de E_α, con un ancho de $2FWHM$:

$$E'_\alpha(k) = E_\alpha - 2FWHM + \frac{4kFWHM}{N_g} \qquad k = 1 \ldots N_g \tag{3.64}$$

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

donde $FWHM$ es el ancho a la mitad de la altura de una distribución gaussiana. Las fuerzas de oscilador, f'_α para cada una de las energías $E'_\alpha(k)$, se calculan a partir de

$$f'_\alpha(E'_\alpha(k)) = f_\alpha \sum_{k=1}^{N_g} e^{(-(E'_\alpha(k)-E_\alpha)^2)/2\sigma^2}. \tag{3.65}$$

siendo $\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}}$. Finalmente el espectro de absorción simulado se obtiene del histograma de $E'_\alpha(k)$ ponderado según los valores de $f'_\alpha(E'_\alpha(k))$ por cada estado electrónico α considerado.

3.5.3. Fotoexcitación

El siguiente paso es poblar el estado excitado inicial, estableciendo los valores iniciales de los coeficientes electrónicos, teniendo en cuenta la longitud de onda del láser, el ancho del pulso, la energía y la fuerza de oscilador de cada estado electrónico. El estado inicial se escoge de acuerdo con una ventana de Frank-Condon correspondiente a un láser gaussiano [89].

La figura 3.4 muestra este procedimiento.

En la metodología NA-ESMD, el estado inicial de las dinámicas depende de f_α y E_α de cada estado excitado, α. Primeramente, las f_α son normalizadas tal que

$$f'_\alpha = f_\alpha / \sum_{\alpha=1}^{n} f_\alpha$$

(n es el número de estados excitados simulados). Luego calculamos $z_\alpha = f'_\alpha g_\alpha$, donde g_α define una gaussiana de la forma:

$$g_\alpha = exp\left[-(E_{láser} - E_\alpha)^2\sigma^2\right] \tag{3.66}$$

siendo $E_{láser}$ es la Energía del láser y E_α es la energía del estado excitado α ($E_\alpha = E_0 + \Omega_\alpha$). σ es el parámetro de la gaussiana del láser que tiene la forma:

$$f(t) = exp(-t^2/2\sigma^2). \tag{3.67}$$

a partir del cual se puede calcular el $FWHM$ (ancho del pulso láser a la mitad de

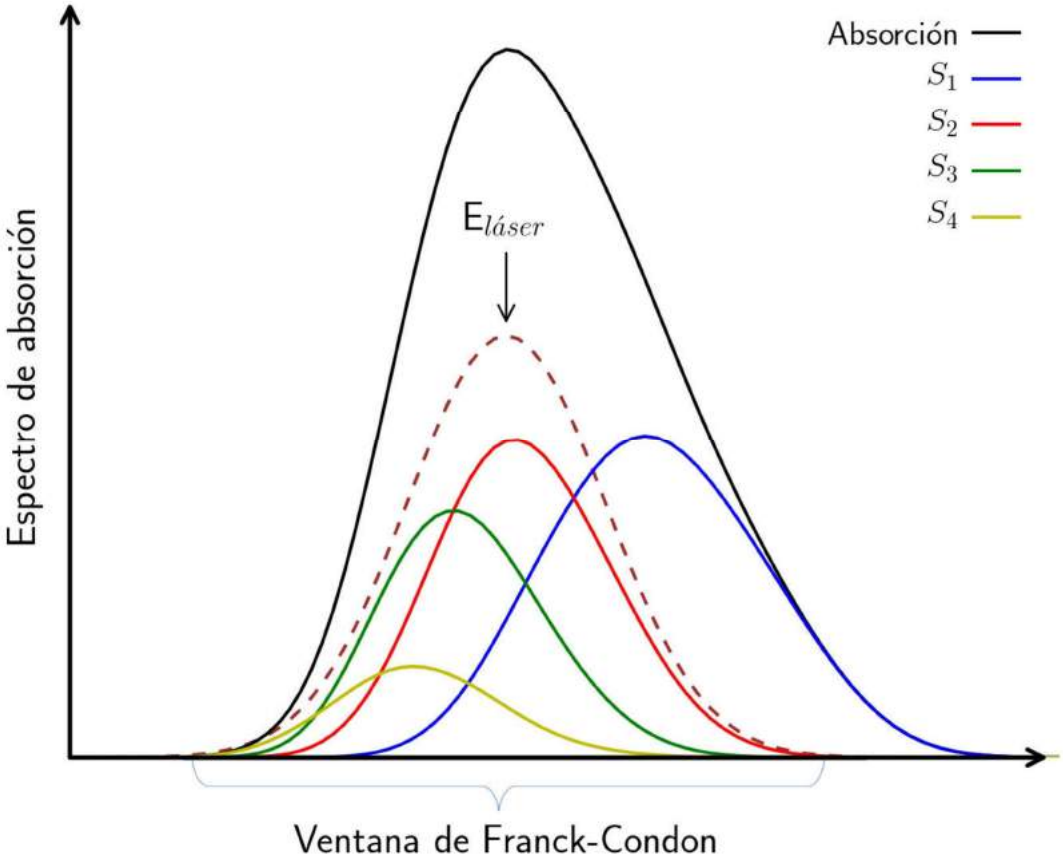


Figura 3.4: Representación de la ventana de Franck-Condon para seleccionar el estado electrónico inicial. La línea negra representa el espectro de absorción mientras que las líneas continuas de colores son las contribuciones de los distintos estados electrónicos. Las líneas discontinuas representan la forma del láser gaussiano, cuya longitud de onda, en este ejemplo, se eligió igual a la del espectro de absorción (línea negra).

la altura de la gaussiana) como $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$. En esta tesis se usó un valor de $FWHM = 100fs$, y por consiguiente $\sigma = 42{,}46fs$. Por último, se normalizan los valores de z_α ($z'_\alpha = z_\alpha / \sum_{\alpha=1}^{n} z_\alpha$), se genera un número aleatorio s y se elige el estado inicial k que cumple con la condición

$$\sum_{\alpha=1}^{k} z'_\alpha < s < \sum_{\alpha=1}^{k+1} z'_\alpha. \tag{3.68}$$

3.5.4. Propagación de los grados de libertad nucleares y electrónicos.

Luego de la fotoexcitación, los núcleos evolucionan en una superficie de energía potencial de un estado excitado de acuerdo con la ecuación de movimiento de Langevin [105] a temperatura constante,

$$M_i\ddot{R}_i(t) = -\nabla E_\alpha(\vec{R}(t)) - \gamma M_i\dot{R}_i(t) + \mathbf{A}_i(t). \tag{3.69}$$

que es integrada implementando el algoritmo numérico de *Velocity Verlet* [106] (sección 2.1.1), donde M_i, $\ddot{R}_i(t)$ y $\dot{R}_i(t)$ representa la masa, la aceleración y la velocidad del i-ésimo núcleo, respectivamente. La fuerza estocástica $\mathbf{A}(t)$ depende de la temperatura y del coeficiente de fricción γ (ps^{-1}). Esta obedece el teorema de disipación-fluctuación que satisface la condición [105]:

$$\langle \mathbf{A}_i(t) \cdot \mathbf{A}_j(t + \Delta t)\rangle = 2M_i\gamma k_B T\delta(\Delta t)\delta_{ij}$$

donde el símbolo $\langle \ldots \rangle$ denota un promedio sobre el tiempo, k_B es la constante de Boltzmann y $\delta(\Delta t)$ y δ_{ij} son las funciones delta de Dirac y de Kronecker respectivamente. La superficie de energía potencial de los estados excitados, $(E_\alpha(\vec{R}(t)) = E_0(\vec{R}(t)) + \Omega_\alpha(\vec{R}(t)))$ [40], y los gradientes que aparecen en la ecuación 3.69 se calculan en cada punto de la trayectoria, $\vec{R}(t)$, en el intervalo Δt.

La ecuación 3.29 se resuelve numéricamente, para ello separamos los coeficientes $c_\alpha(t)$ en módulo y fase ($c_\alpha(t) = \sigma_\alpha e^{i\theta\alpha}$) y sustituyendo en Eq. 3.29 se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas,

$$\dot{\sigma}_\alpha = -\sum_\beta \sigma_\beta \cos(\theta_\beta - \theta_\alpha)\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} \tag{3.70}$$

$$-\hbar\sigma_\alpha\dot{\theta}_\alpha = \sigma_\alpha E_\alpha + \hbar\sum_\beta \sigma_\beta \sin(\theta_\beta - \theta_\alpha)\vec{R} \cdot \dot{\vec{d}}_{\alpha\beta} \tag{3.71}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales se resuelve simultáneamente empleando el algoritmo de Runge-Kutta-Verner de 5to y 6to orden sobre el código diseñado por Hull, Enright y Jackson [107, 108] (sección 2.1.4). De este modo, las ecuaciones 3.70 y 3.71 se resuelven a lo largo de la trayectoria $\vec{R}(t)$ de manera simultánea, que es la esencia de la propagación híbrida cuántica-clásica.

En la dinámica electrónica ultrarrápida se requiere un paso de tiempo cuántico pequeño $\delta t < \Delta t$ para la propagación de los coeficientes electrónicos. En cada paso de tiempo clásico Δt se calculan las fuerzas y en cada paso cuántico δt se evalúan las energías de los estados excitados $E_\alpha(\vec{R}(t))$ y los vectores de acoplamiento no adiabáticos $\vec{d}_{\alpha\beta}$ entre todos los pares de estados excitados. Los valores de las coor-

denadas nucleares a $t + n\delta t$ ($n = 0, \ldots, N_q - 1 = (\Delta t/\delta t) - 1$) se obtienen usando las ecuaciones de *Velocity Verlet* con $\ddot{\vec{R}}$ y $\dot{\vec{R}}$ evaluados en t. Adicionalmente, el método de Runge-Kutta-Verner de 5to y 6to orden también requiere los valores de las energías y los $\vec{d}_{\alpha\beta}$ a distintos puntos del intervalo $t, t + \delta t$. Para obtener estos valores se utiliza un esquema de interpolación y extrapolación lineal, donde el número de pasos usado por interpolación es variable y depende de cuan rápido cambien las cantidades mecanocuánticas con el tiempo. Como el paso de integración es bastante pequeño, los métodos de Runge-Kutta son más exactos, pero demandan mayor costo computacional que los métodos de Verlet, que permiten emplear un paso de integración mayor manteniendo una exactitud razonable.

El valor de δt debe ser suficientemente pequeño, de forma que permita encontrar picos de fuertes acoplamientos no adiabáticos, de lo contrario se subestimarán algunas probabilidades de transición. Los coeficientes electrónicos se propagan usando las ecuaciones 3.70 y 3.71, y las probabilidades de salto $g_{\alpha\beta}$ se evalúan en cada paso clásico a partir de la suma de las probabilidades $b_{\beta\alpha}$ de todos los pasos cuánticos incluidos en un mismo intervalo clásico ($\Delta t = N_q \delta t$) [109]. Esto implica reemplazar la expresión $b_{\beta\alpha}\Delta t$ de la ecuación 3.39 por $\sum_{j=1}^{N_q} b_{\beta\alpha}\delta t$, resultando entonces la siguiente ecuación para el cálculo de las probabilidades de salto:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{j=1}^{N_q} b_{\beta\alpha}}{a_{\alpha\alpha}} \delta t \tag{3.72}$$

3.6. Decoherencia electrónica

Los métodos de SH se basan en la aproximación de trayectorias independientes, o sea, consideran que no hay intercambio de información entre las trayectorias. En la formulación FSSH, las ecuaciones de movimiento para los coeficientes cuánticos se propagan coherentemente a lo largo de cada trayectoria nuclear [76]. En una región de fuerte acoplamiento, un paquete de ondas puede ramificarse en múltiples subpaquetes en cada superficie. Posterior al salto, los dos subpaquetes permanecen en una región de acoplamiento no adiabático y, siguiendo la receta del FSSH, continúan para someterse a una evolución coherente en el tiempo. Sin embargo, estos subpa-

quetes podrían comenzar a evolucionar independientemente uno del otro, una vez que se hayan separado suficientemente en el espacio de fase, el proceso se conoce como decoherencia electrónica [90].

La decoherencia electrónica se sobrestima en el algoritmo de FSSH [56, 76]: La interferencia entre las amplitudes cuánticas de los subpaquetes es despreciada, causando que los estados sean más coherentes que lo que deberían. En principio, la decoherencia puede ser incluida simulando un baño de trayectorias con las mismas condiciones iniciales, pero con diferente secuencia de número aleatorio, usado para determinar los saltos entre los estados adiabáticos. Los saltos ocurrirán a tiempos distintos y las trayectorias se diferenciarán entre sí. Cuando se promedian, la interferencia entre las trayectorias provee la decoherencia cuántica. Sin embargo, esto debe hacerse para un conjunto de diferentes condiciones iniciales, requiriendo una doble sumatoria, lo que aumenta en gran medida el costo computacional. Así mismo, si uno de los paquetes divergentes pasa por una región de fuerte acoplamiento múltiples veces, el paquete de onda puede ramificarse nuevamente, complicando el problema de la decoherencia original.

Tener en cuenta la decoherencia es un efecto importante, el cual influenciará en la exactitud de los resultados de las simulaciones. Es importante notar que la decoherencia puede ser incorporada correctamente solo a través de una formulación de matriz densidad completa [110]. El formalismo de FSSH se designa para asegurar que en cualquier tiempo, la fracción de las trayectorias clásicas que evolucionan en cada estado cuántico sea igual a la probabilidad cuántica promedio de ese estado. Sin embargo, en muchos sistemas, se viola este requerimiento llamado "consistencia interna" [111, 112]. En general, este desacuerdo puede ser causado por las transiciones prohibidas clásicamente o por la divergencia de trayectorias independientes que pasan por regiones de fuerte acoplamiento. Las transiciones prohibidas clásicamente son el resultado de una energía insuficiente en las coordenadas nucleares (en la dirección del acoplamiento no adiabático) para conservar la energía total. Algunas mejoras al algoritmo de FSSH se han propuesto para eliminar las transiciones clásicamente prohibidas [112, 113]. Así mismo, se han diseñado varios métodos para incorporar la decoherencia en el algoritmo FSSH [112, 114–120].

En esta tesis adoptamos la aproximación de Decoherencia Instantánea [90], que

consiste en reinicializar al valor 1 el coeficiente cuántico c_α del estado actual después de cada intento de salto (independientemente de si el salto es permitido o prohibido) permitiendo que continúen evolucionando de acuerdo a la ecuación 3.29.

En este método, el paquete de ondas puede viajar sobre diferentes PES, poblando estados de energías más bajas y permitiéndole al sistema saltar de superficie. Sin embargo, después de cada intento de salto, los coeficientes cuánticos del nuevo estado (si el salto es permitido) o del estado actual (si el salto es prohibido) se reinicializan al valor de 1. Así mismo, se hacen 0 las poblaciones de los estados distintos del nuevo estado o del estado actual, según si el salto es permitido o prohibido, respectivamente. Este método está basado en la suposición de que el paquete de ondas, que viaja sobre diferentes superficies, debe separarse instantáneamente en el espacio de fases y evolucionar independientemente. Después de reinicializar los coeficientes, estos siguen evolucionando según la ecuación 3.29 y el paquete de ondas se sigue ensanchando hasta que vuelva a ocurrir otro intento de salto.

Esta aproximación ofrece una mejora significativa en la correspondencia entre los sistemas clásicos y cuánticos [40] sin implicar un costo computacional adicional.

El siguiente esquema muestra un resumen del algoritmo NA-ESMD.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

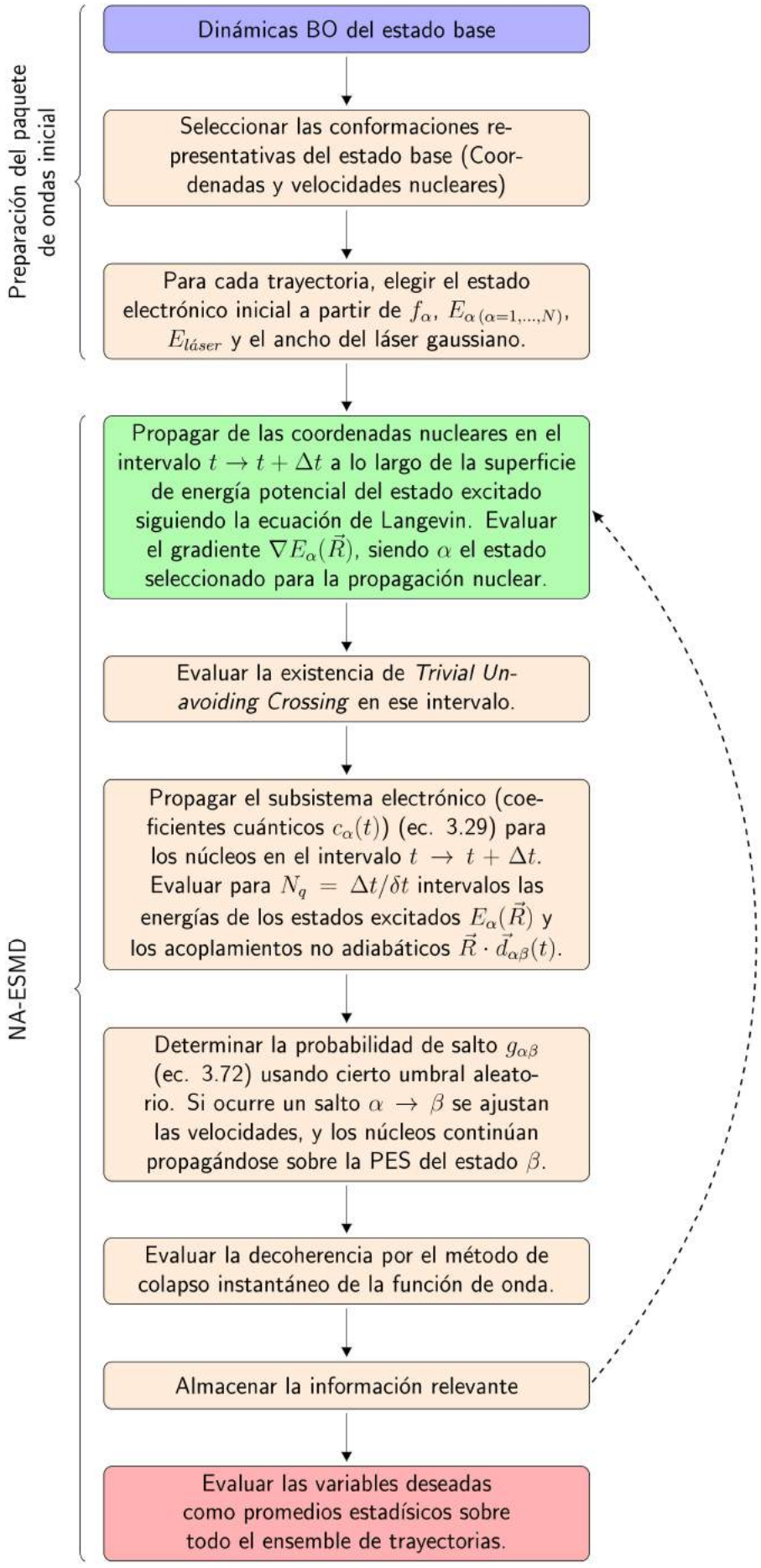


Figura 3.5: Diagrama de flujo del algoritmo NA-ESMD

3.7. Método del Mínimo Flujo

La evolución temporal de la localización de la excitación, en algunos casos, no brinda información suficiente para entender el mecanismo de relajación electrónica y vibracional que tiene lugar durante las simulaciones de procesos fotoinducidos en sistemas moleculares complejos multicromóforos. Por ello, puede resultar útil estudiar también el flujo de las TD entre las unidades cromóforas que conforman el sistema. El método de mínimo flujo [121] explicado en esta sección fue desarrollado para realizar un seguimiento de la energía cinética de los modos normales de equilibrio de un sistema, y en esta tesis se ha desarrollado su adaptación para el seguimiento del flujo de la TD en uno de los sistemas bajo estudio.

Supongamos que se quiere hallar el flujo de la TD ($\rho_i^2(t_k) = \delta_i(t_k)$) entre las unidades o segmentos moleculares i que componen el sistema, en cada tiempo t_k. Está claro que $\delta_i(t_k)$ cumple que $\sum_{i=1}^{N} \delta_i(t_k) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i^2(t_k) = 1$, donde N es el número de unidades en las que el sistema ha sido dividido.

La variación de $\delta_i(t_k)$ en el intervalo de tiempo $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ es

$$\Delta\delta_i(t_k) = \delta_i(t_{k+1}) - \delta_i(t_k). \tag{3.73}$$

A continuación, definimos la matriz de flujo $\mathbf{F}$, cuyos elementos no diagonales, $f_{ij}(t_k)$, contienen las cantidades de la TD transferidas de la unidad i a la j en el intervalo de tiempo Δt. Los elementos diagonales son cero, ya que una unidad no puede transferirse a sí misma.

Usando la convención de que $f_{ij} > 0$ si la energía se transfiere de la unidad i a la j, se calcula la variación $\Delta\delta_i(t_k)$ como la suma de los elementos matriciales de la i-ésima columna, tal que

$$\Delta\delta_i(t_k) = \delta_i(t_{k+1}) - \delta_i(t_k) = \sum_{j=1}^{N} f_{ji}(t_k) \qquad i = 1, \ldots, N \tag{3.74}$$

Ahora hay que determinar $(N-1)N/2$ elementos independientes en la matriz de flujo, y solamente tienen N restricciones, dadas por la ecuación 3.74, por lo que es necesario considerar restricciones adicionales para poder describir completamente a la matriz $\mathbf{F}$. Dentro de todas las matrices de flujos posibles, este método seleccio-

na aquella en la que la cantidad de TD intercambiada en el intervalo de tiempo es mínima. Este criterio del mínimo flujo permite clasificar cada unidad de la molécula como donora (D), si la TD disminuye en ese intervalo de tiempo ($\Delta\delta_i(t_k) < 0$), y aceptora (A), si la TD crece ($\Delta\delta_i(t_k) > 0$). Para garantizar el mínimo intercambio de δ, se considera que la TD fluye exclusivamente de las unidades D a las A. Por ello, si la unidad i es donora en el intervalo Δt, transfiere hacia las unidades aceptoras su exceso de TD, que sería $|\Delta\delta_i(t_k)| = |\delta_i(t_{k+1}) - \delta_i(t_k)|$. Consecuentemente, si la unidad j es aceptora en el intervalo Δt, recibe una cantidad de TD de las unidades donoras igual a $\Delta\delta_j(t_k) = \delta_j(t_{k+1}) - \delta_j(t_k)$. La cantidad total de TD intercambiada entre las unidades en el intervalo Δt es igual a

$$\delta_{tot}(t_k) = \sum_{i\in D} |\Delta\delta_i(t_k)| = \sum_{j\in A} \Delta\delta_j(t_k) \tag{3.75}$$

Con la sola aplicación del criterio de mínimo flujo no es posible calcular las cantidades específicas de TD transferidas entre cada unidad D a cada unidad A. Es necesario aplicar un criterio adicional que se basa en escribir la cantidad de TD que fluye de la unidad i a la j como la probabilidad de flujo entre esas dos unidades, $P_{i\to j}(t_k)$, multiplicada por la TD total intercambiada, o sea

$$f_{ij}(t_k) = \delta_{tot}(t_k) P_{i\to j}(t_k),\ i \in D,\ j \in A. \tag{3.76}$$

La probabilidad de flujo entre las unidades i y j se factoriza como el producto de la probabilidad de flujo de la unidad i, $P_{i\to}(t_k)$, y la probabilidad de flujo hacia la unidad j, $P_{\to j}(t_k)$, tal que

$$P_{i\to j}(t_k) = P_{i\to}(t_k) P_{\to j}(t_k),\ i \in D,\ j \in A, \tag{3.77}$$

donde

$$P_{i\to}(t_k) = \frac{|\Delta\delta_i(t_k)|}{\delta_{tot}(t_k)},\ i \in D \tag{3.78}$$

y

$$P_{\to j}(t_k) = \frac{\Delta\delta_j(t_k)}{\delta_{tot}(t_k)},\ j \in A. \tag{3.79}$$

Las unidades donoras distribuyen su exceso de TD proporcionalmente a su contribución a la TD total intercambiada, así también lo hacen las unidades aceptoras. Se puede verificar directamente de las ecuaciones 3.75, 3.78 y 3.79 que las probabilidades de flujo $P_{i\rightarrow}$ y $P_{\rightarrow j}$ están normalizadas. Sustituyendo las ecuaciones 3.77-3.79 en la ecuación 3.76 se obtiene la expresión final para la cantidad de TD que fluye entre las unidades i y j en un intervalo de tiempo Δt,

$$f_{ij} = -f_{ji} = \frac{|\Delta\delta_i(t_k)|\Delta\delta_j(t_k)}{\delta_{tot}(t_k)},\ i \in D,\ j \in A, \tag{3.80}$$

$$f_{ij}(t_k) = 0,\ i,j \in D,\ o\, i,j \in A, \tag{3.81}$$

que es el resultado del método estadístico de mínimo flujo.

A partir de la ecuación 3.80 se calcula una nueva magnitud,

$$f_{ij}^{acc}(t_k) = \sum_{s=0}^{k} f_{ij}(t_s). \tag{3.82}$$

que representa la cantidad de TD que la unidad i le ha transferido a la unidad j hasta el instante de tiempo t_k de la dinámica. Debido a que se deduce de sumar (acumular) los flujos anteriores al tiempo t_k recibe el nombre de flujo acumulado.

3.8. Cálculo de los modos normales en equilibrio en Estados Excitados

Los modos normales en equilibrio (ENM, del inglés *Equilibrium normal modes*) pueden resultar una herramienta muy útil en el análisis de la relajación vibracional en moléculas poliatómicas. Estos ENM suelen ser calculados a partir de las segundas derivadas de la energía del estado fundamental (GS, del inglés *Ground State*) respecto a las coordenadas nucleares. Sin embargo, las simulaciones de procesos complejos, que involucran muchos estados electrónicos excitados acoplados, pueden requerir el cálculo de modos normales específicos de cada estado, definidos de acuerdo a las superficies de energía potencial que participen. Es por ello, que también resulta apropiado obtener los modos normales de equilibrio usando las PES de los estados excitados.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Los ENM del GS y de los estados excitados (ES-ENM) se calculan en el mínimo de la superficie correspondiente, a partir de la matriz Hessiana H_α pesada por la masa, donde α será 0 para los modos en el estado fundamental, o i, para los modos en el i-ésimo estado excitado. Inicialmente se trasladan y rotan las coordenadas de la configuración optimizada $\vec{R}_0$ a un sistema de referencia con origen en el centro de masa y con ejes X, Y y Z coincidiendo con los principales ejes de inercia. La energía potencial (E_α) para N núcleos que se mueven en el estado electrónico α se expande en serie de Taylor hasta el segundo orden según:

$$E_\alpha(\vec{R}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0)\Delta R_t^i \Delta R_t^j \tag{3.83}$$

donde $\vec{R}$ es un vector 3N-dimensional que contiene las coordenadas nucleares de los N átomos, $\Delta R_t^i = R_t^i - R_0^i$ es el desplazamiento del grado de libertad $i = 1, \ldots, 3N$ de su configuración optimizada R_0^i. Los elementos de $H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0)$ vienen dados por

$$H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0) = \left.\frac{\partial E_\alpha}{\partial R^i \partial R^j}\right|_{R_0}$$

y son evaluados en la configuración optimizada $\vec{R}_0$. Los elementos del vector de fuerza $3N$-dimensional $\mathbf{F}_\alpha$ se definen como

$$F_\alpha^i(\vec{R}_0) = -\left.\frac{\partial E_\alpha}{\partial R^i}\right|_{R_0}$$

y son calculados en el código NA-ESMD analíticamente. Esto nos permite calcular numéricamente $H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0)$ por diferencias finitas de los gradientes:

$$H_\alpha^{ii}(\vec{R}_0) = \frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial R^{i2}} = -\left[\frac{\frac{\partial F_\alpha^i(\vec{R}_0+\delta R^i)}{\partial R^i} - \frac{\partial F_\alpha^i(\vec{R}_0-\delta R^i)}{\partial R^i}}{2\delta R^i}\right] \tag{3.84}$$

y

$$H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0) = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial R^i \partial R^j} + \frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial R^j \partial R^i}\right] \tag{3.85}$$

$$H_\alpha^{ij}(\vec{R}_0) = -\left[\frac{\frac{\partial F_\alpha^i(\vec{R}_0+\delta R^j)}{\partial R^j} - \frac{\partial F_\alpha^i(\vec{R}_0-\delta R^j)}{\partial R^j}}{2\delta R^j}\right] - \left[\frac{\frac{\partial F_\alpha^j(\vec{R}_0+\delta R^i)}{\partial R^i} - \frac{\partial F_\alpha^j(\vec{R}_0-\delta R^i)}{\partial R^i}}{2\delta R^i}\right] \tag{3.86}$$

donde δR^i es un desplazamiento finito de la coordenada R^i.

La diagonalización de la matriz $\mathbf{H}_\alpha$ tiene la forma:

$$\mathbf{L}_\alpha^t \mathbf{H}_\alpha \mathbf{L}_\alpha = \mathbf{\Lambda}_\alpha \tag{3.87}$$

donde $\mathbf{\Lambda}_\alpha$ es una matriz diagonal cuyos elementos son los autovalores λ_α^i $(i = 1, \ldots, 3N)$, y $\mathbf{L}_\alpha$ es la matriz de autovectores. Esto permite obtener un conjunto de ENM ortonormales para el estado α de frecuencias ν_α^i, relacionadas con los autovalores λ_α^i de $\mathbf{H}_\alpha$ como $\nu_\alpha^i = (\sqrt{\lambda_\alpha^i}/2\pi)$. Los modos normales en equilibrio $\{\vec{Q}_\alpha^i\}_{i=1,3N}$ pueden expresarse como una combinación lineal de los desplazamientos cartesianos

$$\vec{Q}_\alpha^i = \sum_{i=1}^{3N} l_\alpha^{ji} \Delta \vec{R}_t^j \tag{3.88}$$

donde l_α^{ji} son los elementos de $\mathbf{L}_\alpha$.

Diferenciando la ecuación 3.88 respecto al tiempo, obtenemos la relación entre los momentos

$$\dot{\vec{Q}}_\alpha^i(t) = \sum_{j=1}^{3N} l_\alpha^{ji} \dot{q}_j(t) \qquad i = 1, \ldots, 3N \tag{3.89}$$

Así, la energía cinética vibracional puede escribirse en términos de los momentos de los ENM, según

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{Q}_i(t))^2 \tag{3.90}$$

Por otro lado, se ha detectado en varios sistemas [122] que el acoplamiento no adiabático entre los distintos estados excitados electrónicos puede influir en los ENM de estados excitados, generando un modo normal de muy alta frecuencia que solapa con el vector de acoplamiento no adiabático [123]. Este efecto puede ser eliminado usando la representación local diabática (*locally diabatic representation*) desarrollada por Granucci [124]. Para ello, primeramente se construye la matriz de solapamiento $\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)$ de las funciones de onda adiabáticas de los estados excitados, evaluadas en las configuraciones de equilibrio $(\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}_0))$ y desplazadas $(\phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}_0 \pm \delta R^i))$:

$$\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i) = \phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}_0) \cdot \phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}_0 \pm \delta R^i) \tag{3.91}$$

siendo $\vec{r}$ la coordenada electrónica.

Si ortogonalizamos esta matriz de solapamiento, podemos encontrar la matriz de transformación unitaria $\mathbf{T}$ que conecta las representaciones adiabáticas y diabáticas para cada desplazamiento δR^i. Usando la ortogonalización de Löwdin [125] se encuentra una expresión aproximada para la transformación $\mathbf{T}$

$$\mathbf{T} = \mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)\mathbf{O}\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{O}^t \tag{3.92}$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es la matriz diagonal de autovalores de $\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)^t\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)$ y $\mathbf{O}$ es la transformación que realiza la siguiente diagonalización:

$$\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)^t\mathbf{S}(\vec{R}_0; \vec{R}_0 \pm \delta R^i)\mathbf{O} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{O} \tag{3.93}$$

Aplicando la transformación unitaria dada por la matriz $\mathbf{T}$ a las fuerzas,

$${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) = \mathbf{T}\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i)\mathbf{T}^t \tag{3.94}$$

construimos una matriz de fuerza diabática (${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i)$) a partir de la matriz de fuerza adiabática calculada en $\vec{R}_0 \pm \delta R^i$,

$$\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) = \begin{pmatrix} \mathbf{F}^i_{\alpha\alpha}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) & 0 \\ 0 & \mathbf{F}^i_{\beta\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) \end{pmatrix} \tag{3.95}$$

La matriz de fuerza diabática tiene la forma

$${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) = \begin{pmatrix} {}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\alpha}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) & {}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) \\ {}^D\mathbf{F}^i_{\beta\alpha}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) & {}^D\mathbf{F}^i_{\beta\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i) \end{pmatrix} \tag{3.96}$$

donde los elementos diagonales ${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\alpha/\beta\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i)$ representan las fuerzas asociadas a los estados electrónicos diabáticos, que son aquellos que no sufren cambios durante el desplazamiento de las coordenadas. Si desechamos los términos no diagonales de ${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\beta}(\vec{R}_0 \pm \delta R^i)$ y utilizamos ${}^D\mathbf{F}^i_{\alpha\alpha}$ y ${}^D\mathbf{F}^i_{\beta\beta}$ en las ecuaciones 3.84 y 3.86, podemos construir un conjunto de ENM de estados excitados donde se ha eliminado la interacción no adiabática entre los estados.

En el capítulo 6, se realiza un tratamiento de los grados de libertad vibracionales

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

de una molécula de tipo donor-aceptor. El cálculo de los modos normales de equilibrio de dicho sistema se realiza empleando el procedimiento descrito en esta sección.

Capítulo 4

NA-ESMD en un dímero débilmente acoplado.

En los últimos años, los compuestos bicromóforos que contienen dos cromóforos idénticos se han vuelto sistemas populares en los cuales se estudia la transferencia de energía tanto teórica como experimentalmente [126–130]. Por ejemplo, la recurrencia de la excitación entre cromóforos ha sido identificada como la fuente de las oscilaciones amortiguadas observadas en el decaimiento de la anisotropía del $2,2'$-binaftilo [127]. Estudios similares de transferencia de energía fueron realizados para el ditio antraceno (DTA). Las oscilaciones de la anisotropía de fluorescencia dependiente del tiempo del DTA se han atribuido a la transferencia coherente de energía de larga vida entre los monómeros [126]. Esos descubrimientos han sido apoyados por los recientes experimentos [128] de interferencia de fluorescencia de control coherente. Además, en un extensivo estudio teórico, Yang [130], ha demostrado que los estados electrónicos en el DTA pueden ser descritos por excitones de Frenkel localizados.

En este capítulo se muestran los resultados de las simulaciones de dinámica molecular no adiabática de estados excitados para estudiar la dinámica de la transferencia de energía fotoinducida en el dímero de antraceno débilmente acoplado, DTA. La aproximación NA-ESMD provee una ventaja única que permite monitorear simultáneamente el comportamiento de una sola molécula como el de todo el conjunto. De hecho, encontramos que las excitaciones en el DTA están raramente deslocalizadas entre las dos unidades de antraceno. Adicionalmente, de nuestras simulaciones

construimos las curvas de la anisotropía de fluorescencia basadas en la localización de las cargas del excitón durante la fotodinámica. Nuestro análisis de las señales de la anisotropía de fluorescencia simuladas para el DTA y su unidad de monómero dimetil antraceno (DMA) revela que la despolarización observada en DTA no se debe solamente a la interacción entre cromóforos, sino también contribuye la relajación del excitón dentro de una misma unidad cromófora.

4.1. Simulaciones NA-ESMD y espectro de absorción

Hemos modelado la dinámica fotoinducida de un bicromóforo DTA cuya estructura y geometría optimizada para el estado básico se muestra en la figura 4.1. El DTA es un bicromóforo enlazado, compuesto de dos unidades antracenas conectadas por dos tioéteres produciendo una estructura rígida con muy poca flexibilidad conformacional.

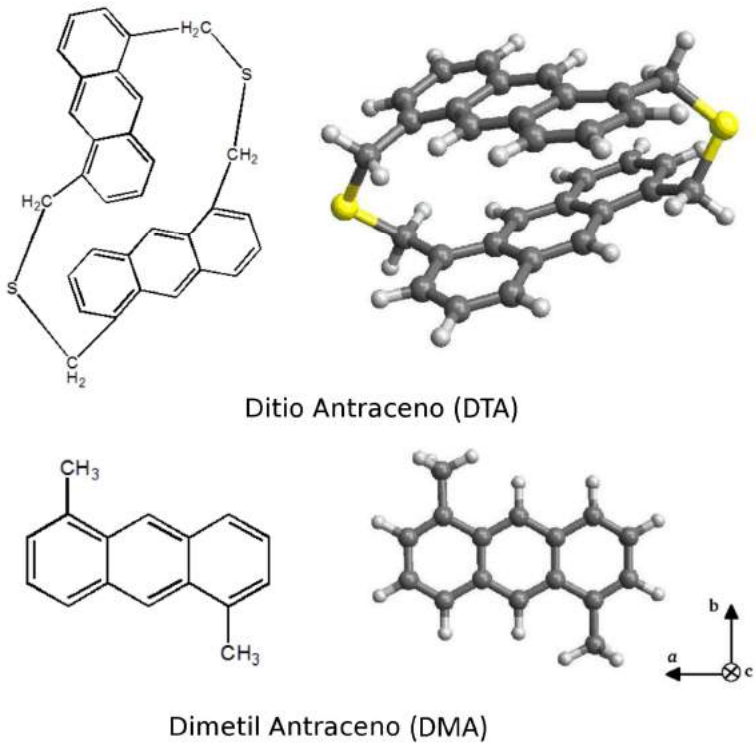


Figura 4.1: Estructuras químicas y geometrías optimizadas en el estado fundamental del bicromóforo ditio antraceno (DTA) y su monómero, dimetil antraceno (DMA).

Primeramente se realizó una simulación de dinámica molecular en el estado fun-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

damental de 20 ps a 10 y 300 K, usando el termostato de Langevin [105] con un coeficiente de fricción de 20 ps^{-1}. Para cada temperatura, se recolectaron 600 configuraciones (*snapshots*) de las trayectorias térmicamente equilibradas, con un espaciamiento temporal de 20 fs. Los *snapshots* proveen las geometrías y momentos iniciales para la dinámica de estados excitados. Para cada configuración inicial, se calcularon las fuerzas de oscilador y las energías para los primeros 10 estados excitados, que se usaron para construir el espectro de absorción lineal que se muestra en las figuras 4.2 y 4.3, donde se muestran también las contribuciones individuales de cada estado electrónico.

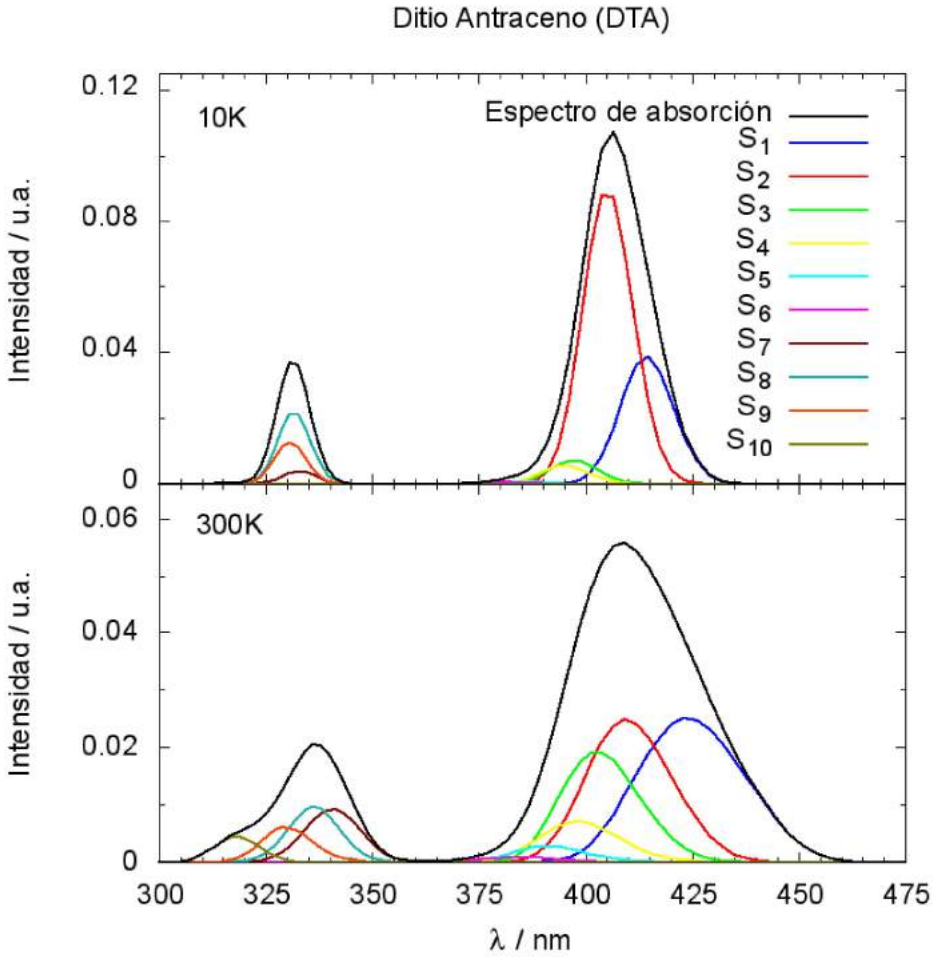


Figura 4.2: Espectro de absorción calculado para los 10 estados excitados más bajos del DTA a 10 y 300 K

El cálculo de los espectros de absorción se explica en la sección 3.5.2. Los espectros del DTA revelan que a bajas temperaturas el pico en 400 nm tiene contribuciones dominantes de S_2 y S_1. El pico se ensancha a temperatura ambiente, teniendo contribuciones relativamente iguales de S_1-S_3 debido a la existencia de mayores fluc-

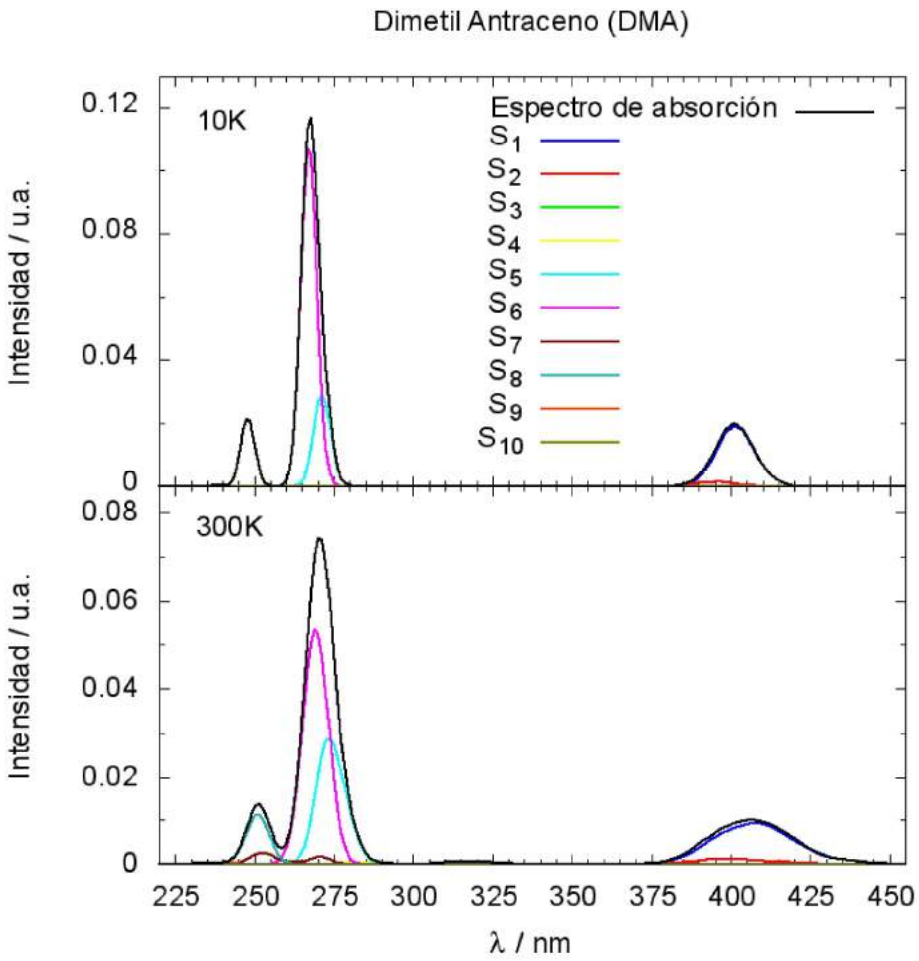


Figura 4.3: Espectro de absorción calculado para los 10 estados excitados más bajos del DMA a 10 y 300 K

tuaciones conformacionales y mezcla de estados excitados. En el caso del DMA, los espectros a bajas temperaturas y a temperaturas ambientes muestran que el pico cercano a los 400 nm es debido solamente al S_1 correspondiente al único monómero, ya que hay menos ampliación térmica debido a menos grados de libertad conformacional.

Los espectros calculados para el DTA corresponden bien con los espectros previamente medidos experimentalmente [126] obtenidos en solución de THF, los cuales muestran 4 picos en la región de bajas energías (entre 350- 400 nm). Esos picos del espectro obtenido experimentalmente corresponden a las energías de excitación para los estados S_1-S_4 del espectro calculado, mientras que los picos por debajo de los 300 nm en el espectro experimental pueden ser asignados a los estados excitados más altos (S_7 y superiores). Nosotros hemos elegido una longitud de onda para la excitación en el pico de más baja energía del espectro de absorción simulado, que

corresponde a la envolvente de los espectros de los estados S_1, S_2, S_3 y S_4 de la figura 4.2.

Se usa un pulso de láser simulado para poblar el estado excitado inicial de cada geometría de acuerdo con una ventana Franck-Condon dada por $g_\alpha = (f_\alpha/\Omega_\alpha^2)exp\,[-T^2(E_{láser} - \Omega_\alpha)^2]$. El término f_α representa la fuerza de oscilador normalizada para el estado α cuya frecuencia viene dada por Ω_α, y $E_{láser}$ representa la energía del láser centrada en 400 nm (300 K) y 396 nm (10 K) para el DTA. Se empleó un pulso láser gaussiano, $f(t) = exp(-t^2/2T^2)$, con T^2 = 42.5 fs correspondiente un FWHM de 100 fs. Posterior a la excitación, las 600 trayectorias NA-ESMD fueron propagadas por 900 fs con un paso de tiempo nuclear de 0.1 fs y un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs, donde se incluyeron en la dinámica los 6 y 3 estados excitados más bajos para el DTA y el DMA, respectivamente, y sus correspondientes vectores de acoplamiento no adiabático. El paso de tiempo cuántico fue reducido por un factor de 40 para identificar los *Trivial Unavoided Crossings*.

4.2. Población de los estados.

La evolución temporal de las poblaciones electrónicas permite analizar el proceso de conversión interna desde el estado electrónico inicialmente excitado hasta el estado excitado más bajo en energía (S_1). La población del estado excitado S_α se calcula como la fracción de trayectorias que se propagan en esa superficie en un tiempo dado.

La figura 4.4 muestra las poblaciones de los 6 estados excitados más bajos del dímero DTA, tanto a 10 como a 300 K. Este gráfico nos ilustra cuales son los estados excitados más poblados inicialmente, de acuerdo con la selección de estados descrita en la sección 3.5.3, con promedios del 35 % en S_2, 33 % en S_3 y 18 % en S_4, para el DTA, y del 28 % en S_2, 36 % en S_3 y 19 % en S_4 en el DMA. Después de la fotoexcitación, el sistema experimenta una transferencia ultrarrápida de energía, ya en los primeros 100 fs gran parte de la población de los estados excitados ha migrado hacia el estado S_1. Al final de la dinámica NA-ESMD simulada (900 fs), en el DTA todas las trayectorias se propagan en el estado excitado más bajo, sin embargo, en el DMA se observa una fracción de trayectorias que evolucionan en S_2 (~ 9 %).

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

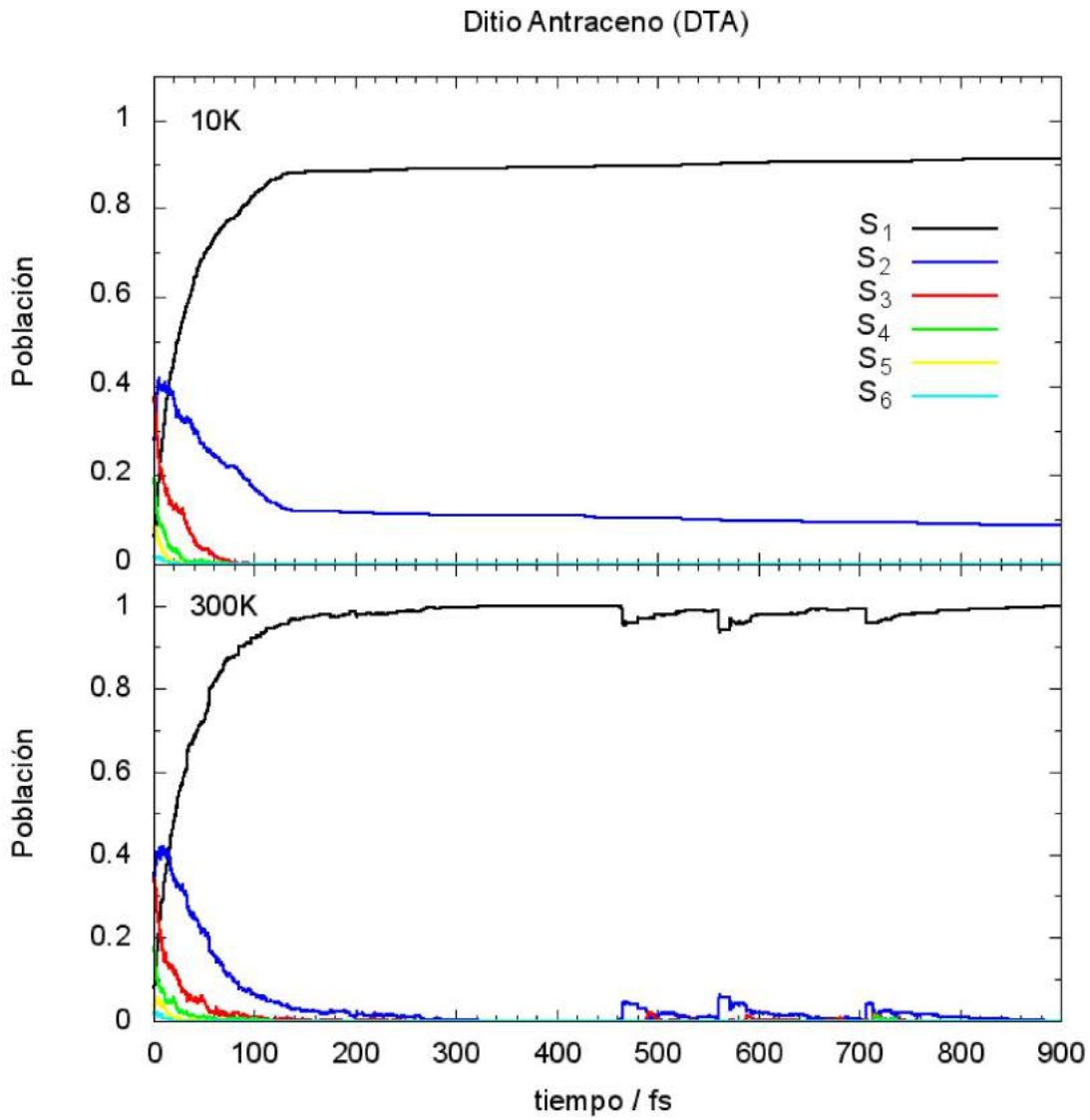


Figura 4.4: Promedio de la población de los estados excitados simulados en las dinámicas, para el DTA, a 10 y 300 K.

4.3. Localización inicial de la densidad de transición.

El proceso de relajación y redistribución intramolecular de la energía electrónica puede ser estudiada siguiendo los cambios en la localización espacial de la densidad de transición electrónica (TD). La fracción de TD localizada en cada unidad de antraceno se obtiene de sumar las contribuciones de cada átomo, usando la ecuación 3.61. En este sistema, al estar compuesto por dos monómeros, llamaremos a estas dos unidades como *monómero A* y *monómero B*. Los átomos compartidos identificados en la ecuación 3.61 serán los átomos de azufre que unen a las dos unidades de antraceno.

En el mínimo del estado fundamental, el acoplamiento excitónico entre las unida-

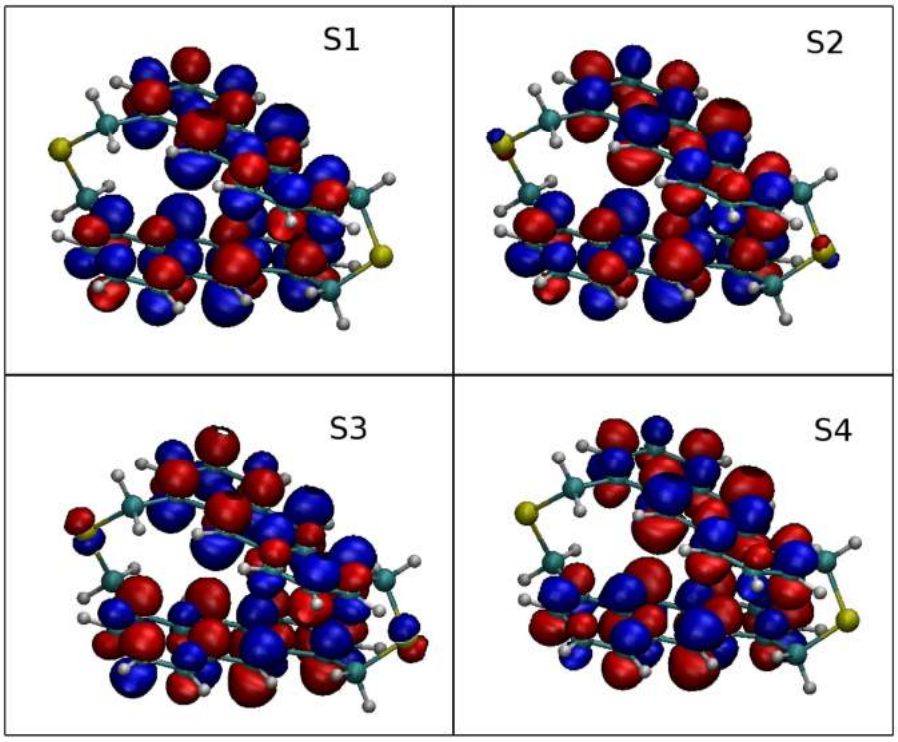


Figura 4.5: Localización de la densidad de transición electrónica para los 4 estados excitados más bajos de la estructura minimizada en el estado fundamental.

des cromóforas induce una deslocalización y los cuatro estados excitados más bajos están completamente deslocalizados entre las dos unidades de antraceno, como se puede ver de las TD que se muestran en la figura 4.5. Este acoplamiento (y el desdoblamiento de Davydov entre pares de estados) es pequeño. El desdoblamiento de Davydov en estados singletes excitados de los cristales de antraceno y pentaceno es bien conocido [131–133]. Por tanto, la deslocalización puede no persistir durante la dinámica equilibrada del estado fundamental debido a fluctuaciones térmicas que rompen la simetría del dímero. Así, los estados excitados evaluados en las configuraciones iniciales usadas en NA-ESMD difieren de aquellos mostrados en la figura 4.5. La combinación lineal de un estado excitado localizado del monómero de antraceno produce dos estados dímeros donde el componente simétrico (deslocalizado) está en una energía más alta que el componente antisimétrico (localizado). Usando la unidad de antraceno con la mayor fracción de la TD de S_1 inicial [$\delta^{01}_{monómero} > 0{,}5$ en t=0 fs] como referencia, hemos analizado la fracción de la TD de otros estados (S_2-S_4) construyendo histogramas de la TD para todas las configuraciones iniciales.

El análisis a 300 K revela que S_1 está inicialmente localizado en un monómero y S_3 está principalmente localizado en el otro monómero, mientras que S_2 y S_4 están

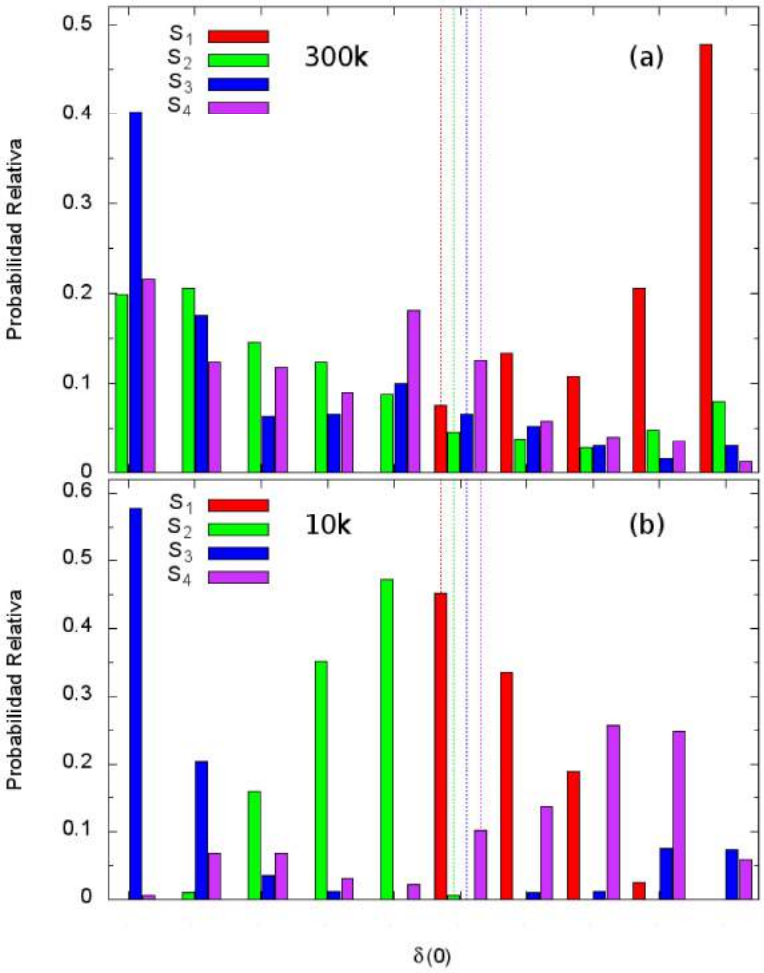


Figura 4.6: Distribución sobre todas las configuraciones iniciales a (a) 300 y (b) 10 K de la densidad de transición de los 4 estados excitados más bajos del monómero donde S_1 está localizado inicialmente [$\delta^{0i}_{monómero} > 0{,}5$ en t = 0 fs]. Las líneas discontinuas corresponden a la geometría del equilibrio.

más deslocalizados. Por lo tanto, las distorsiones en la geometría introducidas por la temperatura (300 K) rompen la simetría y destruyen la completa deslocalización de la geometría del equilibrio observada en la figura 4.5 (los valores de equilibrio están indicados con líneas discontinuas en la figura 4.6). Las excitaciones en S_1 y S_3 del dímero corresponden al componente antisimétrico (localizado) de los estados S_1 y S_2 del monómero, respectivamente, y están localizados en diferentes unidades del dímero. Similarmente, los estados S_2 y S_4 del dímero surgen de las combinaciones simétricas (deslocalizadas) de los estados de los monómeros. La distribución de la densidad de transición a 10 K se muestra en la figura 4.6 (b). A bajas temperaturas, S_1 y S_2 permanecen deslocalizados ya que las deformaciones conformacionales de las estructuras de equilibrio del estado fundamental bien deslocalizadas no son suficientemente grandes para inducir localización. Por el contrario, S_3 está completa-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

mente localizado mientras que S_4 está solo parcialmente localizado, sugiriendo que los estados S_3 y S_4 son más susceptibles a fluctuaciones térmicas.

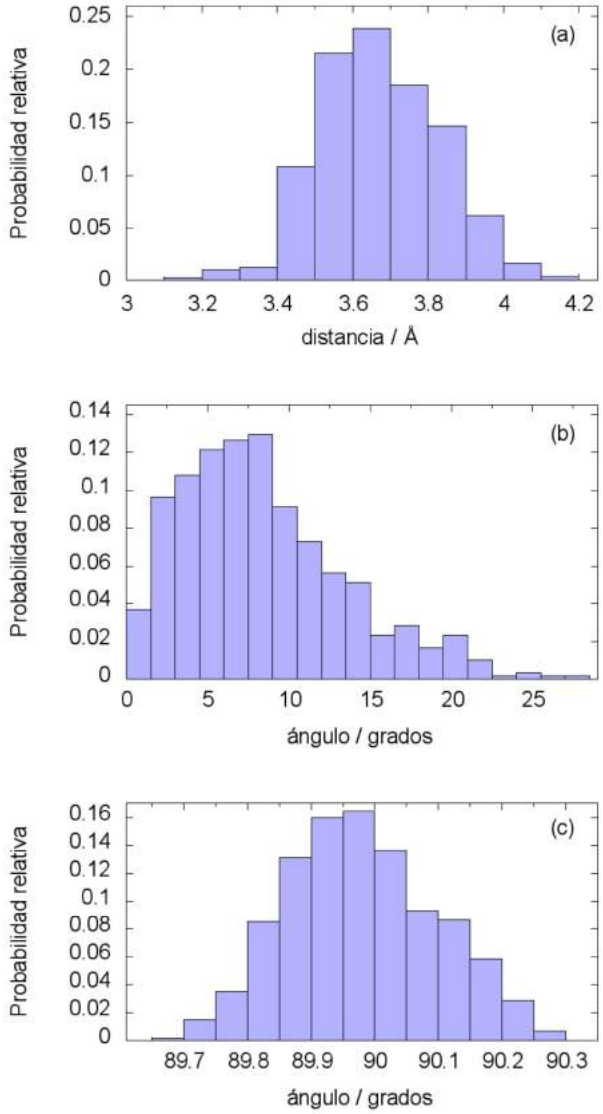


Figura 4.7: Distribución de los parámetros relacionados con la distancia y la orientación relativa entre los monómeros para simulaciones a 300 K: (a) Distancia entre los centros de masa; (b) ángulo entre los planos (formados por los tres bencenos) que contienen a cada monómero; (c) ángulo entre el eje principal de inercia (que contiene a los tres bencenos) de cada monómero.

Es importante notar que durante la dinámica no se observan cambios significativos en la distancia u orientación relativa entre las unidades de antraceno. Para verificar esto, hemos identificado tres parámetros a monitorear: la distancia entre el centro de masa de cada monómero, el ángulo entre los planos que contienen a cada monómero (cada plano se define por tres anillos de benceno), y el ángulo entre el eje principal de inercia de cada monómero. Para calcular este último ángulo, se calculan

los tres ejes principales de inercia [134] de cada unidad de antraceno y se elige el eje correspondiente al primer momento de inercia, que es el que está orientado a lo largo del eje más largo del monómero (que contiene a los tres bencenos). Este eje coincide con el eje a representado en el esquema de la figura 4.1 para el DMA.

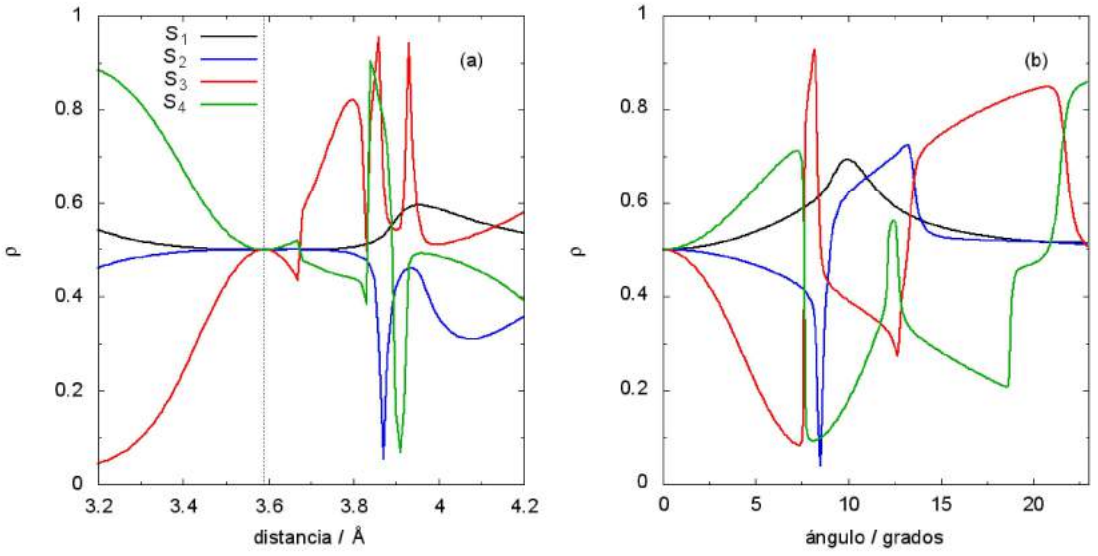


Figura 4.8: Variación de la densidad de transición localizada en el monómero A donde S_1 está localizado inicialmente ($\delta_A^{0i} > 0{,}5$ en $t = 0$) como función de (a) la distancia entre el centro de masa de cada unidad de antraceno y (b) del ángulo entre los planos que contienen cada monómero.

En la figura 4.7 se pueden ver los histogramas de las distancias y ángulos durante la dinámica en equilibrio del estado fundamental a 300 K. Estos movimientos corresponden a distorsiones geométricas debido a fluctuaciones térmicas en el estado básico que definen las condiciones iniciales para las simulaciones NA-ESMD. La distancia entre los centros de masa (figura 4.7 a) muestra menos variaciones, con un valor promedio de $3{,}67 \pm 0{,}16$. El ángulo promedio entre los planos formados por cada unidad de antraceno (figura 4.7 b) es $8{,}40 \pm 5{,}05°$, indicando que las unidades permanecen relativamente paralelas entre sí. Finalmente, el promedio del ángulo entre el eje principal de inercia (eje a) de cada antraceno (figura 4.7 c) tiene un valor de $89{,}98 \pm 0{,}12°$. Naturalmente, es esperable menos variaciones en las distancias y ángulos a bajas temperaturas donde las fluctuaciones inducidas térmicamente son más pequeñas. Por tanto, durante la dinámica no ocurre ninguna distorsión molecular significativa.

Sin embargo, dentro del rango relevante experimentado durante la dinámica, las distorsiones geométricas son responsables de la localización térmicamente inducida

de los estados que están previamente deslocalizados en el mínimo del estado fundamental. Como se puede ver en la figura 4.8, partiendo de la geometría de equilibrio del estado básico, las distorsiones a lo largo de la coordenada del centro de masa y del ángulo entre los planos de los antracenos causan que la TD de los cuatro estados excitados más bajos experimenten regiones del espacio de configuración donde ocurre fuerte localización, consistente con la localización observada en las dinámicas NA-ESMD a temperatura ambiente (figura 4.6). Estas coordenadas involucran desplazamientos colectivos relativos entre los antracenos y se espera que estén relacionadas con los modos normales de baja frecuencia del dímero. La energía de punto cero varía linealmente con la frecuencia del modo, resultando en valores bajos de las energías de punto cero para estos movimientos colectivos, y por tanto, sin efectos significativos sobre nuestros resultados. Además, estos gráficos confirman que los estados S_3 y S_4 están más afectados por pequeñas distorsiones geométricas, llevando a la localización de S_3 y, en menor grado, de S_4, incluso a bajas temperaturas como se observa en la figura 4.6. La variación del ángulo entre los principales ejes de inercia de cada monómero no produce cambios en la localización.

4.4. Redistribución de la excitación.

La evolución de la fracción de TD localizada en cada unidad de antraceno provee una imagen del proceso de relajación y redistribución de la energía en la molécula. Con el objetivo de analizar esto, diferenciamos las unidades de antraceno basado en la localización de la TD en el estado excitado inicial, denotado por i: se asigna como monómero A a la unidad de antraceno con mayor fracción de TD inicial ($\delta_A^{0i} > 0{,}5$ en t=0 fs), y el monómero B es el otro tal que la excitación inicial siempre está principalmente localizada en el monómero A. Las figura 4.9 a y b muestran la dependencia temporal del promedio de la fracción de la TD localizada en los monómeros A y B durante las simulaciones a 10 y 300 K, respectivamente, promediadas sobre el conjunto de trayectorias. En ambas temperaturas, el decaimiento de la TD del monómero A es concomitante con el aumento de la TD del monómero B, tal que ambos llegan al 50 % en los primeros 10 fs. Como esto es el promedio de un conjunto, no revela la distribución real (o la composición subyacente real de la distribución) de la localización

de la energía. En su lugar, la figura 4.9 revela que dentro de los primeros 10 fs, los monómeros A y B no son más distinguibles, ya que el promedio de la fracción de la TD en cada unidad se vuelve más o menos equivalente en una escala de tiempo muy rápida. Para explicar este punto, se pueden imaginar dos escenarios: (1) En todas las trayectorias cada una de las unidades de antraceno recibe la mitad de la TD. (2) En la mitad de las trayectorias, la TD está completamente localizada en el monómero inicialmente excitado (monómero A), y en la otra mitad de las trayectorias, la energía de transición está completamente localizada en el monómero B. En el primer escenario, la excitación está deslocalizada en las dos unidades de antraceno, mientras que en el segundo ejemplo, la excitación está localizada en uno u otro monómero con igual probabilidad. De cualquier modo, en el promedio del conjunto, cada monómero tendría 50 % del promedio de la TD como se muestra en las figuras 4.9 a y b.

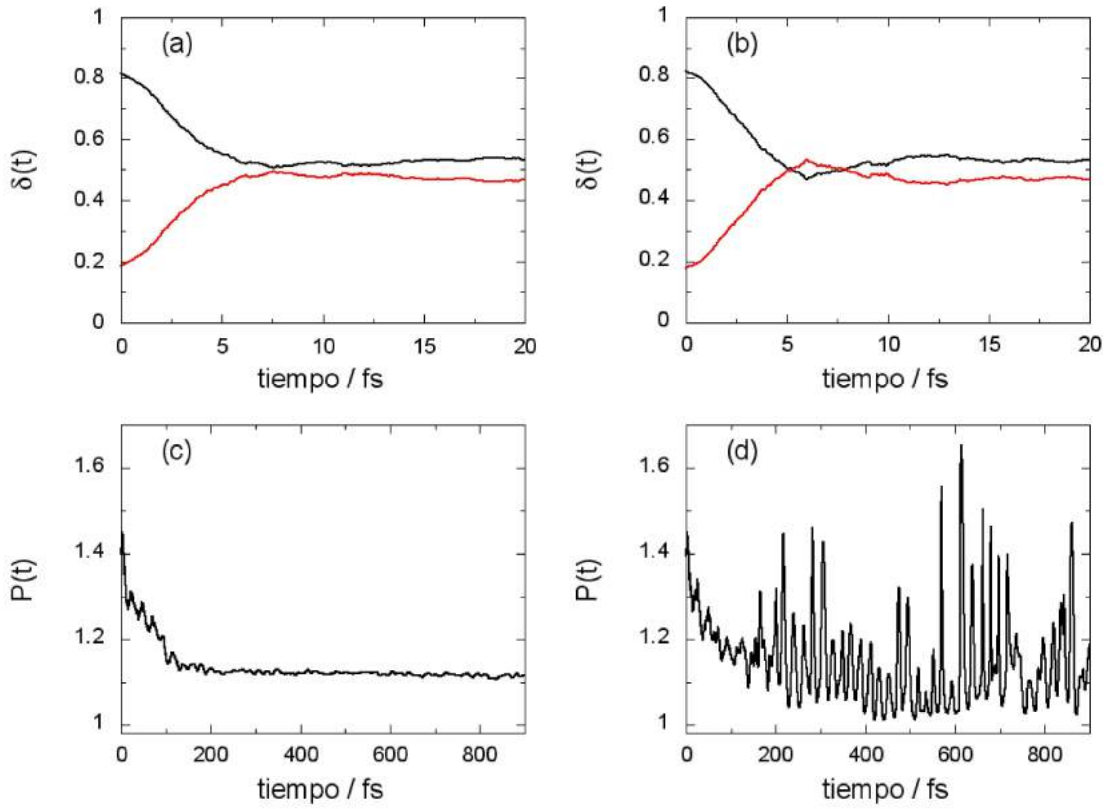


Figura 4.9: Dependencia temporal del promedio de la fracción de TD localizada en el monómero (A) donde S_1 está localizada inicialmente (líneas negras), y en el monómero (B) (líneas rojas) a (a) 10 y (b) 300 K. Número de participación (definido tomando los monómeros como unidades) a (c) 10 y (d) 300 K.

Por tanto, no podemos determinar de la Figura 4.9 si ocurre la localización (y por ello la transferencia intermonómeros) de la excitación. En su lugar, empleamos el

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

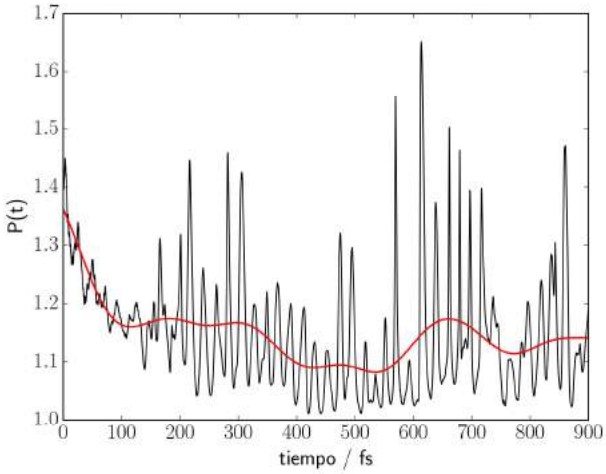


Figura 4.10: Suavizado (líneas rojas) aplicado a la dependencia temporal del número de participación 300 K (líneas negras).

análisis del número de participación (PN) explicado en la sección 3.4 (ecuación 3.62), tomando cada monómero como una unidad, tal que $1 \leq P \leq 2$. Por tanto, $P \approx 1$ corresponde a la completa localización de la TD en una unidad de antraceno, y $P \approx 2$ representa la deslocalización de la densidad de transición en las dos unidades.

La evolución del PN durante las simulaciones NA-ESMD a 10 y a 300 K se muestran en las figuras 4.9 c y d. A bajas temperaturas, está claro que la dinámica lleva a una localización de la TD en una sola unidad de antraceno en ∼200 fs, que se ve en el decaimiento del PN de su valor inicial de $P \approx 1{,}5$ a $P \approx 1{,}1$. A 300 K (figura 4.9 d, también ocurre una rápida localización de la TD en un solo monómero en los primeros 200 fs, sin embargo, luego persiste una mezcla de excitaciones localizadas y deslocalizadas a lo largo de toda la dinámica. No obstante, se puede apreciar a partir de un suavizado aplicado a la curva del PN (figura 4.10) que a pesar de las constantes variaciones de la localización de la TD a 300 K, a esta temperatura también ocurre una localización efectiva de la excitación en uno de los monómeros.

Con el fin de entender si la localización es un resultado de la transferencia de energía entre monómeros, hemos clasificado las trayectorias según la localización relativa de la TD final (t = 900 fs) respecto a su localización inicial (t = 0fs). En consecuencia, hay dos tipos de trayectorias: aquellas cuya TD final está principalmente localizada en el mismo monómero que su TD inicial (tipo I), y aquellas cuya TD final está principalmente localizada en el monómero que inicialmente tiene menos TD (tipo II). O sea, las trayectorias tipo II corresponden a trayectorias que siguen caminos que

conducen a una efectiva transferencia de energía intermonómero a tiempos largos. Ambos tipos de trayectorias, I y II, tienen inicialmente el 80 % de su TD localizada en el monómero A. Sin embargo, las tipo I permanecen localizadas en el monómero A mientras que las tipo II cambian su localización al monómero B. Encontramos que hay 266 trayectorias tipo I y 223 trayectorias tipo II a 10 K, y 158 trayectorias tipo I y 171 tipo II a 300 K, esto es, casi la mitad de las trayectorias terminan con la TD completamente localizada en el monómero inicialmente excitado, mientras la otra mitad de las trayectorias terminan con la TD completamente localizada en el monómero opuesto, como se describió arriba.

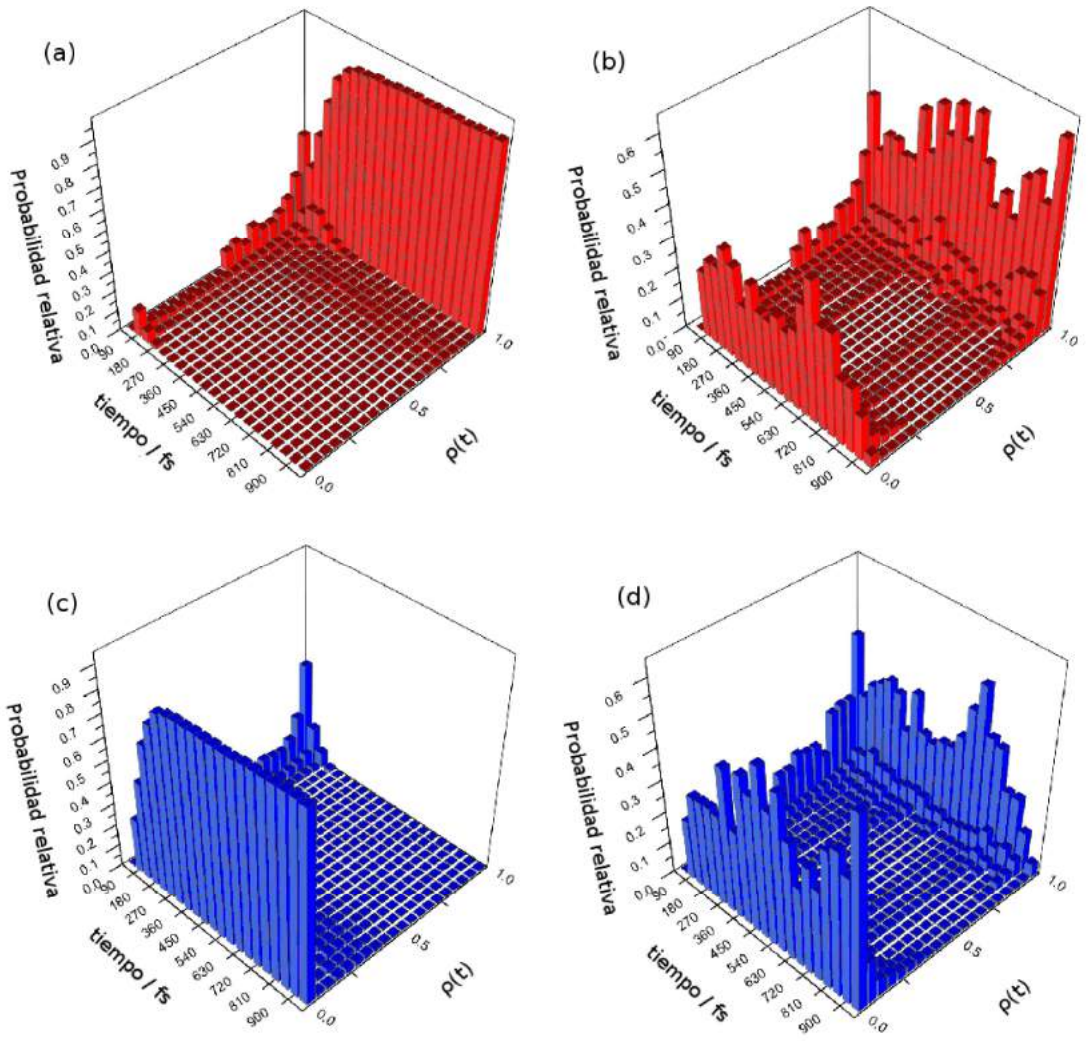


Figura 4.11: Histogramas de la evolución temporal de la TD. Cada histograma plotea la fracción de la TD localizada en el monómero con mayor TD inicial para (a) trayectorias tipo I a 10 K; (b) trayectorias tipo II a 10 K; (c) trayectorias tipo I a 300 K; y (d) trayectorias tipo II a 300 K.

Estos dos tipos de trayectorias pueden ser vistos en la figura 4.11. Estos histo-

gramas 3D siguen la evolución temporal de la TD localizada en el monómero que tiene inicialmente la mayor TD (monómero A) para las trayectorias tipo I (rojo) y II (azul) a 10 y 300 K. A 10 K, el histograma para las tipo I confirma que la excitación en estas trayectorias permanece fuertemente localizada en la misma unidad de antraceno durante toda la dinámica sin probabilidad de localización menor que $\approx 0{,}8$. La excitación inicial tiene una pequeña probabilidad de estar deslocalizada, pero rápidamente se localiza con la probabilidad más alta $\delta \approx 1{,}0$. Solo a tiempos cortos existe una pequeña probabilidad de estar localizada en el monómero de antraceno opuesto, mientras que la probabilidad de estar deslocalizada (0.3 $\leq \delta \leq$ 0.70) se vuelve despreciable incluso a tiempos cortos. De una forma equivalente, la excitación para las trayectorias tipo II está inicialmente localizada principalmente en una unidad de antraceno con muy poca probabilidad de deslocalización. No obstante, a tiempos cortos ($\approx$ 200 fs), la excitación se vuelve completamente localizada en la unidad de antraceno opuesta. Luego de la localización, la relajación de la excitación ocurre solamente en un monómero.

La evolución de la localización de la TD a temperatura ambiente (300 K) para las trayectorias tipo I (figura 4.11 c) y tipo II (figura 4.11 d) revela claras diferencias con los resultados a bajas temperaturas. Aquí hay cambios continuos en la localización a lo largo de la dinámica. Aunque la figura 4.9 parece indicar que la dinámica a 10 K es similar a la de 300 K, eso no es cierto. En ambos casos, la mitad de las trayectorias terminan con el excitón localizado en el monómero inicialmente excitado, y la otra mitad de las trayectorias terminan con el excitón localizado en el otro monómero. A 10 K, esto es debido a una transferencia inicial ultrarrápida producto de una deslocalización transitoria que no es observada a tiempos largos. Sin embargo, a 300 K, se observa una transferencia constante del excitón de un monómero a otro, donde la excitación está siempre localizada en una unidad de antraceno o en la otra pero rara vez está deslocalizada entre ambas.

La probabilidad relativa de que una trayectoria experimente un cambio en la localización de la TD en un tiempo dado durante la dinámica se muestra en la figura 4.12 a y b. Como se puede ver, a 10 K, la mayoría de las transiciones ocurren antes de los 200 fs, indicando que la completa relajación de la excitación generalmente tiene lugar en un monómero después que los cambios en la localización ya hayan ocurrido.

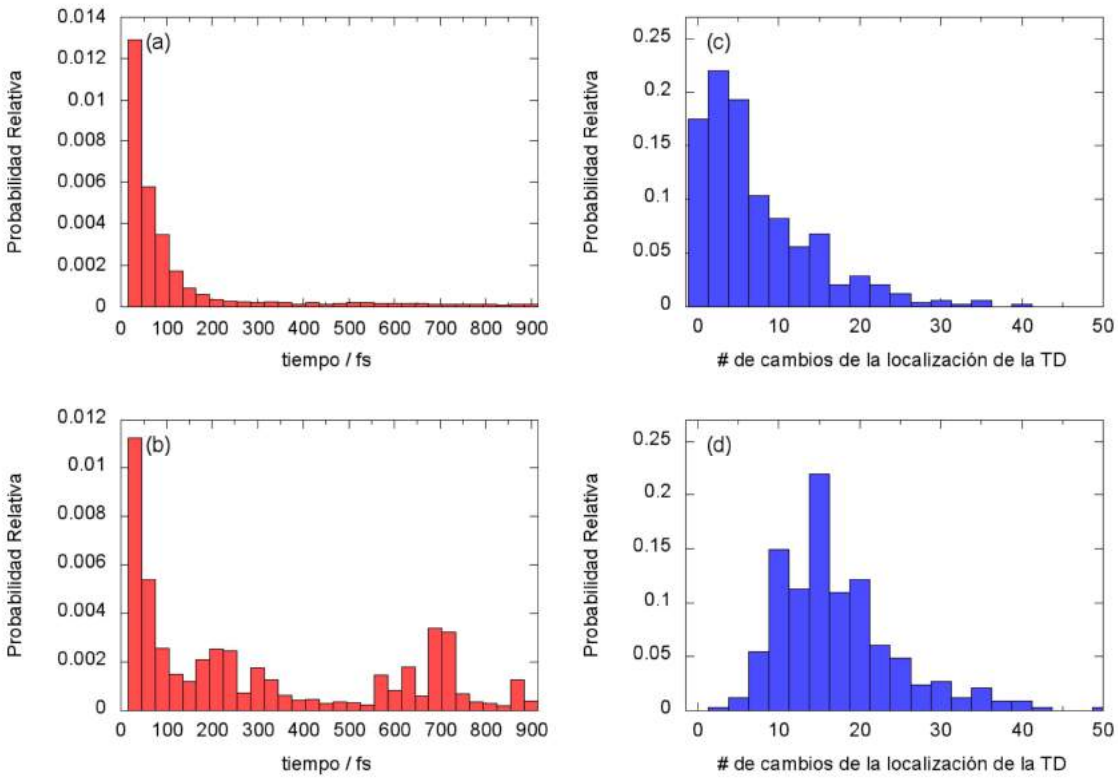


Figura 4.12: Probabilidad relativa de cambios en la localización de la TD como función del tiempo a (a) 10 y (b) 300 K. Histogramas del número de veces que cambia la localización de la TD entre los monómeros durante la dinámica a (c) 10 y (d) 300 K.

Mientras tanto, los cambios en la localización persisten durante toda la dinámica a 300 K. No solo los cambios en las TD ocurren a diferentes escalas de tiempo para 10 y 300 K, también hay diferencias en el número absoluto de cambios en la localización de la TD. La figura 4.12 c) y d) muestra para una trayectoria dada, la distribución de los cambios en la localización de la TD entre monómeros. Para una trayectoria a 10 K, el número promedio de cambios en la localización de la TD es 1-2, que es significativamente más bajo que para 300 K, donde una trayectoria experimentará cambios en su localización de la TD un promedio de 14 veces. El aumento de los cambios de la localización de la TD a 300 K es resultado de las distorsiones geométricas inducidas por las temperaturas.

Análisis anteriores de dinámicas de transferencia de energía en DTA en términos de la teoría CRET (del inglés, *coherent resonance energy transfer*) [130] muestran un comportamiento oscilatorio en la población del donor con un período de 1.2 ps, que igualan a las oscilaciones observadas experimentalmente en las mediciones de la anisotropía de fluorescencia [126]. Esta recurrencia en la transferencia de energía se

ve claramente en nuestras simulaciones, cuando el excitón localizado en uno u otro monómero salta entre los dos cromóforos, sugiriendo una dinámica con una transferencia de energía ondulatoria. De estas líneas, la figura 4.12 puede ser interpretada como la probabilidad relativa de la recurrencia de transferencia de energía. A bajas temperaturas, las oscilaciones en la población donora se amortiguan rápidamente. Sin embargo, a 300 K el amortiguamiento inicial es rápido y seguido de saltos persistentes debido a las fluctuaciones térmicas que pueden cambiar la dinámica a una resonancia incoherente de la transferencia de energía. Con el objetivo de comparar con estudios previos, es importante notar que los datos experimentales han sido obtenidos en una solución de THF [126]. Por lo tanto, las interacciones Coulombianas entre los cromóforos en nuestras simulaciones deberían ser examinados por un factor de n^2 = 1.98 [130, 135]. De la dinámica a 10 K, podemos hacer una estimación aproximada del período de la oscilación: de la figura 4.12, está claro que la mayoría de las transiciones tienen lugar en los primeros 200fs con un promedio de 1-2 saltos (período de 200-400 fs). Combinada con una simple corrección, esto da un período de oscilación de 0.8-1.6 ps, con buena correspondencia con el valor reportado experimentalmente de 1.2 fs.

4.5. Decaimiento de la anisotropía de fluorescencia.

La anisotropía de fluorescencia puede ser usada para seguir los cambios en la localización de la excitación durante la fotodinámica. La anisotropía de fluorescencia se calcula usando la función de autocorrelación del momento dipolar de absorción del fluoróforo a tiempo cero, $\vec{\mu}_A(t=0)$, y su momento dipolar de emisión en el tiempo t, $\vec{\mu}_E(t)$ [136], de acuerdo a

$$r(t) = \frac{2}{5} \langle P_2 \left(\vec{\mu}_A(0) \cdot \vec{\mu}_E(t) \right) \rangle \tag{4.1}$$

donde $P_2(x) = (1/2)(3x^2 - 1)$ es el polinomio de Legendre de segundo orden, y los paréntesis angulares indican el promedio por todas las trayectorias.

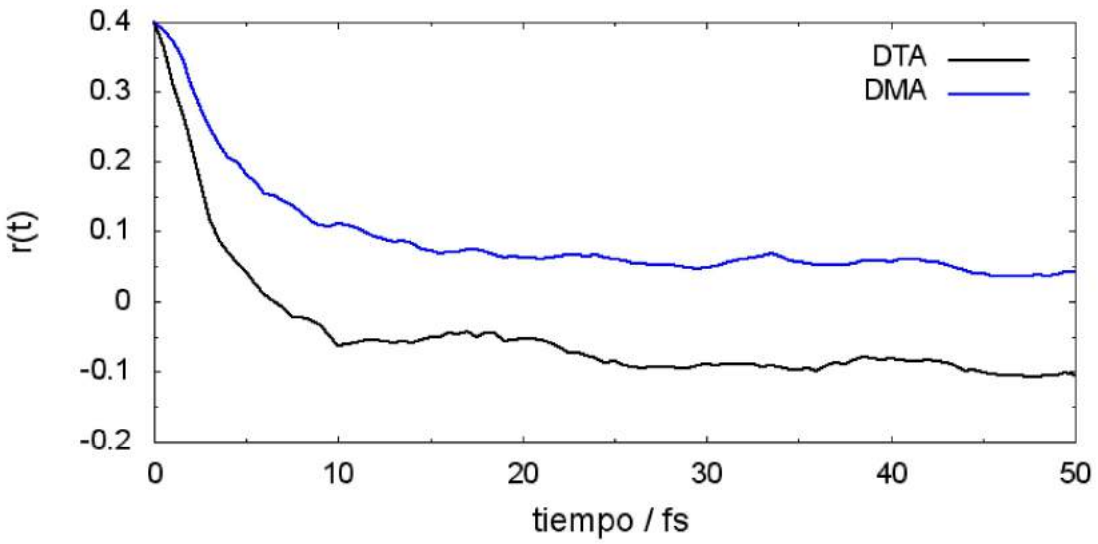


Figura 4.13: Anisotropía de fluorescencia simulada para el DMA (línea azul) y el DTA (línea negra).

Las curvas de anisotropía de fluorescencia resultantes se muestran en la figura 4.13 a 300 K para DTA así como para el monómero DMA. La estructura rígida de dímero DTA resulta en tiempo de defasaje relativamente largo (1 ps) [130]. Comparada con la constante de tiempo de 30 ps para la difusión rotacional [126], las dinámicas de la transferencia de energía ocurren esencialmente en una orientación fija sin el efecto del movimiento rotacional en la anisotropía. Por lo tanto, podemos asumir con seguridad que la transferencia de energía entre los monómeros es la única fuente de la despolarización de la fluorescencia y que la difusión rotacional puede ser despreciada. El decaimiento observado para el DTA no es solo debido al cambio en la localización del excitón entre los monómeros, sino que la relajación en un solo monómero también conduce a cambios en la orientación del momento dipolar de emisión. Esto puede verse en la anisotropía de fluorescencia del DMA donde la relajación del excitón está confinada a un solo monómero.

Por definición, la anisotropía $r(t)$ debe estar en el rango de -0.20 a 0.40 para una excitación por un fotón. [137] El valor inicial r(0) = 0.4 corresponde a un ángulo de $0°$ entre los dipolos de absorción y emisión. En el DMA, se alcanza un valor asintótico a tiempos largos cercano a 0.1, correspondiente a un desplazamiento angular de $45°$ entre los momentos de transición dipolar en un único monómero. Los valores negativos de r(T) observados en el DTA corresponden a desplazamientos angulares entre los monómeros, que van desde $54{,}7°$ en r(t) = 0 hasta $90°$ para r(t) = -0.20. La despolarización adicional por debajo de r(t) $\approx$ 0.1 en el DTA comparado con el DMA

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

es resultado del cambio de la localización de la TD entre los monómeros rotados debido a la transferencia de energía.

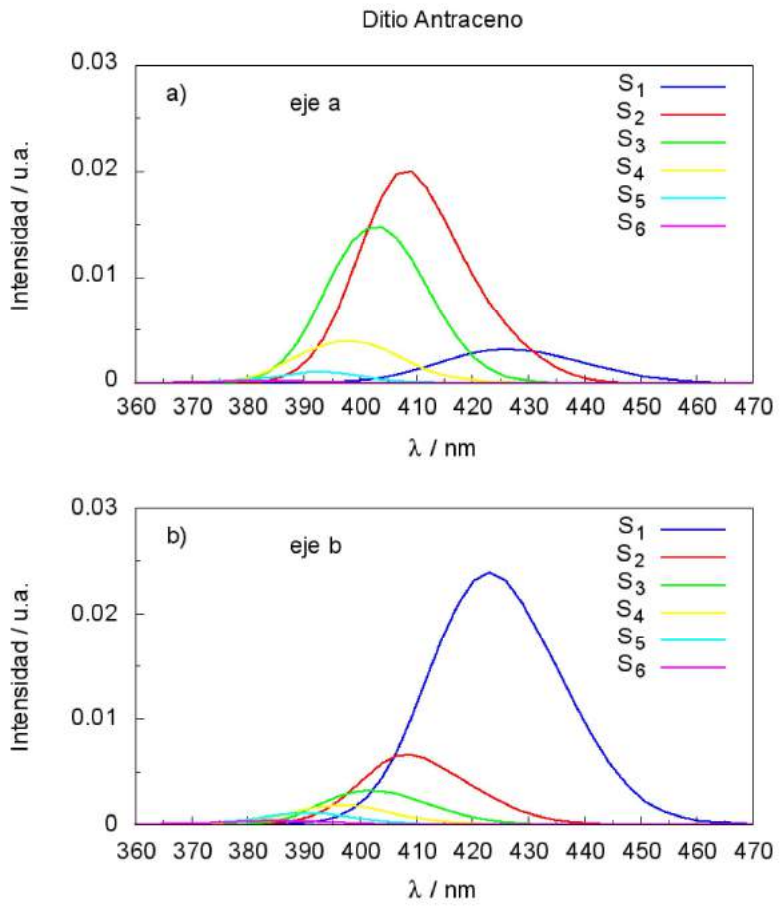


Figura 4.14: Espectro de absorción de polarización calculado a 300 K para el DTA, donde se incluyen las contribuciones individuales de cada estado excitado. La absorción se polariza a lo largo del eje principal del momento de inercia del monómero (eje a) y del perpendicular (eje b).

Para verificar esto, hemos calculado el espectro de absorción polarizado, que se ve en las figuras 4.14 y4.15, para DTA y DMA a temperatura ambiente. El monómero DMA ha sido orientado en la dirección del eje principal de inercia. Para el DTA, en lugar de tomar el eje principal de inercia del dímero entero, escogimos el eje principal de inercia del monómero con mayor TD inicial. Para este análisis, cada configuración inicial del estado básico ha sido trasladada a un marco de referencia fijo, con su origen en el centro de masa correspondiente. Para el DTA se escogió como marco de referencia fijo el centro de masa del monómero con mayor TD inicial, como se hizo con el cálculo de los ejes de inercia. Luego, se obtienen los ejes principales de la rotación del cuerpo rígido (a, b, y c) de los autovectores del tensor de momento de inercia. El primer momento de inercia, a, está orientado principalmente a lo largo del

eje más largo del monómero, y el plano de la molécula corresponde al plano formado por los ejes a y b. Como un ejemplo, la figura 4.1 muestra la estructura de DMA optimizada usando PM3, orientada según su principal eje de inercia. El eje cartesiano de cada configuración del estado fundamental es reorientado de forma que coincida con su principal eje de rotación, y los momentos dipolares de transición son calculados en este nuevo sistema de referencia. El espectro ha sido calculado según el procedimiento descrito en la sección 3.5.2 donde las contribuciones individuales de los 6 estados excitados más bajos han sido incluidas para el DTA, y los 3 estados excitados más bajos han sido incluidos para el DMA.

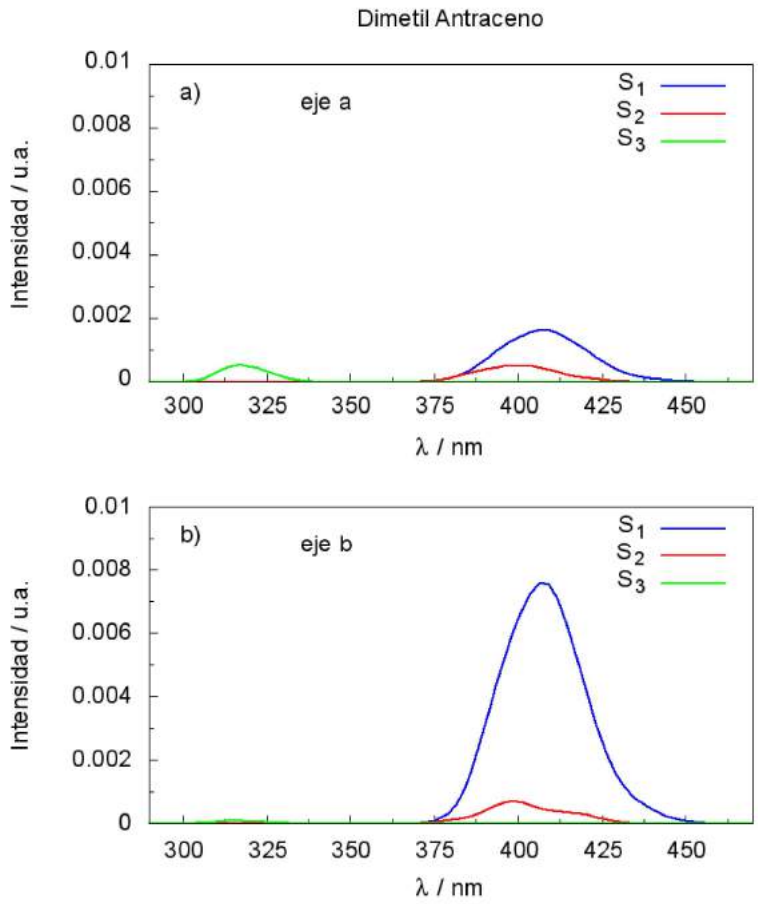


Figura 4.15: Espectro de absorción de polarización calculado a 300 K para el DMA, donde se incluyen las contribuciones individuales de cada estado excitado.

Como puede verse, la absorción del estado S_1 en DTA es principalmente en la dirección del eje b, y lo mismo puede ser observado en el DMA. Por nuestra selección del sistema de referencia, para el DTA, S_1 está fuertemente localizado en el monómero que tiene alineado su principal eje de inercia perpedicular al eje b, la absorción

en el eje b indica la localización en el monómero alineado, en consonancia con la absorción polarizada observada en DMA. Recordemos que el ángulo medio entre los ejes de inercia de los monómeros en el DTA a temperatura ambiente es cercano a $90°$, por lo que el eje b de un monómero corresponde al eje a del otro. Por lo tanto, si el estado está deslocalizado, la absorción estará mezclada en ambas direcciones. En el caso de S_2, que como se ve en la figura 4.6, está ligeramente más localizado en el monómero donde S_1 se localiza menos, la absorción es principalmente en el eje a y menos en la dirección del eje b, que es la dirección principal de absorción de S_1. Algo similar pasa con S_3: este estado está localizado principalmente en el monómero opuesto a S_1. Como se puede ver en la figura 4.14, la absorción de S_3 en el DTA esta fundamentalmente en el eje a, y está menos mezclada con la absorción en el eje b comparado con el estado S_2.

En el DMA (figura 4.15), la relajación ocurre en un solo monómero. En este caso, S_3 absorbe principalmenteen el eje a, S_2 está de alguna manera mezclado, y S_1 absorbe fundamentalmente en el eje b. Estos cambios en la polarización durante la relajación resulta en el decaimiento de la anisotropía de fluorescencia observado en la figura 4.13. El mismo efecto ocurre en el DTA, donde los estados S_2 y superiores están mezclados y absorben principalmente en el eje a, mientras que S_1 absorbe en el eje b. La relajación en un solo monómero en el DTA seguiría conduciendo al decaimiento de la anisotropía de fluorescencia debido a esta diferencia de polarización y mezcla entre los estados excitados. Durante la transferencia de energía entre los monómeros en el DTA, los ejes a y b se invierten de alguna manera, dependiendo del desplazamiento angular entre monómeros. La despolarización adicional que se ve en la figura 4.13 para el DTA es causada por esta inversión de polarización debida a la transferencia de energía entre los monómeros rotados.

4.6. Coherencia vibracional

Como se explica en la sección 3.2, la dirección del vector NACR ($\vec{d}_{\alpha\beta}$) corresponde a la dirección de transferencia de energía electrónica entre los estados α y β. Analizando los vectores $\vec{d}_{\alpha\beta}$ en el momento del salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ para todas las trayectorias vemos que sus componentes se encuentran desfasadas en π respecto

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

al eje de simetría que separa las unidades cromóforas. Es decir, mientras en un monómero determinados enlaces se están contrayendo, los enlaces equivalentes en el monómero opuesto se están expandiendo. Esto se aprecia en el histograma de la figura 4.16, que representa la distribución del producto de las componentes de $\vec{d}_{12}$ en el monómero A ($\vec{d}_{12}(A)$) por las componentes en el monómero B ($\vec{d}_{12}(B)$). En la mayoría de las trayectorias este producto toma valores cercanos a -1, confirmando el defasaje en π entre estos vectores. La figura 4.17, muestra el vector NACR para una trayectoria individual en el momento de salto $S_2 \rightarrow S_1$. Es necesario aclarar que para calcular el producto $\vec{d}_{12}(A) \cdot \vec{d}_{12}(B)$ fue necesario realizar traslaciones y rotaciones en las estructuras de los monómeros, con el fin de superponer estas estructuras de modo que los vectores $\vec{d}_{12}(X)$ estuviesen orientados correctamente.

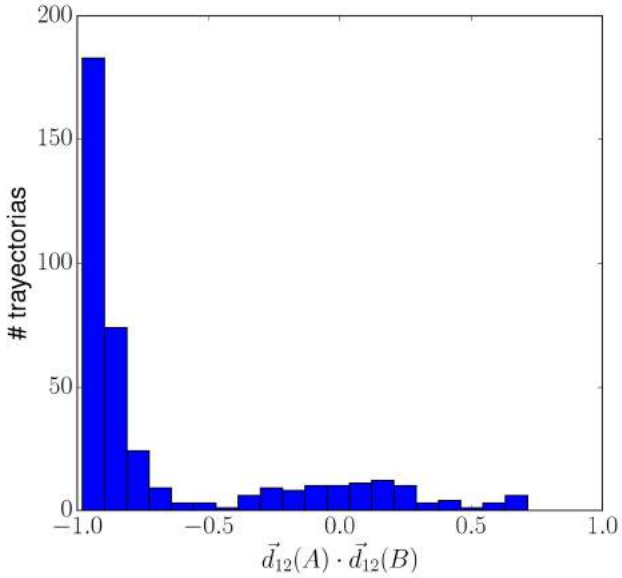


Figura 4.16: Distribución del producto de las componentes en un monómero y en otro de $\vec{d}_{12}$.

Con el objetivo de estudiar los efectos de esta antisimetría del $\vec{d}_{12}$, sincronizamos todas las trayectorias al momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ y calculamos la fracción de δ_X^α localizada en el monómero A, donde α = 1 ya que todas las trayectorias evolucionan en S_1. Las oscilaciones que se observan en la variación temporal de δ_A^1 (figura 4.18) son producto de una coherencia vibracional debida a las características antisimétricas del $\vec{d}_{12}$. Durante la transición no adiabática del estado excitado S_2 al S_1, el exceso de energía electrónica se transfiere a las velocidades nucleares en la dirección del NACR. Esta transferencia vibracional trae como resultado modulaciones en la localización de la TD en los monómeros [138]. La figura 4.18 muestra también

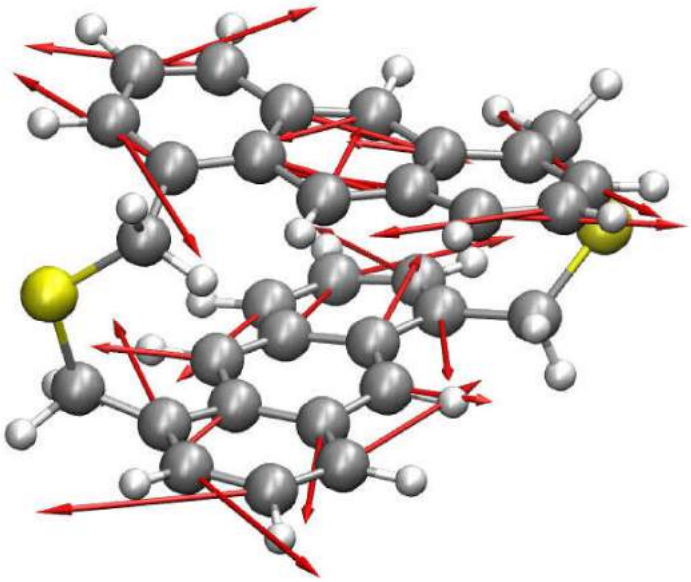


Figura 4.17: Representación de $\vec{d}_{12}$ para una trayectoria individual.

las oscilaciones de δ_A^1 de una trayectoria individual, donde se aprecian oscilaciones de mayor amplitud, localizándose completamente en un monómero y unos instantes más tarde localizándose en el otro. En la 4.19 se observa la localización de δ_A^1 para distintos tiempos de la misma trayectoria individual de la figura 4.18.

Este movimiento desfasado de la localización de la TD entre un monómero y otro podría inicialmente explicarse a través de una coherencia electrónica entre los estados excitados. Sin embargo, al sincronizar el conjunto de las trayectorias al momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$, aseguramos que estas evolucionen en una misma superficie de energía potencial, en este caso, S_1. Por tanto, la coherencia electrónica no es válida para justificar las oscilaciones observadas en la figura 4.18. El efecto es el resultado de la existencia de una coherencia vibracional, que surge debido a la canalización de la transferencia de energía electrónica bien determinada que presenta propiedades de antisimetría con defasaje de π. Esto es, el movimiento vibracional modula la localización de la TD en el estado S_1 conduciendo a un comportamiento ondulatorio.

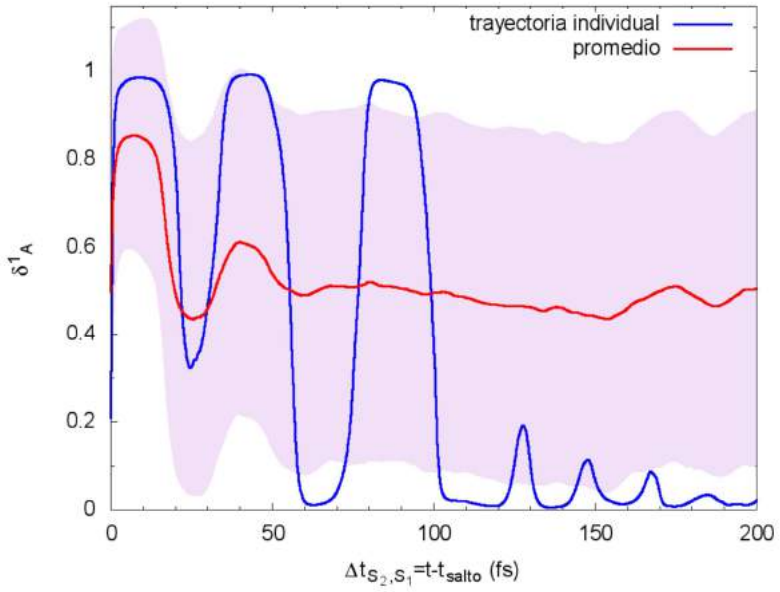


Figura 4.18: Evolución de la fracción de TD en el monómero A para una trayectoria (línea azul) y para el promedio sobre todas las trayectorias (línea roja) sincronizadas en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$. La franja rosada representa el intervalo de la desviación estándar del promedio de la TD.

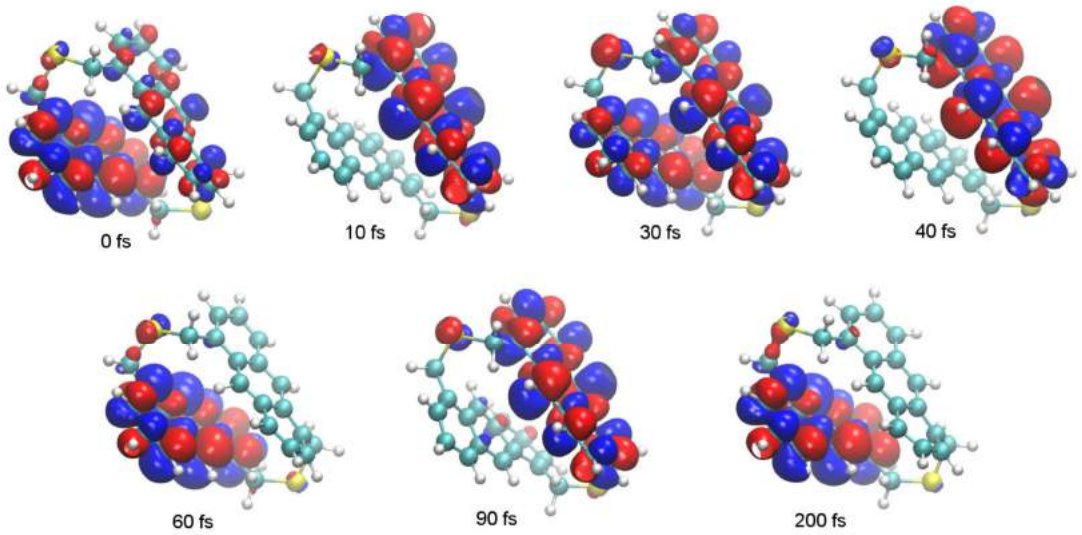


Figura 4.19: Localización espacial de la TD a distintos tiempos, donde se toma como t = 0 fs el momento de salto efectivo.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Capítulo 5

NA-ESMD en macrociclos π-conjugados.

Las dinámicas fotoinducidas en estados excitados de sistemas moleculares conjugados multicromóforos es altamente susceptible a las deformaciones estructurales producto de las fluctuaciones térmicas y al acoplamiento o interacción entre los diferentes estados electrónicos que intervienen. Las distorsiones geométricas inducidas térmicamente suelen afectar tanto la localización del excitón como los tiempos y caminos de la relajación [90, 139–141]. Las mediciones ultrarrápidas de la despolarización fluorescente confirman que el desorden conformacional puede conducir al confinamiento espacial del excitón [141]. De hecho, en dímeros de cicloparafenileno se ha reportado la localización de la excitación durante la transferencia ultrarrápida de energía entre unidades cromóforas [6, 142]. El impedimento estérico debido a las geometrías curvas o cíclicas de los polímeros introducen efectos adicionales en el alcance de la conjugación [143]. En el caso particular de nanoanillos, puede ocurrir la formación rápida de excitaciones espacialmente localizadas, consecuencia del autoatrapamiento fotoinducido en el estado excitado de más baja energía (S_1) (*self-trapping*) [142]. El análisis de los mecanismos de transferencia de energía intercromóforos puede ser abordado mediante el estudio de diferentes sistemas modelos [143, 144].

A pesar de los distintos avances en el área, aún no se ha logrado una completa compresión de la dinámica de transferencia de energía fotoinducida en sistemas moleculares conjugados multicromóforos. Lupton y colaboradores [143] han estudiado

las dinámicas de relajación de estados excitados y la transferencia concomitante de energía intercromóforos en macrociclos conjugados de fenileno-etinileno. Para ello han usado la despolarización fluorescente, detectando cambios en la polarización causados por una excitación moviéndose de un cromóforo a otro, tanto en los macrociclos como en sus contrapartes de medio anillo. El estudio realizado muestra que el medio anillo no exhibe una transferencia de energía intramolecular, mientras que en los macrociclos se observa un mecanismo de despolarización adicional producto de la rápida (< 50 ps) redistribución de la energía de excitación. Esto sugiere que ocurre una transferencia de energía incoherente entre los cromóforos del macrociclo, que es consistente con el límite del débil acoplamiento dipolo-dipolo, donde cada cromóforo se comporta como una unidad diferente.

Recientemente, Herz y colaboradores [145], han investigado la relación entre la dinámica de la deslocalización de la excitación y el tamaño y la topología en complejos de porfirinas lineales y cíclicas. Encontraron que para anillos muy grandes, los estados de absorción y de emisión se vuelven localizados, conduciendo a una anisotropía global similar tanto en geometría cíclica como lineal. No obstante, la curvatura de las estructuras cíclicas lleva a un decaimiento de la anisotropía más rápido en anillos que en cadenas lineales, incluso en anillos grandes. Es de esperar que este efecto se amplifique en anillos más pequeños, los cuales soportan estados de absorción ($S_0 \rightarrow S_2$) deslocalizados pero no estados de emisión ($S_1 \rightarrow S_0$) deslocalizados. En tal caso, una rápida localización espacial de la energía de excitación podría conducir a un rompimiento espontáneo de la simetría, permitiendo la fluorescencia. [142, 145–148]

En este marco, las simulaciones computacionales de procesos fotoinducidos pueden arrojar una nueva luz sobre los detalles de los mecanismos subyacentes de la relajación y redistribución de la energía. Tales simulaciones pueden ser realizadas usando dinámica molecular no adiabática de estados excitados (NA-ESMD) [40, 149]. Estas simulaciones además de proveer información sobre el flujo de energía electrónica y vibracional durante la relajación, también permiten modelar directamente señales experimentales tales como la anisotropía de fluorescencia [150].

En este capítulo se muestran los resultados de las simulaciones de NA-ESMD que realizamos para estudiar la dinámica de la transferencia de energía a temperatu-

ra ambiente entre las unidades cromóforas en un macrociclo modelo π-conjugado de fenileno-etinileno, R1, y su estructura de medio anillo correspondiente, HR, que han sido estudiadas experimentalmente mediante técnicas resueltas en tiempo [143]. La transferencia de energía entre cromóforos es monitoreada en nuestras simulaciones siguiendo los cambios en la localización de la densidad de transición electrónica (TD). El flujo de energía entre unidades cromóforas es seguido usando un análisis de flujo de la densidad de transición, de acuerdo con el método de mínimo flujo [121] previamente usado para estudiar el flujo de la energía vibracional en moléculas poliatómicas. La adaptación de este método para el análisis del flujo de la densidad de transición se describe en la sección 3.7. Nuestros resultados permiten reproducir las señales experimentales de la anisotropía de fluorescencia, y de este modo avanzar en la compresión del origen de la despolarización fluorescente durante la relajación electrónica de los macrociclos.

5.1. Detalles de las simulaciones y espectro de absorción.

Modelamos la dinámica fotoinducida del macrociclo, R1, y del semianillo, HR, a temperatura ambiente (300 K). Tanto el R1 como el HR están compuestos de unidades lineales de fenileno-etinileno identificadas en la figura 5.1. La estructura de R1 está compuesta por cuatro unidades con piridinas que unen las dos mitades del anillo. La estructura del semianillo (HR) es idéntica a R1 pero solo contiene dos unidades.

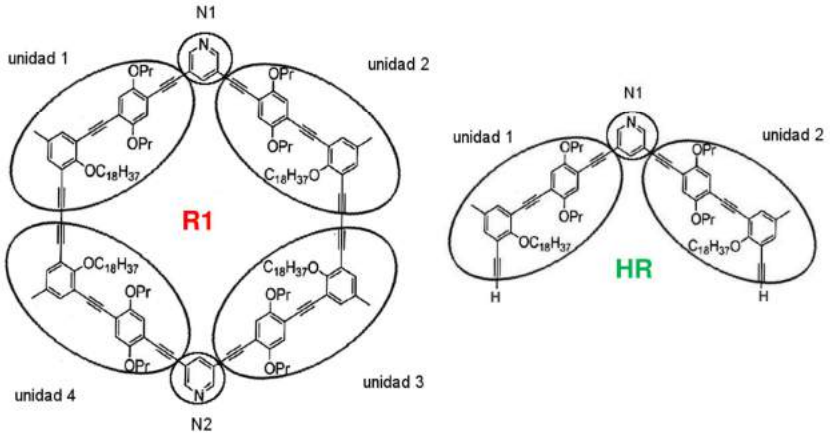


Figura 5.1: Estructura química del macrociclo R1 y el medio anillo HR, mostrando la selección de las unidades.

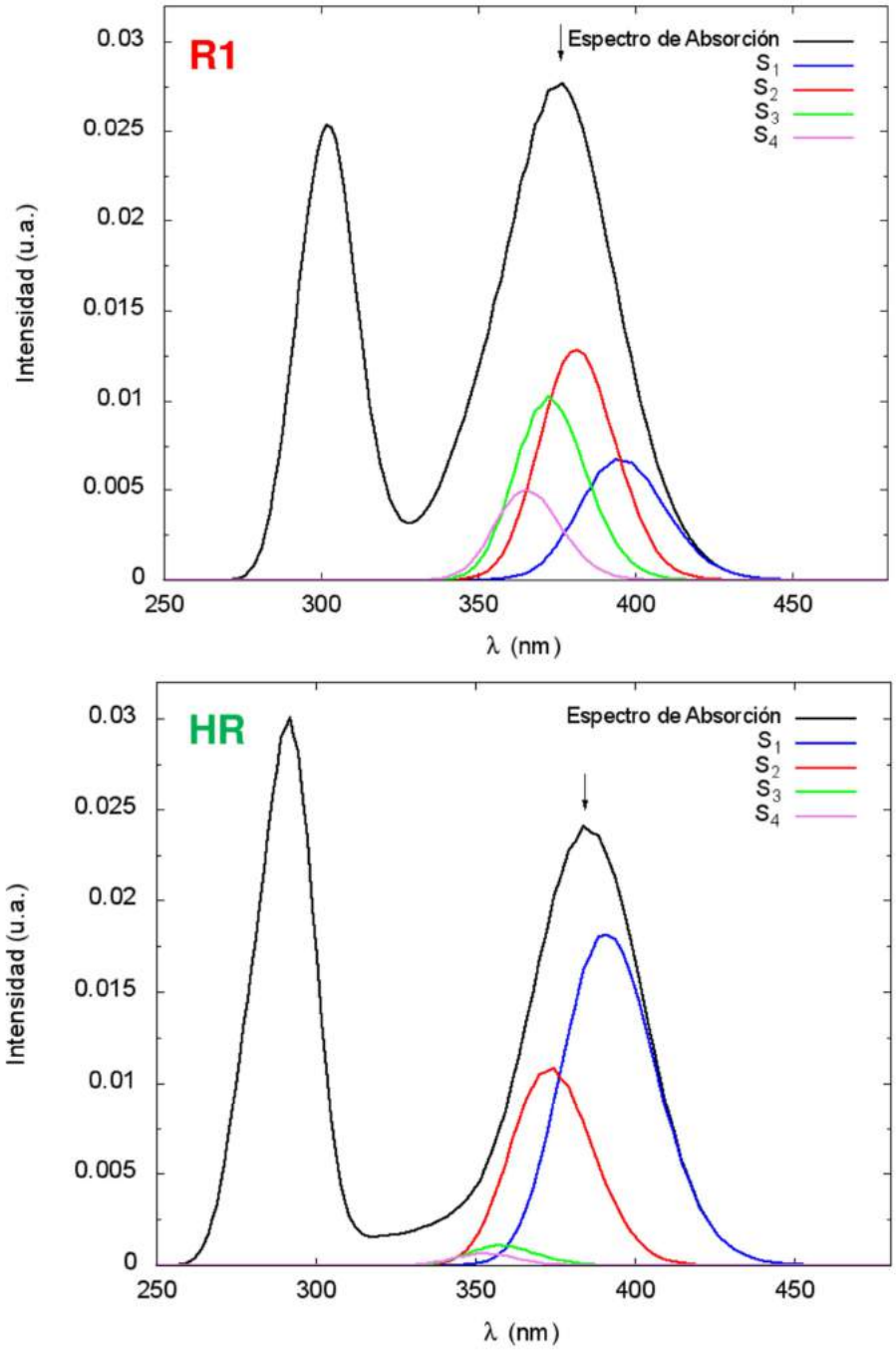


Figura 5.2: Contribuciones individuales de los cuatro estados excitados más bajos en energía al espectro de absorción total para R1 y HR. Las flechas indican el valor de longitud de onda del láser gaussiano simulado que se empleó para seleccionar los estados iniciales de la dinámica NA-ESMD.

Primeramente desarrollamos 80 ps para el R1 y 100 ps para HR de una simulación de dinámica molecular en el estado fundamental a 300 K, usando un coeficiente de fricción de Langevin [105] de 20 ps^{-1} y el Hamiltoniano semiempírico PM3. De los últimos 40 ps de la dinámica de equilibrio del R1 se recolectaron 400 configuraciones de los momentos y posiciones nucleares, que fueron usados como condiciones

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

iniciales para las subsecuentes simulaciones NA-ESMD. Para el HR se recolectaron 300 configuraciones de los últimos 60 ps de la dinámica del estado fundamental.

El espectro de absorción lineal (figura 5.2) se obtuvo a partir del cálculo de las energías y fuerzas de oscilador de los 4 estados electrónicos excitados de más baja energía, obtenidas de las configuraciones recolectadas en la dinámica de equilibrio en el estado fundamental. En el espectro de absorción simulado de R1 se observan picos en 373 y 302 nm, similar a los picos en 375 y 320 nm obtenidos experimentalmente [143]. Para el HR, nuestro espectro de absorción muestra picos en 384 y 292 nm, que concuerda con los picos en 383 y 306 nm observados en las mediciones experimentales [143]. En R1, los estados excitados S_1-S_4 tienen contribuciones relativamente iguales al espectro de absorción, mientras que la contribución dominante de HR proviene solo de los estados S_1 y S_2.

5.2. Estado excitado inicial y poblaciones de las PES

El estado excitado inicial fue seleccionado usando una ventana de Franck-Condon correspondiente a un láser gaussiano definida como

$$g_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (f_\alpha/\Omega_\alpha^2) exp\left[-T^2(E_{láser} - \Omega_\alpha)^2\right]$$

con un pulso láser $f(t) = exp(-t^2/2T^2)$, donde $T^2 = 42{,}5$ fs corresponde a una FWHM de 100 fs. f_α representa la fuerza de oscilador normalizada para el estado α cuya frecuencia viene dada por Ω_α, y $E_{láser}$ es la energía de excitación. Las trayectorias NA-ESMD fueron propagadas durante 800 fs a 300 K con un paso clásico de tiempo Δt = 0.1 fs y un paso cuántico δt = 0.025 fs, usando un coeficiente de fricción de 20 ps^{-1} donde fueron considerados los estados S_1 - S_4. Se obtuvieron un total de 401 trayectorias para R1 y 301 para HR.

Las poblaciones de los 4 estados excitados fueron calculadas y se muestran en la figura 5.3. Observamos que los sistemas R1 y HR relajan casi completamente al estado S_1 durante los primeros 100 fs y 200 fs, respectivamente.

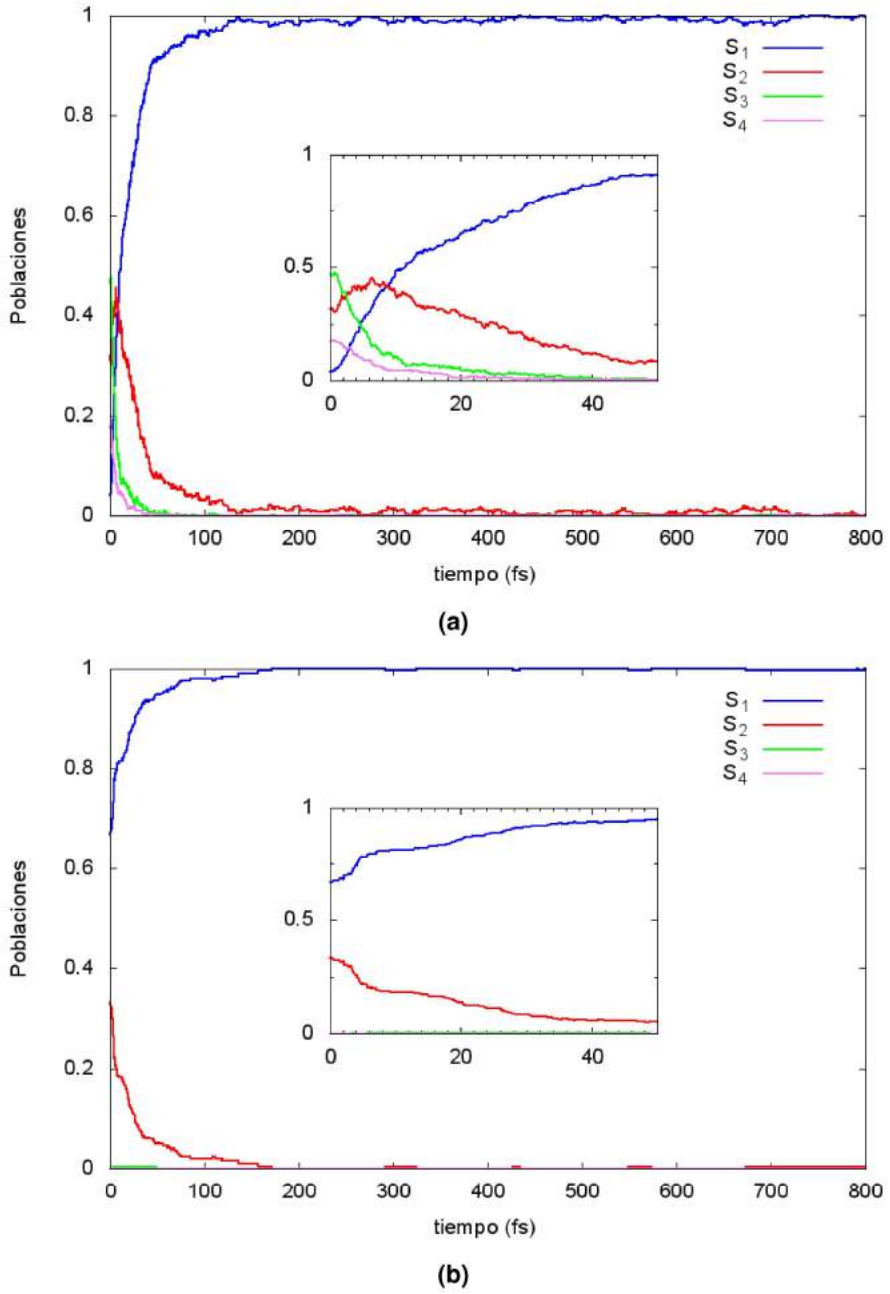


Figura 5.3: Poblaciones de las distintas PES calculadas para (a) R1 y (b) HR.

5.3. Transferencia de energía y localización de las densidades de transición electrónica.

La transferencia de energía entre los cromóforos que conforman el sistema estudiado puede ser analizada siguiendo los cambios en la localización espacial de la TD entre las cuatro unidades de R1 y las dos unidades de HR posterior a la fotoexcitación en el pico de absorción de más baja energía del espectro. Para ello se calculan las matrices de la densidad de transición como se explica en la sección 3.4. El cálculo de la fracción de la TD (δ_X^α) localizada en cada unidad X se detalla en la sección 3.4 (ecuación 3.61)

En cada trayectoria, asignamos como unidad 1 a la unidad con mayor fracción de la TD, $\delta_X^\alpha(t)$ al final de la dinámica (t = 800 fs). Las otras unidades son asignadas a partir de la unidad 1 en sentido horario, y las piridinas son denotadas por N_1 y N_2 (ver figura 5.1).

A partir de los valores de la TD para cada unidad, se calcula el número de participación (PN) usando la ecuación 3.62 donde, en este caso, X tomará valores en el rango [1-4], para el R1 y [1-2] para el HR.

Primeramente consideramos la localización inicial de las TD para los estados excitados relevantes S_1-S_4, calculadas como transiciones verticales, para las configuraciones optimizadas en el estado fundamental, mostradas en la figura 5.4. En la geometría del equilibrio, S_1-S_4 están deslocalizados en las cuatro unidades de S_1. Sin embargo, en HR, S_1 y S_2 están deslocalizados mientras que S_3 y S_4 están localizados en unidades opuestas. Por lo tanto, el máximo de absorción a bajas energías (figura 5.2), formado por contribuciones de S_1-S_4 y S_1-S_2 para R1 y HR respectivamente, puede asociarse a estados completamente deslocalizados entre las distintas unidades que conforman cada sistema.

Posteriormente, analizamos la transferencia de energía entre las cuatro unidades que componen al R1 y entre las dos que componen al HR. La evolución de la fracción de TD localizada en cada unidad de R1 se puede ver en la figura 5.5. Inicialmente el proceso de fotoexcitación conduce a valores de δ_X^α equivalentes en las 4 unidades fenileno-etinileno que componen R1, ya que la excitación puede ser generada en cualquiera de los dos semianillos de R1. Por tanto, las fluctuaciones geométricas in-

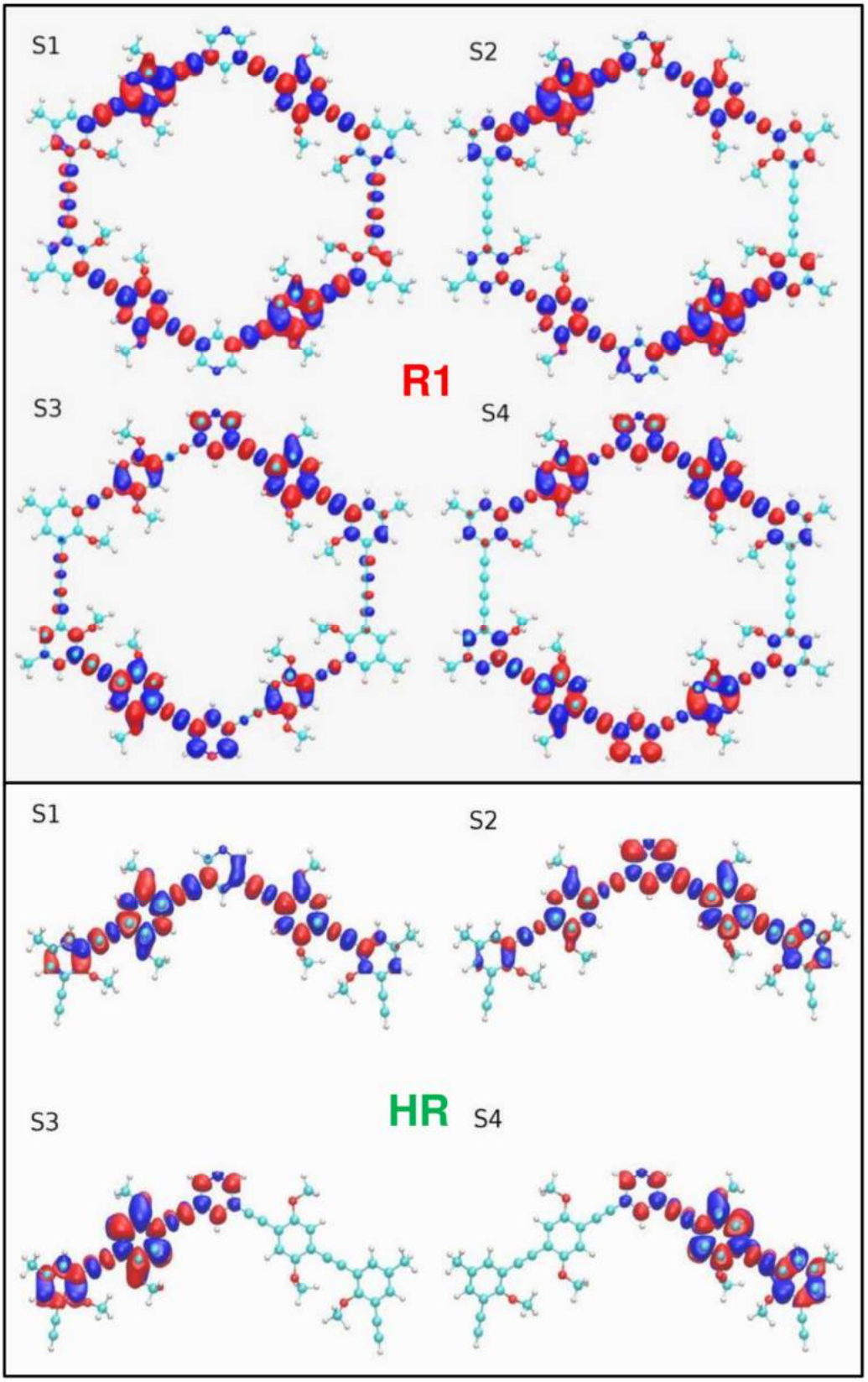


Figura 5.4: Localización inicial de la densidad de transición electrónica de S_1-S_4 en R1 (arriba) y HR (abajo) en la geometría del equilibrio.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

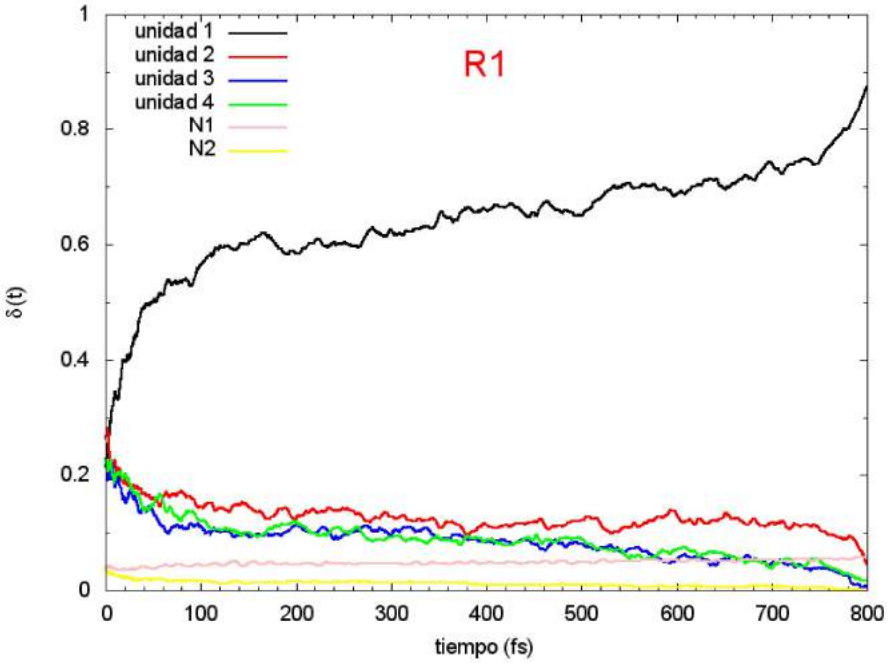
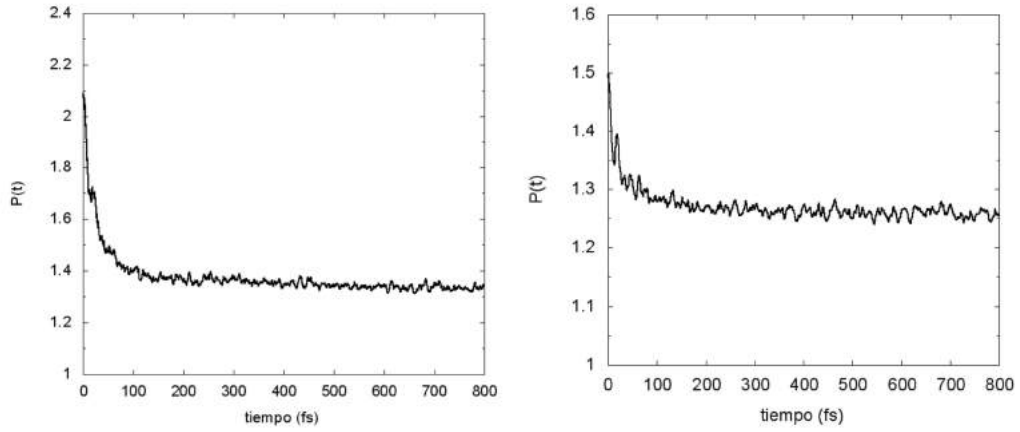


Figura 5.5: Evolución de la fracción de TD localizada en cada unidad para el R1, promediada por todas las trayectorias.

ducidas térmicamente rompen la deslocalización inicial de la geometría del equilibrio, observada en la figura 5.4. Esto se confirma también con la evolución del número de participación en R1, mostrado en la figura 5.6, donde el promedio del valor inicial del PN es 2.1, indicando que la excitación inicial en R1 está deslocalizada principalmente en dos unidades del macrociclo. La distribución del número de participación de la figura 5.7 muestra que el estado inicial está efectivamente deslocalizado en ~ 2 unidades. Notemos que los enlaces de piridinas no juegan un rol significativo de la localización inicial de la densidad de transición en R1 (Figura 5.5).

La excitación inicial en HR está principalmente localizada en la unidad 1 (figura 5.8), y en menor medida en la unidad 2, dando como resultado que en la deslocalización inicial participa un promedio de 1.5 unidades, según la evolución del número de participación en la figura 5.6. La distribución del número de participación inicial en HR (figura 5.7) confirma que inicialmente pueden formarse tanto excitaciones localizadas mayormente en una unidad como deslocalizadas entre las dos unidades. Encontramos que en el $\sim$16 % de las trayectorias, la excitación inicial en HR está completamente deslocalizada, mientras que en un $\sim$22 % de las trayectorias hay una fuerte localización en la unidad 1. Las trayectorias restantes muestran grados variables de deslocalización inicial, indicando que el enlace de piridina no inhibe la



(a) R1 **(b)** HR

Figura 5.6: Evolución del número de participación para el R1 (a) y el HR (b), promediado por todas las trayectorias.

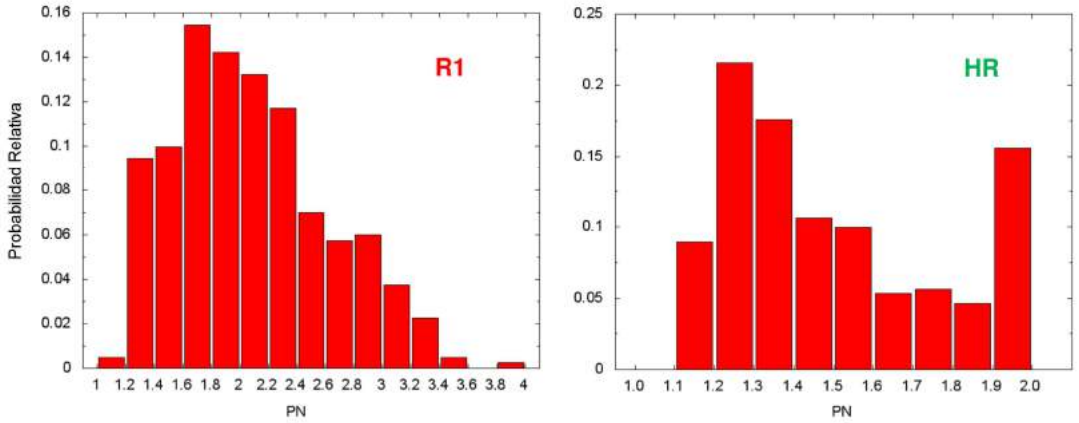


Figura 5.7: Probabilidad relativa del número de participación en $t = 0$ fs para el R1 (izquierda) y el HR (derecha), calculado como la fracción de configuraciones iniciales para cada trayectoria con un valor de PN dado.

deslocalización completamente. Sin embargo, en los dos sistemas hay una rápida redistribución de la energía de excitación a la unidad 1 en 200 fs, como se evidencia en el aumento de δ_1^α y la correspondiente disminución de $\delta^\alpha_{X\,(X\neq 1)}$ (figuras 5.5 y 5.8). Al mismo tiempo, el número de participación disminuye en ambos sistemas a $\sim$1.3 (Figura 5.6). En el enlace de piridina, N1, de HR se mantiene localizada una fracción de la TD final, causando que el número de participación final sea más grande (PN $\sim$ 1.25) que el valor esperado de 1. Para el R1 sucede algo similar, al final de la dinámica tanto el enlace N1 como la unidad 2 contienen una pequeña fracción de la TD, por lo que PN $\sim$ 1.3.

La velocidad de la transferencia de energía fue calculada realizando un ajuste del aumento de la δ_1^α (figura 5.5) a una función biexponencial dada por

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

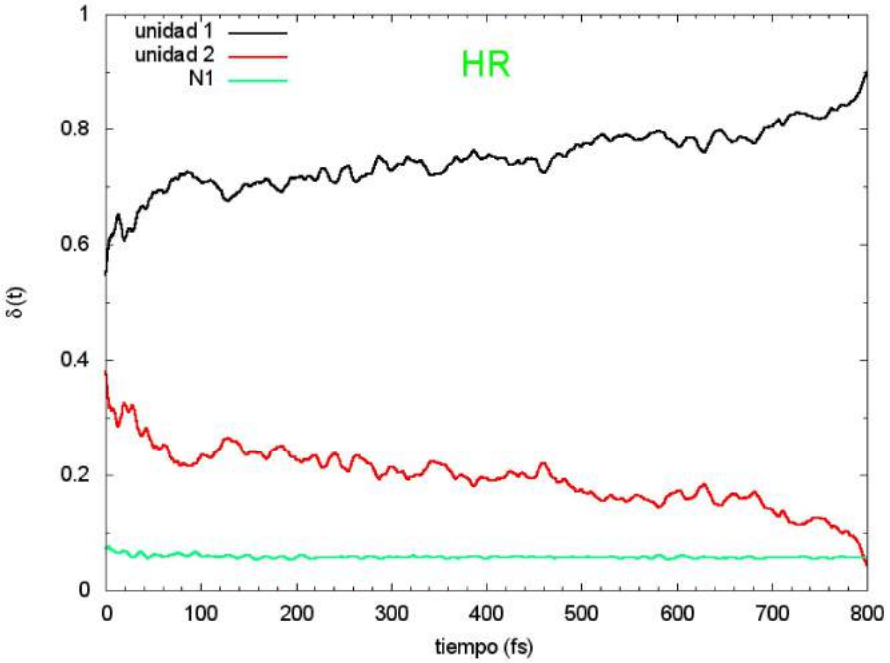


Figura 5.8: Evolución de la fracción de TD localizada en cada unidad para el HR, promediada por todas las trayectorias.

	A_1	τ_1 (fs)	A_2	τ_2 (fs)	y_0
HR TD unidad 1	-0.124±0.002	29.1± 0.7	0.033± 0.002	469.3± 11.1	0.665±0.002
R1 TD unidad 1	-0.341±0.002	38.5±0.3	0.030±0.001	387.2±6.6	0.556±0.002
R1 Flujo 2→1	-0.077±0.001	34.3±0.6	0.018±0.001	485.4±11.0	0.074±0.001
R1 Flujo 3→1	-0.129±0.001	33.8±0.2	0.004±0.0001	257.9±3.4	0.123±0.0002
R1 Flujo 4→1	-0.108±0.001	42.0± 0.5	0.039± 0.003	827.1 ± 36.9	0.068±0.003

Tabla 5.1: Parámetros del ajuste biexponencial para el promedio de la fracción de TD localizada en la unidad 1 para R1 y HR, y el flujo acumulado en la unidad 1 para R1. La función del ajuste viene dada por $f(t) = A_1 exp(-t/\tau_1) + A_2 exp(t/\tau_2) + y_0$.

$f(t) = A_1 exp(-t/\tau_1) + A_2 exp(t/\tau_2) + y_0$. Los parámetros del ajuste y sus incertidumbres se muestran en la tabla 5.1.

La contribución más significativa en la relajación proviene de la componente rápida, τ_1, revelando diferentes escalas de tiempo para R1 y HR. Para R1 obtuvimos una escala de tiempo de 38.5 $\pm$ 0.3 fs, mientras que HR exhibe una escala de tiempo de 29.1 $\pm$ 0.7 fs. En HR, la excitación inicial experimenta una localización ultrarrápida hacia la unidad 1. Mientras tanto, en R1, independientemente de la unidad donde se localice la excitación inicial, la TD final se encuentra siempre localizada en la unidad 1. Por lo tanto, en R1 la relajación consiste en caminos simultáneos de transferencia de energía. Esto se puede ver con un seguimiento del ángulo Θ entre el momento de TD al final de la dinámica, $\vec{p}_{\delta^\alpha}(t = 800fs)$, y el momento de TD en un tiempo t dado, $\vec{p}_{\delta^\alpha}(t)$, mostrado esquemáticamente en el panel (a) de la Figura 5.9. Para el cálculo

del momento de TD primeramente trasladamos el sistema al centro de masa de R1. En HR, en lugar de calcular su centro de masa, trasladamos el sistema al punto medio entre los dos triples enlaces de los extremos del semianillo. Luego, tanto en R1 como HR, para cada instante de tiempo calculamos el momento de TD empleando la siguiente ecuación:

$$\vec{p}_{\delta^\alpha}(t) = \sum_{i}^{N} \delta_i^\alpha \vec{R}_i \tag{5.1}$$

donde δ_i^α es la TD localizada en el átomo i, $\vec{R}_i$ es la posición del átomo i y la suma recorre los valores de los N átomos que conforman al sistema. A partir del momento de TD calculamos el ángulo Θ como

$$\Theta = \arccos\left(\frac{\vec{p}_\delta(t) \cdot \vec{p}_\delta(800fs)}{|\vec{p}_\delta(t)||\vec{p}_\delta(800fs)|}\right)$$

Los valores de Θ para R1 se representan en los paneles (b) de la Figura 5.9 donde los ángulos 0°, 60°, 180°, y 240° corresponden a las localizaciones espaciales de la TD en las unidades 1, 2, 3, y 4, respectivamente. Así mismo, los ángulos para HR se grafican en el panel (c) de la Figura 5.9 con 0° y 60° correspondientes a las localizaciones espaciales de la TD en las unidades 1 y 2, respectivamente.

El gráfico de contorno para R1 en la Figura 5.9 (b) muestra claramente un rápido decaimiento inicial de la localización de las δ_3^α y δ_4^α en los primeros 200 fs, a medida que la excitación se va localizando en la unidad 1. Sin embargo, la δ_2^α persiste ligeramente más tiempo. Al cabo de los primeros 100 fs, la mayor parte de la TD inicialmente localizada en las unidades 2-4 ya ha sido transferida a la unidad 1 final. La diferente escala de colores en la Figura 5.9 (c) revela la presencia de ángulos intermedios en R1 y en HR, indicando deslocalización entre las respectivas unidades cromóforas. Por ejemplo, la señal a $30°$ corresponde a una deslocalización entre las unidades 1 y 2 causada por el acoplamiento electrónico entre esas unidades. Resulta interesante que no hay rastro de ningún acoplamiento persistente entre las unidades simétricas 3 y 4 en R1, que aparecería en $120°$, o entre otras unidades. Los acoplamientos entre unidades también se reflejan en los PN iniciales (Figura 5.6), indicando una deslocalización inicial que involucra a más de 2 unidades en R1 y más de 1 unidad en HR. Es por ello que es esperable una interferencia en los caminos de transferencia de energía intercromóforos.

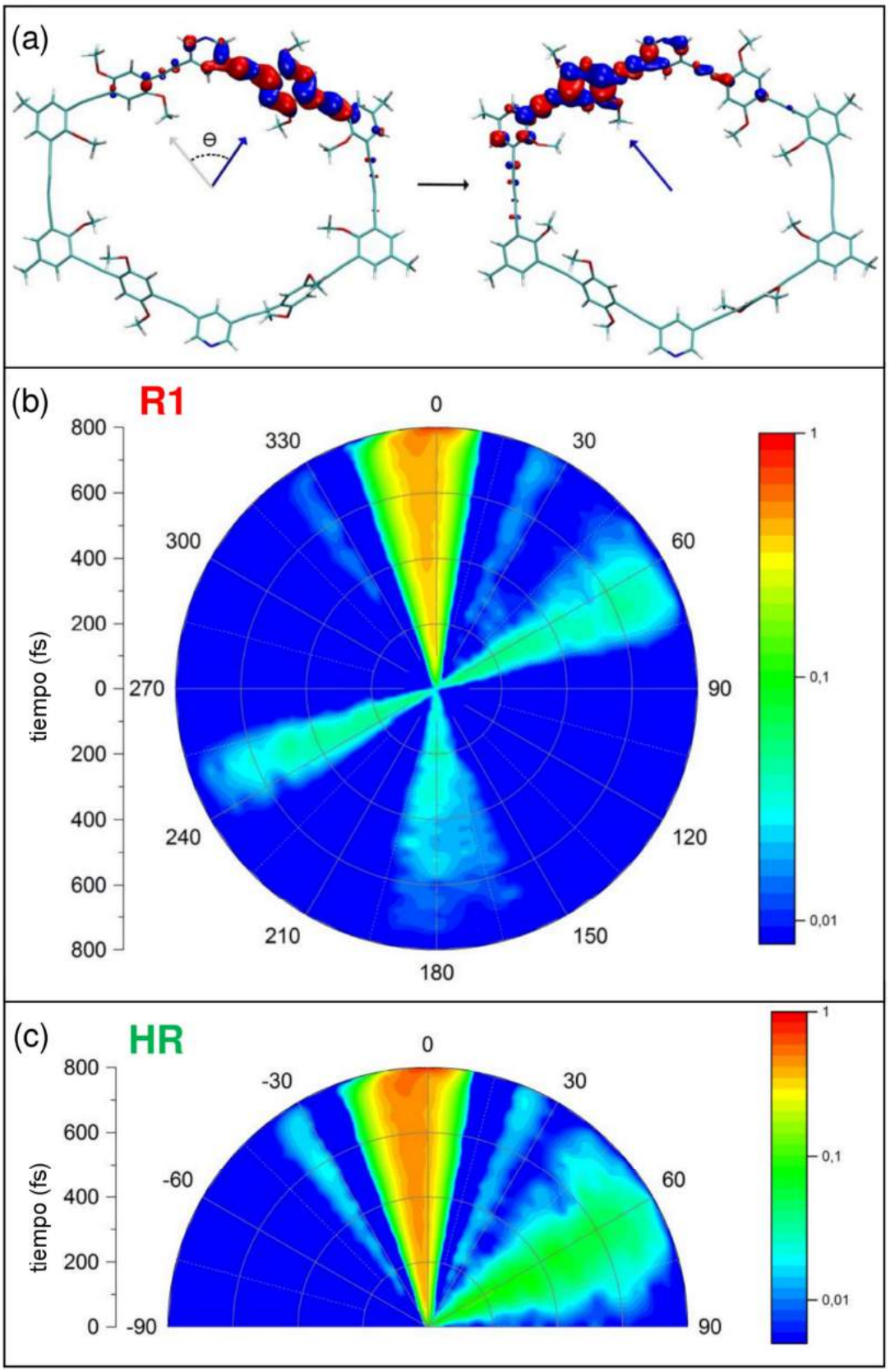


Figura 5.9: (**a**) Ángulo Θ entre el momento de densidad de transición en t (izquierda) y el momento de densidad de transición al final de la dinámica (derecha). (**b**) Gráfico de densidad del ángulo $\Theta(t)$ para R1. (**c**) Gráfico de densidad del ángulo $\Theta(t)$ para HR.

5.4. Flujo de la densidad de transición.

A continuación, realizamos un análisis del flujo de la transferencia de energía entre las unidades que componen al R1 y al HR, empleando el método de mínimo flujo descrito en la sección 3.7. El flujo de transferencia de energía entre cada unidad en R1 se revela del flujo acumulado de TD en la figura 5.10.

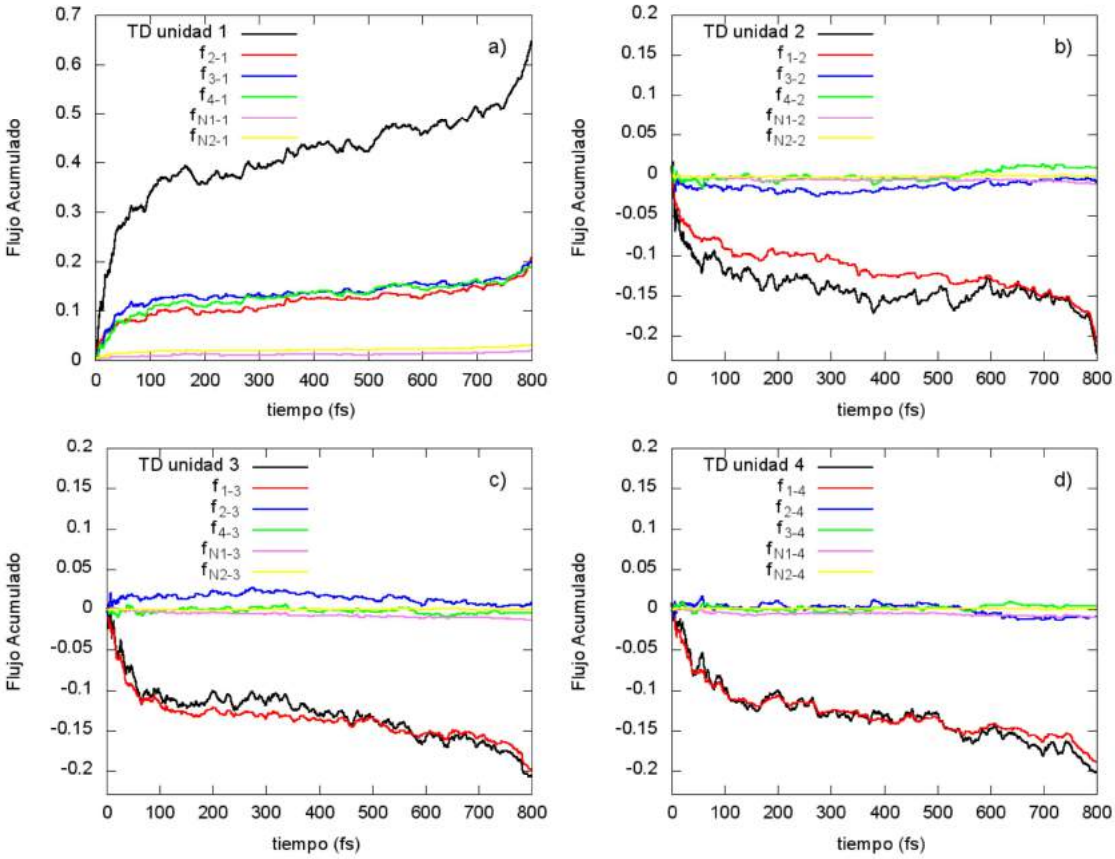


Figura 5.10: Flujo acumulado, calculado usando el análisis del mínimo flujo para cada unidad de R1.

La TD acumulada en la unidad 1 recibida de las otras unidades se muestra en la figura 5.10 a, donde se observa que todas las unidades tienen solo contribuciones positivas a la unidad 1. Por ello, la unidad 1 se comporta solamente como aceptora y nunca como donora. Por otro lado, las unidades 2, 3 y 4 no intercambian TD entre ellas, solamente le donan TD directamente a la unidad 1, indicado por el flujo negativo f_{1-X}, donde X es la unidad que le dona a la unidad 1, mostrado en la figura 5.10 b,c y d. Del análisis de flujo, la escala de tiempo de la transferencia de energía en R1 puede ser descompuesta en las contribuciones de cada camino mediante un ajuste exponencial ($f(t) = A_1 exp(-t/\tau_1) + A_2 exp(t/\tau_2) + y_0$). Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla 5.1. El flujo de la unidad 2 a la 1 y de la unidad 3 a la 1 ocurre

en la misma escala de tiempo, con valores de 34.3±0.6 fs y 33.8±0.2 fs, respectivamente, mientras que la transferencia de la unidad 4 a la 1 es más lenta, con una escala de 42.0±0.5 fs. La presencia de cromóforos adicionales en R1 comparados con los de HR resulta en una transferencia más lenta entre las unidades 2 y 1 del R1 comparadas con la escala de tiempo de 29.1±0.7 fs calculada para HR, donde el flujo puede ocurrir solamente de la unidad 2 a la 1. Aunque las unidades donoras de R1 no intercambian TD entre ellas, los caminos interfieren y enlentecen la velocidad global de la transferencia de energía.

5.5. Simulación de la anisotropía de fluorescencia

Para verificar la dinámica de la transferencia de energía a partir del análisis de la TD realizado en la sección anterior, calculamos la anisotropía de fluorescencia, ya que esta magnitud también nos permite seguir los cambios en la localización de la excitación. En la sección 4.5 del capítulo anterior se explica como se realiza el cálculo de la anisotropía, empleando la ecuación

$$C_{sim}(t) = \frac{2}{5}\langle P_2\left\{\vec{\mu}_A(0)\cdot\vec{\mu}_E(t)\right\}\rangle \tag{5.2}$$

La ecuación 5.2 se refiere a una señal de fluorescencia ideal excitada por un pulso de láser infinitamente corto. Para tener en cuenta un pulso más real, de duración finita, la anisotropía de fluorescencia, $r(t)$, puede ser calculada mediante la convolución de una función de correlación, $C(t)$, que depende de $C_{sim}(t)$, con la función Gaussiana con forma de pulso:

$$r(t) = \frac{\int_0^\infty dt' N(t-t'-t_{ini})e^{-t'/\tau}C(t')}{\int_0^\infty dt' N(t-t'-t_{ini})e^{-t'/\tau}} \tag{5.3}$$

siendo

$$N(t-t'-t_{ini}) = e^{-(t-t'-t_{ini})^2/2PW^2} \tag{5.4}$$

Aquí, t_{sim} es el tiempo de la simulación NA-ESMD, t_{ini} es el tiempo de llegada del pulso de excitación, τ es el tiempo de vida de la fluorescencia y PW es el ancho del pulso láser. Se usaron los siguientes valores de estos parámetros para ajustar las curvas experimentales: t_{ini} = 20 fs, τ = 1 ns, $2PW$ = 50 fs (de acuerdo a la re-

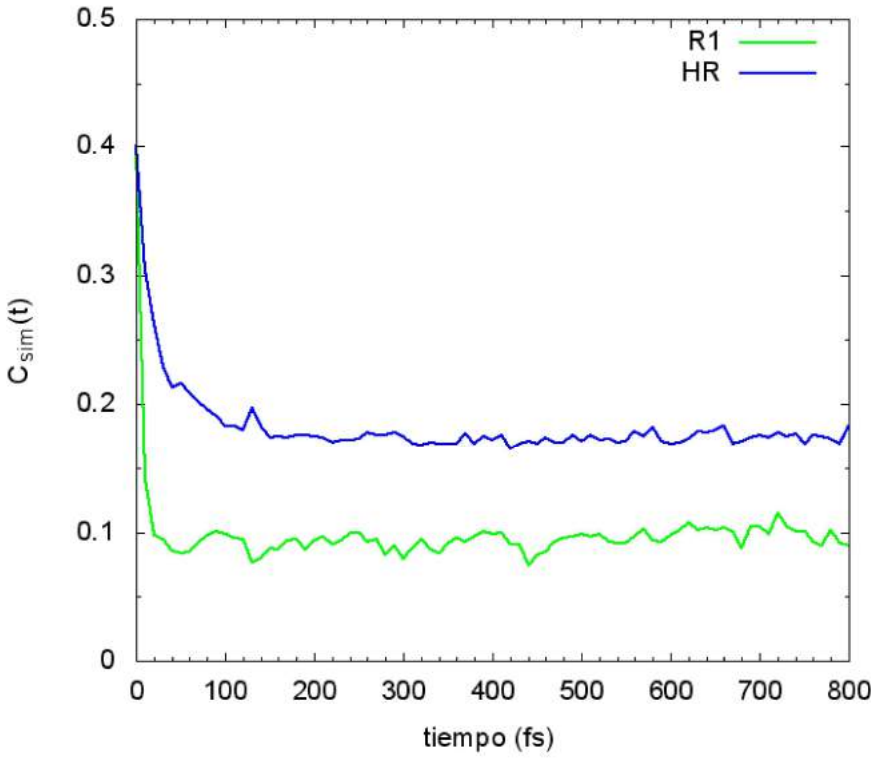


Figura 5.11: Anisotropía de fluorescencia simulada, calculada a partir de las funciones de correlación entre el momento dipolar de absorción al tiempo inicial, $\mu_A(t=0)$, y el momento dipolar de emisión a tiempo t, $\mu_E(t)$, durante los 800 fs del tiempo de simulación, mostrando un decaimiento ultrarrápido.

solución temporal del experimento) y t_{sim} = 800 fs. La dependencia temporal de la anisotropía de fluorescencia simulada (figura 5.11) muestra un rápido decaimiento en los primeros 50 fs y luego exhibe unas oscilaciones irregulares de amplitudes pequeñas alrededor del valor cuasiestacionario de $C_{sim}(t_{sim})$. Por otro lado, la escala de tiempo característica de la evolución de la anisotropía determinada experimentalmente [143], t_{exp}, es notablemente mayor que el tiempo de la simulación NA-ESMD (t_{exp} = 2 ns) y está determinada por una reorientación lenta debido al coeficiente de difusión rotacional, D. Por lo tanto, la función de correlación $C(t)$ de la ecuación 5.3 puede ser expresada en términos de C_{sim} como

$$C(t) = \tilde{C}_{sim}(t) + C_{\infty|} \tag{5.5}$$

donde

$$\tilde{C}_{sim}(t) = \begin{cases} C_{sim}(t)e^{-t/\tau_R} & t \leq t_{sim} \\ \tilde{C}_{sim}(t_{sim}) & t > t_{sim} \end{cases} \tag{5.6}$$

τ_R es el tiempo de relajación de la difusión rotacional ($\tau_R = (6D)^{-1}$) y C_∞ es un

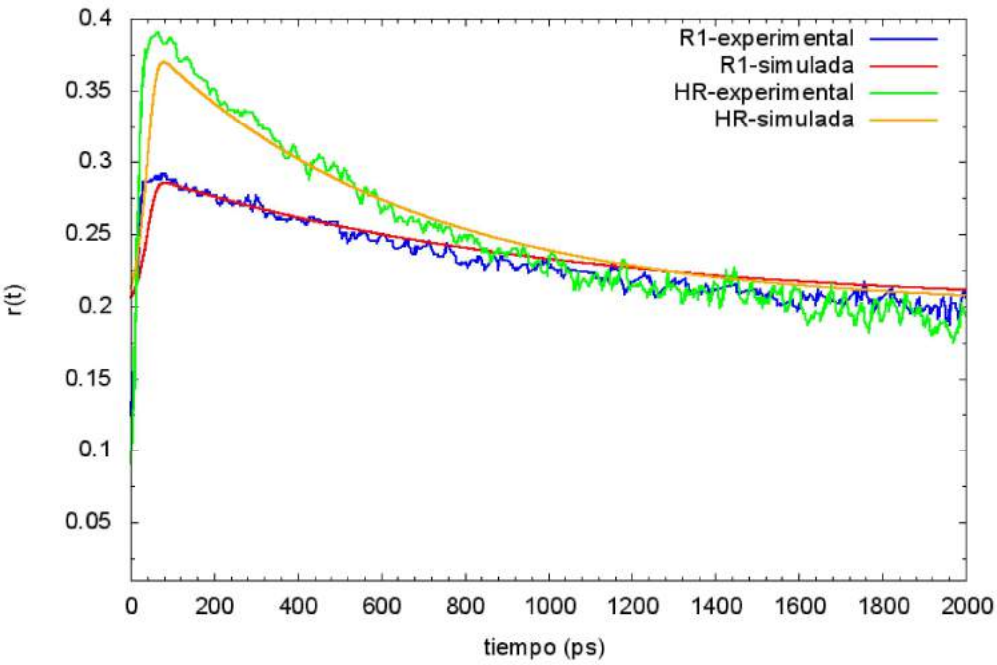


Figura 5.12: Anisotropía de fluorescencia simulada y experimental. Las curvas de la anisotropía simulada fueron calculadas a partir de las ecuaciones 5.2- 5.6 .

valor estacionario de la función de correlación.

A partir de las ecuaciones 5.2-5.6 se calcularon las señales del decaimiento de la anisotropía de fluorescencia de las simulaciones NA-ESMD. Las curvas de la anisotropía de fluorescencia simulada mostrada en la figura 5.12 están en concordancia con los resultados experimentales reportados previamente [143]. Es crucial notar que, cuando se comparan cálculos y mediciones solamente, es de interés la diferencia en $r(t)$ entre los dos compuestos, no las magnitudes globales absolutas, las cuales pueden ser afectadas por compensaciones experimentales. Con el mismo conjunto de parámetros, las simulaciones reproducen las diferencias en $r(t)$ entre los dos compuestos. Sin el efecto de la interferencia, la $r(t)$ para R1 sería aún más baja y se aproximaría al valor inicial de 0.1, volviéndose independiente del tiempo, como se espera para un cromóforo bidimensional. Este efecto ha sido observado en grandes macrociclos conjugados [151].

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Capítulo 6

NA-ESMD en un sistema donor-aceptor.

La transferencia de energía intramolecular es un proceso fotofísico clave que tiene lugar en varios sistemas biológicos y moleculares [152–156]. La velocidad de la transferencia de energía es controlada por la estructura química y el entorno que la rodea, y compite con los caminos de decaimiento radiativo y no radiativo. Por ello es importante canalizar la excitación de manera eficiente al lugar donde la función deseada tiene lugar, como puede ser convertir luz en energía química o en electricidad. Por ejemplo, la habilidad para transferir la fotoexcitación en los sitios aceptores es necesario para aplicaciones de detección y para procesos de reconocimiento biológico [157]. Adaptar esos procesos de transferencia de energía en materiales conjugados es crítico para la eficiencia de dispositivos optoelectrónicos orgánicos [158]. En particular, la difusión de la excitación desde la interfaz donora a la aceptora en mezclas fotovoltaicas es un prerrequisito para la generación y extracción de carga [159,160]. La transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET, del inglés *Förster resonance energy transfer*) se usa comúnmente para describir la transferencia de energía *singlet* entre unidades donoras y aceptoras y como una regla molecular para determinar distancias macromoleculares espectroscópicamente. La validez de la formulación original de FRET depende, entre otras cosas, de la aproximación del dipolo puntual, que requiere que las distancias donor-aceptor sean mucho mayores a los tamaños de los dipolos individuales de las unidades [3, 161, 162], y del acoplamiento de las excitaciones electrónicas del donor y del aceptor. En esta formu-

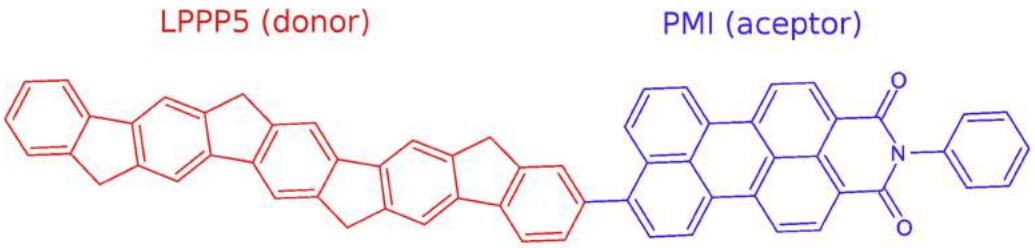


Figura 6.1: Estructura química del sistema donor-aceptor LPPP5-PMI.

lación, una FRET eficiente ocurre siempre que el donor y el aceptor estén acoplados a través de una interacción Coulombiana de largo alcance y siempre que haya un solapamiento significativo entre los espectros de emisión del donor y de absorción del aceptor [32, 163–165]. Sin embargo, para sistemas moleculares compuestos de unidades donor-aceptor conectados por enlaces covalentes, las interacciones de corto alcance están permitidas y pueden jugar un papel significativo en los procesos de transferencia de energía [152, 166].

Actualmente hay vacíos en el entendimiento de la dinámica de la transferencia de energía intramolecular en sistemas donor-aceptor [166]. Los experimentos recientes muestran que este proceso no puede ser descrito por el modelo FRET convencional. Además, la transferencia de energía eficiente puede tener lugar incluso en la ausencia del solapamiento espectral entre las moléculas donora y aceptora [167, 168].

En este capítulo presentamos los resultados teóricos de la dinámica de la transferencia de energía en un sistema molecular bivalente compuesto por un oligómero poli(para-fenileno) (LPPP5) como unidad donora, enlazado covalentemente con una unidad aceptora de mono imida perileno (PMI) [169]. La estructura química de dicha molécula se representa en la Figura 6.1. Los poli(para-fenileno) escalonados son usados en dispositivos electroluminiscentes [170] y en celdas solares, mientras que los perilenos son componentes claves en la celdas solares de última generación [171]. Empleamos el marco de dinámica molecular no adiabática de estados excitados (NA-ESMD) para simular la transferencia ultrarrápida de energía intramolecular fotoinducida del donor LPPP5 al aceptor PMI.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

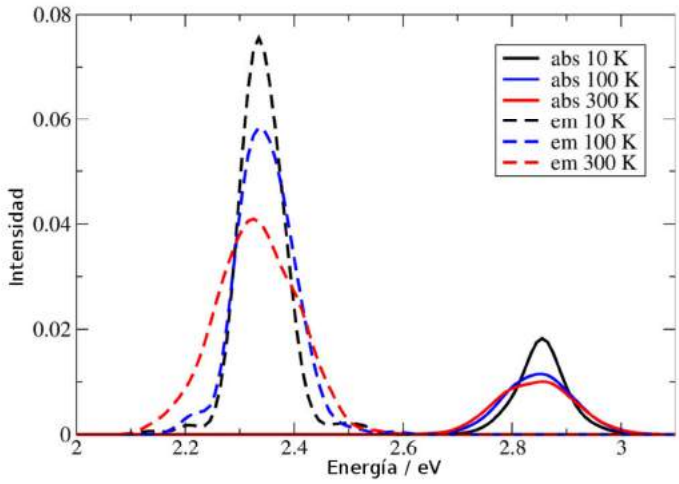


Figura 6.2: Espectros de absorción ($S_0 \rightarrow S_2$, líneas continuas) y de emisión ($S_1 \rightarrow S_0$, líneas discontinuas) simulados para el LPPP5-PMI a 10, 100 y 300 K.

6.1. Detalle de las simulaciones y espectro de absorción.

Las energías de los estados excitados electrónicos, los gradientes y los acoplamientos no adiabáticos fueron calculados *on the fly* analíticamente a nivel de CIS (sección 2.4) utilizando el Hamiltoniano semiempírico AM1 (sección 2.5). Realizamos 2 ns de dinámica del estado fundamental a 10, 100 y 300 K, con un paso de tiempo de 0.2 fs.

El espectro de absorción es calculado a partir de las energías y fuerzas de oscilador correspondientes la excitación vertical $S_0 \rightarrow S_2$, obtenidas del conjunto de configuraciones iniciales resultado del muestreo conformacional de equilibrio en el estado fundamental. El espectro de emisión se obtiene de la distribución de energías y fuerzas de oscilador de las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ calculadas sobre las estructuras finales de cada simulación NA-ESMD. En la Figura 6.2 se grafican ambos espectros calculados para distintas temperaturas. El ensanchamiento de los espectros de absorción y de emisión que observamos está determinado por las fluctuaciones térmicas de la molécula que se traducen en diferentes energías de absorción y de emisión. Ajustando los espectros a un modelo gaussiano obtenemos la desviación estándar σ con valores de 44, 64 y 72 meV para 10, 100 y 300 K, respectivamente; mientras que para la emisión σ es igual a 40, 51 y 76 meV a 10, 100 y 300 K, respectivamente. También notamos que hay un solapamiento espectral despreciable entre la fluorescencia del

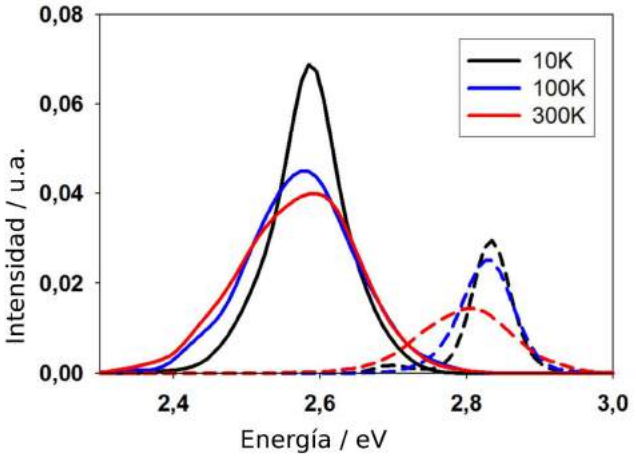


Figura 6.3: Espectro de emisión del donor (líneas discontinuas) y de absorción del aceptor (líneas continuas) para el LPPP5-PMI a 10, 100 y 300 K.

donor y el espectro de emisión del aceptor, como se muestra en la figura 6.3.

6.2. Poblaciones de los estados excitados y localización de la energía.

De la dinámica del estado fundamental a 300 K obtuvimos 500 configuraciones equilibradas térmicamente que aportaron las geometrías y momentos iniciales para las dinámicas NA-ESMD. Para estas simulaciones NA-ESMD (trayectorias) usamos un paso de tiempo clásico de 0.1 fs para la propagación de los núcleos, mientras que para la función de onda electrónica empleamos 4 pasos de tiempo por cada paso de tiempo clásico. Las dinámicas se propagaron por un tiempo de 1 ns a energía constante. A diferencia de las simulaciones de las moléculas presentadas en los capítulos 4 y 5, donde se simulaba un láser gaussiano a partir del cual se seleccionaba el estado excitado inicial para cada configuración, en este caso promovemos instantáneamente el sistema al segundo estado excitado S_2.

Luego de la fotoexcitación, el sistema sufre un rápido decaimiento de la población del estado S_2, como se ve en la Figura 6.4. Este proceso de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ involucra una redistribución de la energía electrónica desde el donor al aceptor. Esto se puede ver claramente en la Figura 6.5, donde se muestra el promedio de la densidad de transición electrónica (TD) localizada en la unidad donora (δ_d^α) y en la aceptora (δ_a^α). La TD fue calculada como se describe en la sección 3.4, separando el

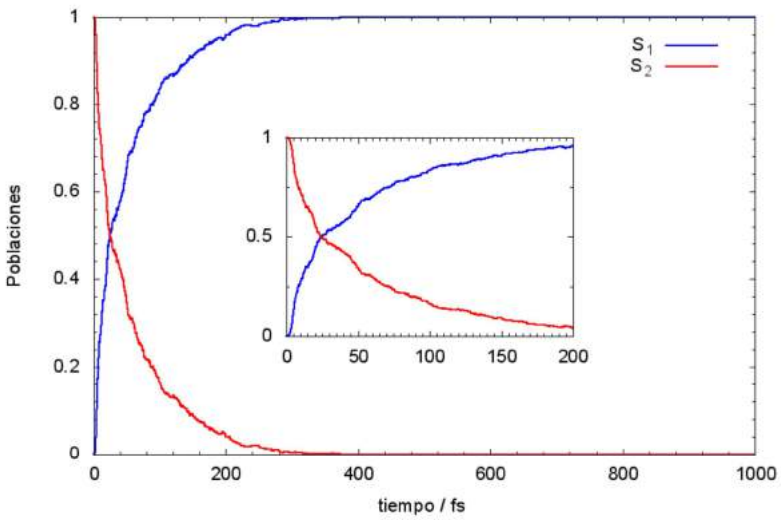


Figura 6.4: Dependencia temporal del promedio de la población en S_2, calculada como la fracción de trayectorias en este estado.

sistema en dos partes, la unidad donora y la aceptora. Los resultados sugieren que la transferencia de energía electrónica intramolecular de la unidad donora LPPP5 a la unidad aceptora PMI ocurre en una escala de tiempo de femptosegundos. La velocidad de la transferencia de energía puede ser estimada por el ajuste a una función exponencial ($f(t)\ exp[-1/\tau]$) del decaimiento de la población de S_2. De este ajuste obtenemos un tiempo de relajación $\tau \sim$ 50 fs, que corresponde a una velocidad de transferencia de $k \sim$ 20 ps^{-1}.

El valor inicial de la TD en la unidad donora δ_d^α ~0.9 indica que la excitación inicial de S_2 corresponde a un exceso de energía electrónica inicialmente localizada en la unidad donora LPPP5. La Figura 6.6 muestra la localización de la TD de los estados S_1 y S_2 en el momento de la fotoexcitación. En ella se puede ver que los estados S_1 y S_2 están principalmente localizados en las unidades aceptora (PMI) y donora (LPPP5), respectivamente. Esto significa que ambas unidades están inicialmente desacopladas. Sin embargo, los movimientos nucleares en el estado S_2 mezclan rápidamente los estados electrónicos conduciendo a una transferencia de energía ultrarrápida de donor→aceptor. La Figura 6.6 también muestra la localización de la TD de los estados S_1 y S_2 a los ~5 fs de la fotoexcitación, donde se observa una deslocalización completa entre ambas unidades, indicando una fuerte interacción entre los estados.

Una medida cuantitativa que nos da un grado de la deslocalización de la excitación se puede obtener del número de participación PN (ecuación 3.62), calculado a

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

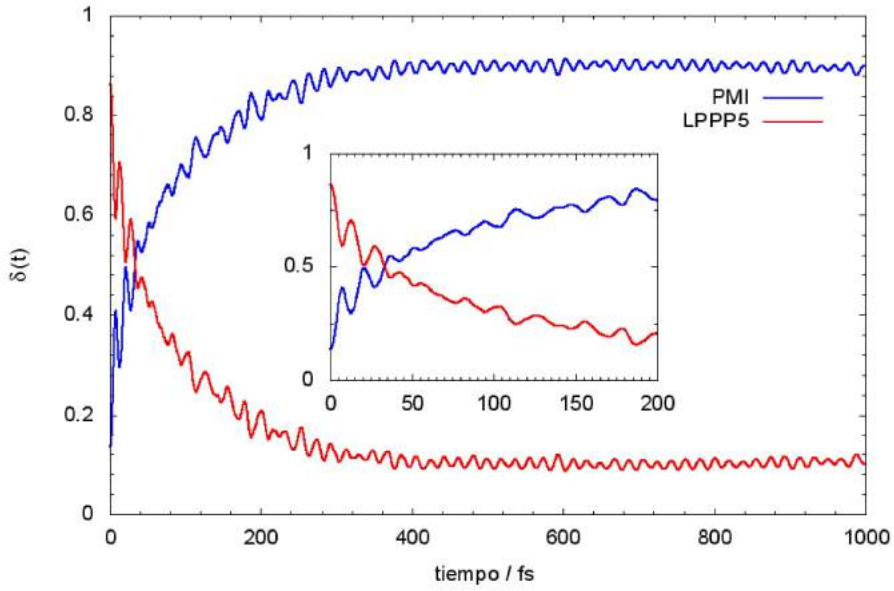


Figura 6.5: Dependencia temporal del promedio de la fracción de densidad de transición electrónica ($\delta(t)$) localizada en las unidades donora (línea roja) y aceptora (línea azul) de LPPP5-PMI.

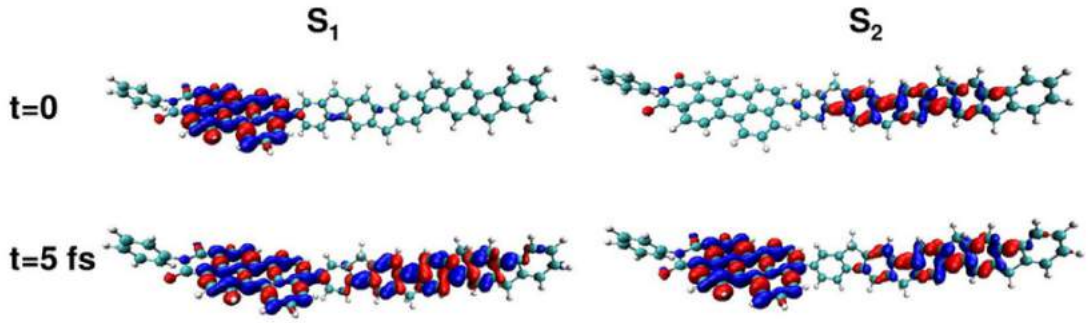


Figura 6.6: Localización de la densidad de transición electrónica para los estados S_1 y S_2 en el tiempo inicial y a los ~ 5 fs posteriores a la fotoexcitación.

partir de las TD en las unidades donora y aceptora,

$$P(t) = ((\delta_d^\alpha(t))^2 + (\delta_a^\alpha(t))^2)^{-1}$$

donde valores de P(t) $\approx$ 2 corresponden a TD completamente deslocalizadas entre el donor y el aceptor, mientras que P(t) $\approx$ 1 corresponde a una completa localización de la TD en una sola de las unidades. La evolución temporal del PN durante las simulaciones NA-ESMD realizadas se grafica en la Figura 6.7. El rápido aumento del PN durante los primeros ~ 5 fs indican una rápida deslocalización espacial de la excitación. Además, durante ~ 150 fs posterior a la fotoexcitación, los niveles del PN se mantienen relativamente altos. Estos resultados indican que los valores promedios de la TD reportados en la Figura 6.5 no representan una competencia espacial debido

a los saltos del excitón entre el donor y el aceptor, sino una deslocalización transitoria de la función de onda entre ambas unidades. Este carácter de deslocalización parcial del estado excitado en las unidades donora y aceptora puede explicar los rápidos tiempos de relajación obtenidos. La interacción entre los estados S_2 (inicialmente localizado en la unidad donora) y S_1 (inicialmente localizado en la unidad aceptora) se revela en el rápido aumento del acoplamiento no adiabático, alcanzando su máximo en ~ 5 fs. Ambos estados permanecen acoplados los primeros 150 fs después de la fotoexcitación.

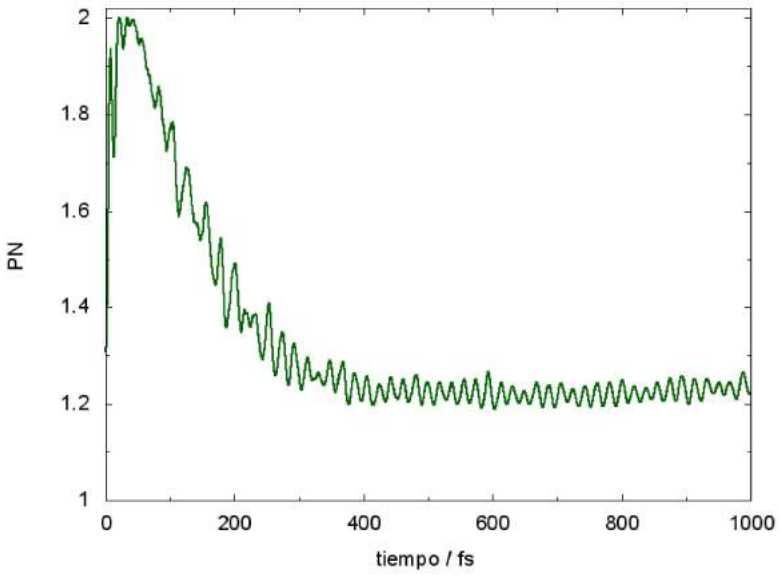


Figura 6.7: Evolución temporal del número de participación.

Esta deslocalización de la función de onda electrónica permite suponer dos escenarios distintos que desencadenan transiciones cuánticas y con ellas la transferencia de energía. En el primer escenario, la cuasi-degeneración energética de los niveles electrónicos S_1 y S_2 lleva a la superposición cuántica de estos estados excitados. Esto se conoce como excitón de Frenkel, que asume que el par electrón-hueco está localizado espacialmente en el donor o en el aceptor, sin contribuciones de transferencia de carga. En el límite opuesto, los procesos de transferencia de carga son permitidos, donde el electrón y el hueco ocupan diferentes unidades. Para delinear entre estos casos, realizamos un análisis de toda la matriz de TD en el espacio real [40, 95, 103]. Como se explica en el capítulo 3, las densidades de transición electrónica que graficamos en la Figura 6.5 y con las cuales posteriormente calculamos los números de participación, corresponden a los elementos diagonales de la matriz de TD. El co-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

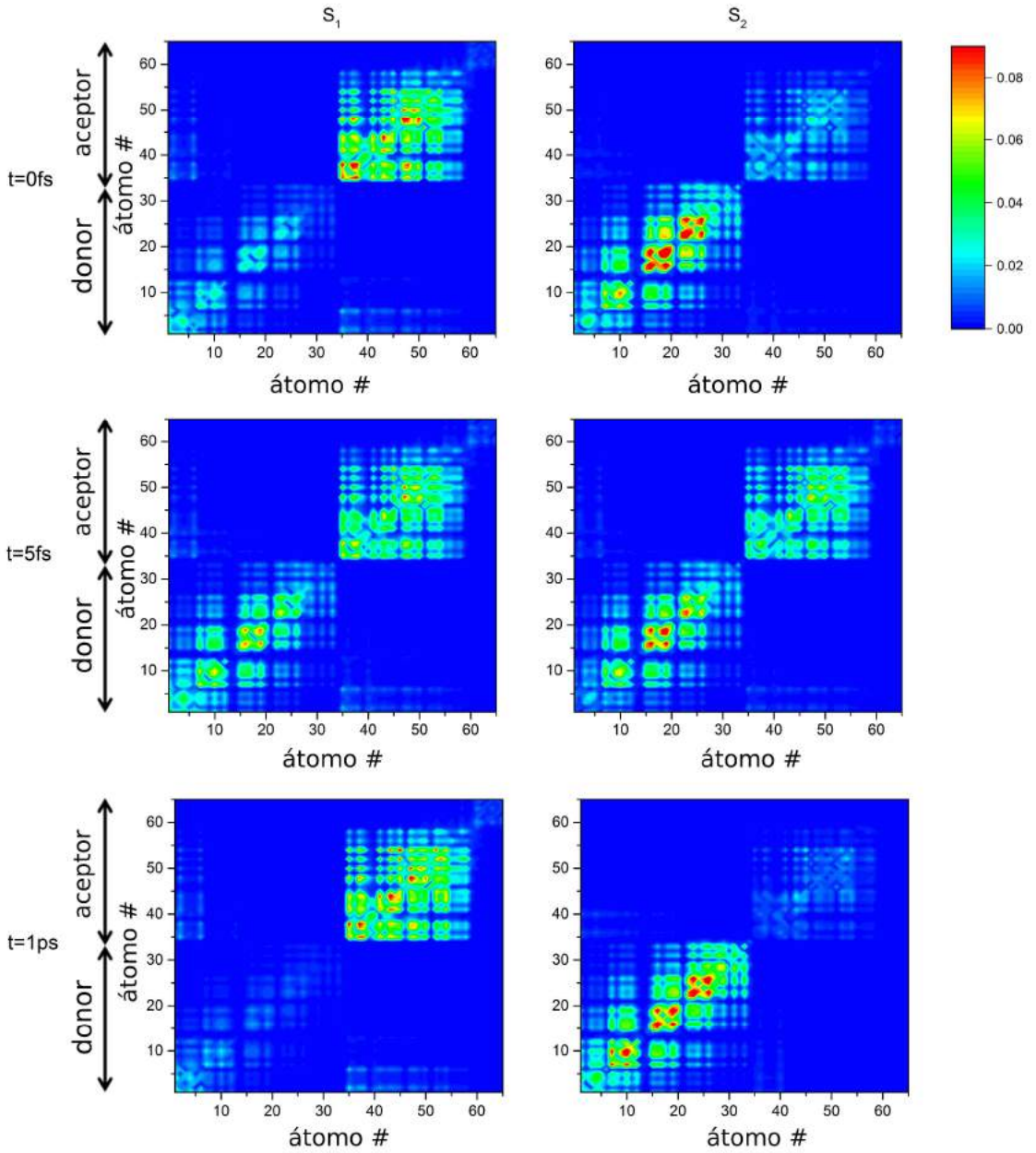


Figura 6.8: Representación bidimensional de los elementos de la matriz de densidad de transición para los estados S_1 y S_2 sobre la base de los orbitales atómicos del donor y del aceptor, a t=0, en el momento de una transición $S_2 \rightarrow S_1$ y en t=1 ps (final de la dinámica) para una trayectoria típica. Los ejes X y Y denotan la posición espacial de un electrón y un hueco en los respectivos orbitales atómicos ordenados por los átomos a lo largo del eje principal de la molécula. Los bloques de los cuadrantes diagonales corresponden a la excitación localizada en la unidad donora (cuadrante inferior) o en la aceptora (cuadrante superior), mientras que los bloques diagonales corresponden a las contribuciones de transferencia de carga.

rrespondiente gráfico para las matrices de TD de los estados S_1 y S_2 a t = 0, $t \sim$ 5 fs de la fotoexcitación y al final de la dinámica (t = 1 ps) se muestran en la Figura 6.8. En consecuencia con el gráfico de los orbitales (Figura 6.6), a t = 0 las funciones de onda de S_1 y S_2 están deslocalizadas en los cuadrantes diagonales inferior y superior correspondiente a las unidades aceptora y donora, respectivamente. Esta situación

cambia al momento de la transición cuántica a los $\sim$ 5 fs de la fotoexcitación: tanto S_1 como S_2 se vuelven uniformemente deslocalizados a lo largo de toda la molécula, ocupando solamente los bloques diagonales. Al finalizar la dinámica, la excitación se encuentra localizada nuevamente, como se ve en el esquema de la Figura 6.8 para t = 1 ps. Es muy importante que las amplitudes de los cuadrantes no diagonales, que indican el carácter de la transferencia de carga entre el donor y el aceptor (o sea, la posición del electrón y el hueco en diferentes unidades), permanecen despreciables en todos los casos.

6.3. Cálculo del ángulo diedro

Al estudiar las variaciones estructurales de la molécula LPPP5-PMI resulta fundamental el cálculo del ángulo diedro formado entre la unidad donora y aceptora. La figura 6.9 muestra los átomos a partir de los cuales se calculó este ángulo Φ. De la figura 6.10 a y b podemos ver que la distribución de diedros se comporta como la suma de dos distribuciones gaussianas (líneas discontinuas), que al inicio de la dinámica están más cercanas (figura 6.10 a) y al final de las simulaciones más separadas (figura 6.10 b). A partir de esto, decidimos hacer un análisis de los centros de esas gaussianas, realizando para cada tiempo un histograma de la distribución de diedros y ajustándolo a la suma de dos gaussianas. La figura 6.11 muestra la evolución temporal de los centros de esas gaussianas y de la separación entre ellas, de modo que se ve que los centros de las gaussianas se van separando siguiendo una curva exponencial con un tiempo característico τ = 274fs.

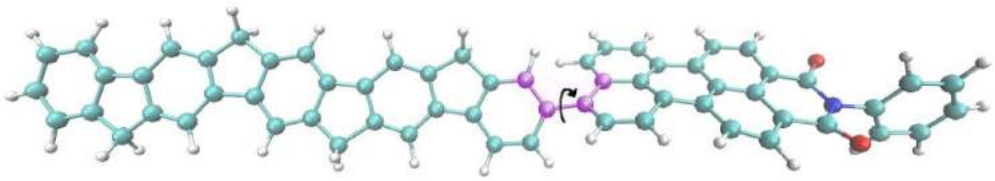


Figura 6.9: Representación del ángulo diedro Φ

De este modo nos es posible clasificar las simulaciones NA-ESMD según su va-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

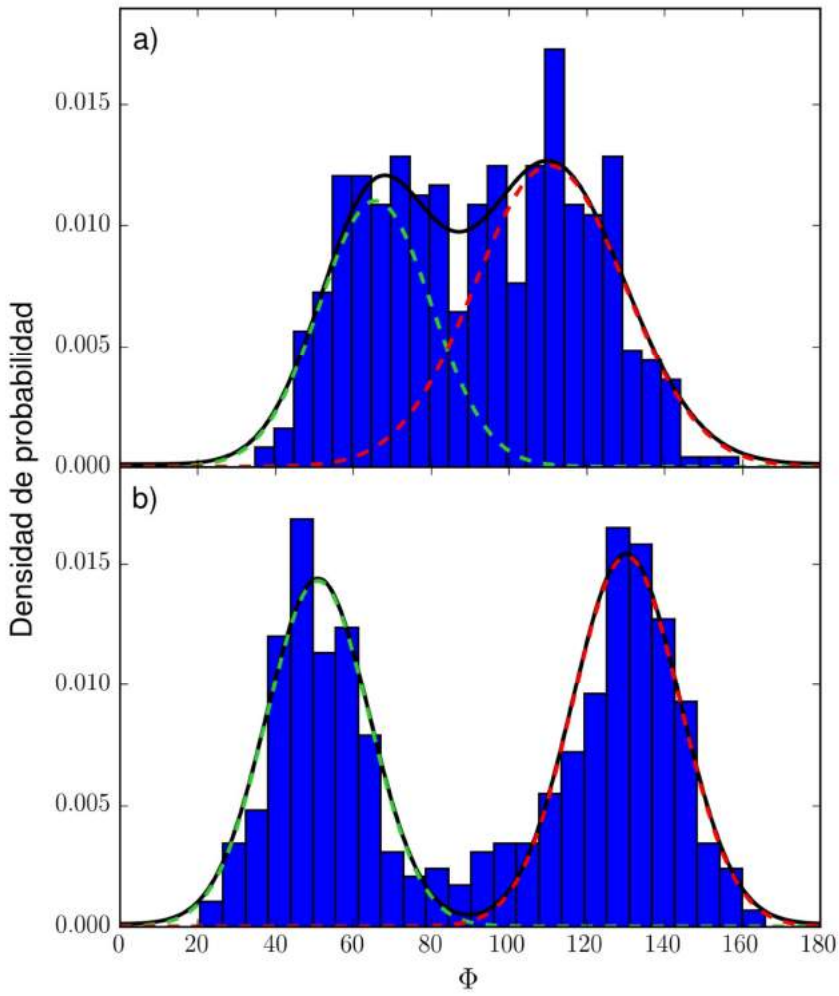


Figura 6.10: Histograma de los valores del diedro, Φ, en a) t=0 y b) al final de las simulaciones NA-ESMD, t=1ps. Las líneas discontinuas representan las dos gaussianas del ajuste, las líneas continuas identifican a la envolvente.

lor de diedro final. Así, podemos agrupar las trayectorias cuyo diedro pertenece a la gaussiana centrada en el valor cercano a $60°$ y las que su valor de diedro final pertenece a la gaussiana centrada en el valor cercano a $120°$. Para esto elegimos como punto de corte el ángulo medio entre los centros de las dos gaussianas ($\sim 90°$). Las trayectorias cuyo ángulo diedro al final de la dinámica es menor a ese ángulo de corte, son llamadas trayectorias tipo 1, y las que su ángulo diedro al final de la dinámica es mayor a ese ángulo de corte son llamadas trayectorias tipo 2. La figura 6.12 muestra un gráfico de densidad para los diedros durante toda la dinámica de todas las trayectorias, y de las trayectorias tipo 1 y 2. Este gráfico evidencia que

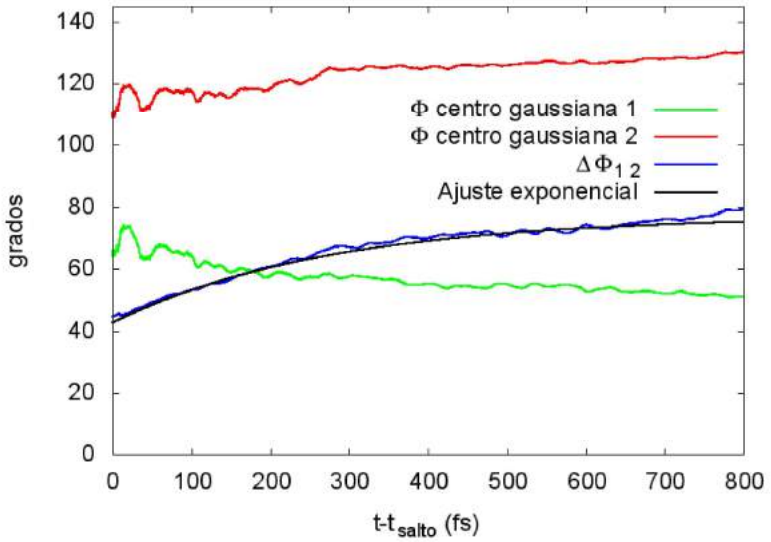


Figura 6.11: Valor de los centros de las gaussianas que ajustan los histogramas (distribuciones) del ángulo Φ en cada instante de tiempo (líneas verde y roja), y de la diferencia de estos centros (línea azul). La línea negra identifica el ajuste exponencial.

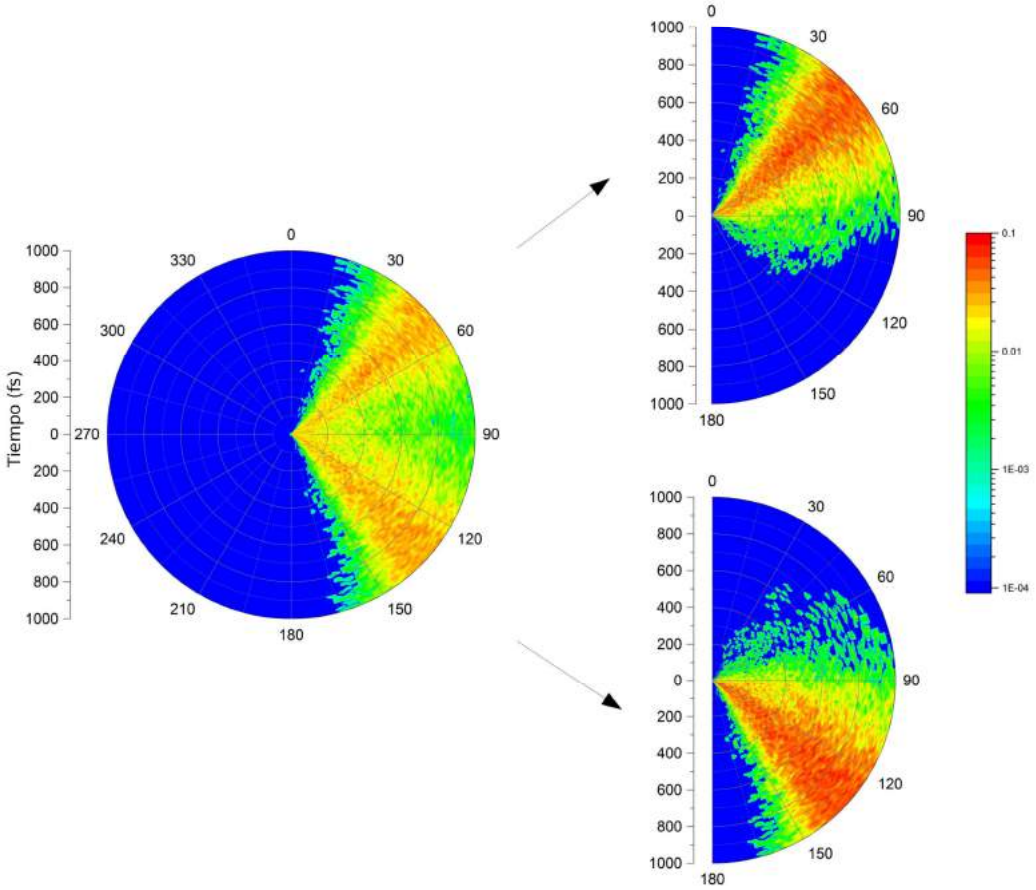


Figura 6.12: Gráfico de densidad de Φ. A la izquierda, para todas las trayectorias. A la derecha arriba, para las trayectorias tipo 1, a la derecha abajo para las trayectorias tipo 2.

no hay cambios bruscos del diedro durante las simulaciones NA-ESMD, y que las trayectorias quedan bien definidas desde el inicio de la dinámica, esto se debe principalmente a que los tiempos de las simulaciones son menores a los que necesita el sistema para experimentar cambios notables en su diedro.

6.4. Modos normales en equilibrio.

La transferencia y relajación de la energía electrónica está acompañada por una redistribución de la energía vibracional. Numerosos estudios confirman la importancia de los modos vibracionales activos en los procesos de conversión interna [123, 172–175]. Los estudios experimentales se basan en variantes de la espectroscopía infrarroja de estados excitados [176–178], en la espectroscopía infrarroja ultrarrápida resuelta en el tiempo [179–181] y en la espectroscopía infrarroja transitoria ultrarrápida [182]. En su mayoría, los estudios sobre la transferencia de energía intramolecular en moléculas orgánicas involucran Hamiltonianos clásicos y semiclásicos, usando aproximaciones armónicas para identificar los caminos y los tiempos de la transferencia de energía de un determinado enlace o modo [183–185]. Los modos normales de equilibrio (ENM, del inglés *Equilibrium normal modes*) pueden emplearse para elucidar los movimientos vibracionales en moléculas poliatómicas [186–188]. En este marco teórico, el flujo de la energía vibracional puede ser abordado siguiendo la evolución temporal de la energía cinética de cada ENM.

Para continuar con el análisis de los procesos de transferencia de energía y de conversión interna del sistema LPPP5-PMI, realizamos un seguimiento de la energía vibracional a partir de la evolución temporal de los modos normales de equilibrio de estados excitados (ES-ENM) (sección 3.8). Para esto, calculamos los ES-ENM para las estructuras en el mínimo de los dos estados excitados más bajos (S_1 y S_2). Las velocidades atómicas obtenidas de las simulaciones NA-ESMD fueron proyectadas en la base de los 3N (N=100) ES-ENM (S_1) y ES-ENM (S_2). Así, es posible analizar la evolución temporal de las energías cinéticas de cada modo individual.

Las estructuras que se obtienen durante la dinámica de equilibrio en el estado básico a temperatura ambiente están bastante distorsionadas respecto a las estructuras minimizadas donde se calcularon los modos. Esto dificulta el cálculo de la contribu-

ción de las distintas velocidades atómicas a las velocidades de los modos individuales. Para solucionar esto, a continuación enunciamos los pasos que realizamos para el cálculo de las energías cinéticas de los modos normales.

1. Se calculan los ejes de inercia del donor en la estructura a tiempo t de una simulación NA-ESMD.

2. Se halla la matriz que rota toda la molécula y superpone la estructura del donor a t de una simulación NA-ESMD con la estructura del donor en el mínimo de la superficie de energía potencial del estado excitado considerado.

3. Usando esta matriz se rotan las velocidades correspondientes a la estructura a t de la simulación NA-ESMD.

4. Se calcula el ángulo diedro entre el donor y el aceptor para la estructura a t de la simulación NA-ESMD.

5. Utilizando la Fórmula de Rodrígues (ecuación 6.1), rotamos un ángulo θ las velocidades de los átomos del aceptor de la estructura de la simulación NA-ESMD a t, donde θ es la diferencia entre los ángulos diedros de la estructura en el mínimo del estado electrónico correspondiente y estructura de la simulación NA-ESMD a t.

$$\vec{v}_{rot} = \vec{v}\cos\theta + \left(\vec{k} \times \vec{v}\right)\sin\theta + \vec{k}\left(\vec{k} \cdot \vec{v}\right)(1 - \cos\theta) \tag{6.1}$$

   siendo $\vec{k}$ un vector unitario alrededor del cual se rota al vector velocidad ($\vec{v}$) de cada átomo un ángulo θ. En este caso es el vector unitario que forma el eje entre los átomos centrales que se usaron para calcular el diedro. Al conjunto de todos los vectores velocidad de estas nuevas estructuras lo llamaremos $\vec{V}$, que estará formado por los vectores velocidad $\vec{v}$ de los átomos del donor, y los vectores velocidad $\vec{v}_{rot}$ de los átomos del aceptor.

6. Usando la ecuación 6.2 se expresan las velocidades $\vec{V}$ de las nuevas estructuras en la base de los modos normales $\vec{Q}_i$ y de esta forma se calcula la energía cinética K_i de cada modo.

$$K_i(t) = \frac{(\vec{V}(t) \cdot \vec{Q}_i)^2}{2} \tag{6.2}$$

donde

$$\vec{V}(t) \cdot \vec{Q}_i = \sum_{j=1}^{3N} V_j(t) \cdot Q_{ji} \tag{6.3}$$

Los pasos del 1 al 6 se repiten para cada instante de tiempo t de cada simulación NA-ESMD. Finalmente promediamos las energías cinéticas obtenidas sobre todas las simulaciones NA-ESMD.

6.4.1. Modos normales según el ángulo diedro

Así como muestra la figura 6.10, donde se ve claramente que existen dos distribuciones en torno a dos valores distintos de diedro desde el tiempo inicial y que persiste durante toda la dinámica, también existen dos mínimos para cada superficie, uno cercano a los $60°$ ($47{,}3°$ para S_1 y $60{,}8°$ para S_2) y otro cercano a los $120°$ ($125{,}5°$ para S_1 y $123{,}6°$ para S_2). Por ello, los modos normales en equilibrio fueron calculados para ambas configuraciones, obteniendo dos conjuntos de modos para cada superficie.

Los dos conjuntos de modos obtenidos para una misma superficie (llamémosle $\vec{Q}_i^{60°}$ y $\vec{Q}_j^{120°}$ fueron comparados con el fin de identificar la correspondencia entre los modos de cada conjunto. Para esto, aplicamos una variante del algoritmo de Min-Cost [91], que nos permite maximizar la traza de la matriz de solapamiento $\mathbf{S}$ formada por el cuadrado del producto de cada modo de una configuración con cada modo de la otra ($S_{ij} = (\vec{Q}_i^{60°} \cdot \vec{Q}_j^{120°})^2$).

La mayoría de los modos involucrados en el proceso de interés no han requerido reordenamiento según su orden de frecuencia, esto es, al modo i-ésimo original de una estructura le corresponde el modo i-ésimo de la otra, como se aprecia en la figura 6.13. Solo en S_1, para los modos 227 y 228, encontramos que se requiere su reordenamiento para asignarlo según su similitud. O sea, el modo 227 calculado con la estructura de diedro $47{,}3°$ tiene más similitud con el modo 228 calculado con la estructura de diedro $125{,}5°$ que con el 227 en esa estructura. Por tanto, esto lo tuvimos en cuenta a la hora de realizar el promedio de las energías de los modos.

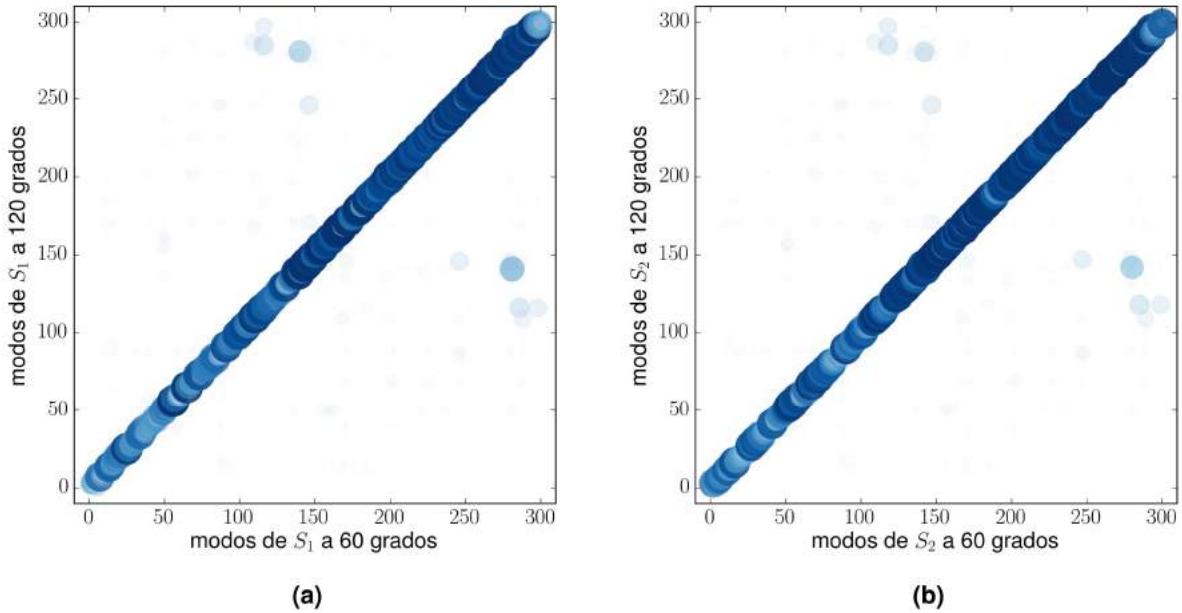


Figura 6.13: Gráficos de burbuja del cuadrado del producto escalar de los modos de a) S_1 y de b) S_2 calculados en las estructuras minimizadas en torno a $60°$ y a $120°$. Las burbujas fuera de la diagonal corresponden a modos que no participan en la relajación, por tanto no los mencionamos.

6.5. Energía total de los modos normales

La energía cinética de cada modo individual es calculada usando la ecuación 6.2 considerando el conjunto de modos $\{\vec{Q}_i\}_{i=1,\ldots,3N}$ obtenidos en la configuración del mínimo correspondiente a cada simulación NA-ESMD. Es decir, proyectamos las velocidades de las simulaciones tipo 1 sobre la base de los modos calculados a partir de la estructura minimizada con diedro entorno a los $60°$ y las velocidades de las simulaciones tipo 2 sobre la base de modos obtenidos a partir de la estructura minimizada con diedro entorno a los $120°$. Luego aplicamos un suavizado de los picos de la energía cinética de cada trayectoria y promediamos sobre todas las trayectorias, teniendo en cuenta la reasignación requerida para los modos 227 y 228 de S_1.

De forma resumida, el procedimiento para calcular las energías de los modos normales es el siguiente:

1. Obtenemos las estructuras minimizadas con diedros $\sim 60°$ y $\sim 120°$ para cada estado electrónico (S_1 y S_2).

2. Calculamos los modos normales de equilibrio para cada estructura minimizada.

3. Clasificamos las simulaciones NA-ESMD en tipo 1 y tipo 2 (ver sección 6.3).

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

4. Proyectamos las velocidades de las simulaciones tipo 1 y tipo 2 sobre la base de los modos calculados en las estructuras optimizadas en sus correspondientes mínimos. Para esto tenemos en cuenta los pasos enunciados en la sección 6.4.

5. Aplicamos un suavizado de los picos de cada energía cinética obtenida para cada modo y para cada simulación NA-ESMD. La figura 6.14 muestra un ejemplo del suavizado realizado, donde al tomar los máximos de los picos de la energía cinética y hacer una interpolación lineal entre ellos, se obtiene directamente la energía total de ese modo.

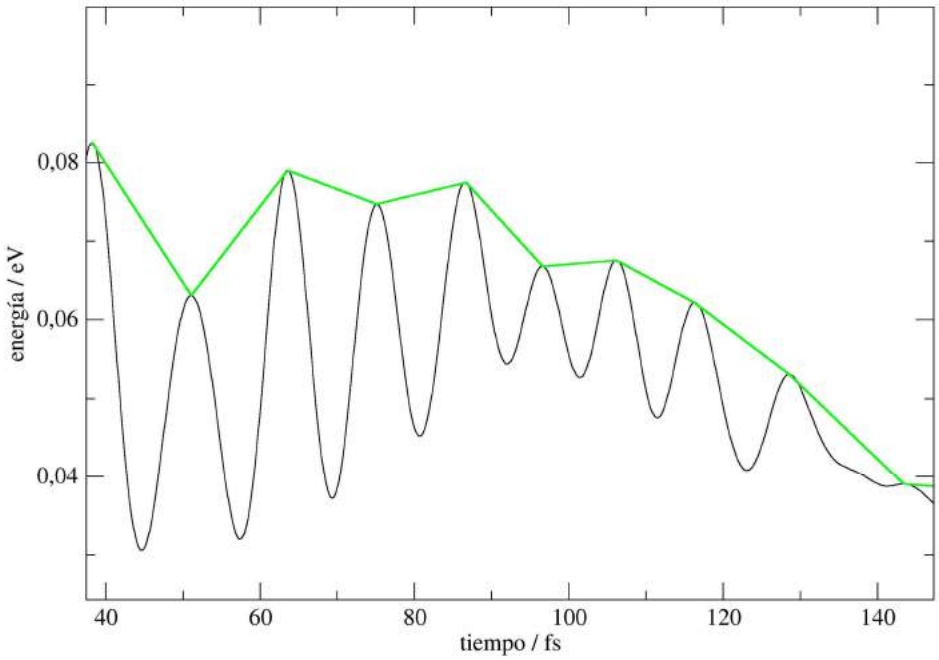


Figura 6.14: Ejemplo del suavizado realizado a los picos de la energía cinética de los modos para una simulación NA-ESMD.

6. Promediamos las energías de cada modo sobre todas las simulaciones NA-ESMD, teniendo en cuenta posibles reasignaciones resultado de la aplicación del método Min-Cost.

En las figuras 6.15 y 6.16 se muestra la dependencia temporal de la energía total de los modos de S_1 y S_2 respectivamente, calculadas usando los pasos 1-6. Repre-

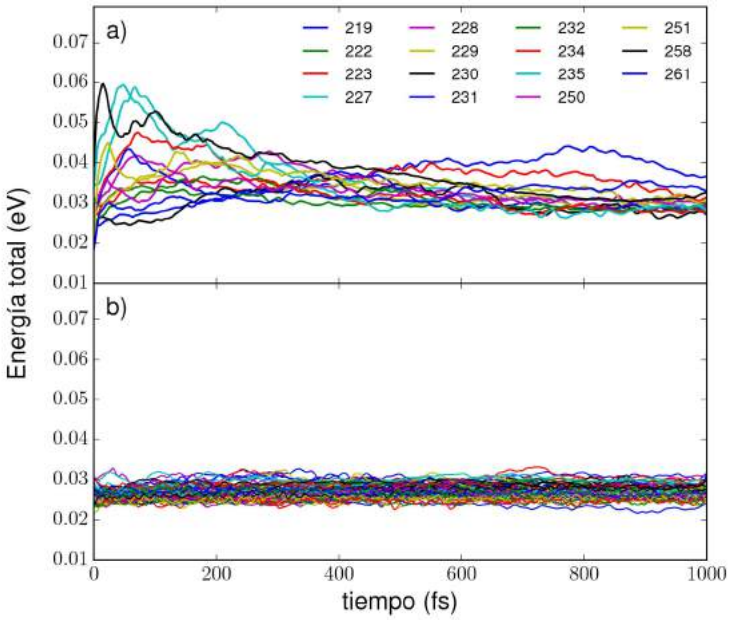


Figura 6.15: Evolución temporal de la energía total de a) los modos de S_1 que acumulan energía en exceso y b) del modo 200 al 280 de S_1 excluyendo los graficados en el panel a.

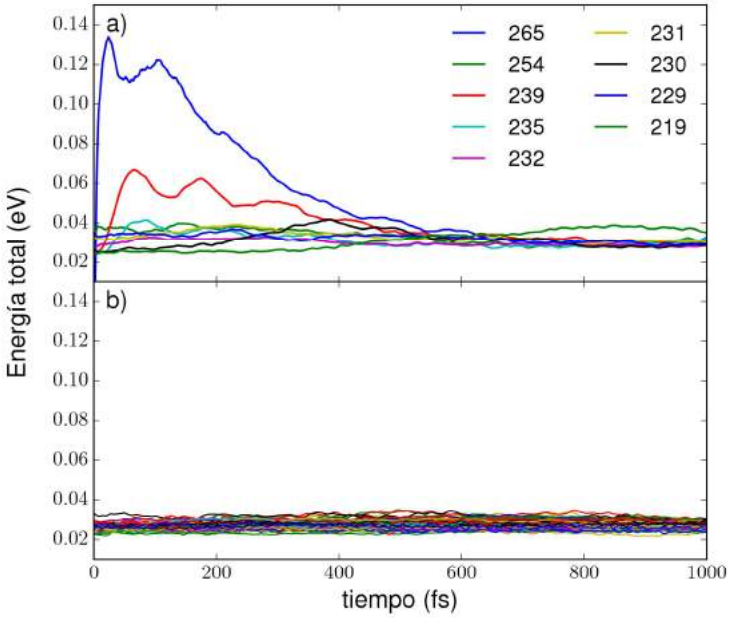


Figura 6.16: Evolución temporal de la energía total de a) los modos de S_2 que acumulan energía en exceso y b) del modo 200 al 280 de S_2 excluyendo los graficados en el panel a.

sentamos las energías del modo 200 al 280, donde identificamos ciertos modos que acumulan energía en exceso (figuras 6.15 a y 6.16 a) para cada estado electrónico.

6.5.1. Variación de la energía cinética durante el salto.

Para cada modo normal de cada superficie de energía potencial hallamos la diferencia entre los valores de energía cinética antes y después del salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$, y sumamos el valor obtenido por todos los modos. Así encontramos la variación total de energía cinética durante el salto ($\Delta E_{S_2 \rightarrow S_1}$), que al promediarla sobre todas las simulaciones NA-ESMD, obtenemos el valor de 0.174362 eV. Este ΔE puede ser comparado con el límite de $\Delta E < 2kcal/mol$ (0.086 eV) propuesto por Fernández-Alberti [4] para separar los casos donde las trayectorias pasaban por regiones inmediatas a intersecciones cónicas, de los casos con ΔE mayores. De esta forma, el histograma de los valores de $\Delta E_{S_2 \rightarrow S_1}$ (figura 6.17) nos muestra que la transferencia de energía $S_2 - S_1$ no involucra el pasaje del sistema por regiones cercanas al cruce entre ambas superficies.

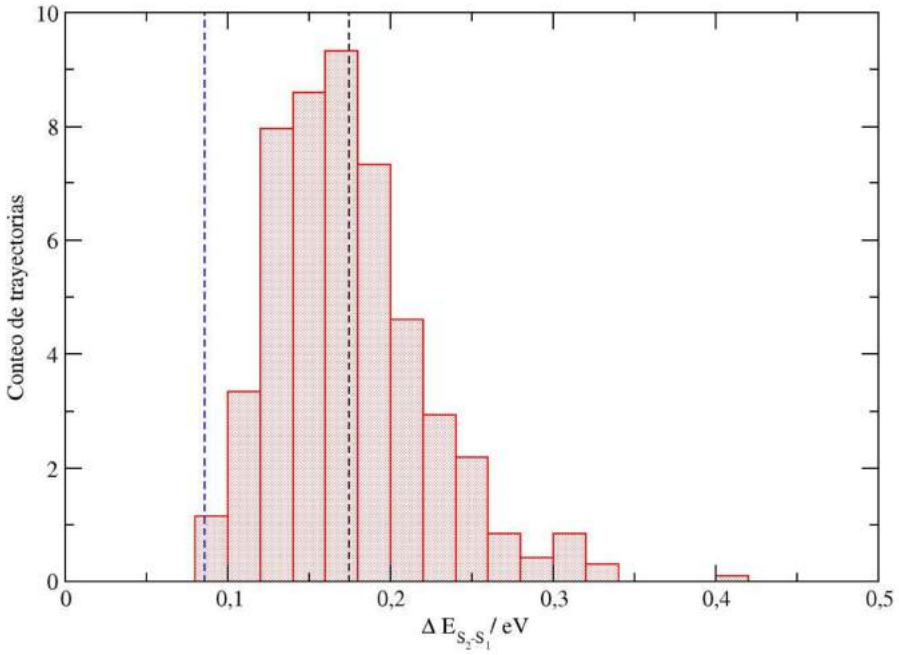


Figura 6.17: Histograma de la variación de energía cinética en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ para todas las trayectorias simuladas. La línea negra indica el valor promedio (0.174362 eV) y la línea azul el valor límite (0.086 eV) propuesto.

6.5.2. Sincronización en el tiempo de salto efectivo

Las Figuras 6.15 y 6.16 pueden ser representativas desde el punto de vista experimental, pero no resultan adecuadas para dilucidar los mecanismos involucrados en la transferencia de energía. Para ello, en lugar de realizar el promedio sobre las energías totales de cada modo sobre todas las simulaciones NA-ESMD, explicado en la sección 6.5, sincronizamos todas las trayectorias al momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$. Esto es, anterior a realizar el promedio sobre las trayectorias, hallamos el tiempo t_{salto} en el cual ocurre el salto efectivo de S_2 a S_1 en cada trayectoria, y tomamos este tiempo como el tiempo inicial a partir del cual realizamos el promedio. Como los tiempos de salto efectivo varían en cada simulación, seleccionamos aquellas simulaciones cuyo tiempo de salto es menor a 200 fs; de esta manera garantizamos tener un tiempo de dinámica de 800 fs sobre el cual realizar el promedio (el tiempo total de las simulaciones NA-ESMD fue de 1 ps).

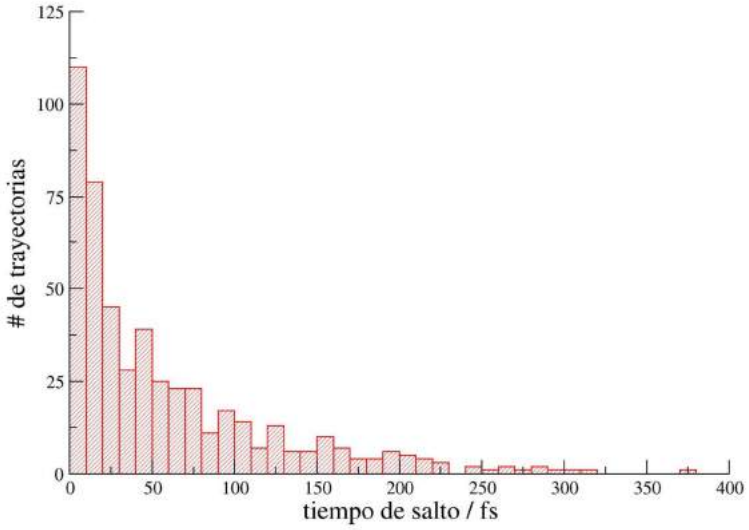


Figura 6.18: Histograma de los tiempos de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ para todas las trayectorias.

En la Figura 6.18 se grafica el histograma del tiempo de salto de todas las trayectorias, donde se aprecia que la mayoría de las trayectorias (95 %) tienen un tiempo de salto menor a 200 fs, por lo que tomando ese tiempo como condición de corte no afectaría representativamente la estadística de los resultados. Cabe aclarar que a estas energías cinéticas sincronizadas también se les realizó el mismo suavizado de

la sección anterior. En los análisis siguientes, las energías de los modos normales están calculadas a partir del momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$.

6.6. Vectores de acoplamiento no adiabático

Con el fin de estudiar el papel que juegan los modos normales en el proceso de conversión interna, investigamos la correspondencia entre los modos de cada superficie y el vector de acoplamiento no adiabático (NACR). La dirección del NACR puede interpretarse como la contribución no adiabática a la dirección de la fuerza principal que actúa sobre los núcleos durante las transiciones electrónicas, por lo que es de suponer que los modos que más solapamiento tengan con este vector sean los que más participen en la transferencia de energía.

Proyectamos estos vectores (NACR) en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ de cada trayectoria sobre la base de los modos. Para ello rotamos las coordenadas de los NACR que corresponden a los átomos del aceptor siguiendo la metodología descrita en la sección 6.4. Los valores de la proyección sobre los modos $\vec{Q}_i$ de cada vector NACR ($\vec{d}_k$) para la trayectoria k lo calculamos usando:

$$S_{k,i} = |\vec{d}_k \cdot \vec{Q}_i| = |\sum_{j=1}^{3N} d_{kj} \cdot Q_{ji}| \tag{6.4}$$

Luego calculamos el número de participación (PN) de la proyección del vector NACR de una trayectoria sobre la base de los modos normales (ecuación 6.4), ya que este número nos dice cuantos modos normales realmente tienen un peso significativo en la proyección sobre el NACR.

Para calcular el PN de cada trayectoria usamos la ecuación:

$$PN = \left[\sum_{i=1}^{3N} (S_{k,i})^4\right]^{-1} \tag{6.5}$$

siendo

$$\sum_{i=1}^{3N} (S_{k,i})^2 = 1 \tag{6.6}$$

Luego de obtener el valor de PN para una trayectoria, se ordenan los modos en forma decreciente según el cuadrado de su proyección con el NACR correspondiente,

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

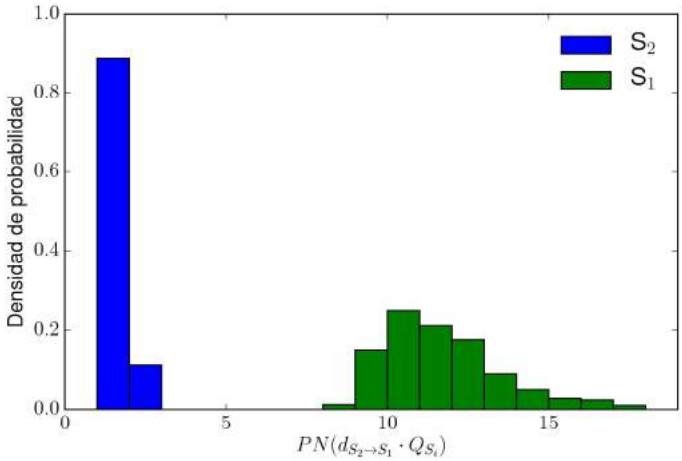


Figura 6.19: Histograma del número de participación de la proyección del vector de acoplamiento adiabático en el momento de salto efectivo ($\vec{d}_{S_2\to S_1}$) en los modos normales de S_1 ($\vec{Q}_{S_1}$) y de S_2 ($\vec{Q}_{S_2}$).

o sea, según su valor $(S_{k,i})^2$. A continuación, se eligen los primeros M modos de esa trayectoria, donde M es el número entero más cercano al valor de PN calculado en la ecuación 6.5. Estos son los modos que describen la dirección de transferencia de energía entre S_2 y S_1 dictada por el vector NACR. Este análisis lo realizamos para todas las trayectorias, obteniendo información sobre cuales son los modos que están presentes en todas las trayectorias, o cuales aparecen en algunas pocas. Para tener idea de cuanto un modo coincide con el conjunto de los NACR, hallamos el promedio de la proyección de un mismo modo por todas las trayectorias, o sea:

$$S_i = \sum_{k=1}^{N_{traj}} S_{k,i}/N_{traj} \tag{6.7}$$

donde N_{traj} es el número total de simulaciones NA-ESMD, en este caso, $N_{traj} = 501$. Los resultados de todo este análisis se muestran en los epígrafes posteriores.

En la figura 6.19 se pueden ver los histogramas del PN para los modos de S_1 y S_2. Para S_2, el PN es mayoritariamente 1, en pocas trayectorias toma valores de 2, esto quiere decir que hay un modo que es el único cuya proyección con los NACR es notable. Este modo, como veremos más adelante, será el protagonista en la transferencia de energía entre las superficies S_2 y S_1. Este no es el caso para el estado S_1, donde el vector NACR parece descomponerse en contribuciones de ∼11 o más modos.

6.6.1. Descomposición en valores singulares de los NACR

Con el fin de encontrar alguna similitud en la dirección de transferencia de energía de cada trayectoria, construimos una matriz, $\mathbf{M}$, compuesta por vectores columna correspondiente a los vectores NACR obtenidos a t_{salto} de cada simulación NA-ESMD. A esta matriz le hacemos una descomposición en valores singulares. La descomposición en valores singulares, o SVD (del inglés *Singular Value Decomposition*), de la matriz $\mathbf{M}$ es la factorización de $\mathbf{M}$ en el producto de tres matrices $\mathbf{M} = \mathbf{UWV^T}$ donde $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ son ortogonales y la matriz $\mathbf{W}$ es diagonal con valores reales positivos o ceros w_i (valores singulares). La técnica SVD es una rama importante en el análisis numérico y es de gran utilidad en la resolución de numerosos problemas, como puede ser encontrar la matriz de menor rango que mejor se aproxime a $\mathbf{M}$ y factorizar matrices singulares o próximas a la singularidad, por lo que tiene gran aplicación en la reducción y compresión de espacios. En esta tesis empleamos esta técnica para encontrar un conjunto reducido de vectores con características similares al conjunto original.

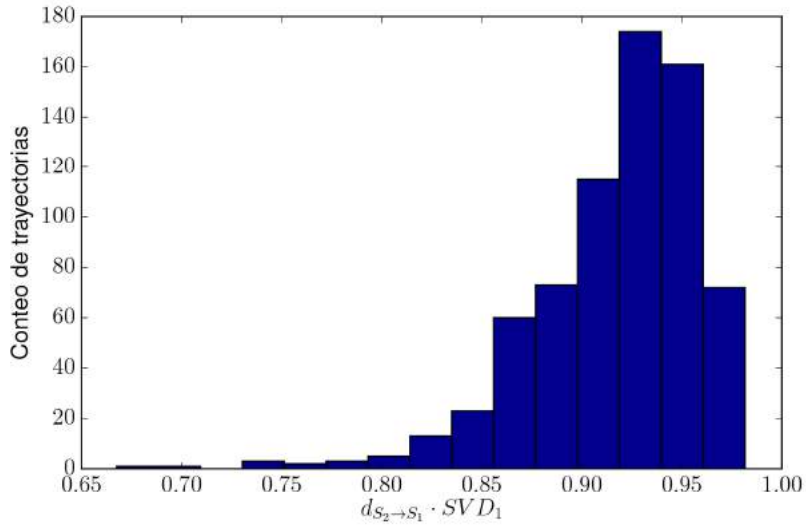


Figura 6.20: Proyección de los NACR en el vector SVD_1.

De aplicar este método numérico obtenemos que existe un vector (lo llamamos SVD_1) que representa en gran medida a todos los vectores NACR. Si vemos el histograma de la figura 6.20, que muestra la proyección del NACR ($d_{S_2 \to S_1}$) de cada trayectoria en este vector SVD_1, notamos que en su mayoría el producto es cercano a 1 (el valor medio es 0.916). Por lo que la transferencia de energía ocurre en una

misma dirección en todas las trayectorias.

6.7. Selección de los modos activos

Es posible definir distintos criterios para la identificación de los modos activos que participan del proceso de transferencia de energía en exceso entre donor y aceptor. En la presente tesis usamos los siguientes criterios:

1. **Según su energía máxima**: Tomamos los valores máximos de energía cinética promedio de cada modo a lo largo de la dinámica NA-ESMD. Realizamos una distribución con estos valores y calculamos la media ($\langle E_{max} \rangle$) y la desviación estándar (σ) de los mismos. Para decidir cuales modos seleccionamos y cuales no, elegimos como parámetro de corte los modos cuya energía fuera mayor a la energía media de la distribución más 2 ó 3 veces σ. O sea, el modo i es seleccionado como activo si cumple con:

$$E^i_{max} > \langle E_{max} \rangle + n\sigma$$

   donde n es 2 ó 3, en dependencia de donde queramos el corte.

2. **Según su energía media**: Similar al caso anterior, pero en lugar de tomar el valor más alto de las energías de los modos individuales, calculamos la energía promedio (promediada previamente sobre todas las trayectorias) de cada modo durante toda la dinámica, y a esta distribución de valores es a la que le calculamos la media ($\langle \bar{E} \rangle$) y la σ. El parámetro de corte es igual al del punto 1, elegimos los modos cuya energía cinética media cumpliera con:

$$\bar{E}^i > \langle \bar{E} \rangle + n\sigma$$

En las siguientes secciones se expondrán cuales fueron los modos seleccionados para cada superficie, y se compararán con los resultados obtenidos en la sección anterior de la proyección de los NACR en estos modos.

6.7.1. Modos activos de S_1

Las figuras 6.21 y 6.22 muestran las distribuciones de las energías máximas y medias a partir de las cuales seleccionamos los modos de S_1, como se detalla en la sección anterior. La distribución de las energías máximas tiene una media de $224{,}6$ cm^{-1} (0.02785 eV), con una desviación estándar, σ, de 64.26 cm^{-1} (0.00797 eV). Para las energías medias el promedio es 206.07 cm^{-1} (0.02555 eV), y σ es 38.98 cm^{-1} (0.00483 eV).

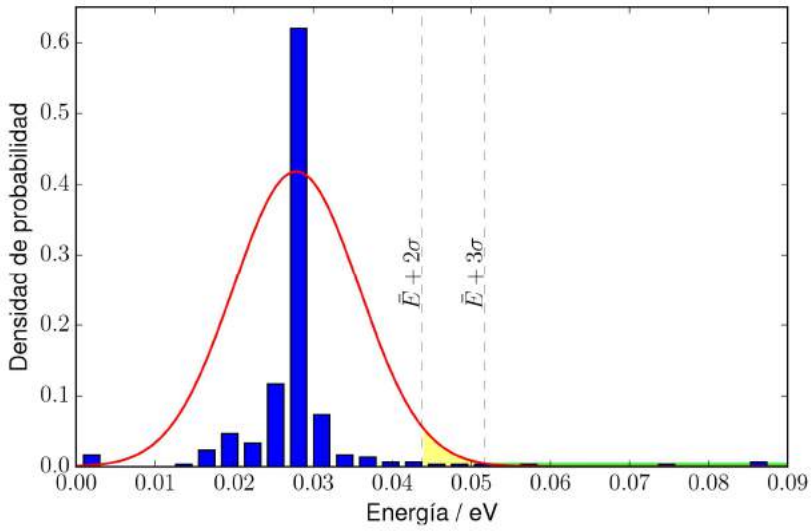


Figura 6.21: Histograma de la distribución de las energías máximas (E_{max}) de todos los modos de S_1.

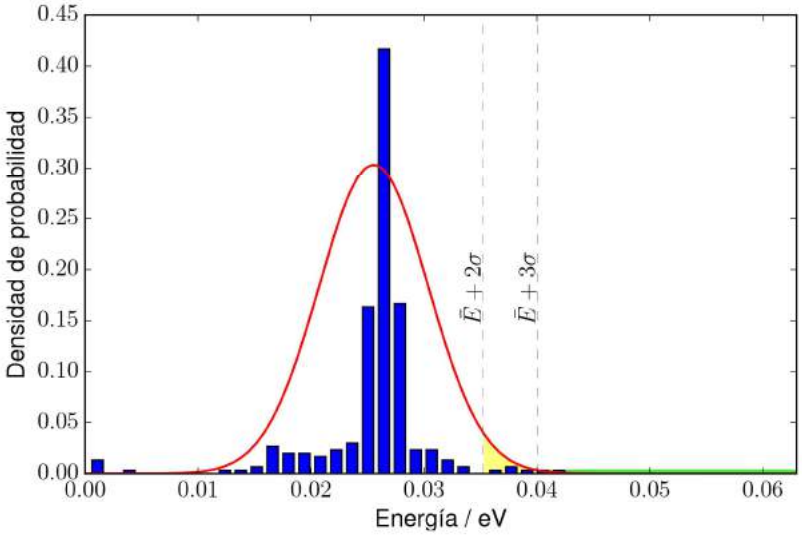


Figura 6.22: Histograma de la distribución de las energías medias ($\bar{E}$) de todos los modos de S_1.

En la tabla 6.1, se muestran los modos seleccionados. Las celdas de color verde corresponden a modos con energía máxima (Tabla 6.1 a) o media (Tabla 6.1 b) mayor a $E + 3\sigma$, donde E es el promedio de las energías máximas o medias, respectivamente. Las celdas de color amarillo corresponden a los modos que se adicionan a esta selección cuando tomamos como restricción las energías mayores a $E + 2\sigma$.

Modo	E_{max}	
	(cm^{-1})	(eV)
235	708.10	0.087793
258	705.24	0.087438
227	592.87	0.073506
231	459.31	0.056947
250	417.01	0.051703
252	384.68	0.047694
251	369.47	0.045809

a) Según E_{max}

Modo	$\bar{E}$	
	(cm^{-1})	(eV)
227	344.11	0.042664
258	323.32	0.040086
235	316.45	0.039235
223	301.97	0.037440
219	299.98	0.037193
231	294.46	0.036508

b) Según $\bar{E}$

Tabla 6.1: Resumen de la selección de los modos activos de S_1 por los dos criterios detallados en la sección 6.7.

De estas tablas se puede ver que los modos 227,231,235 y 258, son elegidos según los dos criterios de selección. La tabla 6.2 contiene un resumen de algunas características de los modos activos seleccionados, como son el período del modo y de su energía cinética, el $\%$ de la variación de energía cinética en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ que recibe ese modo, así como el $\%$ de la localización de ese modo en las unidades donora y aceptora.

La variación de energía cinética en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ es calculada a partir de las curvas de evolución temporal de la energía cinética ($K_{i,j}(t)$) de cada modo i para cada trayectoria j, de la siguiente manera:

$$\Delta K_{i,j} = K_{i,j}(t_{S_2 \rightarrow S_1}) - K_{i,j}(t_{S_2 \rightarrow S_1} - \Delta t)$$

Luego realizamos la suma por todos los modos $\Delta K_j = \sum_i^N \Delta K_{i,j}$ (N es el número total de modos, en este caso 300), obteniendo la variación total de energía cinética que recibe el sistema durante el salto efectivo, para una trayectoria j dada. El $\%$ de

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Modo	Frecuencia (cm^{-1})	Período (fs) modo	Ec	$\%\Delta K$	% localización donor	aceptor
258	1818.33	18.34	9.17	22	100	0
250	1773.79	18.81	9.40	8	56	44
251	1774.49	18.80	9.40	14	42	58
252	1776.44	18.78	9.39	2	0	100
228	1579.63	21.12	10.56	4	82	18
231	1597.12	20.89	10.44	4	39	61
227	1578.99	21.13	10.56	7	93	7
235	1621.62	20.57	10.28	4	11	89

Tabla 6.2: Características principales de los modos activos de S_1.

energía cinética que recibe cada modo se calcula entonces como:

$$\%\Delta K_{i,j} = \frac{\Delta K_{i,j}}{\Delta K_j} \cdot 100$$

Finalmente, promediamos este valor por todas las trayectorias, quedando:

$$\%\Delta K_i = \frac{\sum_j \%\Delta K_{i,j}}{N_{trayectorias}}$$

La columna $\%\Delta K$ de la tabla 6.2 muestra los valores de los $\%\Delta K_i$

6.7.2. Modos activos de S_2

Las figuras 6.23 y 6.24 muestran las distribuciones de las energías máximas y medias a partir de las cuales seleccionamos los modos calculados en S_2, como se explica en la sección 6.7. La distribución de las energías máximas tiene una media de 227.9 cm^{-1} (0.02826 eV), con una desviación estándar, σ, de 131.6 cm^{-1} (0.01632 eV). Para las energías medias el promedio es 206.2 cm^{-1} (0.02557 eV), y σ es 40.9 cm^{-1} (0.00507 eV). En la tabla 6.3, se muestran los modos seleccionados. Las celdas de color verde corresponden a los modos que su energía máxima (Tabla 6.3 a) o media (Tabla 6.3 b) es mayor a $E + 3\sigma$, donde E es el promedio de las energías máximas o medias, respectivamente. Las celdas de color amarillo corresponden a los modos que se adicionan a esta selección cuando tomamos como restricción las energías mayores a $E + \sigma$. A diferencia con S_1, en la selección de modos de S_2, al tomar como restricción las energías mayores a $E + 2\sigma$ no se agregan

nuevos modos a la selección. La distribución de las energías máximas (Tabla 6.3 a) tiene una media de 227.9 cm^{-1} (0.02826 eV), con una desviación estándar, σ, de 131.6 cm^{-1} (0.01632 eV). Para las energías medias (Tabla 6.3 b), el promedio es 206.2 cm^{-1} ($0{,}02557$ eV), y σ es 40.9 cm^{-1} (0.00507 eV).

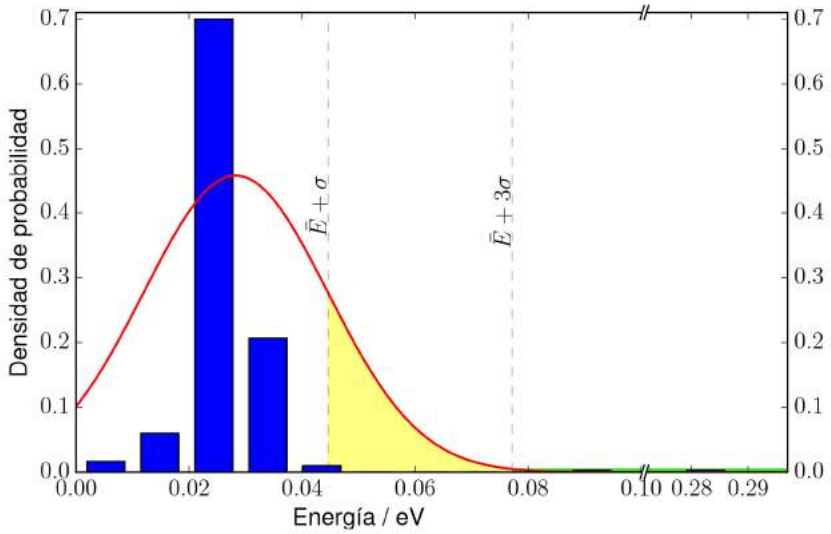


Figura 6.23: Histograma de la distribución de las energías máximas (E_{max}) de todos los modos de S_2.

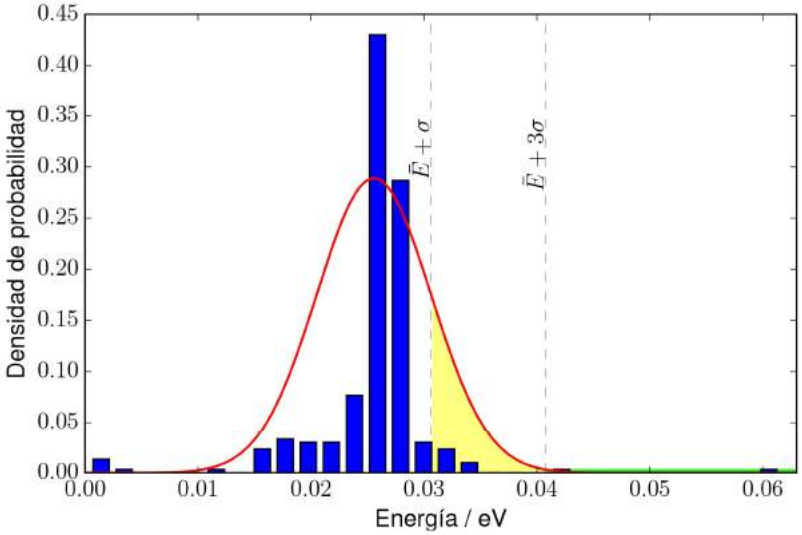


Figura 6.24: $\bar{E}$

Figura 6.25: Histograma de la distribución de las energías medias ($\bar{E}$) de todos los modos de S_2.

De estas tablas se puede ver que los modos 265, 239 y 235, son elegidos según los dos criterios de selección. Además, el modo 265 tiene una energía máxima y media muy superior a la del resto de los modos. La tabla 6.4 contiene un resumen de

Modo	E_{max}	
	(cm^{-1})	(eV)
265	2316.84	0.287251
239	755.73	0.093698
235	385.37	0.047780

a) Según E_{max}

Modo	$\bar{E}$	
	(cm^{-1})	(eV)
265	496.47	0.061554
239	345.56	0.042844
254	278.25	0.034499
229	272.93	0.033839
220	268.49	0.033288
230	264.74	0.032824
231	264.26	0.032764
224	259.57	0.032182
228	259.54	0.032179
235	258.79	0.032086
126	254.23	0.031520
129	250.45	0.031052
219	247.63	0.030702

b) Según $\bar{E}$

Tabla 6.3: Resumen de la selección de los modos activos de S_2 por los dos criterios detallados en la sección 6.7.

algunas características de los modos activos seleccionados, como son el período del modo y de su energía cinética, el % de la variación de energía cinética en el momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ que recibe ese modo, así como el % de la localización de ese modo en las unidades donora y aceptora.

De estos gráficos y tablas se deduce que el modo 265 de S_2 es el mayor responsable de la transferencia de energía entre los estados S_2 y S_1. Este modo tiene una gran dispersión cuando se analiza su proyección en la base de los modos de S_1 (figura 6.26). Los modos de S_1 en los que se descompone ($\sim$20 modos) coinciden en gran medida con los modos que se activan en esa superficie. O sea, el movimiento

Modo	Frecuencia	Período (fs)		$\%\Delta E$	% localización	
	(cm^{-1})	modo	Ec		donor	aceptor
265	2378.07	14.03	7.01	86	59	41
254	1792.00	18.61	9.31	2	28	72
239	1684.89	19.80	9.90	0	24	76
235	1645.87	20.27	10.13	0	11	89
232	1612.58	20.69	10.34	0	80	20
231	1597.88	20.88	10.44	0	79	21
230	1593.94	20.93	10.46	0	8	92

Tabla 6.4: Características principales de los modos activos de S_2.

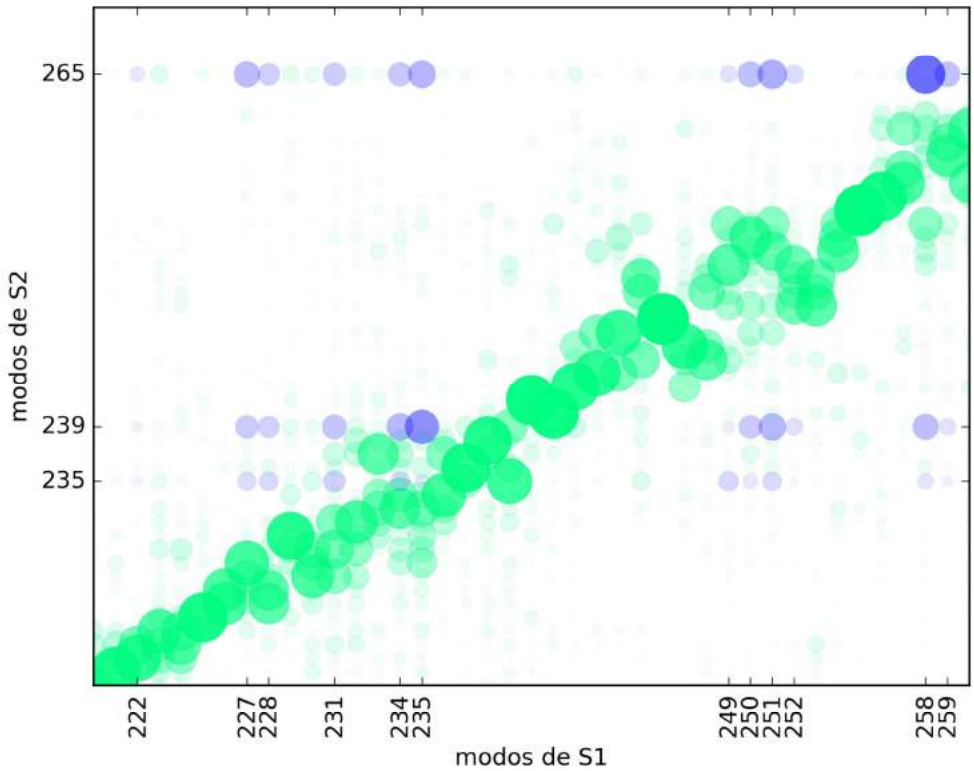


Figura 6.26: Proyección de los modos de S_2 en los de S_1. Los círculos azules destacan los modos que se activan de cada superficie.

de los núcleos producido por el modo 265 de S_2 puede descomponerse en el movimiento colectivo de los modos más activos de S_1. La tabla 6.5 muestra modos de S_1 en los que se dispersa el modo 265 de S_2, ordenados según el peso w_i con el que un modo de S_1 representa al modo 265. Los valores de w_i vienen dados por

$$w_i = \left(\vec{Q}^{S_2}_{265} \cdot \vec{Q}^{S_1}_{i}\right)^2$$

Las celdas de color amarillo indican los modos de S_1 que fueron seleccionados como modos activos en la sección 6.7.1.

Por otro lado, dado los resultados que se exponen en el epígrafe 6.6, donde se ve que el modo 265 de S_2 coincide significativamente con los vectores NACR, calculamos la proyección de este modo en el vector SVD_1, calculado en el epígrafe 6.6.1, y el resultado fue 0.976. O sea, que el vector que representa a los NACR tiene gran parecido con el modo 265 de S_2, como se puede ver en las figuras 6.27.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

modo de S_1	w_i	modo de S_1	w_i
258	0.319	228	0.034
251	0.101	263	0.033
235	0.079	261	0.02
227	0.064	252	0.018
250	0.059	223	0.013
259	0.057	249	0.012
234	0.047	229	0.012
231	0.038	260	0.009

Tabla 6.5: Conjunto de modos de S_1 que representa en un $90\,\%$ al modo 265 de S_2 y sus respectivos pesos w_i

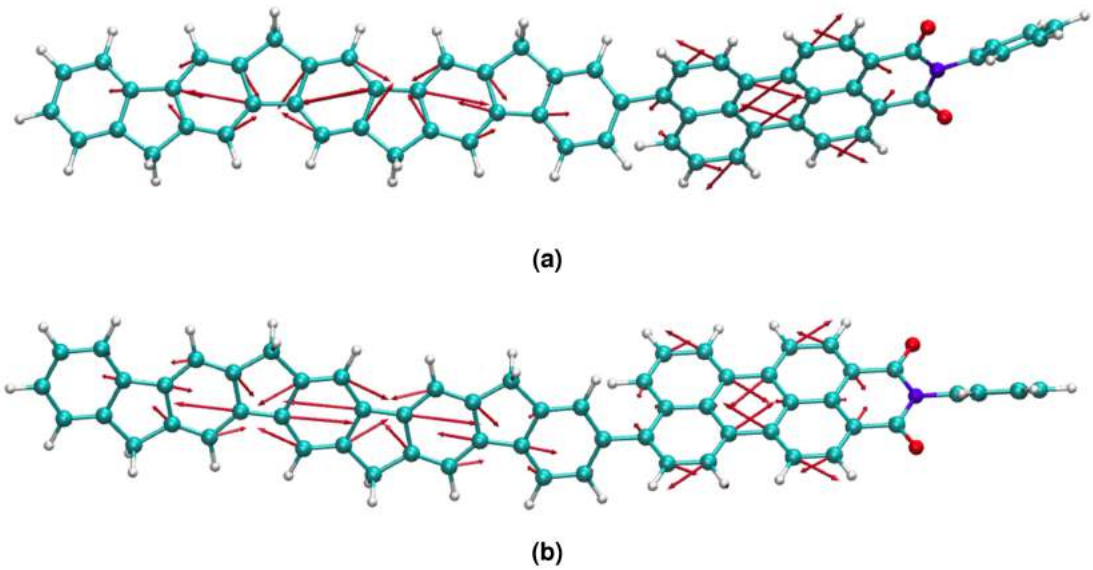


Figura 6.27: (a) Representación del vector SVD_1 de los vectores de acoplamiento no adiabático. (b) Representación del modo 265 de S_2.

Adicionalmente, al visualizar el modo 265 en la figura 6.27 b), observamos que este tiene componentes en ambas unidades, tanto en la aceptora como en la donora, esto favorece la transferencia de energía en ambas unidades. Todo esto confirma que el modo 265 es el principal responsable de la transferencia de energía del donor al aceptor al momento del salto entre superficies.

6.8. Agrupación y clasificación de los modos activos

Al graficar la energía total de los modos activos seleccionados por los criterios expuestos en la sección anterior, resulta práctico agruparlos según si reciben o donan energía después del salto. Para ello separamos los modos en grupos y los clasifica-

mos en modos Donores, Aceptores y de Excitación Tardía. Los modos Donores son aquellos que la energía que reciben al momento del salto la transfieren a los modos Aceptores. Los modos Aceptores, por otro lado, reciben la energía de los modos Donores. Los modos de Excitación Tardía son modos cuya energía media, si bien sobrepasa el valor de KT, no llega a alcanzar 2KT, y su excitación ocurre a tiempos mayores comparados con los modos Donores y Aceptores.

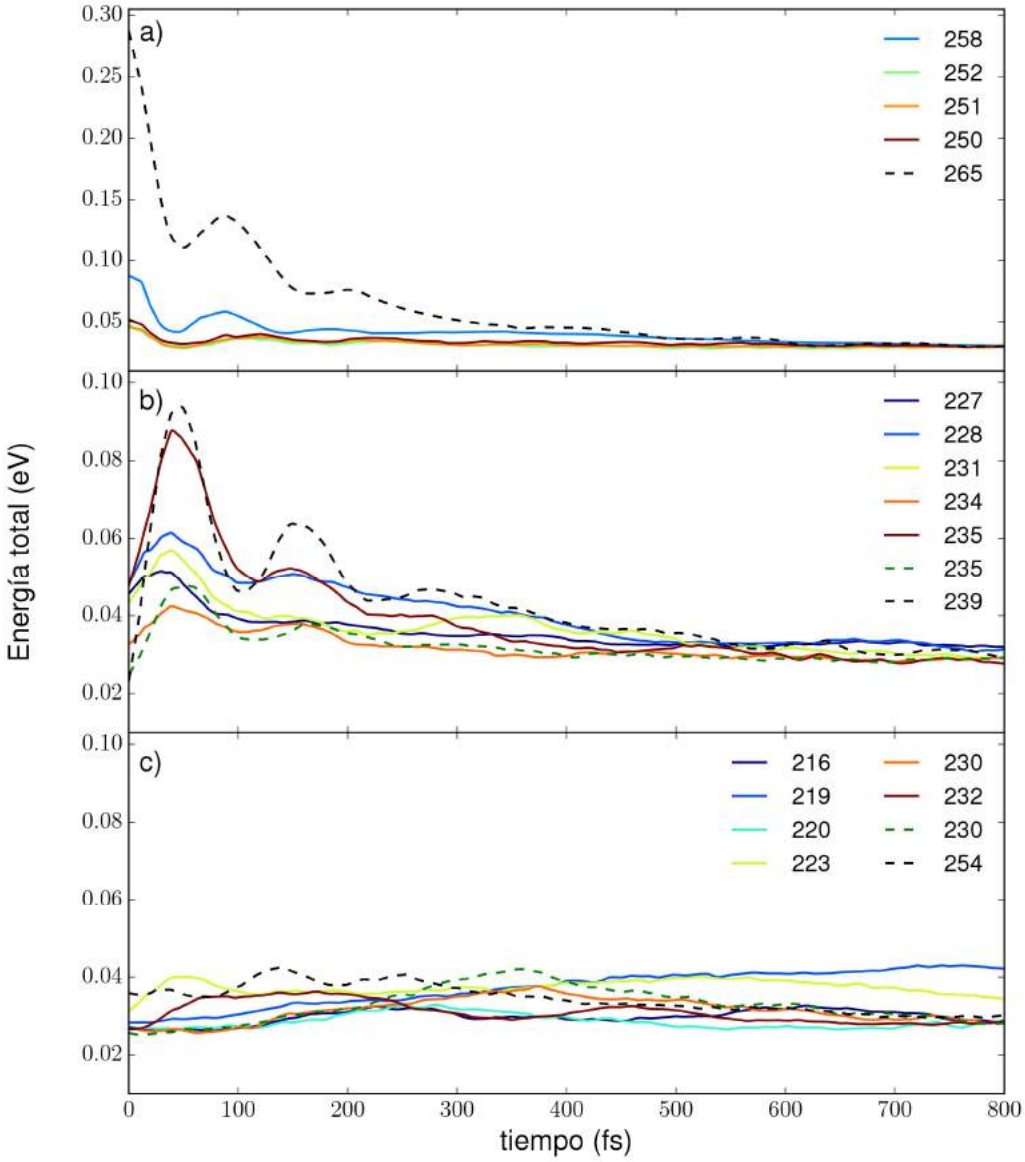


Figura 6.28: Modos de S_1 (líneas continuas) y de S_2 (líneas discontinuas) agrupados como modos a) Donores, b) Aceptores y c) de Excitación Tardía.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

De la figura 6.28 a y b se ve una relación entre los modos Donores y Aceptores, donde coinciden los tiempos en los que los donores pierden su energía con los tiempos en los que los Aceptores la van recibiendo. Incluso se puede observar una recurrencia en donde los Donores reciben al cabo de un tiempo una parte de la energía de los Aceptores y luego se la entregan nuevamente.

6.9. Energía cinética atómica.

Por último, calculamos la energía cinética atómica al momento del salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ y analizamos su localización en las distintas estructuras de la molécula. En la figura 6.29 observamos una coincidencia entre los átomos que más energía cinética reciben al momento del salto y los que son afectados por el modo normal 265 de S_2. Esto reafirma una vez más que este modo es el principal responsable de la transferencia de energía entre el donor y el aceptor.

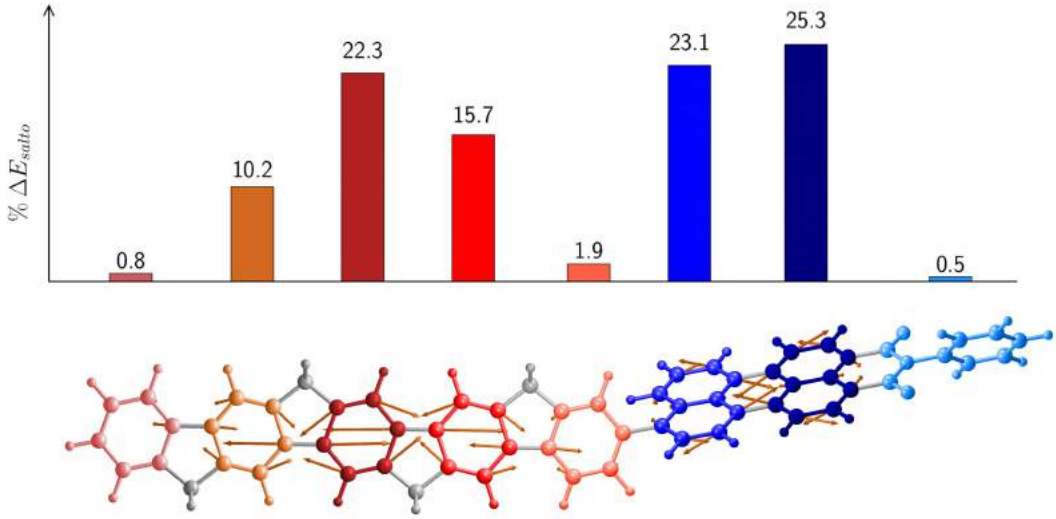


Figura 6.29: Porciento de la variación de energía cinética al momento del salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$ por subunidades (arriba). Representación del modo normal 265 de S_2. El color de las barras coincide con el color de los átomos a partir de los cuales se calculó la variación de energía cinética atómica.

También, analizamos la dependencia temporal de la energía cinética atómica a partir del momento del salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$, así como su localización en las unidades donora y aceptora. A estas curvas les realizamos un ajuste exponencial, con el fin de obtener las escalas de tiempo de la redistribución de la energía, resultando

que en el aceptor la energía se equilibra más rápido que en la unidad donora.

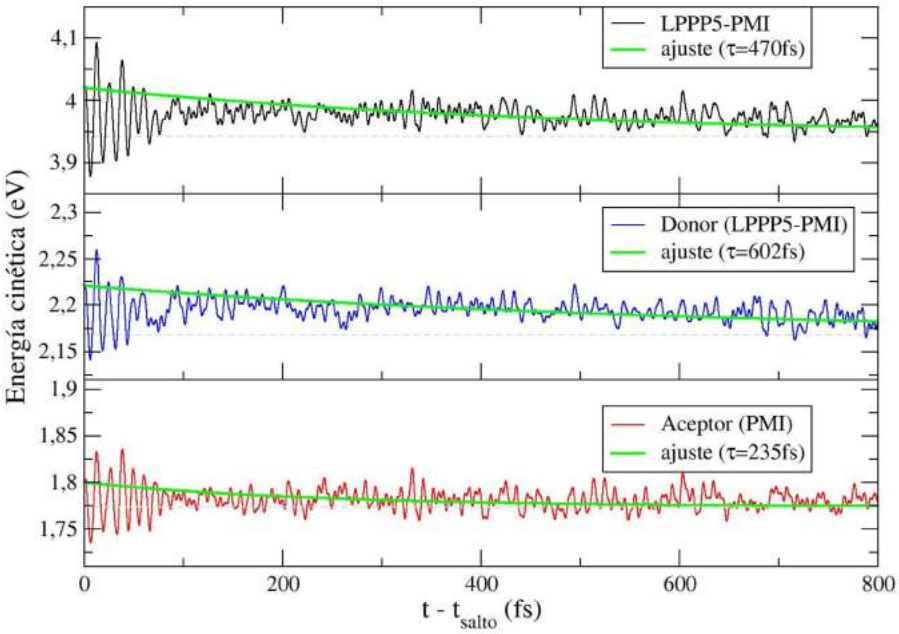


Figura 6.30: Energía cinética total de la molécula, de la unidad donora (LPPP5) y de la unidad aceptora (PMI). Las líneas verdes representan el ajuste exponencial que se aplicó. Las líneas grises denotan la energía en equilibrio.

Capítulo 7

Conclusiones.

El análisis y comprensión de los procesos de transferencia de energía gobernados por la intrincada interacción entre la estructura química, el desorden conformacional, el acoplamiento electrón-fonón, y los efectos de la fotoexcitación, es esencial en muchas tecnologías basadas en materiales semiconductores orgánicos. Diversos esfuerzos experimentales y teóricos previos elucidaron la compleja dinámica de estados excitados proporcional a la transducción de energía en arquitecturas moleculares lineales, circulares y en rama, que van más allá de modelos simples como el modelo de Föster. Las simulaciones atómicas de tales dinámicas, más allá del límite de Born-Oppenheimer, proveen abundantes detalles de la fotofísica subyacente y establecen relaciones de tipo estructura-propiedad óptica.

En una primera parte de la tesis, se han expuesto los resultados de las simulaciones NA-ESMD del bicromóforo DTA tanto a baja temperatura como a temperatura ambiente. Este sistema nos permite estudiar la (des)localización del excitón entre dos unidades cromóforas débilmente acopladas durante el proceso de redistribución y relajación electrónica y vibracional subsiguiente a la fotoexcitación láser. Analizamos la variación de los posibles caminos de transferencia de energía intercromóforos. Tanto a bajas como a altas temperaturas, las fluctuaciones térmicas rompen la deslocalización electrónica presente en la geometría optimizada del estado fundamental y conlleva a estados electrónicos excitados localizados. Durante la dinámica, la mitad de las trayectorias terminan completamente localizadas en el mismo monómero en el cual la excitación estaba localizada inicialmente, y la otra mitad termina completamente localizada en el otro monómero sin siquiera haber estado deslocalizado entre

ellos. A 10 K, ocurren relativamente pocas transferencias de energía intercromóforos (1 o 2) durante los primeros 200 fs de dinámica, seguido por una completa relajación de la excitación en solo un monómero.

El tiempo en el cual el sistema molecular alcanza una distribución equitativa de la TD localizada entre los dos monómeros es independiente de la temperatura. No obstante, mientras que a 10 K la excitación queda atrapada en una sola unidad de antraceno durante los primeros 200 fs, los eventos de transferencia de energía entre monómeros persisten a 300 K para tiempos más largos. Este último comportamiento se atribuye a la alta sensibilidad observada de la localización de la TD a las pequeñas distorsiones geométricas introducidas por las fluctuaciones térmicas. Además, verificamos que tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente, la molécula de DTA nunca queda atrapada en ningún estado excitado transitorio de larga duración con fuerte deslocalización de la TD electrónica.

Simulamos la dependencia temporal de la anisotropía de fluorescencia tanto para el DTA y su monómero DMA a temperatura ambiente. La señal de la anisotropía del DMA revela el grado de despolarización debido a la relajación de la excitación en un único monómero. La despolarización adicional en el DTA es resultado de los cambios en la localización de la TD entre las unidades de los monómeros. También hallamos un comportamiento ondulatorio en la localización de la TD entre un monómero y otro al sincronizar todas las simulaciones NA-ESMD al momento de salto efectivo $S_2 \rightarrow S_1$. Encontramos que este fenómeno puede ser explicado por la existencia de una coherencia vibracional, que surge como resultado de la canalización de la transferencia de energía electrónica bien determinada, presentando propiedades de antisimetría con defasaje de π, de forma que el movimiento vibracional modula la localización de la TD en el estado S_1.

En una segunda parte, estudiamos el proceso de fotoexcitación y subsiguiente redistribución de la densidad de transición electrónica en un macrociclo π-conjugado de fenileno-etinileno y su semianillo correspondiente. Para ello, implementamos una aproximación del flujo de la densidad de transición electrónica para analizar la transferencia de energía intercromóforos. En ambos sistemas, una excitación inicialmente deslocalizada sufre una transferencia ultra rápida de energía a una única unidad cromófora, representando un estado emisor localizado. Esta rápida localización ocurre

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

en una escala de tiempo de 29.1 $\pm$ 0.7 fs en el HR y más lentamente en el macrociclo, a 38.5 $\pm$ 0.3 fs. En el macrociclo, la densidad de transición electrónica fluye principalmente hacia una sola unidad cromófora, de las cuatro unidades que lo componen, comportándose las otras tres como unidades donoras sin observarse transferencia de energía entre ellas. En el semianillo, la densidad de transición fluye solamente entre dos unidades. A pesar de esto, la presencia de unidades adicionales en el macrociclo causa que la transferencia de energía global sea más lenta comparada con la del semianillo, aunque los caminos de la transferencia de energía de la unidad 2 a la 1 parezcan idénticos en ambas mitades del macrociclo. La escala de tiempo mayor observada en el decaimiento de la anisotropía de fluorescencia del macrociclo, comparada con la del semianillo, resulta de la interferencia de los múltiples caminos de transferencia de energía.

La transferencia de energía en el presente sistema no depende de la planarización del estado excitado, y se puede esperar que el fenómeno de interferencia se vuelva menos significativo a medida que aumenta el tamaño del macrociclo y la transferencia de energía se vuelve más de tipo Förster. De hecho, macrociclos conjugados de fenileno-etinileno más grandes con un diámetro de 7 nm exhiben una despolarización ultrarrápida al valor esperado de 0.1 dentro de la resolución temporal experimental [151], implicando que los efectos de la interferencia juegan un menor papel en estos sistemas grandes. Finalmente, también es interesante notar la similitud de la presente discusión sobre el flujo de la energía de excitación y la interferencia de los caminos del flujo, con la interferencia de los caminos de conducción electrónica en empalmes moleculares [189].

En la última parte de este trabajo, estudiamos la transferencia de energía electrónica y vibracional ultra rápida intramolecular de donor$\rightarrow$aceptor en el sistema modelo LPPP5-PMI usando simulaciones NA-ESMD. Durante el proceso de transferencia de energía se observan significativos cambios y fluctuaciones en la (des)localización de la densidad de transición electrónica. Mientras que inicialmente la excitación está localizada en la unidad donora, al poco tiempo se vuelve completamente deslocalizada en toda la molécula a causa de los gradientes del estado S_2 que presentan fluctuaciones transitorias entre ambas unidades. A medida que la población electrónica se relaja al estado S_1, la evolución de la excitación termina atrapándose en la

unidad aceptora. Se encuentra, consecuentemente, que la transferencia de energía no puede ser descrita por el mecanismo de Förster, y nuestros resultados coinciden cualitativamente con los experimentos de espectroscopía en sistemas similares. Por ejemplo, se han reportado escalas de tiempo de transferencia de energía ultrarrápida en los bicromóforos aminopireniloaminobenzantronil [190] y en los sistemas donor-aceptor BTZBODIPY [191]. Esta rápida deslocalización de la excitación electrónica en el momento de la transición cuántica no incluye contribuciones de transferencia de carga, las que colocan dichas excitaciones en el límite del excitón de tipo Frenkel. Nuestros resultados sugieren que el diseño molecular de materiales moleculares eficientes de tipo donor-aceptor, puede aprovecharse de los mecanismos de transferencia de energía, mediante enlace asistido por los procesos de deslocalización.

También, se ha realizado un análisis de la relajación vibracional de este sistema a través del seguimiento de las energías de los modos normales en equilibrio. Se obtuvo que existe un modo en la superficie S_2 que es el máximo responsable de la transferencia de energía de $S_2 \rightarrow S_1$ y que además, este modo coincide en gran medida con el vector de acoplamiento no adiabático en el momento de salto entre las PES. Se encuentra que en S_2 hay pocos modos que se activan durante la relajación, y que estos modos pueden ser descompuestos en los modos que se activan de S_1, por lo que sugiere que se puede hallar un conjunto mínimo de direcciones que participan activamente en la transferencia electrónica donor$\rightarrow$aceptor a partir de los modos de S_2 y esto permite proyectar el tratamiento cuántico de esos pocos grados de libertad.

Finalmente, de todo el trabajo presentado en esta tesis se puede concluir que las simulaciones de dinámica molecular no-adiabática permiten obtener información atomística de procesos de redistribución y relajación de la energía electrónica y vibracional de sistemas moleculares complejos multicromóforos, aportando una descripción detallada de los mecanismos de transferencia de energía inter o intracromóforos.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Bibliografía

[1] A. V. Aggarwal, A. Thiessen, A. Idelson, D. Kalle, D. Wursch, T. Stangl, F. Steiner, S.-S. Jester, J. Vogelsang, and S. Hoger. Fluctuating exciton localization in giant -conjugated spoked wheel macrocycles. *Nat. Chem.*, 5:964, 2013.

[2] S. Fernández-Alberti, A. E. Roitberg, T. Nelson, and S Tretiak. Identification of unavoided crossings in nonadiabatic photoexcited dynamics involving multiple electronic states in polyatomic conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 137:014512, 2012.

[3] W. Ortiz, B. P. Krueger, V. D. Kleiman, J. L. Krause, and A. E. Roitberg. Energy transfer in the nanostar: The role of coulombic coupling and dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 109:11512, 2005.

[4] S. Fernández-Alberti, V. D. Kleiman, S. Tretiak, and A. E. Roitberg. Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the energy transfer between building blocks in a phenylene ethynylene dendrimer. *J. Phys. Chem. A*, 113:7535, 2009.

[5] D. H. Arias, K. W. Stone, S. M. Vlaming, B. J. Walker, M. G. Bawendi, R. J. Silbey, V. Bulovic, and K. A. Nelson. Thermally-limited exciton delocalization in superradiant molecular aggregates. *J. Phys. Chem. B*, 117:4553, 2013.

[6] L. Alfonso Hernández, T. Nelson, S. Tretiak, and S. Fernández-Alberti. Photoexcited energy transfer in a weakly coupled dimer. *J. Phys. Chem. B*, 119(24):7242–7252, 2015.

[7] C. Wu, S. V. Malinin, S. Tretiak, and V. Y. Chernyak. Multiscale modeling of electronic excitations in branched conjugated molecules using an exciton scattering approach. *Phys. Rev. Lett.*, 100:057405, 2008.

[8] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. V. Werts, L. Porres, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, and M. Blanchard-Desce. Effects of (multi)branching of dipolar chromophores on photophysical properties and two-photon absorption. *J. Phys. Chem. A*, 109:3024, 2005.

[9] F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak, and M. Blanchard-Desce. Enhanced two-photon absorption of organic chromophores: Theoretical and experimental assessments. *Adv. Mater.*, 20:4641, 2008.

[10] D. Aumiler, S. Wang, X. Chen, and A. Xia. Excited state localization and delocalization of internal charge transfer in branched push-pull chromophores studied by single molecule spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:5742, 2009.

[11] Z. Hao and A. Iqbal. Some aspects of organic pigments. *Chem. Soc. Rev.*, 26:203–213, 1997.

[12] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, 2009. PMID: 19653630.

[13] P. G. Nicholson and F. A. Castro. Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometer scale characterization. *Nanotechnology*, 2010.

[14] G. Chidichimo and L. Filippelli. Organic solar cells: Problems and perspectives. *Int. J. Photoen.*, 2010.

[15] A. J. Heeger. Semiconducting polymers: the third generation. *Chem. Soc. Rev.*, 39:2354–2371, 2010.

[16] D. Muhlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Adv. Mater.*, 18:2884–2889, 2006.

[17] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:732–742, 2008.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

[18] J. Mickevicius, J. Jurkevicius, K. Kazlauskas, A. Zukauskas, G. Tamulaitis, M. S. Shur, M. Shatalov, J. Yank, and R. Gaska. Stimulated emission due to localized and delocalized carriers in $Al_{0,35}Ga_{0,65}N/Al_{0,49}Ga_{0,51}N$ quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 101:041912, 2012.

[19] T. Voss, C. Bekeny, J. Gutowski, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Levy-Clement, I. Mora-Sero, and J. Bisquert. Localized versus delocalized states: Photoluminescence from electrochemically synthesized ZnO nanowires. *J. Appl. Phys.*, 106:054304, 2009.

[20] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, and L. Grill. Voltage dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nat. Nanotechnol.*, 7:713, 2012.

[21] A. Kohler, D. A. D. Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Bredas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Mullen, and R. H. Friend. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature*, 392:903, 1998.

[22] T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, and B. J. Schwartz. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in meh-ppv films. *J. Phys. Chem. B*, 104:237, 2000.

[23] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, and D. Lidzey. Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidized poly(9,9-dioctylfluorene): The essential role of inter-chain/inter-segment interactions. *Adv. Funct. Mater.*, 2004.

[24] D. Ondarse-Alvarez, N. Oldani, S. Tretiak, and S. Fernández-Alberti. Computational study of photoexcited dynamics in bichromophoric cross-shaped oligofluorene. *J. Phys. Chem. A*, 118:10742, 2014.

[25] T.-Q. Nguyen and B. J. Schwartz. Ionomeric control of interchain interactions, morphology, and the electronic properties of conjugated polymer solutions and films. *J. Chem. Phys.*, 116:8198, 2002.

[26] P. Wolfer, A. Armin, A. Pivrikas, M. Velusamy, P. L. Burn, and P. Meredith. Solution structure: Defining polymer film morphology and optoelectronic device performance. *J. Mater. Chem. C*, 2:71, 2014.

[27] B. Schmidt-Hansberg, M. Sanyal, M. F. Klein, M. Pfaff, N. Schnabel, S. Jaiser, A. Vorobiev, E. Muller, A. Colsmann, and P. Scharfer. Moving through the phase diagram: Morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells. *ACS Nano*, 5:8579, 2011.

[28] W. Nie, G. Gupta, B. K. Crone, F. Liu, D. L. Smith, P. P. Ruden, C. Kuo, H. Tsai, H. Wang, and H. Li. Interface design principles for high-performance organic semiconductor devices. *Adv. Sci.*, 2:1500024, 2015.

[29] S. Tretiak, W. M. Zhang, V. Chernyak, and S. Mukamel. Excitonic couplings and electronic coherence in bridged naphthalene dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96:13003, 1999.

[30] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in π-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.*, 104:4971, 2004.

[31] H.-C. Lin and B.-Y. Jin. Charge-transfer interactions in organic functional materials. *Materials*, 3:4214, 2010.

[32] V. Sundstram, T. Pullerits, and R. van Grondelle. Photosynthetic light-harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit. *J. Phys. Chem. B*, 103:2327, 1999.

[33] J. Ye, K. Sun, Y. Zhao, Y. Yu, C. K. Lee, and J. Cao. Excitonic energy transfer in light-harvesting complexes in purple bacteria. *J. Chem. Phys.*, 136:245104, 2012.

[34] M. Ricci, S. E. Bradforth, R. Jimenez, and G. R. Fleming. Internal conversion and energy transfer dynamics of spheroidene in solution and in the LH-1 and LH-2 light-harvesting complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 259:381, 1996.

[35] E. E. Ostroumov, R. M. Mulvaney, J. M. Anna, R. J. Cogdell, and G. D. Scholes. Energy transfer pathways in light-harvesting complexes of purple bacteria

as revealed by global kinetic analysis of two-dimensional transient spectra. *J. Phys. Chem. B*, 117:11349, 2013.

[36] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop. Collective electronic oscillator/semiempirical calculations of static nonlinear polarizabilities in conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 115(2):699–707, 2001.

[37] G. A. Worth, M. A. Robb, and B. Lasorne. Solving the time-dependent Schrödinger equation for nuclear motion in one step: direct dynamics of non-adiabatic systems. *Mol. Phys.*, 106:2077–2091, 2008.

[38] G. A. Worth and M. A. Robb. *Adv. Chem. Phys.*, 2007.

[39] B. Lasorne, M. A. Robb, and G. A. Worth. Direct quantum dynamics using variational multi-configuration gaussian wavepackets. Implementation details and test case. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:3210–3227, 2007.

[40] T. Nelson, S. Fernandez-Alberti, V. Chernyak, A. E. Roitberg, and S. Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *J. Phys. Chem. B*, 115:5402, 2011.

[41] M. P Allen and D. J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1987.

[42] J. M Haile and D. J Tildesley. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary methods*. John Wiley & Sons, 1997.

[43] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations. From algorithms to applications*. Academic Press, 1996.

[44] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 1967.

[45] R. W. Hockney. The potential calculations y some applications. *Methods Comp. Phys*, 1988.

[46] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constans for the formation

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys*, 1982.

[47] R. L. Burden and J. D. Faires. *Numerical Analysis*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 2011.

[48] J. H. Verner. Explicit Runge-Kutta methods with estimates of the local truncation error. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 15(4):772–790, 1978.

[49] M. L. Vazquez, A. Cepeda, P. Prognon, G. Mahuzier, and J. Blais. Cyclodextrins as modifiers of the luminescence characteristics of aflatoxins. *Anal Chim Acta 255*, 1991.

[50] M. E. Amato, K. B. Lipkowitz, G. M. Lombardo, and G. C. Pappalardo. Nmr spectroscopic evidence and molecular dynamics studies on inclusion and non inclusion phenomena between b-cyclodextrin and new anti-Alzheimer's drugs tacrine (CI-970), velnacrine (HP-029), and suronacrine (HP-128). *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1996.

[51] I. Correia, N. Bezzenine, N. Ronzani, N. Platzer, J-C. Beloeil, and B-T Doan. Study of inclusion complexes of acridine with b- and (2,6-di-O-methyl)-b-cyclodextrin by use of solubility diagrams and NMR spectroscopy. *J Phys Org Chem 15*, 2002.

[52] S. A. Andronati, Y. E. Shapiro, L. N. Yakubovskaya, V. Y. Gorbatyuk, K. S. Andronati, and S. P. Krasnoschekaya. Inclusion compounds of psychotropic agents and cyclodextrins. *J Inclusion Phenom Macroc Chem 24*, 1996.

[53] L. Szente, J. Szejtli, and G. L. Kis. Spontaneous opalescence of aqueous g-cyclodextrin solutions: Complex formation or self-aggregation. *J Pharm Sci 87*, 1998.

[54] I. N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Education, 2001.

[55] A. Mele, R. Mendichi, and A. Selva. Non-covalent associations of cyclo malto oligosaccharides (cyclodextrins) with trans-b-carotene in water: Evidence for the formation of large aggregates by light scattering and NMR spectroscopy carbohydrate. *Res 310*, 1998.

[56] J. C. Tully. Perspective: Nonadibatic dynamics theory. *J. Chem. Phys*, 2012.

[57] S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, and A. Knorr. Femtosecond spectroscopy of heterogeneous electron transfer: Extraction of excited state population dynamics from pump-probe signals. *J. Phys. Chem. B*, 2003.

[58] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 2000.

[59] A. M. Niklasson, P. Steneteg, A. Odell, N. Bock, M. Challacombe, C. J. Tymczak, E. Holmström, G. Zheng, and V. Weber. Extended Langevin Born-Oppenheimer molecular dynamics with dissipation. *J. Chem. Phys.*, 130:214109, 2009.

[60] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, E.R. Bittner, and K. Müllen. Rigorous Frank-Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry. *J. Chem. Phys.*, 2000.

[61] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, and K. Müllen. Adiabatic one- and two-photon excited states in phenylene-based conjugated oligomers: A quantum-chemical study. *J. Chem. Phys.*, 2000.

[62] F. Molnar, M. Ben-Nun, T.J. Martinez, and K. Schulten. Characterization of conical intersections between the ground and first excited state for a retinal analog. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2000.

[63] I. Antol, M. Eckert-Maksic, M. Barbatti, and H. Lischka. Simulation of the photodeactivation of formamide in the $n_0 - \pi^*$ and $\pi - \pi^*$ states: An ab initio on-the-fly surface-hopping dynamic study. *J. Chem. Phys*, 2007.

[64] T. J. Martinez. Insights for light-driven molecular devices from ab initio multiple spawning excited-state dynamics of organic and biological chormophores. *J. Acc. Chem. Res.*, 2006.

[65] W. Domcke, D. Yarkony, and H. Koppel. Conical intersections: Electronic structure, dynamics and spectroscopy. *World Scientific Pub Co. Inc.: Singapore*, 2004.

[66] A. M. Virshup, C. Punwong, T. V. Pogorelov, B. A. Lindquist, C. Ko, and T. J. Martinez. Photodynamics in complex environments: Ab initio multiple spawning quantum mechanical/molecular mechanical dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 2009.

[67] A. Piryatinski, M. Stepanov, S. Tretiak, and V. Chernyak. Semiclassical scattering on conical intersections. *Phys. Rev. Lett.*, 2005.

[68] X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch. Ab initio Ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys*, 2005.

[69] J. C. Tully. *Nonadiabatic dynamics - Modern methods for multidimensional dynamics computations in chemistry.* D. L. Thompson, 1998.

[70] J. C. Tully and R. K. Preston. Trajectory surface hoppyng approach to nonadiabatic molecular collisions : the reaction of H+ with D2. *J. Chem. Phys.*, 55:562, 1971.

[71] M. D. Hack, A. W. Jasper, Y. L. Volobuev, D. W. Schwenke, and D. G. Truhlar. Quantum mechanical and quasiclassical trajectory surface hopping studies of the electronically nonadiabatic predissociation of the A state in NaH2. *J. Phys. Chem. A*, 1999.

[72] S. Fernández-Alberti, N. Halberstadt, J.A. Beswick, and J. Echave. A theoretical study of photofragmentation and geminate recombination of ICN in solid Ar. *J. Chem. Phys.*, 1998.

[73] G. Pierdominici-Sottile, S. Fernández-Alberti, and J. Palma. Applications of mixed-quantum/classical trajectories to the study of nuclear quantum effects in chemica reactions and vibrational relaxation processes. *Adv. Quantum Chem.*, 2010.

[74] S. Y. Kim and S. Hammes-Schiffer. Molecular dynamics with quantum transitions for proton transfer: Quantum treatment of hydrogen and donor-acceptor motions. *J. Chem. Phys.*, 2003.

[75] P. V. Parandekar and J. C. Tully. Detailed balance in Ehrenfest mixed quantum-classical dynamics. *J. Chem. Theory Comput.*, 2006.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

[76] J. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93:1061, 1990.

[77] M. Tommasini, V. Chernyak, and S. Mukamel. Electronic density-matrix algorithm for nonadiabatic couplings in molecular dynamics simualations. *Int. J. Quant. Chem.*, 2001.

[78] D. A. Micha. A self-consistent eikonal treatment of electronic-transitions in molecular-collisions. *J. Chem. Phys.*, 78:7138–7145, 1983.

[79] W. H. Miller and C. W. McCurdy. Classical trajectory model for electronically non-adiabatic collision phenomena - Classical analog for electronic degrees of freedom. *J. Chem. Phys.*, 69:5163–5173, 1978.

[80] E. J. Heller. Time-dependent variational approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, ,64:63–73, 1976.

[81] R. B. Gerber, V. Buch, and M. A. Ratner. Time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular energy-transfer. 1. Formulation and application to dissociation of vanderwaals molecules. *J. Chem. Phys.*, 77:3022–3030, 1982.

[82] R. H. Bisseling, R. Kosloff, R. B. Gerber, M. A. Ratner, L. Gibson, and C. Cerjan. Exact time-dependent quantum-mechanical dissociation dynamics of I2He - comparison of exact time-dependent quantum calculation with the quantum time-dependent self-consistent (TDSCF) approximation. *J. Chem. Phys.*, 87:2760–2765, 1987.

[83] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 1962.

[84] H. Goldstein. *Mecánica Clásica*. Editorial Reverté. 1^{era} Edición, 1998.

[85] E. Fabiano, T. W. Keal, and W. Thiel. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chem. Phys.*, 2008.

[86] P. V. Parandekar and J. C. Tully. Mixed quantum-classical equilibrium. *J. Chem. Phys.*, 2005.

[87] W. Domcke and D. R. Yarkony. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012.

[88] S. Mahapatra. Excited electronic states and nonadiabatic effects in contemporary chemical dynamics. *Acc. Chem. Res*, 2009.

[89] S. Fernández-Alberti, A. E. Roitberg, V. D. Kleiman, T. Nelson, and S. Tretiak. Shishiodoshi unidirectional energy transfer mechanism in phenylene ethynylene dendrimers. *J. Chem. Phys.*, 137:22A526, 2012.

[90] T. Nelson, S. Fernández-Alberti, A. E. Roitberg, and S. Tretiak. Artifacts due to trivial unavoided crossings in the modeling of photoinduced energy transfer dynamics in extended conjugated molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 590:208, 2013.

[91] A. Kalstein, S. Fernández-Alberti, A. Bastida, M. A. Soler, M. H. Farag, J. Zúñiga, and Alberto Requena. Vibrational dynamics of polyatomic molecules in solution: assignment, time evolution and mixing of instantaneous normal modes. *Theor. Chem. Acc.*, 128(4):769–782, Mar 2011.

[92] G. Carpaneto, S. Martello, and P. Toth. Algorithms and codes for the assignment problem. *Annals of Operations Research*, 13(1):191–223, Dec 1988.

[93] A. Bastida, M. A. Soler, J. Zúñiga, A. Requena, A. Kalstein, and S. Fernández-Alberti. Instantaneous normal modes, resonances, and decay channels in the vibrational relaxation of the Amide I Mode of N-methylacetamide-d in liquid deuterated water. *J. Chem. Phys.*, 132:224501, 2010.

[94] A. Bastida, M. A. Soler, J. Zúñiga, A. Requena, A. Kalstein, and S. Fernández-Alberti. Molecular dynamics simulations and instantaneous normal-mode analysis of the vibrational relaxation of the C-H stretching modes of the N-methylacetamide-d in liquid deuterated water. *J. Phys. Chem. A*, 114(43):11450–11461, 2010.

[95] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter, and V. Chernyak. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science*, 277:781, 1997.

[96] S. Tretiak and S. Mukamel. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem. Rev.*, 102:3171, 2002.

[97] D. J. Thouless. *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*. Academic Press: New York, 1972.

[98] E. R. Davidson. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. Academic Press, 1976.

[99] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17:87, 1975.

[100] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *J. Chem. Phys.*, 109:8218, 1998.

[101] V. Chernyak and S. Mukamel. Density-matrix representation of nonadiabatic couplings in time-dependent density functional (TDDFT) theories. *J. Chem. Phys.*, 2000.

[102] S. Tretiak, V. Chernyak, and S. Mukamel. Two-dimensional real-space analysis of optical excitations in acceptor-substituted carotenoids. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:11408, 1997.

[103] S. Tretiak, V. Chernyak, and S. Mukamel. Collective electronic oscillators for nonlinear optical response of conjugated molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 259:55, 1996.

[104] S. Tretiak, C. Isborn, A. Niklasson, and M. Challacombe. Representation independent algorithms for molecular response calculations in time-dependent self-consistent field theories. *J. Chem. Phys.*, 130:054111, 2009.

[105] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen. Algorithms for brownian dynamics. *Mol. Phys.*, 45(3):637–647, 1982.

[106] M. Paterlini and D. Ferguson. Constant temperature simulations using the Langevin equation with Velocity Verlet integration. *Chem. Phys.*, 236:243, 1998.

[107] T. E. Hull, W. Enright, and K. Jackson. User's guide for DVERK-A subroutine for solving non-stiff ODEs. *Technical Report 100, Department of Computer Science. University of Toronto. Canada*, 1976.

[108] Math/library special functions. visual numerics. *Inc: Houston, TX 77042, USA.*

[109] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. *J. Chem. Phys*, 1994.

[110] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.

[111] E. Neria and A. Nitzan. Semiclassical evaluation of nonadiabatic rates in condensed phases. *J. Chem. Phys.*, 99(2):1109–1123, 1993.

[112] J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer. Improvement of the internal consistency in trajectory surface hopping. *J. Phys. Chem. A*, 103(47):9399–9407, 1999.

[113] J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer. Comparison of surface hopping and mean field approaches for model proton transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 110(23):11166–11175, 1999.

[114] K. Drukker. Basics of surface hopping in mixed quantum/classical simulations. *J. Comput. Phys.*, 1999.

[115] E. R. Bittner and P. J. Rossky. Quantum decoherence in mixed quantum-classical systems: nonadiabatic processes. *J. Chem. Phys*, 1995.

[116] G. Granucci and M. Persico. Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping. *J. Chem. Phys*, 126(13):134114, 2007.

[117] V. N. Gorshkov, S. Tretiak, and D. Mozyrsky. Semiclassical Monte-Carlo approach for modeling non-adiabatic dynamics in extended molecules. *Nature Communications*, 4:2144, 2013.

[118] H. M. Jaeger, S. Fischer, and O. V. Prezhdo. Decoherence-induced surface hopping. *J. Chem. Phys*, 2012.

[119] J. E. Subotnik y N. Shenvi. A new approach to decoherence and momentum rescaling in the surface hopping algorithm. *J. Chem. Phys*, 2011.

[120] C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper, and D. G. Truhlar. Coherent switching with decay of mixing: An improved treatment of electronic coherence for non-born-oppenheimer trajectories. *J. Chem. Phys*, 2004.

[121] M. A. Soler, A. Bastida, M. H. Farag, J. Zuniga, and A. Requena. A method for analyzing the vibrational energy flow in biomolecules in solution. *J. Chem. Phys.*, 135:204106, 2011.

[122] M. A. Soler, T. Nelson, A. E. Roitberg, S. Tretiak, and S. Fernández-Alberti. Signature of nonadiabatic coupling in excited-state vibrational modes. *J. Phys. Chem. A*, 118(45):10372–10379, 2014.

[123] M. A. Soler, A. E. Roitberg, T. Nelson, S. Tretiak, and S. Fernandez-Alberti. Analysis of state-specific vibrations coupled to the unidirectional energy transfer in conjugated dendrimers. *J. Phys. Chem*, 2012.

[124] G. Granucci, M. Persico, and A. Toniolo. Direct semiclassical simulation of photochemical processes with semiempirical wave functions. *J. Chem. Phys*, 114:10608–10615., 2001.

[125] P.-O.Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, 18(3):365–375, 1950.

[126] I. Yamazaki, S. Akimoto, T. Yamazaki, S.-I. Sato, and Y. Sakata. Oscillatory exciton transfer in dithiaanthracenophane: Quantum beat a coherent photochemical process in solution. *J. Phys. Chem. A*, 106:2122, 2002.

[127] F. Zhu, C. Galli, and R. M. Hochstrasser. The real-time intramolecular electronic excitation transfer dynamics of 9,9-bifluorene and 2,2-binaphtyl in solution. *J. Chem. Phys.*, 98:1042, 1993.

[128] S.-I. Sato, Y. Nishimura, Y. Sakata, and I. Yamazaki. Coherent control of oscillatory exciton transfer in dithia-1,5(3,3)anthracenophane by a phase-locked femtosecond pulse pair. *J. Phys. Chem. A*, 107:10019, 2003.

[129] T. Kato and Y. Fujimura. Intermolecular interaction-induced quantum beats in femtosecond time-resolved light scattering from molecules: Photon-polarization and inhomogensous effects. *Chem. Phys.*, 202:95, 1996.

[130] L. Yang, S. Caprasecca, B. Mennucci, and S. Jang. Theoretical investigation of the mechanism and dynamics of intramolecular coherent resonance energy transfer in soft molecules: A case study of dithia-anthracenophane. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:16911, 2010.

[131] D. Beljonne, H. Yamagata, J. L. Bredas, F. C. Spano, and Y. Olivier. Charge-transfer excitations steer the davydov splitting and mediate singlet exciton fission in pentacene. *Phys. Rev. Lett.*, 110:226402, 2013.

[132] R. Silbey, J. Hortner, and S. A. Rice. On the singlet-exciton states of crystalline anthracene. *J. Chem. Phys.*, 42:1515, 1965.

[133] M. V. Kurik, Y. P. Piryatinkskii, O. M. Popel, and E. K. Frolova. Temperature dependence of the davydov splitting in anthracene. *Phys. Status Solidi*, 37:803, 1970.

[134] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Mechanics*. Pergamon Press, 1960.

[135] R. S. Knox and H. van Amerongen. Refractive index dependence of the förster resonance excitation transfer rate. *J. Phys. Chem. B*, 106(20):5289–5293, 2002.

[136] A. Szabo. Theory of fluorescence depolarization in macromolecules and membranes. *J. Chem. Phys.*, 81:150, 1984.

[137] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.

[138] T. Nelson, D. Ondarse-Alvarez, N. Oldani, B. Rodríguez Hernández, L. Alfonso Hernáandez, J. F. Galindo, V. Kleiman, S. Fernández-Alberti, A. Roitberg,

and S. Tretaik. Coherent exciton-vibrational dynamics and energy transfer in conjugated organics. En redacción, 2017.

[139] J. C. Bolinger, M. C. Traub, J. Brazard, T. Adachi, P. F. Barbara, and D. A. Vanden Bout. Conformation and energy transfer in single conjugated polymers. *Acc. Chem. Res.*, 45:1992, 2012.

[140] B. van Averbeke and D. Beljonne. Conformational effects on excitation transport along conjugated polymer chains. *J. Phys. Chem. A*, 113:2677, 2009.

[141] T.-W. Kim, W. Kim, K. H. Park, P. Kim, J.-W. Cho, H. Shimizu, M. Iyoda, and D. Kim. Chain-length-dependent exciton dynamics in linear oligothiophenes probed using ensemble and single-molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:452, 2016.

[142] L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernández-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, and S. Tretiak. Self-trapping of excitons, violation of condon approximation, and efficient fluorescence in conjugated cycloparaphenylenes. *Nano Lett.*, 14:6539, 2014.

[143] K. Becker, M. Fritzsche, S. Hoger, and J. M Lupton. Phenylene-ethynylene macrocycles as model systems of interchromophoric interactions in π-conjugated macromolecules. *J. Phys. Chem. B*, 112:4849, 2008.

[144] J. M. Johnson, R. Chen, X. Chen, A. C. Moskun, X. Zhang, T. E. Hogen-Esch, and S. E. Bradforth. Investigation of macrocyclic polymers as artificial light harvesters: Subpicosecond energy transfer in poly(9,9-dimethyl-2-vinylfluorene). *J. Phys. Chem. B*, 112:16367, 2008.

[145] P. Parkinson, D. V. Kondratuk, C. Menelaou, J. Q. Gong, H. L. Anderson, and L. M. Herz. Chromophores in molecular nanorings: When is a ring a ring? *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:4356, 2014.

[146] C.-K. Yong, P. Parkinson, D. Kondratuk, W.-H. Chen, A. Stannard, A. Summerfield, J. Sprafke, M. O'Sullivan, P. Beton, and H. Anderson. Ultrafast delocalization of excitation in synthetic light-harvesting nanorings. *Chem. Sci.*, 6:181, 2015.

[147] T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, and Y. Kanemitsu. Exciton recombination dynamics in nanoring cycloparaphenylenes. *Chem. Sci.*, 5:2293, 2014.

[148] T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, and Y. Kanemitsu. Excited states in cycloparaphenylenes: Dependence of optical properties on ring length. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3:3125, 2012.

[149] T. Nelson, S. Fernández-Alberti, A. E. Roitberg, and S. Tretaik. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Modeling photophysics in organic conjugated materials. *Acc. Chem. Res.*, 47:1155, 2014.

[150] L. Alfonso Hernández, T. Nelson, M. F. Gelin, J. M. Lupton, S. Tretiak, and S. Fernández-Alberti. Interference of interchromophoric energy-transfer pathways in π-conjugated macrocycles. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(23):4936–4944, 2016.

[151] A. Thiessen, D. Würsch, S.-S. Jester, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Bange, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton. Exciton localization in extended - electron systems: Comparison of linear and cyclic structures. *J. Phys. Chem. B*, 119:9949, 2015.

[152] G. D. Scholes. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54:57, 2003.

[153] L. Shihong, G. Fang, G. Yimeng, H. Ying, L. Hongru, and Z. Shengtao. Photoinduced intramolecular energy transfer in dendrimers. *Prog. Chem.*, 22:2033, 2010.

[154] I. McConnell, G. Li, and G. W. Brudvig. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. *Chem. Biol.*, 17:434, 2010.

[155] R. E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis.* Blackwell Science Ltd, 2008.

[156] R. Ziessel and A. Harriman. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels. *Chem. Commun.*, 47:611, 2011.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

[157] J. R. Askim, M. Mahmoudi, and K. S. Suslick. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. *Chem. Soc. Rev.*, 42:8649, 2013.

[158] O. Ostroverkhova. Organic optoelectronic materials: Mechanisms and applications. *Chem. Rev.*, 116:13279, 2016.

[159] S. Athanasopoulos, E. V. Emelianova, A. B. Walker, and D. Beljonne. Exciton diffusion in energetically disordered organic materials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 80:195209, 2009.

[160] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T.-Q. Nguyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.*, 8:1867, 2015.

[161] B. P. Krueger, G. D. Scholes, and G. R. Fleming. Calculation of couplings and energy-transfer pathways between the pigments of lh2 by the ab initio transition density cube method. *J. Phys. Chem. B*, 102:5378, 1998.

[162] S. Tretiak, C. Middleton, V. Chernyak, and S. Mukamel. Bacteriochlorophyll and carotenoid excitonic couplings in the lh2 system of purple bacteria. *J. Phys. Chem. B*, 104:9540, 2000.

[163] F. J. Kleima, E. Hofmann, B. Gobets, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, K. Diederichs, and H van Amerongen. Förster excitation energy transfer in peridinin-chlorophyll-a-protein. *Biophys. J.*, 78:344, 2000.

[164] A. J. Young and H. A. Frank. Energy transfer reactions involving carotenoids: quenching of chlorophyll fluorescence. *J. Photochem. Photobiol., B*, 36:3, 1996.

[165] T. Pullerits, S. Hess, J. L. Herek, and V. Sundström. Temperature dependence of excitation transfer in lh2 of rhodobacter sphaeroides. *J. Phys. Chem. B*, 101:10560, 1997.

[166] D. Beljonne, C. Curutchet, G. D. Scholes, and R. J Silbey. Beyond fo rster resonance energy transfer in biological and nanoscale systems. *J. Phys. Chem. B*, 113:6583, 2009.

[167] K. Becker and J. M. Lupton. Efficient light harvesting in dye-endcapped conjugated polymers probed by single molecule spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:6468, 2006.

[168] G. Hinze, R. Mvier, F. Nolde, K. Müllen, and T. BaschIntramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 128:124516, 2008.

[169] S. Athanasopoulos, L. Alfonso Hernández, D. Beljonne, S. Fernández-Alberti, and S. Tretiak. Ultrafast non-Förster intramolecular donor-acceptor excitation energy transfer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(7):1688–1694, 2017.

[170] X. H. Yang, D. Neher, U. Scherf, S. A. Bagnich, and H. Bässler. Polymer electrophosphorescent devices utilizing a ladder-type poly(para-phenylene) host. *J. Appl. Phys.*, 93:4413, 2003.

[171] C. Li and H. Wonneberger. Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, today, and tomorrow. *Adv. Mater.*, 24:613, 2012.

[172] B. Lasorne, F. Sicilia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, G. A. Worth, and L. Blancafort. Automatic generation of active coordinates for quantum dynamics calculations: Application to the dynamics of benzene photochemistry. *J. Chem. Phys.*, 128(12):124307, 2008.

[173] J. F. Galindo, S. Fernández-Alberti, and A. E. Roitberg. Electronic excited state specific ir spectra for phenylene ethynylene dendrimer building blocks. *J. Phys. Chem. C*, 117:26517, 2013.

[174] M. Saab, L. Joubert Doriol, B. Lasorne, S. Guorin, and F. Gatti. A quantum dynamics study of the benzopyran ring opening guided by laser pulses. *Chem. Phys.*, 442:93 – 102, 2014. Papers from the 11th International Conference on Femtochemistry (FEMTO11) that took place at The Technical University of Denmark (DTU), Copenhagen.

[175] B. Lasorne, G. A. Worth, and M. A. Robb. Excited-state dynamics. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(3):460–475, 2011.

[176] Y. Chen, P. M. Palmer, and M. R. Topp. Infrared spectroscopy of jetcooled, electronically excited clusters of coumarin 151: Excited-state interactions and conformational relaxation. *Int. J. Mass Spectrom.*, 220:231, 2002.

[177] M. Weiler, K. Bartl, and M. Gerhards. Infrared/ultraviolet quadruple resonance spectroscopy to investigate structures of electronically excited states. *J. Chem. Phys.*, 136:114202, 2012.

[178] N. Seurre, K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, and J. Sepiol. Electronic and vibrational spectroscopy of jet-cooled mcyanophenol and its dimer: Laser-induced fluorescence and fluorescence-dip IR spectra in the s_0 and s_1 states. *Chem. Phys.*, 295:21, 2003.

[179] Y. Zhang, J. Kubicki, and M. S. Platz. Ultrafast UV-visible and infrared spectroscopic observation of a singlet vinylcarbene and the intramolecular cyclopropenation reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:13602, 2009.

[180] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, S. Vyas, C. M. Hadad, M. Sliwa, O. Poizat, G. Buntinx, and M. S. Platz. Study of the s_1 excited state of para-methoxy-3-phenyl-3-methyl diazirine by ultrafast time resolved UV-Vis and IR spectroscopies and theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:13784, 2009.

[181] S. Vyas, J. Kubicki, H. L. Luk, Y. Zhang, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, and M. S. Platz. An ultrafast time-resolved infrared and uv-vis spectroscopic and computational study of the photochemistry of acyl azides. *J. Phys. Org. Chem.*, 25:693, 2012.

[182] T. P. Dougherty and E. J. Heilweil. Ultrafast transient infrared absorption studies of m(co)6 (m = cr, mo or w) photoproducts in n-hexane solution. *Chem. Phys. Lett.*, 227:19, 1994.

[183] D. W. Noid, M. L. Koszykowski, and R. A Marcus. Quasiperiodic and stochastic behavior in molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 32:267, 1981.

[184] I. P. A. Schulz, S. Sudbo, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Shen, and Y. T. Lee. Multiphoton dissociation of polyatomic molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 30:379, 1979.

[185] J. D. McDonald. Creation and disposal of vibrational energy in polyatomic molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 30:29, 1979.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

[186] C. L. Brooks, M. Karplus, and B. M. Pettitt. Proteins: A theoretical perspective of dynamics, structure, and thermodynamics. *Adv. Chem. Phys.*, 71:1, 1988.

[187] B. Brooks and M. Karplus. Harmonic dynamics of proteins: normal modes and fluctuations in bovine pancreatic trypsin inhibitor. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 80:6571, 1983.

[188] T. Nishikawa and N Go. Normal modes of vibration in bovine pancreatic trypsin inhibitor and its mechanical property. proteins: Struct., funct. *Genet.*, 2:308, 1987.

[189] H. Vazquez, R. Skouta, S. Schneebeli, M. Kamenetska, R. Breslow, L. Venkataraman, and M. S. Hybertsen. Probing the conductance superposition law in single-molecule circuits with parallel paths. *Nat. Nanotechnol.*, 7:663, 2012.

[190] M. Dvorak, V. Fidler, P. W. Lohse, M. Michl, K. Oum, P. Wagener, and J. Schroeder. Ultrafast intramolecular electronic energy transfer in rigidly linked aminopyrenyl-aminobenzanthronyl dyads–a femtosecond study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:317, 2009.

[191] D. Badgurjar, K. Sudhakar, K. Jain, V. Kalantri, Y. Venkatesh, N. Duvva, S. Prasanthkumar, A. K. Sharma, P. R. Bangal, R. Chitta, and L Giribabu. Ultrafast intramolecular photoinduced energy transfer events in benzothiazole-borondipyrromethene donor-acceptor dyads. *J. Phys. Chem. C*, 120:16305, 2016.