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

Universidad
Nacional
de Quilmes

Ondarse Álvarez, Danielys

Simulación de la dinámica foto-inducida en sistemas moleculares conjugados extendidos

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:
Ondarse Álvarez, D. (2018). Simulación de la dinámica foto-inducida en sistemas moleculares conjugados extendidos. (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/20.500.11807/773

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

Ondarse Álvarez, Danielys, Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto,
Marzo del 2017, 139 pp.,
http://ridaa.unq.edu.ar,
Universidad Nacional de Quilmes, Secretaría de Posgrado,
Doctorado en Ciencia y Tecnología

Simulación de la dinámica foto-inducida en sistemas moleculares conjugados extendidos

TESIS DOCTORAL

Danielys Ondarse Álvarez

dianeondarse@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo de tesis proponemos la simulación de procesos fotoinducidos en sistemas moleculares conjugados extendidos de interés por su potencial uso como antenas recolectoras de luz y en tecnologías de optoelectrónica. Para ello, utilizaremos simulaciones de dinámica molecular directa no-adiabática.
El trabajo de tesis ha permitido la puesta a punto, optimización y uso en sistemas reales del código computacional NA-ESMD (por Non-Adiabatic Excited States Molecular Dynamics) que permite la simulación de dinámica molecular no-adiabática en estados excitados para sistemas moleculares conjugados.

Director: Sebastián Fernández Alberti

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

A mi hermosa Cuba ...

AGRADECIMIENTOS

En todo trabajo de tesis, no importa el rubro, se suele escribir una o dos páginas donde agradeces a todos por la ayuda brindada, eso está muy bien... Después de pasar 5 años de sucesivos intentos, éxitos, fracasos, insomnios, etc, más que por la ayuda brindada, tengo que agradecer por la compañía, y por esa mano en el hombro que me pusieron muchos diciendo: tranquila cubana, ya se va a resolver, ó, niña no te preocupes! eso no tiene lío! ven " pa " acá!

Todo estudiante de doctorado y, en realidad, todo estudiante de cualquier cosa, además de especializarse en algún tema, aprende que cuando se recorre el camino hacia una meta, lo que al final termina importando es el camino recorrido, aunque el sabor del éxito sea obviamente fenomenal... Así que bueno, vayamos a esa lista de personas que hicieron posible concluir esta aventura, y si me olvido de anotar a alguien, por favor no se lo tome personal, los agradecimientos es lo último que se escribe y para esa época lo que resaltan son los nervios haciendo fiestas y pidiendo a gritos la defensa.

Las primeras personas que voy a mencionar son mis padres. Mi papá es económico y mi vieja hace dibujo técnico. Cuando alguien les pregunta que he estado haciendo en Argentina, son capaces de explicar orgullosos cualquier tema de química computacional mejor que yo, solo para decir que yo soy una súper científica y que sin mí el mundo estaría en problemas. Con ese apoyo crecí y estoy intentando hacerme doctora. Tienen que ser los primeros en esta lista...

Dar gracias al director de tesis es una tarea casi trivial. La verdad, lo que menos tengo que agradecerle a esta personita, es haberme formado académicamente de la manera extraordinaria que lo hizo. Sebastián Fernández Alberti (Seba, Buchis, el más alto del grupo...), más que un director ha sido un amigo, un amigo paciente y preocupado. Más de una vez me pregunté cómo puede tener 10 becarios y estar pendiente no solo de su recorrido académico(eso es lo más fácil), sino también de

sus problemas y enfermedades, hasta de sus estados de ánimo. Esas tardes de reflexión donde nos presiona porque hay que trabajar más y queda menos tiempo, donde se pone serio y nervioso porque aún no tienes suficientes papers, y después de estar 2hs sentado a tu lado enloqueciéndote te dice: buscamos un cafecito? Eso, eso es lo que se echa de menos cuando llegas a la preciada meta. En fin, espero que muchos becarios tengan la dicha que tuve yo...

Luego, quiero agradecer a mi equipo de trabajo que no por formarse tarde fue menos sólido. Tadeo, Franklin, Victor, Laurita, Nico, Marcos y Bety son símbolos de apoyo incomparable. También quiero dejar un agradecimiento a Gustavo Parisi y su equipo de investigación y al profesor Jesús Rubayo Soneira por darme la oportunidad e incentivarme a iniciar esta investigación.

Mil gracias a Adrián Roitberg, Valeria Kleiman y a sus equipos de investigación en La Universidad de Florida por toda la colaboración y el esfuerzo que pusieron para que hoy pueda estar escribiendo esto.

También quiero agradecer a Juan Luis Merega (Subsecretario de Planificación y Relaciones Internacionales de La Universidad de Quilmes) por su incalculable ayuda en cada viaje que hice. Por no importarle estar de vacaciones para hacer los complejos trámites migratorios. De no haber sido por su empeño e insistencia, yo no lo hubiese logrado.

Millones de gracias a mis amigas Lilián García y Miriam Rojas por ofrecerme su casa y un pedacito de Cuba cuando estuve sola y aún tenía mucho que aprender de este hermoso país que es Argentina.

Mis dos amigas para toda la vida Sunamy Guzmán y Yanet Rivera, una vez más gracias por estar ahí y no dejarme abandonar. También muchas gracias a sus familias. Nunca me dejaron caer, sin importar las distancias y las comunicaciones, cuando se quiere se puede, y se logra.

Finalmente quiero agradecer a Sebastián Tognola porque a pesar de llegar casi al final de esta aventura, aprendió a vivir al lado de una doctorante en fase final(lo cual no es poco), entendió que los domingos no siempre son días de ocio y no solo me ofreció todo para empujarme hasta el final, sino que también formo parte de ello, y caminó a mi lado.

Hasta la próxima aventura!

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Índice general

AGRADECIMIENTOS II

1. Introducción **3**

2. Fundamentos Teóricos **9**

2.1. Condiciones iniciales 9

2.2. Condiciones periódicas de contorno 11

2.3. Modelos de solventes 13

2.4. Campos de fuerzas (GAFF) 14

2.5. Métodos de cálculo de cargas parciales 19

2.6. Integración de las ecuaciones del movimiento 20

2.6.1. Método de Velocidades de Verlet 24

2.6.2. Método de Euler 28

2.6.3. Método de Runge-Kutta 30

2.6.4. Método de Runge-Kutta-Verner 31

2.7. Aproximación de Born-Oppenheimer 33

2.7.1. Separación de las variables electrónicas y nucleares 33

2.7.2. Aproximación adiabática 34

2.8. Método de Hartree-Fock 36

2.9. Configuración de interacciones 41

2.10. Métodos semiempíricos (AM1) 44

3. Dinámica No-Adiabática en Estados Excitados **46**

3.1. Método de *Fewest Switches Surface Hopping* 48

3.1.1. Conservación de la energía total durante el salto 52

3.1.2. *Trivial Unavoided Crossings* 54

3.1.3. Decoherencia electrónica 57

3.2. Cálculo de energías en los estados excitados (CEO) 58
3.3. Localización de las densidades de transición electrónica 59
3.4. Cálculo de los gradientes analíticos y acoplamientos NAs 60
3.5. Implementación del método NA-ESMD 61
3.5.1. Preparación del paquete de ondas inicial 61
3.5.2. Cálculo del espectro de absorción 61
3.5.3. Elección del estado electrónico excitado inicial 62
3.5.4. Propagación de los grados de libertad electrónicos y nucleares 63

4. NA-ESMD del oligómero bi-cromóforo tipo Spiro-*linked* 67
4.1. Simulación NA-ESMD en el polifluoreno *Spiro-linked* 70
4.2. Estructura química y análisis del espectro de absorción 70
4.3. Análisis de poblaciones 72
4.4. Cálculo de las densidades de transición electrónicas 74
4.5. Localización de las TD y acoplamientos no-adiabáticos 75
4.6. Análisis de la espectroscopía de fluorescencia 83
4.7. Descripción conformacional 84

5. NA-ESMD del dendrímero conjugado Ph3PG1 88
5.1. Método teórico 91
5.2. Método experimental 94
5.3. Análisis del espectro de absorción y emisión 95
5.4. Análisis del acoplamiento inicial 99

6. Conclusiones 111

A. Tipos de átomos incluidos en GAFF 115

B. Cargas Parciales calculadas con RESP 116
Publicaciones 117
Bibliografía 134

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

CAPÍTULO 1

Introducción

La recolección de luz solar puede considerarse como una de las maneras más importantes para hacer frente a las crecientes necesidades globales de recursos energéticos de bajo costo, limpios y renovables [1]. A pesar de llegar suficiente luz solar a la superficie terrestre, debemos encontrar el modo de concentrarla y convertirla en otras formas de energía utilizable [2]. En los recolectores artificiales de luz, la transferencia de energía es altamente eficiente (ocurriendo a rápidas escalas de tiempo). Sin embargo, la cosecha de energía lumínica no es suficiente; es necesario canalizar esta energía por el sistema molecular y alcanzar un aceptor final.

La tecnología fotovoltaica es uno de los enfoques más prometedores para afrontar este desafío. Esto se logra mediante el desarrollo de células solares eficientes y de bajo costo (también llamadas células fotovoltaicas), esto es, dispositivos que convierten la energía de la luz directamente en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. En este contexto, las células solares orgánicas (OPV, por *organic photovoltaic*) tienen un gran potencial ya que los materiales orgánicos tienen muchas ventajas en comparación con los semiconductores inorgánicos tradicionales: procesamiento de bajo costo (por ejemplo, la impresión de chorro de tinta), existencia de una variedad bien establecida de métodos sintéticos basados en la formación de soluciones sólidas y sustentabilidad [3, 4]. Esto ha conducido a importantes avances en investigación y desarrollo en el área de OPV, demostrando que estos dispositivos proporcionan fuentes de generación de energía rentables [5–7]. Dentro del creciente número de polímeros y moléculas conjugadas que pueden absorber y emitir luz en el rango visible de la radiación solar [8, 9] podemos mencionar familias de poli-(3-hexiltiofeno)

(P3HT), polifluorenos, fenilenos, *push-pull* oligómeros y una amplia variedad de dendrímeros de unidades de Poli-Fenileno-Etinileno (PPE).

Entre las moléculas orgánicas conjugadas emisoras de luz, los polifluorenos (PFs) conjugados resultan especialmente apropiados ya que su estructura rígida y plana, unida por un grupo metileno en las unidades monoméricas, hace que estas tengan un largo ancho de emisión, asegurando así la emisión azul [10–13]. Así, los oligómeros basados en unidades fluoreno pueden emitir luz azul con una eficiencia mayor al 99 % en disolución y con un 90 % en películas sólidas. Además, las sustituciones en la posición del C-9 en la unidad de fluoreno facilita el ajuste de la solubilidad, de las propiedades ópticas y electroquímicas, de la procesabilidad y de las interacciones intermoleculares.

Se han hecho numerosos estudios experimentales y teóricos para el diseño de dispositivos emisores de luz (LEDs) utilizando PFs como capa activa [14–17]. Los LEDs construidos con PFs conjugados tienen atractivas características de luminiscencia-voltage-corriente que han sido aprovechadas para el desarrollo de diversos procesos de manufactura, así como para estudios fundamentales de sus propiedades electrónicas.

Otra familia de moléculas conjugadas ampliamente investigada en el campo de la tecnología fotovoltaica son los dendrímeros. Desde su introducción en los 80's, estos han despertado mucha atención por sus aplicaciones tecnológicas como sistemas recolectores de luz [18, 19]. Los dendrímeros son macromoléculas conjugadas que poseen estructuras altamente ramificadas adecuadas para actuar como embudos canalizando la energía hacia un sitio común. La alta densidad de sitios en la periferia adquiere funcionalidad mediante la incorporación de grupos cromóforos, formando la base para su funcionamiento como antena molecular recolectora de luz. A su vez, los grupos cromóforos de la periferia pueden ser modificados químicamente para mejorar o controlar su flexibilidad, solubilidad, solvatación e interacciones intermoleculares [20, 21]. En particular, la transferencia intramolecular de energía en dendrímeros constituídos por unidades de PPE ha sido investigada por distintos grupos [22–24].

La estructura compacta y extendida de los dendrímeros depende de efectos estéricos y está fuertemente relacionada con sus capacidades para generar gradientes intramoleculares de energía [25]. Dendrímeros constituidos por unidades o segmen-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

tos lineales de PPE de igual longitud de conjugación resultan en macromoléculas compactas, pero sin gradientes de energía. Sin embargo, la utilización de unidades de PPE de diferentes longitudes de conjugación permite la generación de estos gradientes y un aumento de las dimensiones del dendrímero.

Los dendrímeros pueden pensarse como macromoléculas compuestas por series de unidades o cromóforos acoplados donde la energía de cada unidad depende de la estructura y conformación principal (afectada por la dinámica nuclear) [26]. Los distintos estados electrónicos excitados presentan densidades de transición localizadas en las distintas unidades. La fuerza relativa de los acoplamientos electrónicos entre unidades controla el transporte de la energía en exceso, el cual compite con la desactivación [27–30].

La transferencia de electrones fotoinducida entre donor y aceptor que tiene lugar en las células solares BHJ (por *bulk heterojunction*) está en competencia con los procesos de relajación radiativos y no radiativos del exceso de energía inicialmente localizada en la molécula donante. La eficiencia en la conversión de potencia (PCE por *Power Conversion Efficiency*) del dispositivo depende de las escalas de tiempo relativas de estos procesos [31]. En los últimos años el PCE en la tecnología de OPV ha crecido de manera constante superando el umbral del $10\,\%$, alimentado por un amplio esfuerzo de investigación en todo el mundo [32–34]. La clave es el diseño de nuevos materiales que cumplan los múltiples parámetros necesarios para el propósito OPV, como son, la recolección de luz, control de mecanismos de relajación y transferencia de electrones.

En el ámbito de la investigación relacionada con fuentes de energía renovables, los avances que se basan en el uso de moléculas orgánicas sencillas están actualmente limitados por la falta de comprensión de varios procesos fundamentales que ocurren luego de la fotoexcitación. La interacción de las moléculas con la luz, y la respuesta molecular que se produce después de la absorción de un fotón, componen el fundamento de una variedad de procesos físicos y químicos con aplicaciones que van desde la fotosíntesis y sensores biológicos, hasta las células solares. Cuando una molécula absorbe un fotón, se promueve un electrón desde el estado fundamental hasta un estado excitado de energía más alta. En los compuestos semiconductores, un excitón puede formarse cuando el “hueco” resultante que queda en la banda de

valencia es atraído por el electrón en la banda de conducción a través de la interacción coulómbica. En este caso, se forma un estado ligado, electrón-hueco, que tiene una energía menor que el hueco y el electrón libre, y que viaja a través del material transportando la carga y la energía.

Después de la excitación, pueden ocurrir una serie de procesos para que el sistema relaje al estado fundamental más energéticamente favorable. Estos procesos fotoinducidos pueden ser intramoleculares, teniendo lugar dentro de una sola molécula, o pueden ser mecanismos intermoleculares colectivos que implican a menudo dos especies químicas diferentes tales como un donor de electrones y un aceptor de electrones. Además, estos procesos pueden ser radiativos o no radiativos dependiendo de cómo se disipe el exceso de energía de excitación. Así, el primero implica la emisión de fotones, mientras que el segundo se produce a través de la relajación involucrando varios estados vibratorios y electrónicos.

En la figura 1.1 se esquematizan varios ejemplos de vías de relajación intramolecular. En la misma, se representa el proceso de fotoexcitación desde el estado fundamental S_0 a un estado electrónico excitado desde donde el sistema experimenta el posterior proceso de relajación electrónica y vibracional involucrando varios estados electrónicos y vibracionales acoplados. Este proceso, que se desarrolla sin emisión de radiación luminosa, se conoce como conversión interna.

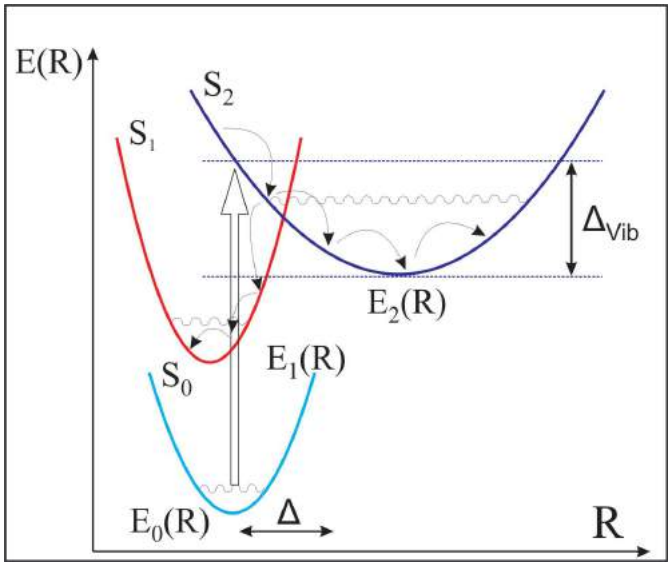

Figura 1.1: La energía del estado excitado $E_\alpha(\vec{R})$ es una función de las coordenadas nucleares $\vec{R}$. La trayectoria nuclear es propagada sobre la PES del estado excitado y las transiciones entre estados son permitidas [35].

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Alternativamente, la relajación radiativa, que resulta en la emisión de fotones, puede ocurrir a través de la fluorescencia (singlete) o fosforescencia (triplete). Las escalas de tiempo asociadas con estos procesos van desde $\sim$10ps para la relajación vibracional, $\sim$1ns para fluorescencia, hasta $\sim$1s para la fosforescencia.

En el caso de sistemas moleculares conjugados extendidos constituidos por unidades cromóforas individuales, los procesos dinámicos subsecuentes a la fotoexcitación incluyen la generación de excitaciones electrónicas espacialmente restringidas a los cromóforos captadores de luz, competencia entre la redistribución intramolecular y/o transferencia intermolecular de la energía en exceso, ulterior transformación de la energía de fotoexcitación en energía eléctrica a través de la separación de cargas (por ejemplo, inyección de cargas en la interface), y el papel de las vibraciones moleculares en el control del efecto de las excitaciones electrónicas sobre las respuestas estructurales que conduzcan a cambios conformacionales. Muchas de las propiedades electrónicas que hacen a estos materiales tan atractivos surgen de la deslocalización y la alta polarizabilidad de los electrones π-conjugados que generan portadores de carga móviles. Esta deslocalización puede verse alterada por la existencia de distintos tipos de ramificaciones y/o deformaciones estructurales que interrumpen la conjugación a lo largo del sistema molecular. De este modo, la energía en exceso puede localizarse transitoriamente en ciertos fragmentos de la molécula para ser posteriormente transferida "a través de los enlaces" o "a través del espacio" a otros fragmentos o unidades cromóforas durante el proceso de relajación al estado excitado S_1 de más baja energía [36].

En el presente trabajo de tesis proponemos la simulación de procesos fotoinducidos en sistemas moleculares conjugados extendidos de interés por su potencial uso como antenas recolectoras de luz y en tecnologías de optoelectrónica. Para ello, utilizaremos 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 compuestos orgánicos [38]. El nivel de aproximación en el cálculo de las energías de los estados electrónicos excitados, gradientes y acoplamientos no-adiabáticos varía de acuerdo a las características específicas de los sistemas estudiados. Por un lado, la simulación del proceso de transferencia de energía ultrarrápida en dendrímeros conjugados nos permite evaluar su capacidad como

cosechadores de luz. Por otro lado, la simulación de la fotoexcitación de sistemas moleculares conjugados del tipo de los polifluorenos nos permite ocuparnos de procesos fundamentales que ocurren en dispositivos fotovoltaicos, tales como la formación de excitaciones intermoleculares, transferencia de energía y localización/deslocalización de la excitación entre unidades cromóforas restringidas estéricamente a orientaciones relativas específicas. En todos los casos, los conocimientos adquiridos contribuyen al análisis e interpretación de datos experimentales, y facilitan el diseño racional de nuevas estructuras con propiedades de transmisión óptica, recolección de luz, transferencia de energía y emisión por fluorescencia.

El trabajo de tesis ha permitido la puesta a punto, optimización y uso en sistemas reales del código computacional NA-ESMD (por Non-Adiabatic Excited States Molecular Dynamics) que permite la simulación de dinámica molecular no-adiabática en estados excitados para sistemas moleculares conjugados. En el capítulo 2 describimos los fundamentos básicos de las simulaciones de dinámica molecular clásica junto con conceptos generales de las técnicas de química computacional utilizadas. En el capítulo 3 se proporciona una descripción tanto de la metodología desarrollada para las simulaciones NA-ESMD, como de su implementación y optimización. En el capítulo 4, analizamos la relajación de energía electrónica y vibracional que se produce después de la fotoexcitación en un PF homodimérico del tipo Spiro-*linked* [39], abarcando la competencia de los distintos caminos de relajación posibles, localización/deslocalización del exceso de energía, acoplamiento entre ramas y deformaciones estructurales introducidas por el efecto de la temperatura, entre otros. Por último, en el capítulo 5, estudiamos el dendrímero de primera generación Ph3PG1, analizando el intercambio y deslocalización de la energía entre ramas cromóforas equivalentes y su impacto en el decaimiento de medidas experimentales de anisotropía de fluorescencia resuelta en tiempo.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

CAPÍTULO 2

Fundamentos Teóricos

En este capítulo describimos algunos de los principios sobre los cuales está basada la simulación de Dinámica Molecular Clásica (MD) de un soluto en un líquido. En la sección 2.1 comenzamos detallando como se especifican las posiciones y las velocidades iniciales de las partículas del líquido de modo que reproduzcan unas condiciones de temperatura y densidad dadas. En la sección 2.2 se describe el empleo de las condiciones periódicas de contorno. En la sección 2.3 describimos algunos modelos de solventes, las ventajas y desventajas de cada uno y aplicabilidad de los mismos. Luego se aborda la definición de campo de fuerza y se especifican los términos del campo de fuerzas GAFF [40]. Por último, se hace una descripción de los diferentes algoritmos de integración de las ecuaciones del movimiento y se describen brevemente los fundamentos de los métodos cuánticos de cálculo de estructura electrónica utilizados.

2.1. Condiciones iniciales

El primer paso en la simulación de un líquido mediante Dinámica Molecular Clásica es especificar las condiciones iniciales de las partículas que lo constituyen. Consideremos un sistema compuesto por N partículas. La forma más sencilla de establecer la estructura inicial de este sistema, cuya densidad de partículas sea ρ consiste en asignar posiciones aleatorias a las N partículas dentro de un volumen $\frac{N}{\rho}$. Sin embargo este procedimiento estocástico plantea ciertos inconvenientes prácticos, ya que algunas partículas pueden quedar muy próximas entre sí, de modo que la energía de interacción entre ellas sea extremadamente alta, una situación muy improbable en la

realidad y que además dificulta la integración de las ecuaciones del movimiento del sistema [41]. Por ello resulta conveniente situar a las partículas inicialmente en las posiciones de una red cristalina, lo que evita los solapamientos fortuitos entre ellas. Esta estructura cristalina se fundirá al iniciar la propagación del sistema, ya que a las temperaturas y densidades típicas de los líquidos el sólido no es termodinámicamente estable [42]. En principio puede elegirse cualquier red cristalina, por ejemplo, la red en la que cristaliza la sustancia de interés. En la práctica se comprueba que los resultados de la simulación son prácticamente independientes de cual sea la red cristalina inicial. Por ello se utiliza la más sencilla de todas, la red cúbica centrada en las caras (FCC por *face centered cubic*) [43].(Figura 2.1)

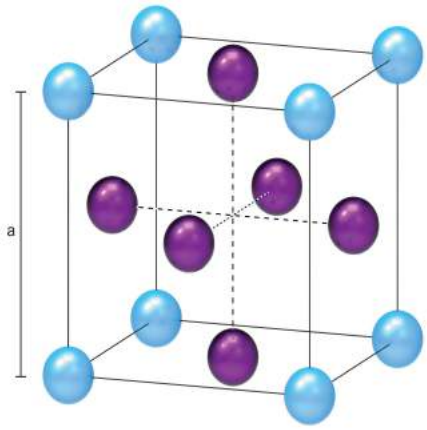

Figura 2.1: Un cubo de una red cúbica centrada en las caras de arista a.

Una vez asignadas las posiciones de todos los átomos del líquido, deben especificarse también sus velocidades iniciales. Lo usual [41–43] es elegir estas velocidades de forma aleatoria dentro de cierto intervalo $(-V_{máx}, +V_{máx})$ distribuidas de manera uniforme o mediante una distribución gaussiana [41] de la forma:

$$g(v_\alpha) = \left(\frac{M_i}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\left(M_i v_\alpha^2\right)/2kT} \qquad \alpha{=}\mathrm{x,y,z} \tag{2.1}$$

donde $g(v_\alpha)$ es la densidad de probabilidad para la componente α de la velocidad del átomo de masa M_i, T es la temperatura y k la constante de Boltzmann. En la práctica, hemos comprobado que la elección de una distribución inicial de velocidades uniforme o gaussiana no influye en la velocidad a la que el sistema se aproxima al equilibrio. En el caso de un líquido molecular el procedimiento que hemos seguido

consiste en elegir aleatoriamente las componentes cartesianas de las velocidades de todos los átomos y dejar que sea la posterior evolución temporal del sistema la que permita la redistribución de la energía entre sus grados de libertad [41]. Una vez asignadas las velocidades iniciales, hemos de desplazarlas mediante un factor de modo que el momento lineal y angular total del sistema sean nulos y no haya una traslación y rotación neta, ya que asumimos que no está sometido a ninguna fuerza externa.

2.2. Condiciones periódicas de contorno

Un aspecto fundamental a considerar cuando se realiza una simulación de Dinámica Molecular es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican a varios cientos o a lo sumo unos pocos miles de átomos. El tiempo de ejecución de los programas de Dinámica Molecular aumenta como N^2, siendo N el número de átomos, y esto ocurre debido fundamentalmente a la evaluación de las fuerzas entre los átomos, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible. El problema es que un sistema de tamaño tan reducido(compárese con el número de partículas de un mol, del orden de 10^{23}), no es representativo del seno de un líquido, ya que el sistema está dominado por los efectos de superficie. Como consecuencia, el líquido está rodeado de superficies en las que las moléculas no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, y por tanto, habrá que tener en cuenta esto para lograr una simulación realista del líquido. Este problema se resuelve mediante la utilización de las denominadas: Condiciones Periódicas de Contorno (PBC) [41, 43]. En esta técnica se asume que el cubo que contiene al sistema, llamado la celda primaria, está rodeado por réplicas exactas de sí mismo en todas las direcciones, llamadas celdas imágenes y que forman una red infinita. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda primaria, y durante una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda primaria. Así, si un átomo de la celda primaria la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda primaria. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema. En la Figura 2.2 se ilustran las condiciones periódicas de contorno en un sistema bidimensional.

Si bien hemos generado un sistema periódico infinito, solo es necesario almace-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

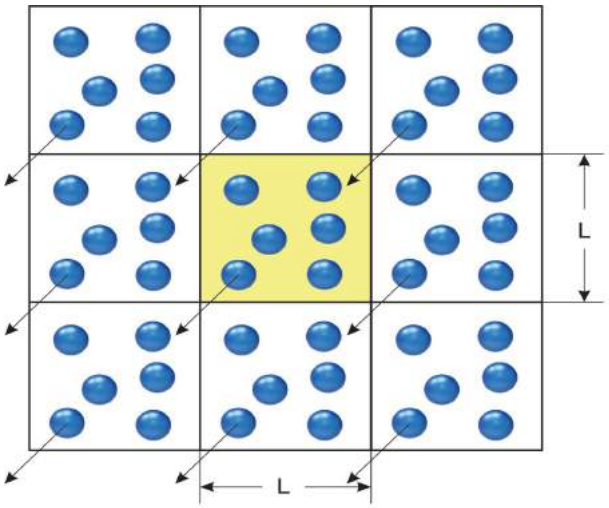

Figura 2.2: Condiciones periódicas de contorno de un sistema bidimensional. La caja de color amarillo corresponde a la celda primaria.

nar los datos de los átomos de la celda primaria, pues los de las imágenes pueden derivarse fácilmente a partir de ellos.

La celda primaria ha de elegirse suficientemente grande como para que la periodicidad impuesta al sistema no afecte sus propiedades físicas, las cuales pretenden simular las de un líquido en idénticas condiciones; de esta forma el tamaño de esta debe ser tal que los átomos pertenecientes a ella no interactúen con los átomos de la celda imagen. Esto se logra poniendo un *cutoff* (límite a las interacciones covalentes) que no sea mayor que la mitad de la arista de la celda primaria.

La implementación de las condiciones periódicas de contorno requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula por todas las demás moléculas del sistema. Así, no solo se tienen que considerar las fuerzas entre parejas de moléculas dentro de una misma caja, sino también las interacciones con las moléculas de las celdas imágenes [41–44]. Por lo tanto, esta suma contiene infinitos términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance [41–43] podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la molécula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las moléculas que están dentro de la caja, es decir, con las imágenes más próximas de las otras moléculas (Figura 2.3). Este procedimiento se denomina criterio de la mínima imagen [41], y es una consecuencia natural del uso de las

condiciones periódicas de contorno. En el caso de potenciales de interacción de largo alcance, no es posible aplicar tal cual esta aproximación, pues las fuerzas son todavía intensas en torno a las longitudes típicas de las cajas utilizadas en las simulaciones de Dinámica Molecular. En las referencias [41–43] se discute la evaluación de los potenciales de largo alcance en un sistema periódico infinito.

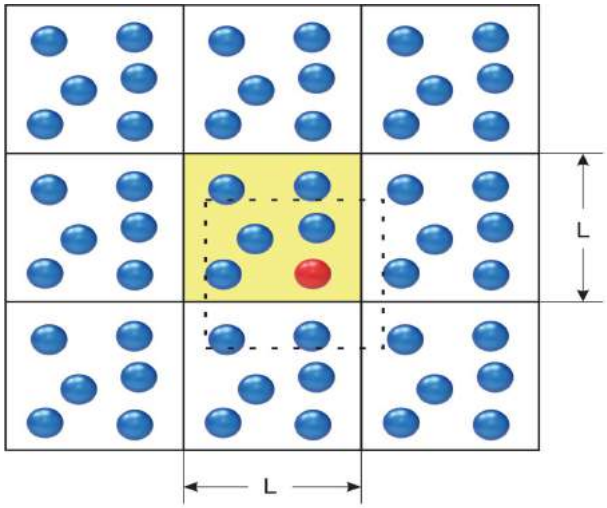

Figura 2.3: Criterio de la mínima imagen en un sistema periódico bidimensional. La molécula resaltada interactúa solo con las moléculas que están adentro de una caja centrada en ella de las mismas dimensiones que la celda primaria.

2.3. Modelos de solventes

Durante una simulación de dinámica molecular muchas veces no solo nos interesa estudiar el comportamiento del sistema en estudio, sino también las interacciones de este con un determinado solvente. La inclusión de un solvente en una simulación no es una tarea trivial, pues esto implica mayor costo computacional según el método empleado.

En una simulación de dinámica molecular, los solventes se pueden incluir de manera explícita o implícita [41], según los requerimientos de nuestros estudios y la disponibilidad de recursos computacionales.

Incluir un solvente de forma explícita, basado en un tratamiento atómico, es una de las formas más exactas, pero también más costosas computacionalmente. En la mayor parte de los casos, se tratan en PBC, es decir, la molécula de soluto se sitúa en el centro de la celda y el espacio vacío en ella se rellena con moléculas de sol-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

vente. En este caso, en el paquete AMBER [45–47] se realiza el tratamiento de las interacciones de largo alcance con el método de sumas de Ewald [48]. Otra forma de solvatar explícitamente el sistema consiste en rodear la molécula con una capa de moléculas de solvente, pero sin tratamiento de PBC, en este caso el número de moléculas de solvente es menor que usando PBC, por lo que resulta más accesible computacionalmente que la solvatación explícita periódica. En la versión de AMBER 8 [49] se ha implementado un modelo alternativo de solvatación para el tratamiento de esta capa respecto a versiones anteriores de AMBER. En este sentido se incluye una corrección para el campo de reacción de las moléculas de solvente que están situadas tras la capa, calculado mediante el método de diferencias finitas de Poisson-Boltzmann [50]. Es importante aclarar que no se está hablando de un modelo de solvente implícito, ya que no trata la generalidad del sistema mediante esta representación. Lo que sucede es que las regiones interiores al radio de la capa (soluto + solvente explícito) se detallan a nivel atómico, y el resto se trata como un medio continuo.

2.4. Campos de fuerzas (GAFF)

La evolución temporal de los sistemas moleculares es descrita apropiadamente por las ecuaciones mecano-cuánticas del movimiento [51]. Sin embargo, muchos sistemas moleculares son demasiado grandes y su estudio requiere de un alto costo computacional para ser tratados con la mecánica cuántica, por lo tanto, se utiliza una descripción clásica [52–54]. Las configuraciones sucesivas del sistema se obtienen integrando las ecuaciones del movimiento de Newton; donde el resultado es una trayectoria que especifica como varía con el tiempo las posiciones y velocidades de los átomos.

Un sistema clásico está descrito por un Hamiltoniano clásico, el cual es función de las coordenadas $\vec{R}$ y los momentos $\vec{p}$ de los elementos del sistema. Cuando la energía potencial solo depende de $\vec{R}$, el Hamiltoniano H, es igual a la energía total [55]. La energía total del sistema es la suma de la energía cinética total K y de la energía potencial U, (ecuación 2.2), donde cada estado del sistema corresponde a un punto en el espacio de fases $(\vec{R}, \vec{p})$.

$$H(\vec{R},\vec{p}) = K(\vec{p}) + U(\vec{R}) \tag{2.2}$$

Se conoce que [55]:

$$\frac{d\vec{p_i}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial R_i} \tag{2.3}$$

A partir de la definición de momento y considerando que las masas M_i de las partículas se mantienen constantes:

$$\frac{d\vec{p_i}}{dt} = M_i\frac{d\vec{v_i}}{dt} = \vec{F_i} \tag{2.4}$$

Igualando 2.3 y 2.4

$$\vec{F_i} = -\nabla_i U(\vec{R}) \tag{2.5}$$

Entonces para conocer la fuerza que actúa sobre una partícula es necesario determinar la función de energía potencial $U(\vec{R})$. Esta energía, es el potencial total del sistema, que a su vez, puede ser separada en términos de interacciones enlazantes(ecuación 2.7) y no enlazantes (ecuación 2.8). Las interacciones enlazantes están asociadas a los átomos unidos covalentemente y las no enlazantes a las uniones no covalentes [54].

$$U(\vec{R}) = U(\vec{R})_{enlazante} + U(\vec{R})_{no\,enlazante} \tag{2.6}$$

donde:

$$\begin{aligned} U(\vec{R})_{enlazante} = &\sum_{enlaces} k_R\left(R_{ij} - R_{ij_{eq}}\right)^2 + \sum_{ángulos} k_\theta\left(\theta_{ijk} - \theta_{ijk_{eq}}\right)^2 + \\ &\sum_{diedros} \frac{\vartheta_n}{2}\left[1 + \cos\left(n\phi_{ijkl} - \gamma\right)\right] \end{aligned} \tag{2.7}$$

$$U(\vec{R})_{no\,enlazante} = \sum_{i<j}\left[\frac{A_{im}}{R_{im}^{12}} - \frac{B_{im}}{R_{im}^{6}} + \frac{q_i q_m}{\varepsilon R_{im}}\right] \tag{2.8}$$

En la ecuación 2.7, los términos de longitudes de enlace y ángulos de enlace

están representados por un potencial armónico [53, 54]. Definimos como(Figura 2.4):

- R_{im}: distancia que separa los átomos interactuantes.
- R_{eq}: longitud de enlace de equilibrio para un enlace entre dos átomos específicos unidos covalentemente, y k_R es su constante de fuerza.
- θ_{ijk}: ángulo de enlace.
- $\theta_{eq_{ijk}}$: ángulo de enlace de equilibrio entre tres átomos específicos unidos covalentemente, y k_θ es su constante de fuerza.
- ϕ_{ijkl}: ángulo diedro, y ϑ_n es un indicador de la barrera energética que un enlace debe vencer para rotar.
- n: multiplicidad, y su valor corresponde al número de puntos mínimos del término de torsión cuando el enlace rota $360°$.
- γ: factor de fase, y determina los ángulos en los cuales el término de torsión alcanza sus valores mínimos.

El término de interacciones no enlazantes (ecuación 2.8) se refiere a las interacciones electrostáticas y a las interacciones de Van der Waals. La distribución de la carga en una molécula puede ser representada como un arreglo de cargas puntuales en cada átomo; estas cargas deben reproducir las propiedades electrostáticas de la molécula [53]. La interacción electrostática entre dos moléculas, o entre dos regiones diferentes de la misma molécula se calcula como la suma de las interacciones entre los pares de cargas puntuales q_i y q_m separadas por una distancia R_{ij} mediante la Ley de Coulomb (tercer término en ecuación 2.8).

Las interacciones de Van der Waals comprenden un balance entre fuerzas atractivas y repulsivas. Las fuerzas atractivas son conocidas como fuerzas de London y representan las interacciones dipolo-dipolo. Las fuerzas repulsivas provienen de la interacción de intercambio originada en el principio de exclusión de Pauli [53] y la repulsión electrónica. La función que representa las interacciones de Van der Waals es el potencial de Lennard-Jones V_{L-J} (Figura 2.5) [41] que tiene como parámetros A_{im} y B_{im}, calculados para la separación internuclear R_{im} en la cual la energía es mínima.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

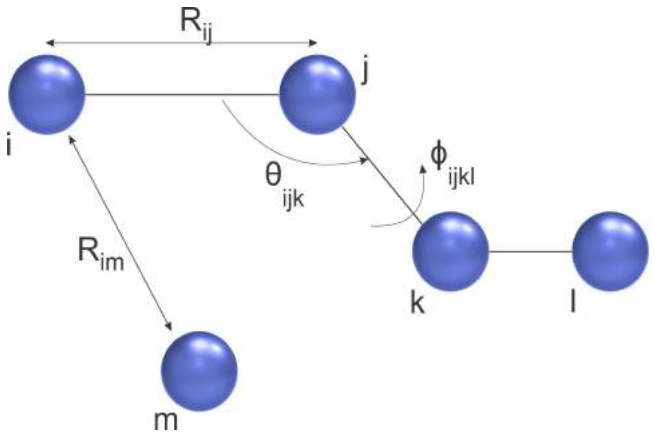

Figura 2.4: Ilustración de los términos enlazantes y no enlazantes en la función de energía potencial. Los átomos i, j, k, l corresponden a una molécula A y el átomo m corresponde a una molécula B.

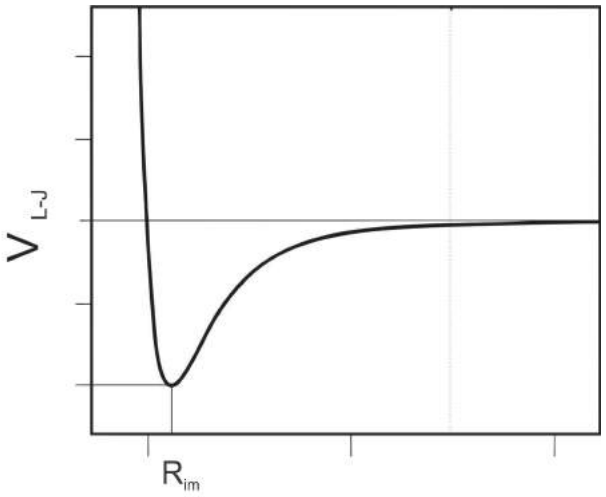

Figura 2.5: Potencial de Lennard-Jones [41].

La forma funcional de la energía potencial no es única; en este caso las ecuaciones 2.7 y 2.8 corresponden al campo de fuerzas: *General Amber Force Field* (GAFF) [40] que será utilizado en este trabajo.

Para definir un campo de fuerzas es necesario especificar su forma funcional y sus parámetros. Campos de fuerza con la misma forma funcional pero con diferentes parámetros, y campos de fuerza con diferentes formas funcionales pueden dar resultados de exactitud comparable [53].

Como se ha mencionado antes, para definir un campo de fuerzas para una molécula específica, es necesario establecer su forma funcional y sus parámetros. La

derivación de los parámetros no es una tarea trivial, esta se lleva a cabo mediante un proceso complejo que inicia con la recolección de datos de las estructuras y propiedades de moléculas modelo [54]. Estos datos (estructuras, energías de interacción, espectros IR, etc) provienen de experimentos o de cálculos mecano-cuánticos. Una vez que se han reunido todos los datos necesarios, los parámetros del campo de fuerzas son optimizados para que este los reproduzca. Cuando el campo de fuerzas está completamente determinado, su aplicación no debe limitarse a reproducir las propiedades moleculares pre-establecidas; sino que además debe predecir de forma confiable el comportamiento dinámico de la molécula en una variedad de entornos químicos.

A nivel de proteínas, ácidos nucleicos, o lípidos, los parámetros de sus piezas constitutivas (aminoácidos, azúcares etc) ya han sido establecidos y están en constante perfeccionamiento. Para este tipo de macromoléculas existen parámetros para los campos de fuerzas CHARMM, AMBER, entre otros [54]. Este no es el caso de las moléculas orgánicas o farmacológicas de bajo peso molecular, ya que debido a su gran diversidad estructural, la parametrización generalizada es impracticable.

El GAFF es un campo de fuerzas orientado al estudio de moléculas orgánicas con propiedades farmacológicas [40]. Su forma funcional corresponde a la ecuación 2.6. GAFF se caracteriza por su número limitado de tipos de átomos, en total 35 (Tabla: 2.1). Los tipos de átomos se han definido de acuerdo a los siguientes criterios: elemento, hibridación, aromaticidad y ambiente químico. Si en una molécula particular faltan algunos parámetros, estos se determinan a partir de reglas empíricas implementadas en las herramientas computacionales (ANTECHAMBER, PARMED) [56] desarrolladas para el campo de fuerzas AMBER.

No	Tipo	Descripción	No	Tipo	Descripción
1	c	Carbono sp^2 en $C=O, C=S$	19	ss	Azufre sp^3 en -SR y S-S
2	c1	Carbono sp^1	20	s4	Azufre con 3 sustituyentes
3	c2	Carbono sp^2 alifático	21	s6	Azufre con 4 sustituyentes
4	c3	Carbono sp^3	22	p2	Fósforo sp^2 (C=P, etc)
5	ca	Carbono sp^2 aromático	23	p3	Fósforo sp^3, 3 sustituyentes
6	n	Nitrógeno sp^2 en amidas	24	p4	Fósforo hipervalente, 3 sust
7	n1	Nitrógeno sp^1	25	p5	Fósforo hipervalente, 4 sust
8	n2	Nitrógeno sp^2 con 2 sustituyentes	26	hc	Hidrógeno en carbono alifático
9	n3	Nitrógeno sp^3 con 3 sustituyentes	27	ha	Hidrógeno en carbono aromático
10	n4	Nitrógeno sp^3 con 4 sustituyentes	28	hn	Hidrógeno en nitrógeno
11	na	Nitrógeno sp^2 con 3 sustituyentes	29	ho	Hidrógeno en oxígeno
12	nh	Nitrógeno en aminas enlaz.anill.arom	30	hs	Hidrógeno en azufre
13	no	Nitrógeno en grupos nitro	31	hp	Hidrógeno en fósforo
14	o	Oxígeno sp^2 en $C=O, COO-$	32	f	Cualquier flúor
15	oh	Oxígeno sp^3 en grupos hidroxilo	33	cl	Cualquier cloro
16	os	Oxígeno sp^3 en éteres y ésteres	34	br	Cualquier bromo
17	s2	Azufre sp^2 (P=S, C=S, etc)	35	I	Cualquier yodo
18	sh	Azufre sp^3 en grupos tiol			

Tabla 2.1: Tipos de átomos definidos en GAFF

2.5. Métodos de cálculo de cargas parciales

Los métodos para el cálculo de cargas parciales usados en GAFF son $HF/6$-$31G^*$ RESP (por *Restrained Electrostatic Potential Fit*) y AM1-BCC [57–59]. En la presente tesis, todas las parametrizaciones de este campo de fuerzas fueron llevadas a cabo usando las cargas $HF/6$-$31G^*$ RESP.

El método RESP ajusta el potencial electrostático calculando mecano-cuánticamente las superficies moleculares usando un modelo de carga puntual centrada en el átomo.

El potencial electrostático molecular (MEP) es un campo electrostático derivado de las cargas atómicas que se crea a partir de la distribución de carga electrostática y nuclear. Un MEP permite visualizar la manera en que se distribuyen los electrones en una molécula, por lo que es una buena manera de observar la anisotropía en la distribución de la densidad de carga sobre determinado átomo.

La interacción electrostática se calcula según la Ley de Coulomb, a partir de las cargas parciales asignadas a cada átomo, en las que se aproxima el efecto de la distribución electrónica. Existen diversos métodos de cálculo de cargas parciales, algunos están basados en una aproximación topológica relacionada con los átomos y como están unidos, como es el caso de las cargas Gasteiger-Marsili [60] y otros

están basados en el método RESP [61] que ajusta a cada uno de los átomos la distribución de potencial electrostático molecular, calculado a nivel *ab initio* ($HF/6\text{-}31G^*$). El método RESP, aunque más caro computacionalmente que las aproximaciones topológicas, es más refinado desde un punto de vista teórico. Recientemente, se ha desarrollado el método AM1-BCC [62], con el objetivo de reproducir la precisión del método RESP a la par de disminuir el tiempo de cálculo. Además, del análisis de la distribución de cargas en el Hamiltoniano AM1 se realizan correcciones aditivas sobre el enlace (BCC, por *additive bond charge corrections*) para mejorar los niveles de aproximación.

2.6. Integración de las ecuaciones del movimiento

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masas M_i y potencial $U(R)$ (ecuación 2.6). El Hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas (ecuación 2.2), que en coordenadas cartesianas puede escribirse como:

$$H = T + U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{M_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} U\left(R_{ij}\right) \tag{2.9}$$

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 (ecuación 2.4 y 2.5):

$$M_i\ddot{\vec{R}}_i = -\nabla_{\vec{R}_i}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} U(R_{ij}) = \vec{F}_i \qquad i = 1, ..., N \tag{2.10}$$

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,

$$\dot{\vec{R}}_i = \vec{p}_i/M_i \tag{2.11a}$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\nabla_{\vec{R}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} U(R_{ij}) = \vec{F}_i \qquad i = 1, ..., N \tag{2.11b}$$

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, 43] 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 2.11a-2.11b es imposible y como consecuencia hay que abordar a 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, 43]. 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 *dt* 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 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:

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2x(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3x(t)}{dt^3}\Delta t^3 + ... + \frac{1}{n!}\frac{d^nx(t)}{dt^n}\Delta t^n + ... \tag{2.12}$$

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.

Existe además otra fuente de error en la integración numérica de las ecuaciones del movimiento; y es que, puesto que un ordenador opera con un número finito de cifras significativas, se produce un redondeo del valor de todas las variables cada vez que se realiza una operación. Este error se va acumulando durante la simulación y aumenta con el número de operaciones que se realizan. Una forma de reducir este error es realizar las operaciones aritméticas en precisión doble, ya que de esta forma, los valores de las variables se almacenan con el doble número de cifras significativas que en precisión simple, aunque ello por supuesto aumenta el tiempo de cálculo.

Los errores originados por el truncamiento de la serie de Taylor y por el redondeo del valor de las variables dependen del paso de integración Δt. Conforme el paso de integración se hace más pequeño el error por el truncamiento disminuye mientras que el error por redondeo aumenta, ya que para un tiempo de simulación dado, el número de pasos necesarios para resolver las ecuaciones diferenciales es mayor, lo que implica un mayor número de operaciones. Como consecuencia de estos dos factores contrapuestos, el paso de integración que produce el mínimo error ha de determinarse mediante pruebas numéricas. En algunas ocasiones este paso de integración óptimo es demasiado pequeño, por lo que el tiempo requerido para ejecutar una simulación sería demasiado grande. En ese caso es preferible utilizar un paso de integración algo mayor de modo que el tiempo de ejecución disminuya, siempre que el error global sea tolerable [43]. En definitiva, es deseable que un algoritmo de integración numérica nos permita usar un paso de integración lo más grande posible sin comprometer la fiabilidad de los resultados, que sea rápido, requiera poca memoria de almacenamiento de datos y su programación sea, en la medida de lo posible,

sencilla.

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

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{M_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} U\left(R_{ij}\right) \tag{2.13a}$$

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i \tag{2.13b}$$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{N}\vec{R}_i \times \vec{p}_i \tag{2.13c}$$

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, se producen oscilaciones en los valores de estas magnitudes. Debido a estos errores la trayectoria que se calcula empieza a diferir de la trayectoria clásica exacta. Como bien es conocido, un sistema de ecuaciones diferenciales con dos condiciones iniciales ligeramente diferentes termina por tener soluciones muy dispares. Por lo tanto, es imposible obtener una trayectoria clásica exacta indefinidamente por muy precisa que sea la simulación y el algoritmo de integración. Si el algoritmo de integración es estable, es decir, que los errores no se amplifican en cada paso, los valores de energía y temperatura han de fluctuar en torno al valor inicial, al menos hasta cierto tiempo en que los errores acumulados hagan que se desvíen monótonamente, lo que indica que la trayectoria calculada diverge de su valor exacto. De hecho, la comprobación de que la energía total promedio permanece constante durante una simulación, es un test típico para evaluar la fiabilidad de la misma. Una desviación muy temprana de la energía total respecto a la inicial es claro síntoma de que el algoritmo no es suficientemente preciso, o que el paso de integración es demasiado grande. Por otro lado la desviación de la energía a tiempos largos nos da idea de hasta que tiempo podemos considerar nuestra simulación precisa.

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 es 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.

2.6.1. 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 [41–43, 63]. 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 $\vec{R}$.

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{V}(t)\,\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2 + \frac{\dddot{\vec{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \tag{2.14a}$$

$$\vec{R}(t - \Delta t) = \vec{R}(t) - \vec{V}(t)\,\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2M}\Delta t^2 - \frac{\dddot{\vec{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \tag{2.14b}$$

Sumando estas dos ecuaciones obtenemos

$$\boxed{\vec{R}(t + \Delta t) = 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{M}\Delta t^2 + O\left(\Delta t^4\right)} \tag{2.15}$$

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 2.14a y 2.14b, y despreciando los términos de tercer orden, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t-\Delta t) = 2\vec{V}(t)\,\Delta t + O\left(\Delta t^3\right) \tag{2.16}$$

Luego, podemos despejar la velocidad.

$$\boxed{\vec{V}(t) = \frac{\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t-\Delta t)}{2\Delta t}} \tag{2.17}$$

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* [41,42, 64] 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 2.17:

$$\vec{V}(t - \Delta t/2) = \frac{\vec{R}(t) - \vec{R}(t-\Delta t)}{\Delta t} \tag{2.18}$$

$$\vec{V}(t + \Delta t/2) = \frac{\vec{R}(t+\Delta t) - \vec{R}(t)}{\Delta t} \tag{2.19}$$

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

$$\boxed{\vec{R}(t+\Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{V}(t + \Delta t/2)\,\Delta t} \tag{2.20}$$

y sustituyendo esta ecuación en la ecuación del algoritmo de Verlet para las posiciones (2.15) se obtiene:

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

que puede reescribirse utilizando la ecuación 2.18 como,

$$\boxed{\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)=\vec{V}\left(t-\Delta t/2\right)+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{M}\Delta t} \tag{2.22}$$

Las ecuaciones 2.20 y 2.22 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 2.22, empleando las fuerzas en t, y a continuación se calculan las posiciones en $t+\Delta t$ mediante la ecuación 2.20 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 2.22 en 2.20, obteniendo así:

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

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 2.20 de la forma siguiente:

$$\boxed{\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)=\frac{\vec{R}\left(t+\Delta t\right)-\vec{R}\left(t\right)}{\Delta t}} \tag{2.24}$$

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

$$\boxed{\vec{V}\left(t\right)=\frac{\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)+\vec{V}\left(t-\Delta t\right)}{2}} \tag{2.25}$$

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*) [41,42,65]. En este algoritmo las posiciones se calculan a partir de un desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$\boxed{\vec{R}\left(t+\Delta t\right)=\vec{R}\left(t\right)+\vec{V}\left(t\right)\Delta t+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{2M}\Delta t^{2}} \tag{2.26}$$

mientras que las velocidades se calculan según:

$$\boxed{\vec{V}\left(t+\Delta t\right)=\vec{V}\left(t\right)+\left(\vec{F}\left(t\right)+\vec{F}\left(t+\Delta t\right)\right)\frac{\Delta t}{2M}} \tag{2.27}$$

Así, primero se calculan las posiciones en $t+\Delta t$ utilizando las fuerzas en t mediante la ecuación 2.26, para luego con esas posiciones evaluar las fuerzas en $t+\Delta t$ y calcular las velocidades mediante la ecuación 2.27. Para comprobar que este algoritmo es equivalente al algoritmo de Verlet utilizamos la ecuación 2.26 para escribir,

$$\vec{R}\left(t+2\Delta t\right)=\vec{R}\left(t+\Delta t\right)+\vec{V}\left(t+\Delta t\right)\Delta t+\frac{\vec{F}\left(t+\Delta t\right)}{2M}\Delta t^{2} \tag{2.28}$$

y también,

$$\vec{R}\left(t\right)=\vec{R}\left(t+\Delta t\right)-\vec{V}\left(t\right)\Delta t-\frac{\vec{F}\left(t\right)}{2M}\Delta t^{2} \tag{2.29}$$

sumando ambas ecuaciones se obtiene,

$$\begin{aligned}\vec{R}\left(t+2\Delta t\right)+\vec{R}\left(t\right)=&2\vec{R}\left(t+\Delta t\right)+\left(\vec{V}\left(t+\Delta t\right)-\vec{V}\left(t\right)\right)\Delta t+\\&\frac{\vec{F}\left(t+\Delta t\right)-\vec{F}\left(t\right)}{2M}\Delta t^{2}\end{aligned} \tag{2.30}$$

y sustituyendo aquí la ecuación 2.28, se obtiene finalmente:

$$\vec{R}\left(t+2\Delta t\right)=2\vec{R}\left(t+\Delta t\right)-\vec{R}\left(t\right)+\frac{\vec{F}\left(t+\Delta t\right)}{M}\Delta t^{2} \tag{2.31}$$

que es formalmente equivalente a la ecuación 2.15 del algoritmo original de Verlet. El cálculo de las velocidades en el algoritmo de Verlet de Velocidades no suele implementarse utilizando directamente la ecuación 2.27, 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

$$\boxed{\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)=\vec{V}\left(t\right)+\frac{\vec{F}\left(t\right)}{2M}\Delta t} \tag{2.32}$$

y entonces se calculan las fuerzas en $t+\Delta t$ a partir de las posiciones en $t+\Delta t$, calculadas mediante la ecuación 2.26. Con estas fuerzas se calculan finalmente las velocidades en $t+\Delta t$ mediante

$$\boxed{\vec{V}\left(t+\Delta t\right)=\vec{V}\left(t+\Delta t/2\right)+\frac{\vec{F}\left(t+\Delta t\right)}{2M}\Delta t} \tag{2.33}$$

Nótese que sumando las ecuaciones 2.32 y 2.33 se obtiene la ecuación 2.27. 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.

2.6.2. 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 $c_{\alpha}\left(t\right)$ de la función de onda electrónica (ecuación 3.2), la cual es un problema de valores iniciales y en la implementación de NA-ESMD se resuelve numéricamente empleando el método de Runge-Kutta-Verner de 5^{to} y 6^{to} 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 [66]. 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:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \qquad a \leq t \leq b, \qquad y(a) = \alpha \tag{2.34}$$

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:

$$h = \frac{b-a}{N} \tag{2.35}$$

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

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + (t_{i+1} - t_i)\dot{y}(t_i) + \frac{(t_{i+1} - t_i)}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.36}$$

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

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + h\dot{y}(t_i) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.37}$$

y como se cumple la expresión 2.34, entonces,

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + hf(t_i, y(t_i)) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(\xi_i) \tag{2.38}$$

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:

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

$$\omega_{i+1} = \omega_i + hf(t_i, \omega_i) \qquad \forall \qquad i = 0, 1, ..., N-1 \tag{2.39b}$$

2.6.3. 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 $a_1 f\left(t+\alpha_1, y+\beta_1\right)$ se aproxima a:

$$T^{(2)}(t,y) = f(t,y) + \frac{h}{2}\dot{f}(t,y) \tag{2.40}$$

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

Teniendo en cuenta que:

$$\dot{f}(t,y) = \frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + \frac{\partial f}{\partial y}(t,y)\,\dot{y}(t) \tag{2.41}$$

entonces:

$$T^{(2)}(t,y) = f(t,y) + \frac{h}{2}\frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + \frac{h}{2}\frac{\partial f}{\partial y}(t,y)\,f(t,y) \tag{2.42}$$

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

$$a_1 f\left(t+\alpha_1, y+\beta_1\right) = a_1 f(t,y) + a_1\alpha_1\frac{\partial f}{\partial t}(t,y) + a_1\beta_1\frac{\partial f}{\partial y}(t,y) + a_1 R_1\left(t+\alpha_1, y+\beta_1\right) \tag{2.43}$$

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

$$R_1\left(t+\alpha_1, y+\beta_1\right) = \frac{\alpha_1^2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}(\xi,\mu) + \alpha_1\beta_1\frac{\partial f}{\partial y \partial t}(\xi,\mu) + \frac{\beta_1^2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(\xi,\mu) \tag{2.44}$$

para algún $\xi \in (t, t+\alpha_1)$ y algún $\mu \in (y, y+\beta_1)$. Relacionando los términos de las expresiones 2.42 y 2.44, tenemos que:

$$f(t,y) : a_1 = 1\,; \qquad \frac{\partial f}{\partial t}(t,y) : a_1\alpha_1 = \frac{h}{2}; \qquad \frac{\partial f}{\partial y}(t,y) : a_1\beta_1 = \frac{h}{2}f(t,y) \tag{2.45}$$

de donde: $a_1 = 1, \alpha_1 = \frac{h}{2} y p_1 = \frac{h}{2} f(t,y)$, así que:

$$T^{(2)}(t,y) = f\left(t+\frac{h}{2}, y+\frac{h}{2}f(t,y)\right) - R_1\left(t+\frac{h}{2}, y+\frac{h}{2}f(t,y)\right) \tag{2.46}$$

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 2.39a y 2.39b que obtuvimos para el método de Euler:

$$\omega_0 = \alpha \tag{2.47a}$$

$$\omega_{i+1} = \omega_i + hf\left(t_i+\frac{h}{2}, \omega_i+\frac{h}{2}f(t_i,\omega_i)\right) \qquad \forall \qquad i = 0,1,...,N \tag{2.47b}$$

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

$$f(t+\alpha_1, y+\delta_1 f(t+\alpha_2, y+\delta_2 f(...,...))) \tag{2.48}$$

Por ejemplo, para el más común [66], conocido como método de Hund, tendremos que:

$$\omega_0 = \alpha \tag{2.49a}$$

$$\omega_{i+1} = \omega_i + \frac{h}{4}\left(f(t_i,\omega_i) + 3f\left(t_i+\frac{2h}{3}, \omega_i\frac{2h}{3}f\left(t_i+\frac{h}{3}, \omega_i+\frac{h}{3}f(t_i,\omega_i)\right)\right)\right),$$

$$\forall \quad i = 0,1,...,N \tag{2.49b}$$

2.6.4. Método de Runge-Kutta-Verner

Empleando un esquema similar al descrito en la sección 2.6.3, Verner [67] 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:

$$\omega_{i+1} = \omega_i + \frac{13}{160}k_1 + \frac{2375}{5984}k_3 + \frac{5}{16}k_4 + \frac{12}{85}k_5 + \frac{3}{44}k_6 \tag{2.50}$$

$$\tilde{\omega}_{i+1} = \omega_i + \frac{3}{40}k_1 + \frac{875}{2244}k_3 + \frac{23}{72}k_4 + \frac{264}{1955}k_5 + \frac{125}{11592}k_7 + \frac{43}{616}k_8 \tag{2.51}$$

donde $\tilde{\omega}_{i+1}$ se usa para estimar el error para las expresión de quinto orden 2.51, y además:

$$k_1 = hf\left(t_i, \omega_i\right) \tag{2.52}$$

$$k_2 = hf\left(t_i + \frac{h}{6}, \omega_i + \frac{1}{6}k_1\right) \tag{2.53}$$

$$k_3 = hf\left(t_i + \frac{4h}{15}, \omega_i + \frac{4}{75}k_1 + \frac{16}{75}k_2\right) \tag{2.54}$$

$$k_4 = hf\left(t_i + \frac{2h}{3}, \omega_i + \frac{5}{6}k_1 - \frac{8}{3}k_2 + \frac{5}{2}k_3\right) \tag{2.55}$$

$$k_5 = hf\left(t_i + \frac{5h}{6}, \omega_i - \frac{165}{64}k_1 + \frac{55}{6}k_2 - \frac{425}{64}k_3 + \frac{85}{96}k_4\right) \tag{2.56}$$

$$k_6 = hf\left(t_i + h, \omega_i + \frac{12}{5}k_1 - 8k_2 + \frac{4015}{612}k_3 - \frac{11}{36}k_4 + \frac{88}{255}k_5\right) \tag{2.57}$$

$$k_7 = hf\left(t_i + \frac{1}{15}h, \omega_i - \frac{8263}{15000}k_1 + \frac{124}{75}k_2 - \frac{643}{680}k_3 - \frac{81}{250}k_4 + \frac{2484}{10625}k_5\right) \tag{2.58}$$

$$k_8 = hf\left(t_i + h, \omega_i + \frac{3501}{1720}k_1 - \frac{300}{43}k_2 + \frac{297275}{52632}k_3 - \frac{319}{2322}k_4 + \frac{24068}{84065}k_5 + \frac{3850}{26703}k_7\right) \tag{2.59}$$

Esta variante de Runge-Kutta posee dos ventajas fundamentales. Primeramente, al ser de 5^{to} y 6^{to} 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 este trabajo para resolver la ecuación de Schrödinger, pero escribiendo los coeficientes $c_i\left(t\right)$ en su forma exponencial (sección 3.5.4).

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

2.7. Aproximación de Born-Oppenheimer

Antes de comenzar a describir la simulación de dinámica molecular en estados fotoexcitados, es preciso definir el marco teórico de los cálculos de estructura electrónica utilizado. En este sentido, haremos un esbozo de la aproximación de Born-Oppenheimer [51, 68] para separar los grados de libertad electrónicos y nucleares, seguido por la aproximación de Hartree-Fock [51] para resolver la ecuación de Schrödinger para los núcleos fijos. El resultado de aplicar ambas aproximaciones a la resolución de la ecuación Schrödinger, es la función de onda electrónica del estado base, la cual puede ser extendida para describir los estados excitados mediante el uso del método Interacción de Configuraciones *Singles* (CI) [51, 69].

El punto de partida para las simulaciones mecano-cuánticas es la aproximación de Born-Oppenheimer cuyo basamento radica en la separación de los movimientos electrónicos y nucleares. Debido a la gran diferencia en las masas entre los electrones y los núcleos, es bastante razonable asumir que la escala de tiempo electrónica será mucho más rápida que la nuclear. Producto de esto, el sistema electrónico se ajusta instantáneamente a los cambios en la posición nuclear. Asumiendo esto, se pueden separar las coordenadas electrónicas y nucleares. Entonces, la función de onda total puede ser escrita como un producto de las contribuciones individuales de los subsistemas nucleares y electrónicos de la forma, $\Psi_{total} = \Psi_{electrónica}\Psi_{nuclear}$. Por tanto, los núcleos son tratados como partículas estacionarias, mientras que la función de onda electrónica, que depende paramétricamente de las posiciones nucleares, es evaluada en cada configuración nuclear instantánea. Así, finalmente, la energía del sistema puede ser usada para evaluar la fuerza sobre los núcleos.

2.7.1. Separación de las variables electrónicas y nucleares

Para un sistema atómico de *N* electrones y *k* núcleos, el Hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}$ es el operador de energía y puede ser separado en sus componentes electrónicas y nucleares de la forma:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{H}}_{el} \tag{2.60}$$

donde $\hat{\mathbf{T}}_N = \sum_{a=1}^{k} \frac{1}{2M_a}\nabla_a^2$, es el operador de energía cinética de los núcleos y $\hat{\mathbf{H}}_{el}$ es

el Hamiltoniano electrónico definido como, $\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{NN}$, siendo,

$$\hat{\mathbf{T}}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2$$
$$\hat{\mathbf{V}}_{Ne} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{k}\frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$$
$$\hat{\mathbf{V}}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$
$$\hat{\mathbf{V}}_{NN} = \sum_{a=1}^{k}\sum_{b>a}^{k}\frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

donde M_a son las masas nucleares, Z_a son los números atómicos, $\vec{r}$ representan las coordenadas electrónicas y $\vec{R}$ son las coordenadas nucleares.

2.7.2. Aproximación adiabática

Teniendo en cuenta lo analizado en la sección 2.7.1, la energía electrónica para cualquier geometría nuclear puede ser definida de la forma:

$$\hat{\mathbf{H}}_{el}\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}) = E_\alpha(\vec{R})\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}) \tag{2.61}$$

En la ecuación anterior, $E_\alpha(\vec{R})$ son las energías electrónicas que corresponden a una configuración nuclear. Así, se puede generar una superficie de energía potencial electrónica (PES) variando la geometría nuclear y recalculando la energía para muchas configuraciones nucleares fijas. Este método de cálculo de una PES es conocido como aproximación adiabática, y la PES obtenida a partir de este método se refiere a una PES adiabática.

Por otra parte, la función de onda total $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ es una función de las coordenadas electrónicas $\vec{r}$ y las coordenadas nucleares $\vec{R}$. Luego, con el objetivo de separar las variables electrónicas y nucleares, la función de onda es expresada en términos de un conjunto base de funciones electrónicas $\{\phi_\alpha\}$ que dependen solo paramétricamente de las coordenadas nucleares. Por tanto, podemos definir la función de onda total

como un producto de funciones de onda electrónicas y nucleares.

$$\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R})\chi_{\alpha}(\vec{R}) \tag{2.62}$$

donde $\chi_{\alpha}(\vec{R})$ son las funciones de onda nucleares correspondientes a los coeficientes de expansión de la base, $\phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R})$ son las funciones de onda electrónicas con dependencia paramétrica de $\vec{R}$, y α se refiere a los estados electrónicos. En caso de que las funciones $\phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R})$ sean adiabáticas, estas serán soluciones de la ecuación 2.61.

Sustituyendo las ecuaciones 2.60 y 2.62 en la ecuación de Schrödinger $\hat{\mathbf{H}}\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi_{total}(\vec{r},\vec{R})$ y usando la ecuación 2.61 podemos obtener la siguiente expresión:

$$\sum_{\alpha}\left(\hat{\mathbf{T}}_{N}\phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R}) + E_{\alpha}(\vec{R})\phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R})\right)\chi_{\alpha}(\vec{R}) = E\sum_{\alpha}\phi_{\alpha}(\vec{r};\vec{R})\chi_{\alpha}(\vec{R}) \tag{2.63}$$

En la expresión anterior, E representa la energía total del sistema, incluyendo tanto las contribuciones electrónicas como las nucleares. Multiplicando a la izquierda por $\phi_{\beta}(\vec{r};\vec{R})$ la ecuación anterior, se obtiene la ecuación de Born-Oppenheimer para el movimiento nuclear:

$$\sum_{\alpha}\left(\left\langle\phi_{\beta}|\hat{\mathbf{T}}_{N}|\phi_{\alpha}\right\rangle + E_{\alpha}\delta_{\beta\alpha}\right)\chi_{\alpha} = E\sum_{\alpha}\chi_{\alpha}\delta_{\beta\alpha} \tag{2.64}$$

Debemos notar que de ahora en adelante, la dependencia de $\vec{r}$ y $\vec{R}$, será omitida por simplicidad. Por otra parte, la ecuación 2.64 puede ser renombrada evaluando las funciones delta de Dirac e igualando a 1 los términos con $\alpha = \beta$,

$$\sum_{\alpha\neq\beta}\left\langle\phi_{\alpha}|\hat{\mathbf{T}}_{N}|\phi_{\beta}\right\rangle\chi_{\alpha} + \left\langle\phi_{\beta}|\hat{\mathbf{T}}_{N}|\phi_{\beta}\right\rangle\chi_{\beta} + (E_{\beta}-E)\chi_{\beta} = 0 \tag{2.65}$$

donde haciendo uso de la Regla de la Cadena se obtiene,

$$\left\langle\phi_{\beta}|\hat{\mathbf{T}}_{N}|\phi_{\beta}\right\rangle\chi_{\beta} = \left\langle\phi_{\beta}|\hat{\mathbf{T}}_{N}\phi_{\beta}\right\rangle\chi_{\beta} + \langle\phi_{\beta}|\phi_{\beta}\rangle\hat{\mathbf{T}}_{N}\chi_{\beta} \tag{2.66}$$

por lo tanto, el segundo término es equivalente a $\left\langle\phi_{\beta}|\hat{\mathbf{T}}_{N}\phi_{\beta}\right\rangle\chi_{\beta} + \hat{\mathbf{T}}_{N}\chi_{\beta}$ y se ob-

tiene:

$$\sum_{\alpha\neq\beta}\left\langle\phi_\alpha|\hat{\mathbf{T}}_N|\phi_\beta\right\rangle\chi_\alpha+\left\langle\phi_\beta|\hat{\mathbf{T}}_N\phi_\beta\right\rangle\chi_\beta+\hat{\mathbf{T}}_N\chi_\beta+(E_\beta-E)\chi_\beta=0 \tag{2.67}$$

El primer término en la ecuación 2.67 se refiere a los términos de acoplamiento no-adiabático (NACTs), mientras que el segundo término es conocido como la corrección diagonal de BO (o corrección adiabática) y es la corrección de primer orden a la energía electrónica debido al movimiento nuclear. En la aproximación adiabática, se asume que los estados electrónicos están bien separados y como consecuencia, los dos primeros términos en esta ecuación son despreciables. El resultado de esto es un sistema de ecuaciones desacoplados representado por $\hat{\mathbf{T}}_N\chi_\beta+(E_\beta-E)\chi_\beta=0$, que describe el movimiento nuclear sobre una sola PES electrónica de Born-Oppenheimer. En este sentido, esta aproximación no es universalmente válida. En los casos que no se cumple, la función de onda molecular se puede representar como una superposición de las distintas funciones propias del Hamiltoniano electrónico, lo que da lugar a los términos NACTs mencionados anteriormente y que permite la transferencia de población entre estados electrónicos. En general se encuentra que estos acoplamientos son relevantes, por ejemplo, cuando los distintos valores propios del Hamiltoniano se encuentran próximos en energía, siendo en este caso, los responsables de los procesos de desactivación no-radiativos.

2.8. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es una aproximación de campo medio para resolver el Hamiltoniano de muchos cuerpos y es el punto de partida para la utilización de orbitales atómicos y moleculares en sistemas polielectrónicos. Mediante su aplicación se puede determinar la función de onda del estado base, donde el problema de N electrones interactuantes es transformado a un problema de N electrones independientes (o no interactuantes). El movimiento de cada electrón puede ser descrito por una función de un solo electrón (orbital) moviéndose sobre un potencial compuesto de los $N-1$ electrones restantes y no dependiendo explícitamente del movimiento de los otros electrones. En base a esto, la ecuación lineal de muchos cuerpos puede ser

reducida a un sistema no lineal de ecuaciones acoplado de un solo cuerpo. Cuando es introducida la interacción de Coulomb entre los electrones la función de onda se vuelve muy complicada(excepto para sistemas muy específicos de una sola dimensión) y el problema no puede ser resuelto de manera exacta. En la aproximación de HF, la función de onda es interpretada como un producto antisimétrico de funciones de onda de un solo electrón.

Comenzamos la descripción del método partiendo de la separación de variables de BO y recordando la ecuación 2.61 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. De esta forma, podemos asumir que el potencial electrónico de muchos cuerpos, $\hat{\mathbf{V}}_{ee}$, se puede aproximar como un solo electrón moviéndose en un potencial de los $N-1$ electrones restantes, $\hat{\mathbf{V}}^0_{ee}$, descrito como,

$$\hat{\mathbf{V}}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} V_{ee}(i,j) \approx \sum_{i=1}^{N} V^0_{ee}(i) \tag{2.68}$$

Ahora, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede ser convertida en una forma más simple del estado base,

$$\hat{\mathbf{H}}_{el}\phi_0(\vec{r};\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^0_{ee}(i) - \sum_{A=1}^{k}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}\right)\phi_0(\vec{r};\vec{R}) = E_0\phi_0(\vec{r};\vec{R}) \tag{2.69}$$

tal que el Hamiltoniano electrónico se convierte en una suma de términos de un solo cuerpo, $\hat{\mathbf{H}}_{el} = h_1 + h_2 + ...h_N$, y lo mismo sucede con la energía, $E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ...\varepsilon_N$, lo cual implica que la función de onda es separable y puede ser escrita como un producto del tipo:

$$\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N; \vec{R}) = \phi_1(\vec{r}_1;\vec{R})\phi_2(\vec{r}_2;\vec{R})...\phi_N(\vec{r}_N;\vec{R}) \tag{2.70}$$

La función de onda en 2.70 es conocida como producto de HF, pero tiene el inconveniente de que no obedece el principio de antisimetría requerido por la indistinguibilidad de los electrones, y por otro lado tampoco incluye el espín, aunque de alguna manera lo contempla, no colocando más de dos electrones en cada orbital espacial. Consideremos ahora un ejemplo de dos partículas: cuando se intercambian dos elec-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

trones, sus funciones de onda deben ser antisimétricas $|\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|^2 = |-\phi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)|^2$. Por lo tanto, en lugar de utilizar orbitales espaciales, debemos usar espín-orbitales y tomar una combinación lineal antisimétrica de espín-orbitales. Esto se puede lograr, escribiendo la función de onda como un determinante de Slater de la forma,

$$\phi_{SD}(\vec{r}_{\mathbf{1}},\vec{r}_{\mathbf{2}}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2)\\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2)\end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\right] \tag{2.71}$$

la cual puede ser generalizada para un sistema de *N* electrones como,

$$\phi_{SD}(\vec{r}_{\mathbf{1}},\vec{r}_{\mathbf{2}},...\vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N)\end{vmatrix} \tag{2.72}$$

En efecto, el principio de exclusión de Pauli [70] surge del principio de antisimetría, por tanto, si dos electrones ocupan el mismo orbital, entonces, $(\phi_1 = \phi_2)$, y la función de onda en la ecuación 2.71 sería cero.

La función de onda antisimétrica en la ecuación 2.72 puede ser escrita en términos del producto de HF, Π, a partir de la ecuación 2.70 y el operador de antisimetría $\hat{\mathbf{A}}$,

$$\begin{aligned}\phi_{SD} &= \hat{\mathbf{A}}\left[\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)\right] = \hat{\mathbf{A}}\Pi\\ \hat{\mathbf{A}} &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{P=0}^{N-1}(-1)^P\hat{\mathbf{P}} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\left(1 - \sum_{kl}\hat{\mathbf{P}}_{kl} + \sum_{klm}\hat{\mathbf{P}}_{klm}\right)\end{aligned} \tag{2.73}$$

en la cual $\hat{\mathbf{P}}$ es el operador de permutación, y así $\hat{\mathbf{P}}_{kl}$ genera todas las posibles permutaciones entre dos electrones, $\hat{\mathbf{P}}_{klm}$, genera todas las posibles permutaciones entre tres electrones, y así sucesivamente...

Por otra parte, la energía de un determinante de Slater está dada por:

$$E_{SD} = \left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{H}}_{el}|\phi_{SD}\right\rangle = \sum_{P=0}^{N=1}(-1)^P\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{H}}_{el}|\hat{\mathbf{P}}\Pi\right\rangle \tag{2.74}$$

donde $\hat{\mathbf{H}}_{el}$ comprende los operadores de uno y dos electrones, $\hat{\mathbf{h}}_i$ y $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$ respectivamen-

te, y $\hat{\mathbf{V}}_{NN}$ es el operador del potencial nuclear.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{h}}_i &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{k}\frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \\ \hat{\mathbf{g}}_{ij} &= \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ \hat{\mathbf{V}}_{NN} &= \sum_{a=1}^{k}\sum_{b>a}^{k}\frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}\end{aligned} \tag{2.75}$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{V}}_{NN} + \sum_{i=1}^{N}\hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\hat{\mathbf{g}}_{ij} \tag{2.76}$$

Sustituyendo 2.76 en 2.74 se obtiene la expresión para la energía con estos tres términos.

$$E_{SD} = \left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{V}}_{NN}|\phi_{SD}\right\rangle + \sum_{i=1}^{N}\left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{h}}_i|\phi_{SD}\right\rangle + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\phi_{SD}\right\rangle \tag{2.77}$$

Posteriormente, evaluaremos esta ecuación de la siguiente forma: Ya que $\hat{\mathbf{V}}_{NN}$ no depende de las coordenadas electrónicas, este término permanece constante para una configuración nuclear dada,

$$\left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{V}}_{NN}|\phi_{SD}\right\rangle = V_{NN}\left\langle \phi_{SD}|\phi_{SD}\right\rangle = V_{NN} \tag{2.78}$$

Para los términos de un electrón, solamente el operador identidad tiene una contribución distinta de cero.

$$\sum_{i=1}^{N}\left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{h}}_i|\phi_{SD}\right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left(\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{h}}_i|\Pi\right\rangle - \sum_{kl}\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{h}}_i|\hat{\mathbf{P}}_{kl}\Pi\right\rangle\right) \tag{2.79}$$

Para el término con $i = 1$ tenemos:

$$\begin{aligned}\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{h}}_1|\Pi\right\rangle &= \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)|\hat{\mathbf{h}}_1|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)\right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)|\hat{\mathbf{h}}_1|\phi_1(\vec{r}_1)\right\rangle\left\langle \phi_2(\vec{r}_2)|\phi_2(\vec{r}_2)\right\rangle ... \left\langle \phi_N(\vec{r}_N)|\phi_N(\vec{r}_N)\right\rangle \\ &= h_1\end{aligned} \tag{2.80}$$

Los términos que involucran los electrones permutados se vuelven nulos ya que el solapamiento entre dos orbitales ortogonales es cero. Por ejemplo:

$$\begin{aligned}\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{h}}_1\hat{\mathbf{P}}_{12}\Pi\right\rangle &= \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)|\hat{\mathbf{h}}_1|\phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)\right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)|\hat{\mathbf{h}}_1|\phi_2(\vec{r}_1)\right\rangle \langle\phi_2(\vec{r}_2)|\phi_1(\vec{r}_2)\rangle \ ... \ \langle\phi_N(\vec{r}_N)|\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \\ &= 0\end{aligned} \tag{2.81}$$

resultando en la siguiente suma:

$$\sum_{i=1}^{N}\left\langle \phi_{SD}|\hat{\mathbf{h}}_i|\phi_{SD}\right\rangle = \sum_{i=1}^{N} h_i \tag{2.82}$$

Los operadores de dos electrones, $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$, producen términos diferente de cero para la identidad $\langle\Pi|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\Pi\rangle$ y para los términos 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 pueden resultar en integrales entre dos orbitales ortogonales, las cuales son cero.

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\langle\phi_{SD}|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\phi_{SD}\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(\langle\Pi|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\Pi\rangle - \sum_{kl}\left\langle\Pi|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\hat{\mathbf{P}}_{kl}\Pi\right\rangle + \sum_{klm}\left\langle\Pi|\hat{\mathbf{g}}_{ij}|\hat{\mathbf{P}}_{klm}\Pi\right\rangle\right) \tag{2.83}$$

$$\begin{aligned}\langle\Pi|\hat{\mathbf{g}}_{12}\Pi\rangle &= \langle\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)|\hat{\mathbf{g}}_{12}|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \\ &= \langle\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)|\hat{\mathbf{g}}_{12}|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\rangle \ ... \ \langle\phi_N(\vec{r}_N)|\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \\ &= J_{12}\end{aligned} \tag{2.84}$$

$$\begin{aligned}\left\langle \Pi|\hat{\mathbf{g}}_{12}\hat{\mathbf{P}}_{12}\Pi\right\rangle &= \langle\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)|\hat{\mathbf{g}}_{12}|\phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \\ &= \langle\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)|\hat{\mathbf{g}}_{12}|\phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\rangle \ ... \ \langle\phi_N(\vec{r}_N)|\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \\ &= K_{12}\end{aligned} \tag{2.85}$$

Así finalmente tenemos la siguiente suma para los términos de dos electrones:

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) \tag{2.86}$$

El término J_{12} se llama integral de Coulomb y describe la repulsión clásica entre dos distribuciones de carga $\phi_1^2(\vec{r}_1)$ y $\phi_2^2(\vec{r}_2)$. Por otra parte, el término K_{ij} no tiene análogo clásico, y representa la energía asociada al intercambio de dos electrones.

Consecuentemente, la expresión para la energía adquiere la forma:

$$E_{SD}=V_{NN}+\sum_{i=1}^{N}h_i+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) \tag{2.87}$$

la cual puede ser escrita a través de operadores como,

$$E_{SD}=V_{NN}+\sum_{i=1}^{N}\left\langle\phi_i|\hat{\mathbf{h}}_i|\phi_i\right\rangle+\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{N}\left(\left\langle\phi_j|\hat{\mathbf{J}}_i|\phi_j\right\rangle-\left\langle\phi_j|\hat{\mathbf{K}}_i|\phi_j\right\rangle\right) \tag{2.88}$$

de donde podemos definir el operador de Fock (ecuación 2.89), que tiene en cuenta las integrales de intercambio y de Coulomb, y por tanto, incorpora estos efectos a la energía.

$$\hat{\mathbf{F}}_i=\hat{\mathbf{h}}_i+\sum_{j=1}^{N}\left(\hat{\mathbf{J}}_j-\hat{\mathbf{K}}_j\right) \tag{2.89}$$

De esta forma la ecuación para calcular los espín-orbitales de HF toma la forma:

$$\hat{\mathbf{F}}_i\phi_i=\varepsilon_i\phi_i \tag{2.90}$$

Unos de los aspectos más destacables de la ecuación 2.90 es que para calcular un espín-orbital, necesitamos todos los demás (incluidos en $\hat{\mathbf{J}}_j-\hat{\mathbf{K}}_j$), lo que obliga a abordar este problema de forma iterativa, y el método empleado para esto es el método del Campo Autoconsistente (SCF) [70].

2.9. Configuración de interacciones

El modelo de Hartree-Fock contiene la interacción interelectrónica solo de forma promedio, es decir, cada electrón no “ve” al resto de los electrones individualmente,

sino como la distribución de carga asociada a la densidad electrónica de cada uno. Como consecuencia, la función de onda aproximada proporcionada por este modelo da lugar a una descripción en la que los movimientos de los electrones no están correlacionados.

Utilizando el método de Interacción de Configuraciones (CI) se pueden generar estados excitados a partir de un estado de referencia de HF. Imaginemos un sistema diatómico con N electrones y K orbitales, con $K > N$ descrito por un potencial para estados de partículas simples como se muestra en la Figura 2.6.

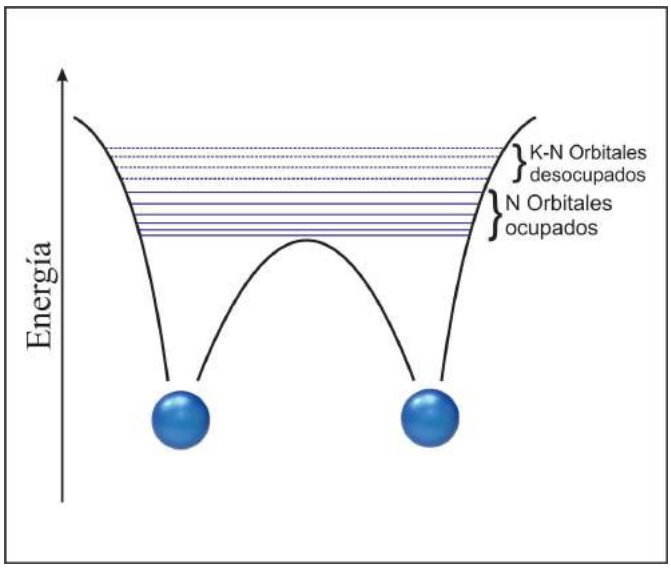

Figura 2.6: Potencial de una molécula diatómica con N orbitales ocupados y $K - N$ orbitales desocupados, donde N son los orbitales con menor energía.

Ya que es imposible calcular todos los orbitales desocupados de HF, el número total de orbitales debe ser limitado. Consideremos el número de configuraciones posibles para representar N electrones en K orbitales como:

$$\eta = \frac{(2K)!}{(2K-N)!N!} \tag{2.91}$$

Independientemente 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 HF, el cual corresponde al estado base donde los primeros estados de más baja energía están llenos. El método CI genera los estados excitados creando excitaciones desde el estado de referencia. Esto se logra reemplazando los orbitales desocupados por orbitales ocupados y *viceversa*, así la función de onda del estado

excitado es una combinación lineal de todas las posibles excitaciones.

$$\Psi_{CI} = c_0\phi_0 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{K\text{-}N} c_i^a\phi_i^a + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\sum_{a=1}^{K\text{-}N}\sum_{b>a}^{K\text{-}N} c_{ij}^{ab}\phi_{ij}^{ab} + \ldots \tag{2.92}$$

siendo ϕ_0 el estado de referencia o estado fundamental. Los índices i, j denotan los orbitales ocupados y las etiquetas a, b representan los orbitales no ocupados. Por otra parte, ϕ_i^a se refiere a la excitación formada de reemplazar el orbital i con un orbital a. ϕ_{ij}^{ab} involucra dos orbitales; es decir, los pares de orbitales i y a, así como, j y b, son intercambiados simultáneamente. De esta forma, el segundo término en 2.92 representa todas las posibles excitaciones de un solo electrón y el tercer término incluye todas posibles excitaciones de dos electrones. Esta serie continúa hasta incluir todas las excitaciones múltiples y el número de términos crece rápidamente acorde al número de excitaciones incluidas.

Las energías de las diferentes funciones de onda CI (correspondientes al conjunto de coeficientes determinados de forma variacional) pueden ser determinadas a partir de las raíces de la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22}-E & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN}-E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.93}$$

donde,

$$H_{mn} = \langle \Psi_m | H | \Psi_n \rangle \tag{2.94}$$

siendo H el operador Hamiltoniano y, Ψ_m y Ψ_n las funciones de onda CI.

El método *Full* CI considera todas las posibles excitaciones que pueden ser generadas desde el estado de referencia de HF. Los cálculos *Full* CI son muy costosos debido al coeficiente en la ecuación 2.91 y son realizados usualmente solo para moléculas pequeñas. Para sistemas moleculares grandes el método *Full* CI es demasiado demandante computacionalmente. Por lo tanto, el número de excitaciones es restringido con el objetivo de disminuir este costo. En este sentido, la función de onda CI propuesta en la ecuación 2.92 es típicamente truncada en los términos de

primer y segundo orden. Cuando se considera hasta segundo orden son incluidas las excitaciones dobles y simples, y el método se renombra a: Interacción de Configuraciones Dobles y Simples (CISD). Cuando se considera solo hasta primer orden, pues solo se tienen en cuenta las excitaciones simples, esto se conoce como: Interacción de Configuraciones *Singles* (CIS). Esta aproximación es la más empleada para describir moléculas extensas.

$$\Psi_{CIS} = c_0\phi_0 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{K\text{-}N} c_i^a \phi_i^a \tag{2.95}$$

La función de onda CIS puede ser usada para calcular de manera eficiente los gradientes analíticos de la energía, lo que permite obtener de manera exacta determinadas propiedades y geometrías optimizadas para moléculas en sus estados excitados. También, la mezcla de determinantes excitados permite incluir algunos efectos de correlación en la descripción de los estados excitados, aunque no aporta ninguna corrección al estado base.

2.10. Métodos semiempíricos (AM1)

La ventaja de usar métodos semiempíricos en los cálculos de estructura electrónica, es que se pueden obtener resultados cualitativos confiables para sistemas de gran tamaño cuyo tratamiento es inaccesible según los métodos *ab-initio*. En estos tipos de métodos se tienen en cuenta los efectos de correlación electrónica que por definición no aparecen en el esquema de HF. Estos efectos se incorporan a través de la parametrización utilizando resultados experimentales que incluyen toda la energía de correlación del sistema. La mayor limitación que tienen es justamente el empleo de parametrizaciones, lo que conlleva a que no exista un modo sistemático de mejorarlos ya que no existe una progresión en los niveles de teoría. Además, están limitados al tipo de sistema para el cual se incluyeron los parámetros experimentales. Así, con el objetivo de disminuir el costo computacional, se han implementado un conjunto de aproximaciones que permiten que los métodos semiempíricos sean más rápidos que los *ab-initio*. Algunas de estas suposiciones son:

- Ciertas integrales de solapamiento son pequeñas y pueden despreciarse, permitiendo un ahorro de tiempo y memoria computacional.

- Algunos términos de la ecuación de Schrödinger pueden parametrizarse de modo que se ajusten a datos experimentales.

Algunos ejemplos de estos métodos en orden cronológico de desarrollo son:

- ZDO (*Zero Differential Overlap*), que establece que la superposición entre orbitales atómicos correspondientes a átomos diferentes es tan pequeña que los valores de las integrales de repulsión tienen valores despreciables.

- NDDO (*Neglet of Diatomic Differential Overlap*), en el cual se retienen todas la integrales mono y bi centradas [71].

- INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), en este caso se consideran nulas las integrales de dos centros no coulómbicas y se emplean términos aproximados para evaluar las interacciones orbitales monocéntricas [72].

- CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), donde solamente se retienen las integrales coulómbicas de uno y dos centros [73].

- MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) [74], 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*) [70, 75], 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) [70, 76], 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.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

CAPÍTULO 3

Dinámica No-Adiabática en Estados Excitados

La simulación de dinámica molecular no-adiabática se ha convertido en una herramienta indispensable para comprender los complejos procesos ultrarrápidos fotoinducidos (a escalas de nanosegundos) tales como la transferencia de carga y energía, y la relajación no-radiativa [77]. El modelado computacional ofrece información que no puede ser obtenida a través de las mediciones experimentales y por tanto sirve como una poderosa herramienta de predicción al emprender una nueva investigación. Con el desarrollo de las técnicas de espectroscopía a escalas de femtosegundos, se ha incrementado la demanda de mejoras en los métodos de simulación de dinámica no-adiabática en estados excitados [78, 79]. Pero mientras más sofisticados son los métodos de dinámicas en estados electrónicos-vibracionales a escalas de nanómetros y nanosegundos, más demandantes son computacionalmente, ya que deben ser calculados en tiempo de dinámica ("*on the fly*") las energías, gradientes y acoplamientos entre múltiples estados electrónicos excitados.

En los últimos años, se han logrado desarrollar simulaciones de dinámica molecular semiempíricas (ESMD) para permitir el estudio de dinámicas ultrarrápidas de moléculas orgánicas extensas [39, 80, 81]. La situación es más compleja cuando la aproximación de BO no es suficiente para alcanzar la correcta simulación del proceso fotoinducido debido a la interacción, mezcla y consecuente transferencia de energía entre los distintos estados electrónicos participantes del proceso. Los métodos de saltos cuánticos (*Surface Hopping* (SH)), han mostrado ser computacionalmente muy eficientes permitiendo alcanzar resultados en buen acuerdo con medidas experimentales. Además, estos métodos son muy accesibles computacionalmente. Los

mismos, han sido aplicados a un amplio número de sistemas referidos a la dispersión reactiva [82], fotodisociación de pequeñas moléculas [83], relajación vibracional en agregados y en fase condensada [84], transferencia electrónica y de protones [85] y en la fotodisociación de moléculas orgánicas [86].

Las simulaciones SH, pertenecen al tipo de métodos denominados híbrido clásico-cuánticos donde transiciones cuánticas entre estados excitados acoplados son incorporadas teniendo en cuenta la retroalimentación entre los subsistemas electrónico y nuclear. Este esquema se ha vuelto una alternativa a las dinámicas de Ehrenfest [87] debido a su eficiencia y exactitud, especialmente en los casos donde la aproximación de campo medio no puede capturar correctamente la dinámica [88]. El procedimiento híbrido clásico-cuántico consiste en propagar un ensemble de trayectorias que comienzan con diferentes condiciones iniciales. Este " enjambre " de trayectorias, constituye un paquete de ondas dentro de la aproximación de trayectoria independiente, y los observables, tales como las fracciones de decaimiento, son promediados sobre todas las trayectorias propagadas.

En la presente tesis, se ha usado una extensión de la ESMD para incorporar transiciones cuánticas no-adiabáticas entre PES adiabáticas en estado excitado. Esta versión consiste en el desarrollo del método "*Dinámica Molecular No-Adiabática en Estados Excitados* " (NA-ESMD) [89], donde las probabilidades de transiciones cuánticas son determinadas por el algoritmo de mínimos saltos (*Fewest-Switches Surface Hopping* FSSH) [90]. Por otra parte, se utiliza el método de Interacción de Configuraciones *Singles* y el formalismo de HF dependiente del tiempo (TDHF) [91], combinado con un modelo de Hamiltoniano semiempírico, en este caso el modelo de Austin (AM1), para calcular los estados excitados en sistemas conjugados extendidos. La aproximación TDHF incorpora correlaciones electrónicas esenciales, tales como, excitones presentes en los estados excitados de los sistemas moleculares. Además, se incorpora un termostato de Langevin para tener en cuenta los efectos de un baño térmico [41]. En esta metodología, los cálculos de los gradientes analíticos en estado excitado y de los acoplamientos no-adiabáticos permiten la propagación "on the fly" de la trayectoria a lo largo de una PES en estado excitado. Así, el método NA-ESMD permite la simulación de la dinámica no-adiabática en sistemas moleculares con cientos de átomos en escalas de tiempo de aproximadamente 10ps, donde

están involucrados múltiples estados excitados acoplados. De estos cálculos se pueden hacer descripciones acerca de la energía de relajación y redistribución (vibracional y electrónica) entre los diferentes fragmentos de la molécula, y el impacto de los acoplamientos no-adiabáticos en el movimiento nuclear.

3.1. Método de *Fewest Switches Surface Hopping*

La aproximación de BO es válida solamente para pequeñas regiones del espacio configuracional donde la dinámica del sistema puede ser descrita por un simple estado desacoplado [90]. Para muchos sistemas, este tratamiento no es válido y los NACTs de la ecuación 2.67 deben ser introducidos para tener en cuenta la interacción entre los distintos estados electrónicos excitados. El algoritmo FSSH desarrollado por Tully [90], permite la propagación de manera concertada de los grados de libertad electrónicos y nucleares permitiendo saltos entre los estados electrónicos excitados con el objeto de reproducir el efecto del acoplamiento electrónico sobre el movimiento nuclear.

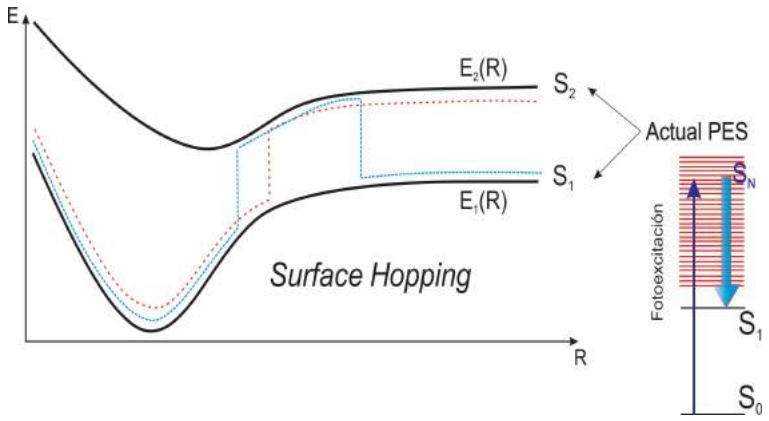

Figura 3.1: La energía del estado excitado $E_\alpha(\vec{R})$ es una función de las coordenadas nucleares $\vec{R}$. La trayectoria nuclear es propagada sobre la PES del estado electrónico excitado y las transiciones entre estados electrónicos excitados son permitidas [35].

Una representación esquemática del tratamiento de salto de superficie se muestra en la Figura 3.1. En esta figura se representa como una molécula que está inicialmente en su geometría del estado base es fotoexcitada. Después de la fotoexcitación inicial, la evolución de los grados de libertad nucleares continua a lo largo de la PES del estado excitado $E_\alpha(\vec{R})$. A cualquier tiempo, los núcleos de cada trayectoria evolucionan sobre una PES adiabática y no en un campo medio. Los núcleos son tratados

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

clásicamente, mientras que los electrones son tratados dentro del marco mecano-cuántico. Durante la dinámica, las transiciones entre estados electrónicos ocurren con el objeto de simular el efecto de la interacción entre los estados electrónicos dictado por la evolución temporal de los coeficientes cuánticos de la función de onda electrónica. Esta aproximación permite transiciones cuánticas a cualquier tiempo entre cualquier número de estados acoplados. Solo hay que prestar especial atención a los cruces entre estados excitados que no interactúan entre sí. Estos cruces ocurren a escalas de tiempo muy cortas y requieren un tratamiento particular (sección 3.1.2).

Para hacer una descripción del método, comenzamos representando la función de onda electrónica como una combinación lineal de las funciones de base adiabáticas (soluciones de la ecuación 2.61):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t)\phi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}(t)) \tag{3.1}$$

donde $c_{\alpha}(t)$ son los coeficientes de la expansión dependientes del tiempo. La ecuación para propagar estos coeficientes $c_{\alpha}(t)$, puede ser generada por sustitución de la ecuación 3.1 en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{\mathbf{H}}\Psi$, multiplicando a la izquierda por $\phi^{*}_{\beta}(\vec{r}; \vec{R})$ e integrando sobre las coordenadas electrónicas $\vec{r}$. La expresión resultante es:

$$i\hbar\dot{c}_{\alpha}(t) = c_{\alpha}(t)E_{\alpha}(\vec{R}) - i\hbar\sum_{\beta} c_{\beta}(t)\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} \tag{3.2}$$

De esta forma, el término que contiene los acoplamientos no-adiabáticos (NACR) ($\vec{d}_{\alpha\beta}$) favorece las transiciones entre estados electrónicos.

El NACR está dado por $\vec{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}) | \nabla_{\vec{R}} \phi_{\beta}(\vec{r}; \vec{R}) \right\rangle$ y el término escalar NACT queda definido como $\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}) | \frac{\partial \phi_{\beta}(\vec{r}; \vec{R})}{\partial t} \right\rangle$.

Se puede escribir la ecuación 3.2 en su forma equivalente en la notación de matriz densidad, $a_{\alpha\beta}(t) = c^{*}_{\alpha}(t)c_{\beta}(t)$, donde los elementos diagonales dan la probabilidad de ocupación de los estados propios adiabáticos instantáneos, es decir, la población cuántica de los estados electrónicos, y los elementos no diagonales definen la coherencia.

En esta notación, se puede escribir la evolución temporal de la población del estado electrónico α como la suma de las contribuciones de las interacciones con los

otros estados $\alpha \neq \beta$.

$$\dot{a}_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha \neq \beta} b_{\beta\alpha} \tag{3.3}$$

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

El algoritmo FSSH permite al sistema saltar de un estado adiabático a otro en cualquier intervalo de tiempo. Las transiciones pueden ocurrir entre todos los pares de estados, incluyendo transiciones a estados de más alta energía y transiciones entre estados que no están tan cercanos en energía. Este algoritmo debe ser tal, que a cada instante 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 por ejemplo. Las distintas variantes del método difieren principalmente en el algoritmo de salto utilizado [90]. En esta tesis se utiliza el algoritmo de FSSH que minimiza el número de saltos durante toda la trayectoria, lo cual es muy importante ya que cada vez que ocurre un salto se comete un error al ajustar las velocidades de los núcleos para mantener la conservación de la energía como veremos más adelante. A continuación describiremos con más detalles este algoritmo, considerando el caso particular de considerar dos estados cuánticos $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ y posteriormente lo extenderemos al caso de varios estados cuánticos.

Supongamos un conjunto N de trayectorias independientes, de las cuales a tiempo t se encuentran $N_\alpha(t)$ y $N_\beta(t)$ en los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$, respectivamente. El algoritmo de FSSH plantea que la fracción de trayectorias clásicas que se encuentra en cada uno de dichos estados a este tiempo t está definida por:

$$n_\alpha(t) = N_\alpha(t)/N \tag{3.4a}$$

$$n_\beta(t) = N_\beta(t)/N \tag{3.4b}$$

donde $n_\alpha(t)$ y $n_\beta(t)$ se denominan población clásica del estado α y β respectivamente. Como se ha mencionado, las poblaciones clásicas deben ser iguales a las poblaciones cuánticas $a_{\alpha\alpha}$ y $a_{\beta\beta}$, de esta forma definimos $N_\alpha(t) = a_{\alpha\alpha}(t)N$ y $N_\beta(t) = a_{\beta\beta}(t)N$, donde hemos considerado que el valor de $a_{\alpha\alpha}$ y $a_{\beta\beta}$ es aproximadamente el mismo para todas las trayectorias independientes [90].

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Tras un incremento de tiempo correspondiente a un paso de integración clásico Δt, las poblaciones cuánticas habrán variado para dar $a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)$ 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 $N_\beta(t+\Delta t) = a_{\beta\beta}(t+\Delta t)N$ donde $N_\alpha(t+\Delta t) + N_\beta(t+\Delta t) = N$. Supongamos que $a_{\beta\beta}(t+\Delta t) > a_{\beta\beta}(t)$ y que, por lo tanto, $N_\beta(t+\Delta t) > N_\beta(t)$. Este cambio puede alcanzarse a través de una variedad infinita de trayectorias $N_{\alpha\to\beta}$ y $N_{\beta\to\alpha}$ que sufren transiciones desde $|\alpha\rangle$ a $|\beta\rangle$ y *viceversa*. Como hemos mencionado previamente, el algoritmo FSSH plantea que este cambio neto en la poblaciones debe obtenerse a partir del mínimo número de transiciones $N_{\alpha\to\beta}$. Por lo tanto, la cantidad mínima de trayectorias que saltan del estado $|\alpha\rangle$ al $|\beta\rangle$ es,

$$N_{\alpha\to\beta} = N_\alpha(t) - N_\alpha(t+\Delta t) \tag{3.5}$$

y la probabilidad de que se produzca un salto $\alpha \longrightarrow \beta$ será,

$$g_{\alpha\to\beta} = \frac{N_{\alpha\to\beta}}{N_\alpha(t)} = \frac{(a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t))N}{a_{\alpha\alpha}(t)N} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)} \tag{3.6}$$

Teniendo en cuenta que el paso de integración Δt es lo suficientemente pequeño, podemos asumir que,

$$\dot{a}_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)\Delta t \approx a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t) \tag{3.7}$$

$$a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t) \approx a_{\alpha\alpha}(t) \tag{3.8}$$

Multiplicando y dividiendo por Δt la ecuación 3.6 y haciendo uso de las ecuaciones 3.7 y 3.8 obtenemos,

$$\begin{aligned} g_{\alpha\to\beta} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)} &= \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)}{\Delta t}\frac{\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} \\ \approx -\frac{\dot{a}_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} &\approx \frac{\dot{a}_{\beta\beta}(t+\Delta t)\Delta t}{a_{\beta\beta}(t+\Delta t)} \end{aligned} \tag{3.9}$$

donde hemos utilizado el hecho que $a_{\beta\beta} + a_{\alpha\alpha} = 1$. A continuación, utilizando la ecuación 3.3 escribimos la probabilidad de salto como,

$$g_{\alpha\to\beta}(t+\Delta t) = \frac{b_{\beta\alpha}(t+\Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t+\Delta t)}\Delta t \tag{3.10}$$

Se puede notar que $g_{\alpha\beta} = -g_{\beta\alpha}$ y $g_{\alpha\alpha} = 0$, ya que $\vec{d}_{\alpha\beta} = -\vec{d}_{\beta\alpha}$ y $\vec{d}_{\alpha\alpha} = 0$. A cada paso de integración Δt se calcula la probabilidad de salto $g_{\alpha\beta}$ y la misma se compara con un número aleatorio uniforme $0 < \zeta < 1$ para determinar si ocurrirá o no la transición. Si $g_{\alpha\beta}$ es negativa (valor sin sentido físico), entonces se le impone valor cero, minimizando así el número de saltos. Si asumimos que los estados están ordenados en orden creciente de sus energías de transición, entonces un salto desde el estado α hacia algún estado β cumple con:

$$\sum_{\gamma=1}^{\beta} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq \sum_{\gamma=1}^{\beta+1} g_{\alpha\gamma} \tag{3.11}$$

Finalmente, si $\sum_{\gamma=1}^{N_{ef}} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq 1$, entonces el sistema permanece en el estado α, donde N_{ef} es el número de estados incluidos en la simulación.

Después de cada salto, la trayectoria nuclear comenzará a evolucionar sobre la PES del nuevo estado β, y las velocidades nucleares son re-escaladas en la dirección de la componente electrónica del acoplamiento no-adiabático (NA) [92] para conservar la energía total del sistema. Si se predice un salto a un estado de mayor energía y la energía cinética disponible respecto a las coordenadas nucleares en la dirección del acoplamiento no-adiabático es insuficiente, entonces el salto es rechazado. Esto se conoce clásicamente como saltos prohibidos. La velocidad de reescalamiento y el rechazo de los saltos crea un balance bastante detallado entre las transiciones a estados de mayor y menor energía [93].

3.1.1. Conservación de la energía total durante el salto

Cuando ocurre un salto desde el estado α al estado β, la trayectoria se propaga sobre la PES del estado β, E_β. En este caso, habrá que hacer un reajuste de la energía cinética de los núcleos para que la energía total del sistema se conserve. La conservación de la energía total del sistema puede representarse como:

$$E = K_\alpha + E_\alpha = K_\beta + E_\beta \tag{3.12}$$

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

siendo K_α y K_β las energías cinéticas del estado α y el estado β respectivamente. Cuando ocurre un salto entre las PES de estos dos estados se presentan dos posibilidades:

Si $E_\alpha < E_\beta$, entonces tendrá que verificarse que $K_\alpha > K_\beta$ para que se conserve la energía total. Si la energía cinética disponible K_α no es suficiente para ser disminuida en la cantidad necesaria, se podría pensar que toma valores negativos, lo cual no tiene sentido físico ya que $K = \frac{1}{2}mV^2$. En estos casos se rechaza el salto al estado β y la trayectoria continúa propagándose sobre la PES del estado α.

Si $E_\alpha > E_\beta$, entonces tendrá que verificarse que $K_\alpha < K_\beta$ para que se conserve la energía total. En este caso, se ajustan los momentos nucleares mediante el ajuste de las velocidades nucleares, ocurre el salto, y la trayectoria evolucionará sobre la PES del estado β.

Para ajustar los momentos lineales nucleares escribiremos la ecuación que representa la energía total de la siguiente forma:

$$E = \frac{|\vec{p}_\alpha|^2}{2M} + E_\alpha = \frac{|\vec{p}_\beta|^2}{2M} + E_\beta \tag{3.13}$$

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:

$$\begin{aligned} \vec{p}_i &= p^{(i)}_{x_1}\vec{u}_{x_1} + p^{(i)}_{y_1}\vec{u}_{y_1} + p^{(i)}_{z_1}\vec{u}_{z_1} + p^{(i)}_{x_2}\vec{u}_{x_2} + ... + p^{(i)}_{x_N}\vec{u}_{x_N} \\ &= \sum_{j=1}^{N} p^{(i)}_{x_j}\vec{u}_{x_j} + p^{(i)}_{y_j}\vec{u}_{y_j} + p^{(i)}_{z_j}\vec{u}_{z_j} \quad j = 1, ..., N \quad i = \alpha, \beta \end{aligned} \tag{3.14}$$

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,

$$\left.\begin{aligned} p_{x_j} &= M\frac{\partial x_j}{\partial t} \\ p_{y_j} &= M\frac{\partial y_j}{\partial t} \\ p_{z_j} &= M\frac{\partial z_j}{\partial t} \end{aligned}\right\} \qquad j = 1, ..., N \tag{3.15}$$

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

$$\vec{p}_\beta = \vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \tag{3.16}$$

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

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

$$\begin{aligned} |\vec{p}_\beta|^2 =& \vec{p}_\beta \cdot \vec{p}_\beta = (\vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}})(\vec{p}_\alpha + \Delta\vec{p} \cdot \vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}) \\ =& \vec{p}_\alpha\vec{p}_\alpha + \vec{p}_\alpha\Delta\vec{p}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} + \Delta\vec{p}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\vec{p}_\alpha + (\Delta\vec{p})\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \\ =& |\vec{p}_\alpha|^2 + 2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\Delta\vec{p} + (\Delta\vec{p})^2 \end{aligned} \tag{3.17}$$

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

Sustituyendo la ecuación 3.17 en la ecuación 3.13 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:

$$\begin{aligned} (\Delta\vec{p})^2 + 2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}}\Delta\vec{p} + 2m(E_\beta - E_\alpha) = 0 \\ \Delta\vec{p} = \frac{-2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}} \pm \sqrt{(2\vec{p}_\alpha\vec{u}_{\vec{d}_{\alpha\beta}})^2 - 8m(E_\beta - E_\alpha)}}{2} \end{aligned} \tag{3.18}$$

3.1.2. *Trivial Unavoided Crossings*

Los cruces inevitables(*Unavoided Crossings*) entre PESs de estados excitados son eventos muy comunes durante la relajación electrónica y tienen un rol bastante importante en los procesos fotoquímicos [94, 95]. Para moléculas conjugadas de pequeño-mediano tamaño, los cruces inevitables tienen lugar entre estados interactuantes que temporalmente se vuelven acoplados. Sin embargo, en moléculas poliatómicas extensas formadas por unidades cromóforas débilmente acopladas, pueden ocurrir casos especiales de cruces inevitables entre estados no interactuantes que están localizados sobre segmentos moleculares espacialmente separados. Estos tipos de cruces son denominados cruces triviales inevitables (*trivial unavoided*

crossings), en los cuales los NACTs se comportan como picos fuertemente localizados temporalmente en el instante exacto del cruce, mientras que un instante antes o después, son prácticamente despreciables (Figura 3.2). Este suceso, introduce un problema técnico en las simulaciones NA-ESMD, ya que debido al empleo de un propagador de paso de tiempo finito, algunos cruces pueden no ser detectados. Si ocurre un fallo en la detección de estos cruces, puede ocurrir que los estados adiabáticos, definidos de acuerdo a su ordenamiento de energía a cada instante de tiempo, no sean correctamente asignados, lo cual conduce a cambios bruscos en sus poblaciones; cambios carentes de significado físico [96, 97].

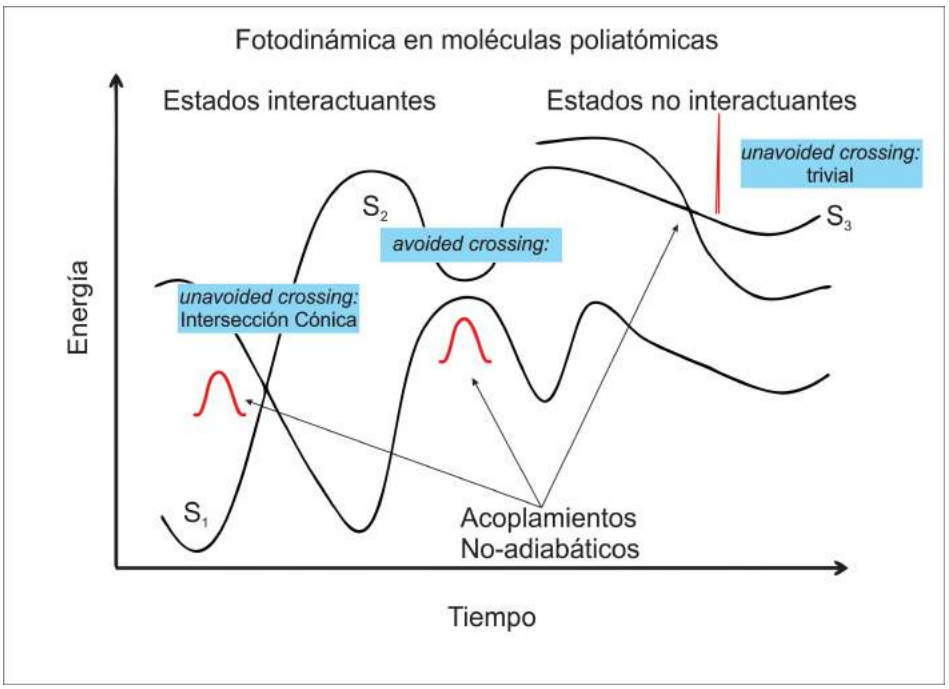

Figura 3.2: Representación de los tipos de cruces entre PESs.

Con el objetivo de evitar este problema, es necesario seguir en el tiempo las identidades de los estados [96]. Así, son asignados nuevos estados $\{\phi_\alpha(t+\Delta t)\,\alpha = 1,...N_{ef}\}$ en el paso de tiempo actual $t+\Delta t$ según el ordenamiento de los estados $\{\phi_\alpha(t)\,\alpha = 1,...N_{ef}\}$. La correspondencia entre ambos conjuntos de estados está basada en el máximo valor de sus solapamientos. El máximo solapamiento es obtenido maximizando la traza de la matriz de valores absolutos de solapamiento **S**, cuyos elementos están definidos por el producto escalar:

$$s_{\beta\alpha}(t;t+\Delta t) \equiv |\phi_\beta(\vec{r};\vec{R}(t)) \cdot \phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}(t+\Delta t))| \tag{3.19}$$

La asignación se logra permutando las columnas de esta matriz mediante el algoritmo de Coste Mínimo o Asignación de Mínima Suma [96].

Teniendo en cuenta que la probabilidad de que más de dos cruces tengan lugar en el mismo intervalo de tiempo $(t; t + \Delta t)$ es casi despreciable, la reasignación de los estados está limitada a valores de $\alpha = \beta \pm 2$. Por lo tanto, solamente aquellos estados $\phi_\alpha(\vec{r}; \vec{R}(t + \Delta t))$ cuyo ordenamiento de energía está en el rango de la ventana $(\beta - 2, \beta + 2)$ son candidatos para ser reasignados al estado $\phi_\beta(\vec{r}; \vec{R}(t))$. Este 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 las simulaciones NA-ESMD, ocurren tanto cruces inevitables entre estados interactuantes como *trivial unavoided crossings*, y por tanto, se obtiene un amplio rango de valores para los acoplamientos no-adiabáticos dependiendo de la proximidad del punto actual al punto exacto de cruzamiento y del grado de interacción entre los estados interactuantes. Por debajo de cierto umbral s_{lim} se prioriza el uso del algoritmo FSSH ya que se considera que los estados adiabáticos se mezclan producto de su interacción y consecuente acoplamiento.

A cada paso de tiempo, las posibles reasignaciones de un estado α, son evaluadas acorde al criterio de máximo solapamiento(Algoritmo de Coste Mínimo). Si el algoritmo de reasignación identifica un solapamiento máximo, mayor que s_{lim}, entre el nuevo estado α y algún estado β, entonces, el estado α es reasignado al estado β, se intercambian sus poblaciones y se cancelan sus acoplamientos. En este caso, la probabilidad de salto no es evaluada usando FSSH. Por otra parte, si se predice una reasignación del estado α al estado β, pero su correspondiente solapamiento $s_{\beta\alpha}$ es menor que s_{lim}, entonces el paso de tiempo cuántico δt se reduce a un cierto número N_c. Así, se evalúa si algún acoplamiento entre los estados intermedios cumple con la condición:

$$s_{\beta\alpha}\left(t + n\frac{\delta t}{N_c}; t + (n+1)\frac{\delta t}{N_c}\right) \equiv$$
$$\phi_\beta\left(\vec{r}; \vec{R}(t + n\frac{\delta t}{N_c})\right) \cdot \phi_\alpha\left(\vec{r}; \vec{R}(t + (n+1)\frac{\delta t}{N_c})\right) > s_{lim} \tag{3.20}$$

donde $(n = 0, ..., N_c(N_q - 1))$ son los pasos adentro de cada paso de tiempo clásico

Δt al cual tendría lugar un cruzamiento inevitable y donde N_q es el paso de tiempo cuántico. Si no se verifica la condición anterior, se interpreta que el sistema está en presencia de un cruce inevitable entre estados interactuantes 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 formalismo FSSH.

En resumen, el valor de s_{lim} separa arbitrariamente los cruces inevitables entre estados interactuantes y *trivial unavoided crossings* entre estados no interactuantes. Una vez que es detectada una reasignación de estados, los valores de $s_{\beta\alpha}(t + \Delta t)$ menores que s_{lim} son interpretados como cruzamientos inevitables entre estados interactuantes y sus correspondientes poblaciones electrónicas están sujetas al algoritmo FSSH. Por otro lado, valores de $s_{\beta\alpha}(t+\Delta t)$ mayores que s_{lim} son considerados 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 reasignada al estado α en $t + \Delta t$ y donde los valores de NACT tienden a infinito en el momento exacto del cruce. De este modo, el estado electrónico actual está sujeto a cambios a través de la simulación NA-ESMD según si hay cruces entre estados regulados por el algoritmo FSSH o acorde a los cruzamientos inevitables.

3.1.3. Decoherencia electrónica

La aproximación de trayectoria independiente sobrestima la coherencia electrónica. El algoritmo FSSH [90, 98] propaga coherentemente los coeficientes cuánticos a través de cada trayectoria. Esto resulta en una inconsistencia interna caracterizada por el desacuerdo entre la fracción de trayectorias clásicas (ecuaciones 3.4a y 3.4b) que evolucionan sobre un estado dado y la población cuántica $|c_\alpha^2|$ promedio para ese estado(ecuación 3.2). Debido a esto, se han diseñado varios métodos para incorporar la decoherencia en la simulaciones MDQT [99–104]. En este trabajo adoptamos la aproximación de *Decoherencia Instantánea* que consiste en reinicializar al valor 1 los coeficientes cuánticos en el estado actual después de cada intento de salto (independientemente de si el salto es permitido o prohibido). Este método está basado en la suposición de que el paquete de ondas, que viaja sobre diferentes superficies, debe inmediatamente separarse en el espacio de fases y evolucionar independiente-

mente. Esta aproximación ofrece una mejora significativa en la correspondencia entre los sistemas clásicos y cuánticos [35] sin implicar un costo computacional adicional.

3.2. Cálculo de energías en los estados excitados (CEO)

La aproximación de *Osciladores Electrónicos Colectivos* (CEO) ha sido desarrollada por Mukamel y colaboradores con el objetivo de realizar cálculos de energía en estados electrónicos excitados de manera eficiente [26, 30]. El código CEO utiliza modelos semiempíricos(AM1, PM1, INDO etc [105, 106]) combinados con el formalismo CIS y la resolución de la ecuación del movimiento de Hartree-Fock dependiente del tiempo (TDHF) [107] para una matriz densidad de un solo electrón [108] de una molécula conducida por un campo eléctrico externo.

$$\rho_{mn}(t) = \left\langle \Psi(t) \left| c_m^+ c_n \right| \Psi(t) \right\rangle \tag{3.21}$$

donde $\Psi(t)$ es la función de onda de muchos electrones representada por un determinante de Slater simple, $c_m^+(c_n)$ son los operadores de aniquilación-creación y, n y m se refieren a las funciones base de los orbitales atómicos (OA). De esta forma se introduce una familia de matrices densidad de un solo electrón:

$$\rho_{mn}^{\alpha\beta}(t) = \left\langle \phi_\alpha \left| c_m^+ c_n \right| \phi_\beta \right\rangle \tag{3.22}$$

donde α y β etiquetan los estados propios electrónicos adiabáticos del sistema (soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo). Así, ρ^{00} es la matriz densidad del estado base [108], mientras que $\rho^{0\alpha} = \xi_\alpha$ son las matrices densidad de transición (TD) [30] que representan los cambios en la matriz densidad inducidos por una transición óptica desde el estado base $|0\rangle$ hacia algún estado excitado $|\alpha\rangle$. Dentro de la aproximación TDHF, estas cantidades son las auto-funciones del operador de dos partículas de Liouville $\hat{\mathbf{L}}$ [30, 107] de donde se obtiene,

$$\hat{\mathbf{L}}\xi_\alpha = \Omega_\alpha \xi_\alpha \tag{3.23}$$

En la ecuación anterior, Ω_α representa las energías de transición electrónica para la excitación $|0\rangle \longrightarrow |\alpha\rangle$. Por otra parte, la ecuación 3.23 se puede representar en la

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

notación de orbitales moleculares [30, 107] como una matriz de la forma,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ -B & -A \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \tag{3.24}$$

lo que se conoce como ecuación de auto-valores en la aproximación de Fase Aleatoria de Primer Orden (RPA), donde X y Y son las componentes electrón-hueco y hueco-electrón de la matriz de densidad de transición,

$$\xi = \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \tag{3.25}$$

en la representación de orbitales moleculares (OM). La matriz A es idéntica a la matriz CIS, y la matriz B representa la correlación electrónica de órdenes mayores incluidos en la aproximación TDHF. Una solución aproximada a la ecuación matricial completa puede ser encontrada despreciando B, lo que resulta en una ecuación de auto-vectores simplificada.

$$AX = \Omega X \tag{3.26}$$

Esto se conoce también como aproximación de Tamm-Dancoff y permite una diagonalización más rápida.

3.3. Localización de las densidades de transición electrónica

Las matrices de densidad de transición $(\rho^{g\alpha})_{nm} = \left\langle \phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}(t))\,|c_m^+ c_n|\,\phi_g(\vec{r};\vec{R}(t)) \right\rangle$ son calculadas utilizando la aproximación CEO [109, 110], donde $\phi_g(\vec{r};\vec{R}(t))$ y $\phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}(t))$ son las funciones de onda electrónicas adiabáticas CIS para el estado base y el estado excitado respectivamente. Los elementos diagonales $(\rho^{g\alpha})_{nn}$ representan el cambio neto en la distribución de la densidad electrónica inducido sobre el n^{th} orbital atómico cuando la molécula experimenta una transición electrónica desde el estado g hasta el estado α, y por lo tanto, $(\rho^{g\alpha})_{nn}$ están directamente relacionados con los cambios inducidos ópticamente. Por el contrario, los elementos no diagonales de $(\rho^{g\alpha})_{mn}$ reflejan las amplitudes de probabilidad de transferencia electrónica entre orbitales m y n, describiendo los fenómenos de coherencia electrónica y transferen-

cia de cargas inducidos ópticamente. En su conjunto las matrices de TD reflejan de manera compacta y directa las propiedades de la función de onda de muchos cuerpos. Subsecuentemente, estos son descriptores convenientes para el análisis de la deslocalización electrónica fotoinducida. En la aproximación CIS, las matrices obedecen la usual condición de normalización $\sum_{n,m}(\rho^{g\alpha})^2_{nm} = 1$ [35, 111]. Para obtener la fracción de TD localizada en determinados fragmentos de una molécula, se suman los cuadrados de las TD de los átomos pertenecientes a cada uno como veremos más adelante.

3.4. Cálculo de los gradientes analíticos y acoplamientos NAs

Dentro de la aproximación de BO, la PES del estado base y los estados excitados de una molécula está bien definida. En este sentido, sus energías y funciones de onda de muchos cuerpos dependen paramétricamente del conjunto de coordenadas nucleares $\vec{R}$, donde $E_0(\vec{R})/\phi_0(\vec{R})$ y $E_\alpha(\vec{R})/\phi_\alpha(\vec{R})$, $\alpha > 0$, representan las energías/funciones de onda de los estados base y excitados respectivamente. Para propagar la trayectoria sobre la PES durante la dinámica molecular(MD) u optimizar geometrías moleculares, deben ser calculados de manera eficiente los respectivos gradientes (fuerzas), $\nabla E_\alpha(\vec{R}) = (\partial E_\alpha)/(\partial \vec{R})$. Esto es logrado gracias a las técnicas de gradiente analítico (al contrario de la diferenciación numérica que es más demandante computacionalmente y menos precisa) que expresan los gradientes de energía en términos de las derivadas de los elementos de matriz del Hamiltoniano [112, 113].

El último "ingrediente" para completar los cálculos de estructura electrónica necesarios para la simulación NA-ESMD son los acoplamientos no-adiabáticos entre los distintos estados excitados,

$$\vec{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \phi_\alpha(\vec{r};\vec{R}) | \nabla_R \phi_\beta(\vec{r};\vec{R}) \right\rangle \qquad \alpha \neq \beta \tag{3.27}$$

estas cantidades, también denotadas por NACR, son calculadas analíticamente a través de la metodología desarrollada por Chernyak y Mukamel que hace uso del teorema de Hellmann-Feynman [91, 114].

3.5. Implementación del método NA-ESMD

3.5.1. Preparación del paquete de ondas inicial

NA-ESMD requiere un ensemble de estructuras iniciales. El muestreo conformacional inicial debe representar este ensemble a unas condiciones termodinámicas dadas y proveer cierta convergencia estadística de los resultados. Esto requiere el cálculo de una trayectoria a lo largo de una PES de BO en el estado base desde la cual se colecta el conjunto inicial de geometrías $\vec{R}$ y velocidades nucleares $\dot{\vec{R}}$. En esta tesis, para el caso del sistema Spiro-*linked*, este procedimiento fue realizado utilizando cálculos en el estado base mediante la metodología CEO implementada en el código NA-ESMD (Capítulo 4) y para el dendrímero conjugado Ph3PG1 se utilizó el *software* de dinámica molecular AMBER empleando el campo de fuerzas GAFF (Capítulo 5) .

3.5.2. Cálculo del espectro de absorción

Utilizando las energías calculadas para cada estado electrónico mediante el método CEO, se pueden calcular las fuerzas de oscilador (sección 3.5.3) y obtener el espectro de absorción del sistema molecular en estudio. Primeramente, se genera una gaussiana centrada en cada valor de energía, para lo cual se resta y se suma el término $-2{,}0FWHM$(FWHM definido en la sección 3.5.3) recorriendo 200 puntos equidistantes de la gaussiana. Haciendo esto lograremos obtener un espectro de absorción más suave, ya que por lo general no contamos con suficientes valores de energía. Con este procedimiento se generan 200 valores $E'_\alpha(k)$ de energía alrededor del valor calculado con CEO (Ecuación 3.3).

$$E'_\alpha(k) = E_\alpha - 2{,}0FWHM + \sum_{k=1}^{200} \frac{4kFWHM}{200} \tag{3.28}$$

Luego, solo nos resta generar las fuerzas de oscilador $f'_\alpha(E'_\alpha(k))$ de cada uno de estos valores de energía, pues solo contamos con el valor f_α calculado para el valor de energía central E_α. Esto se logra utilizando la siguiente ecuación:

$$f'_\alpha(E'_\alpha(k)) = f_\alpha \sum_{k=1}^{200} e^{(-(E'_\alpha(k)-E_\alpha)^2)/2\sigma^2} \tag{3.29}$$

siendo $\sigma = \frac{FWHM}{2{,}35482}$.

El histograma de $E'_\alpha(k)$ ponderado según los valores de $f'_\alpha(E'_\alpha(k))$ representa el espectro de absorción simulado para la molécula en estudio.

3.5.3. Elección del estado electrónico excitado inicial

Para cada estructura inicial se calculan las energías y fuerza de oscilador de los estados electrónicos excitados. El estado inicial es seleccionado de acuerdo a una ventana de Franck-Condon correspondiente a un láser gaussiano [36] (Figura 3.3) superpuesta en el espectro. A continuación mostramos una descripción más detallada de este procedimiento.

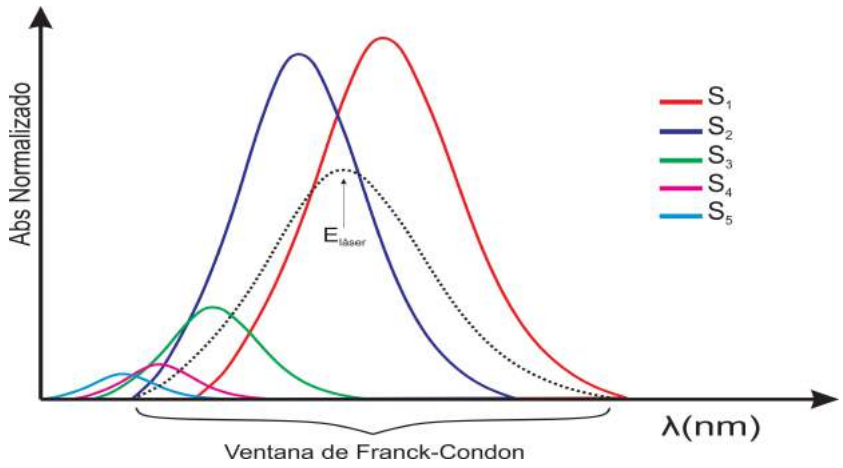

Figura 3.3: Representación de la ventana de Franck-Condon para seleccionar el estado electrónico excitado inicial.

La selección del estado inicial para las dinámicas NA-ESMD está asociada a la fuerza de oscilador de cada estado (α por ejemplo), que es proporcional a la intensidad de absorción de cada estado electrónico:

$$f_\alpha = \langle \phi_0 | \mu_{0\alpha} d | \phi_\alpha \rangle \tag{3.30}$$

donde $\mu_{0\alpha}$ es el operador momento dipolar de transición que se calcula según $\mu_{0\alpha} = \langle \phi_0 | \vec{p} | \phi_\alpha \rangle$ siendo, $\vec{p} = \sum q\vec{r}$, con q: cargas, $\vec{r}$: coordenadas atómicas relativas, $\vec{p}$: momento eléctrico y d: campo eléctrico del láser.

Como se ha visto, las energías de cada estado electrónico excitado Ω_α se calculan mediante el método CEO [26, 30] (sección 3.2), mientras que la fuerza de oscilador

se calcula empleando la ecuación 3.30.

Se normaliza f_α de la forma $f'_\alpha = \frac{f_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{n} f_\alpha}$ (n = número de estados excitados) y se hace la siguiente multiplicación que pondera la energía de cada estado respecto a su fuerza de oscilador, $z_\alpha = f'_\alpha y_\alpha$, donde y_α define una gaussiana de la forma:

$$y_\alpha = exp(-(E_{láser} - \Omega_\alpha)^2 PW^2) \tag{3.31}$$

En la expresión anterior $E_{láser}$ representa la energía del láser en $1/fs$ y Ω_α es la energía del estado α en $1/fs$. Por otra parte, PW es un parámetro de la gaussiana del láser que tiene la forma $f(t) = exp(-t^2/2PW^2)$, a partir de la cual se puede calcular el $FWHM$ (ancho del pulso del láser a la mitad de la altura de la gaussiana representado por t) de la forma $FWHM = 2\sqrt{2ln2}PW$. En esta tesis se empleó un $FWHM = 100fs$ que corresponde a un $PW = 42{,}46fs$.

Para terminar, se obtiene el valor z_α, el cual, después de ser normalizado según, $z'_\alpha = \frac{z_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{n} z_\alpha}$, se compara con un número aleatorio g y se elige el estado inicial que cumple con la condición:

$$\sum_{k=1}^{\alpha} z'_\alpha < g < \sum_{k=1}^{\alpha+1} z'_\alpha \tag{3.32}$$

3.5.4. Propagación de los grados de libertad electrónicos y nucleares

Los núcleos evolucionan sobre la PES del estado excitado siguiendo una dinámica de Langevin a temperatura constante,

$$M_i \ddot{\vec{R}}_i(t) = -\nabla E_\alpha(\vec{R}_i(t)) - \gamma M_i \dot{\vec{R}}_i(t) + \vec{A}(t) \tag{3.33}$$

siendo la ecuación anterior integrada mediante el algoritmo de diferencia finita *Velocity Verlet* [115] y donde M_i, $\dot{\vec{R}}_i$ y $\ddot{\vec{R}}_i$ representan la masa, aceleración y velocidad del i^{th} núcleo. La fuerza estocástica $\vec{A}$ depende del baño de temperatura y del coeficiente de fricción $\gamma(ps^{-1})$. Esta obedece el teorema de disipación-fluctuación que satisface la condición [116]:
$\left\langle \vec{A}_i(t) \cdot \vec{A}_j(t + \Delta t) = 2M_i \zeta k_B T \delta(\Delta t) \delta_{ij} \right\rangle$ donde el símbolo $\langle ... \rangle$ denota un promedio sobre el tiempo, k_B es la constante de Boltzman y $\delta(\Delta t)$ y δ_{ij} son las funciones delta de Dirac y de Kronecker respectivamente. Para la propagación nuclear, las energías

de los estados excitados $(E_\alpha(\vec{R}) = E_0(\vec{R}) + \Omega_\alpha(\vec{R}))$ y los gradientes que forman parte de la ecuación 3.33, son calculados en cada punto de la trayectoria $\vec{R}(t)$ al intervalo de tiempo Δt. Para esto se emplea el método CEO y la técnica de gradientes analíticos (sección 3.2 y 3.4).

La utilización de gradientes específicos de estados excitados permite un tratamiento más riguroso del flujo de redistribución de energía electrónica y vibracional durante el proceso de relajación. Ejemplo de esto son los gradientes de estados excitados responsables del flujo unidireccional y consecuente canalización de la energía electrónica y vibracional en dendrímeros del tipo polifenileno-etinileno, y el proceso de planarización diferencial en unidades cromofóricas equivalentes en el caso del polifluoreno Spiro-*linked*. Estos resultados no podían ser obtenidos utilizando gradientes en el estado fundamental. La canalización de energía suele involucrar modos vibracionales específicos cuya dirección del movimiento es coincidente en cierto grado con la dirección dada por el vector de acoplamiento NA.

La ecuación 3.2 se resuelve numéricamente separando los coeficientes de la expansión $c_\alpha(t)$ en su módulo y fase como, $c_\alpha(t) = \sigma_k e^{i\theta\alpha}$, lo que conduce al sistema de ecuaciones acopladas:

$$\dot{\sigma}_\alpha = -\sum_\beta \sigma_\beta \cos(\theta_\beta - \theta_\alpha)\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} \tag{3.34}$$

$$-\hbar\sigma_\alpha\dot{\theta}_\alpha = \sigma_\alpha E_\alpha + \hbar\sum_\beta \sigma_\beta \sin(\theta_\beta - \theta_\alpha)\dot{\vec{R}} \cdot \vec{d}_{\alpha\beta} \tag{3.35}$$

Para resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones diferenciales 3.34 y 3.35 se utiliza el algoritmo de Runge-Kutta-Verner de 5^{to} y 6^{to} orden sobre el código diseñado por Hull, Enright y Jackson [117, 118]. Así, las ecuaciones 3.33, 3.34 y 3.35 pueden ser resueltas simultáneamente a los largo de la trayectoria $\vec{R}(t)$, lo que constituye la esencia de la propagación híbrida cuántica/clásica.

La dinámica electrónica ultrarrápida requiere un paso de tiempo cuántico pequeño $\delta t < \Delta t$ para la propagación de los coeficientes. Las energías de los estados excitados $E_\alpha(\vec{R})$ y los NACTs entre todos los pares de estados excitados, son evaluados a cada paso de tiempo clásico Δt y a cada paso cuántico intermedio δt. Los valores de las coordenadas nucleares a $t + n\delta t(n = 0, ..., N_q - 1 = (\Delta t/\delta t) - 1)$ son obtenidos

usando las ecuaciones de *Velocity Verlet* con valores de $\ddot{\vec{R}}_i$ y $\dot{\vec{R}}_i$ evaluados en t. Por otra parte, el método de Runge-Kutta-Verner de 5^{to} y 6^{to} orden, también requiere los valores de las energías y NACTs en todos los puntos del intervalo $t+n\delta t, t+(n+1)\delta t$. 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 mecano-cuánticas con el tiempo. Debido al pequeño paso de integración utilizado, los métodos como el de Runge-Kutta son más exactos, pero muchos más costosos computacionalmente que los de Verlet, ya que estos últimos permiten un paso de integración mayor manteniendo una exactitud razonable.

El valor de δt debe ser lo suficientemente pequeño como para encontrar picos de fuertes acoplamientos no-adiabáticos, o de lo contrario se subestimarán algunas probabilidades de transición. Los coeficientes electrónicos son propagados de acuerdo a las ecuaciones 3.34 y 3.35, y las probabilidades de salto $g_{\alpha\beta}$ son evaluadas a cada paso de tiempo clásico como una suma de la misma por todos los pasos cuánticos por cada paso de tiempo clásico $(N_q = \dfrac{\Delta t}{\delta t})$ [98]. Entonces, se aplica la siguiente ecuación en lugar de la ecuación 3.10,

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{j=1}^{N_q} b_{\beta\alpha}(j)}{a_{\alpha\alpha}} \delta t \tag{3.36}$$

Un resumen del algoritmo explicado se muestra en el siguiente esquema:

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

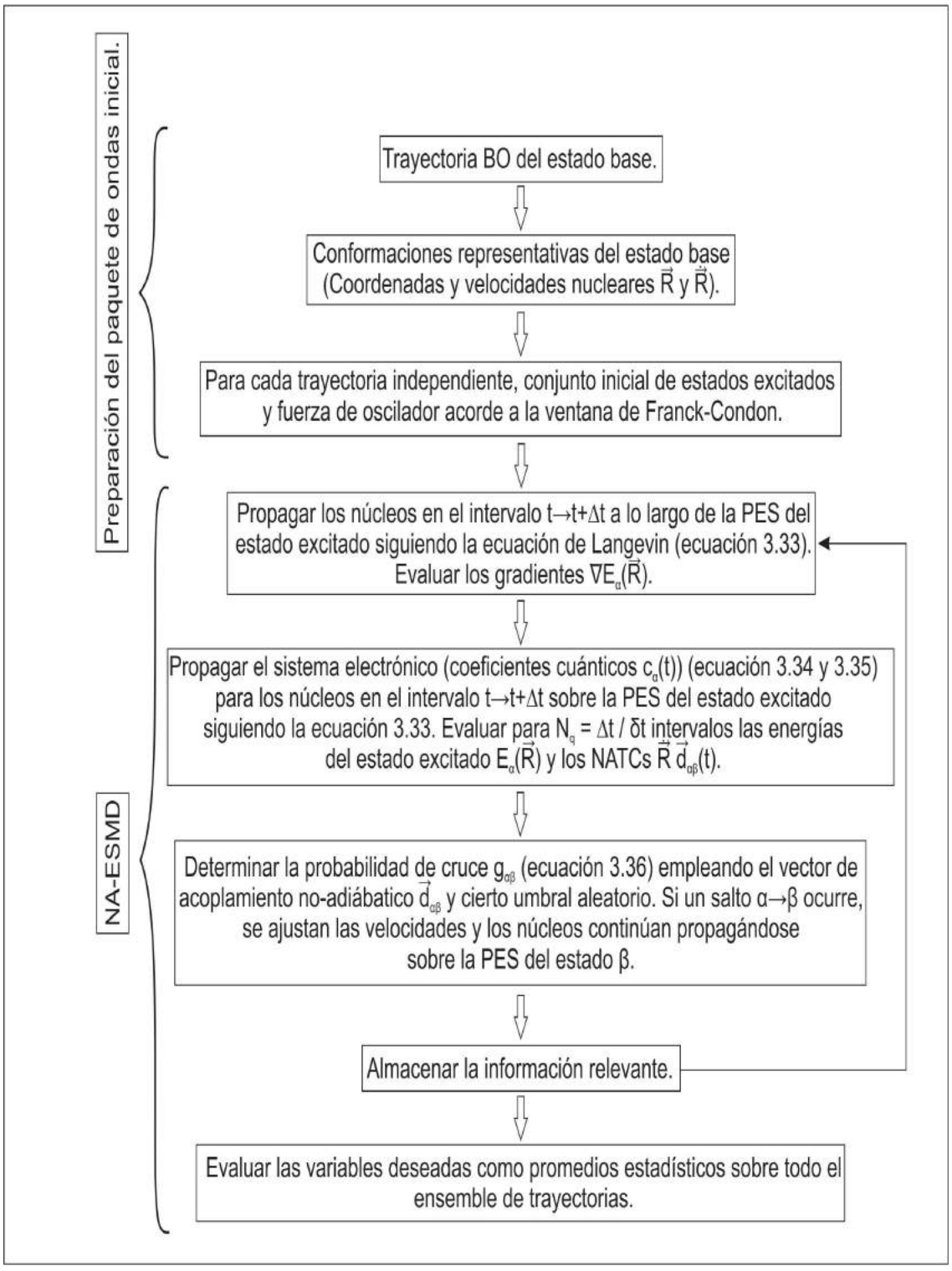

Figura 3.4: Algoritmo NA-ESMD.

CAPÍTULO 4

NA-ESMD del oligómero bi-cromóforo tipo Spiro-*linked*

Los polímeros emisores de luz (PELs) se han convertido en compuestos de mucho interés tecnológico debido a sus aplicaciones en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos, así como a sus ventajas en cuanto a su preparación y operación respecto a otras tecnologías de visualización y emisión [119–126]. Se han desarrollado y caracterizado fotoquímicamente una extensa cantidad de PELs, entre los cuales se pueden mencionar los basados en poli-(p-fenileno-vinileno) (PPV), poli-(fenileno) (PPP), poli-acetileno, poli-anilina, polipirrol, polifluoreno, politiofeno, entre otros.

Un problema de estos PELs es el ajuste de la emisión de luz en el rango entre el UV-cercano y el Infrarrojo-cercano [127–129]. Por esta razón, se desarrollaron modificaciones químicas y co-polimerizaciones de los mismos alcanzándose la emisión sobre todo el espectro visible con una impresionante eficiencia y brillo [130, 131], ya que la emisión de los PELs requiere de un amplio ancho de banda.

Un tipo de PELs son los polifluorenos (PFs) conjugados. Estos compuestos son especialmente apropiados para estos propósitos ya que su estructura rígida y plana, unida por un grupo metileno en las unidades monoméricas, hace que estas tengan un largo ancho de banda de emisión, asegurando así la emisión azul [10–13]. Así, los oligómeros basados en unidades fluoreno pueden emitir luz azul con una eficiencia mayor al $99\,\%$ en disolución y con un $90\,\%$ en películas sólidas. Además, las sustituciones en la posición del C-9 en la unidad de fluoreno facilita el ajuste de la solubilidad, de las propiedades ópticas y electroquímicas, de la procesabilidad y de las interacciones intermoleculares.

Se han hecho numerosos estudios experimentales y teóricos para el diseño de dispositivos emisores de luz (LEDs) utilizando PFs como capa activa [14–17]. Los LEDs construidos con PFs conjugados tienen atractivas características de luminiscencia-voltage-corriente que han sido aprovechadas para el desarrollo de diversos procesos de manufactura, así como para estudios fundamentales de sus propiedades electrónicas.

Diferentes estrategias se han establecido para mejorar el funcionamiento de estos dispositivos, algunas de estas han sido la adición de grupos sustituyentes aceptores y donores, como por ejemplo, grupos diciano y diamino [13], la extensión de la longitud de conjugación usando unidades indeno fluoreno [14], mejoramiento de su solubilidad en agua [132], reemplazo de los grupos terminales [133], refuerzo de la estructura plana [134], incorporación de una amplia gama de elementos químicos (tierras raras o complejos metálicos) [135, 136], etc. Actualmente, los materiales emisores de luz azul compuestos por PFs pueden ser diseñados y sintetizados para aplicaciones electrónicas como la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), transistores de efecto de campo y celdas solares [132, 135, 136]. Entre las principales propiedades ópticas y eléctricas de estos PFs podemos destacar su alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, su alta estabilidad térmica, buen transporte de carga y su ajustable emisión de luz a través de todo el espectro [136]. Además, sus monómeros presentan cristalinidad de líquido termotrópico, lo que permite su ordenamiento por capas [137, 138]. A pesar de todas las ventajas que tiene el uso de los PFs en la producción de LEDs, existe el inconveniente de que estos pueden presentar bandas de emisión de baja energía que convierten la luz azul deseada en verde o amarilla. Este desplazamiento hacia el rojo y su consecuente menos eficiente emisión, ha sido una importante desventaja de los PFs π-conjugados con estructura plana, pues ocasiona problemas en la pureza del color y en la estabilidad de emisión de los LEDs. La larga cola de longitudes de onda en el espectro de emisión puede ser causada por la degradación del dispositivo en el proceso de fabricación u operación, en cuyo caso se generan fluorenonas por foto-oxidación u oxidación térmica [139, 140]. Otra razón de la pobre estabilidad espectral de los PFs puede ser atribuida a la formación de agregados moleculares y/o excímeros [13, 140–143]. Una posibilidad de lograr la supresión de la emisión de estos excímeros es introduciendo al esqueleto

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

estructural grupos cromóforos de pequeño ancho de banda como antracenos y perilenos [144–146], o también, por unión a una gran variedad de cadenas estructurales como polifenileno [147] y dendrímeros Mullen-*type* [148]. De otra manera, el uso de dendrímeros voluminosos como sustituyentes permite un mejor control espacial de las cadenas de PFs y obstaculizan la agregación, además de servir como grupos para favorecer la solubilidad. Un alternativa más reciente para suprimir la formación de agregados entre las cadenas de PFs consiste en sintetizar estructuras del tipo Spiro-fluorenos. Los Spiro-*linked* PFs utilizan un puente que conecta las dos mitades de PFs. El carácter tetraédrico del átomo de carbono con hibridación sp^3 que conecta ambas mitades mantiene un arreglo perpendicular de ambas partes. Esta característica estructural reduce eficientemente la densidad de apilonamiento π en las capas y aumenta la solubilidad. Además, las resultantes estructuras tienen mayor peso molecular, lo que también contribuye a evitar la formación de excímeros. Por otra parte, el alto peso molecular y la resultante distribución espacial de ambas mitades cruzadas en una estructura rígida, conduce al incremento de la temperatura de transición vítrea respecto al correspondiente monómero.

En este capítulo, analizamos la relajación de energía electrónica y vibracional que se produce después de la fotoexcitación en un PF homodimérico del tipo Spiro-*linked* [39]. Se identificaron dos rutas distintas de relajación (intra e inter-cromóforas) que surgen de la interacción entre las cadenas monoméricas, así como de los acoplamientos vibrónicos. Utilizando NA-ESMD se evaluaron los tiempos de relajación a 10 y 300K después de la fotoexcitación de este PF, y se pudo observar una localización de la función de onda del estado excitado sobre un segmento de oligómero simple formando así el estado final fluorescente que es responsable de la emisión de luz. También fueron identificados los efectos de los acoplamientos en las conformaciones y vibraciones moleculares, así como características espectroscópicas observadas durante la dinámica.

El método NA-ESMD, descrito en el capítulo anterior, permite una modelización directa de la dinámica molecular no-adiabática, específicamente desarrollada para simular la fotoexcitación y subsecuente relajación electrónica y vibracional en moléculas conjugadas extensas del tipo polifluoreno que involucran múltiples estados electrónicos acoplados. En este capítulo analizamos su aplicación a la molécula de

polifluoreno Spiro-*linked*.

4.1. Simulación NA-ESMD en el polifluoreno *Spiro-linked*

En primer lugar se desarrolló 1ns de una simulación de dinámica molecular en el estado fundamental a 10 y 300 K usando un coeficiente de fricción $\gamma = 2{,}0ps^{-1}$, donde el cálculo de energías se hizo utilizando el método CEO con el Hamiltoniano AM1. De los últimos 0.6 ns se recolectaron 400 *snapshots* de los momentos y posiciones nucleares (espacio configuracional), los cuales fueron usados como condiciones iniciales para las subsecuentes simulaciones NA-ESMD.

Para comenzar estas simulaciones, las trayectorias se iniciaron a partir de estas configuraciones por excitación instantánea del sistema a un estado excitado inicial α con una frecuencia $\Omega_\alpha(fs^{-1})$ utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.5.3. En las simulaciones NA-ESMD fueron incluidos 10 estados electrónicos excitados y sus correspondientes acoplamientos no-adiabáticos.

Las trayectorias NA-ESMD fueron propagadas durante 500 fs a 10 y 300 K. El paso de tiempo de integración clásico fue de 0.5 y 0.1 fs para la propagación nuclear de la dinámica en el estado base y en estados excitados respectivamente. Por otra parte, se utilizó un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs para propagar los grados de libertad electrónicos durante las simulaciones.

Con el objetivo de identificar y tratar con los cruces triviales entre superficies, el paso de tiempo cuántico fue reducido 40 veces(sección 3.1.2). Finalmente se utilizó el método de colapso de la función de onda a cada intento de salto para introducir decoherencia en las simulaciones(sección 3.1.3).

4.2. Estructura química y análisis del espectro de absorción

En la Figura 4.1 a-) se representa la estructura del polifluoreno estudiado Spiro-*linked*. Los monómeros están conectados por un átomo de C_{puente} ubicado en el centro de la unidad fluoreno que actúa como un puente entre los oligómeros. El carácter tetraédrico de los enlaces σ en este C_{puente} mantiene una relativa orientación perpendicular entre los monómeros, por lo que las cadenas de polifluorenos interactúan débilmente.

El débil acoplamiento entre las cadenas monoméricas produce una banda de absorción inicial compuesta por iguales contribuciones de los dos estados electrónicos excitados más bajos. Esto se muestra en la Figura 4.1 b-), donde se representa el espectro de absorción a 10 y 300 K. Haciendo un análisis de las contribuciones de los diferentes estados excitados al espectro de absorción total a 10 K, se puede ver la cuasi-degeneración de los dos primeros estados excitados. Además, sus correspondientes bandas de absorción son muy parecidas a la banda de absorción para un monómero individual. Así, se puede notar que los estados S_1 y S_2 son ortogonales y desacoplados en la aproximación dipolo. Sin embargo, las interacciones electrostáticas entre las densidades de transición de los monómeros conduce a un pequeño, pero no despreciable, acoplamiento electrónico. De hecho, la separación de las energías de transición de los dos estados excitados más bajos S_1 y S_2 en la geometría de equilibrio del estado base de este dímero, permite una evaluación de esta interacción a los $5cm^{-1}$.

Estas observaciones concuerdan con la localización inicial de las densidades de transición electrónicas para los dos estados excitados más bajos, como se muestra en la Figura 4.1 c-). En esta figura se puede ver, que estos dos estados están completamente localizados sobre fragmentos individuales, así, el espectro de emisión (4.1b-)) es similar al de los monómeros individuales, confirmando que la unión de los monómeros en este arreglo espacial no afecta las propiedades de absorción ultravioleta (UV) de los monómeros independientes.

El desplazamiento de Stokes (definido como la diferencia entre los máximos de absorción y emisión) de 0.26 y 0.32 eV, para el espectro a 10 y 300 K respectivamente, indica una pequeña relajación vibracional a baja temperatura. Se espera que estos valores se acerquen a 0.36 eV, valor correspondiente a la estructura con la geometría de equilibrio completamente relajada, indicando que la relajación no fue completamente alcanzada después de 500 fs de simulación NA-ESMD debido al efecto de torsiones lentas. Como se esperaba, el largo espacio conformacional abarcado por las dos cadenas a 300 K resulta en un amplio espectro comparado con aquel calculado a baja temperatura. Estos resultados, en general, justifican la suposición de que la mayor parte de la relajación vibracional tiene lugar después de los primeros picosegundos de la dinámica formando un estado final contribuyente a la emisión.

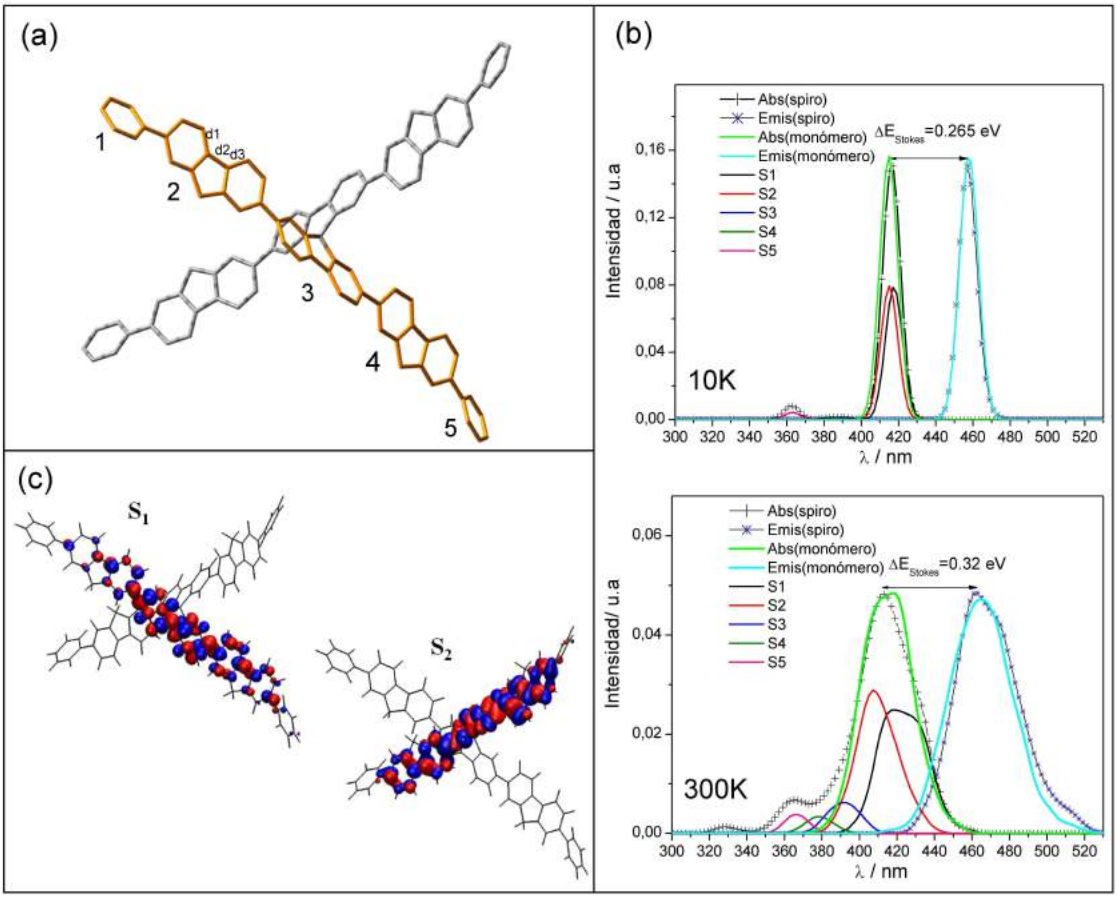

Figura 4.1: a-) Estructura química del polifluoreno Spiro-*linked*. b-) Espectro de absorción y emisión simulados a 10 y 300 K con contribuciones de los diferentes estados excitados al espectro total. c-) Localización inicial de las densidades de transición electrónica para los dos estados excitados de menor energía.

4.3. Análisis de poblaciones

Para analizar la dinámica electrónica y la relajación vibracional del polifluoreno Spiro-*linked*, comenzamos calculando la evolución temporal del promedio de la población sobre los estados S_1 y S_2 (Figura 4.2).

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

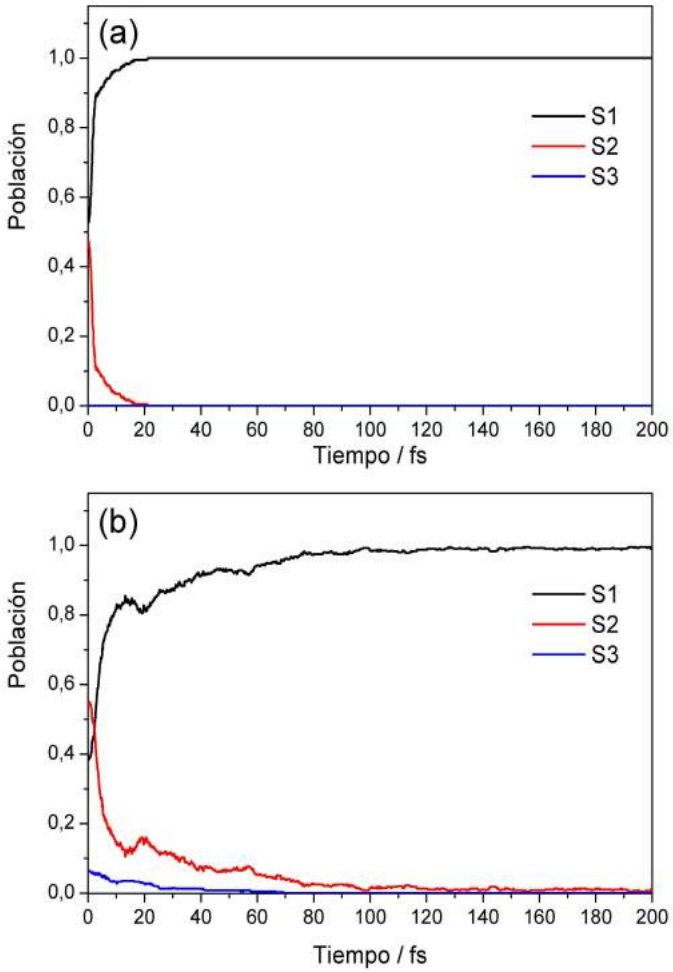

Figura 4.2: Promedio de la población sobre cada superficie electrónica como una función del tiempo. a-) 10 K. b-) 300 K.

De acuerdo a la selección del estado inicial descrita en la sección 3.5.3, la fracción inicial de trayectorias resultó en iguales contribuciones de los estados S_1 y S_2, y se observó una ultrarrápida migración en el tiempo de la población hacia el estado S_1. Después de la fotoexcitación, el sistema experimenta una transferencia ultrarrápida de energía. La inicialmente pequeña diferencia de energía entre los estados S_1 y S_2 decrece hasta una intersección cónica entre ambos. Esto se puede ver en la Figura 4.3 a-), donde se representa la dependencia temporal de las energías de los estados S_1 y S_2 para una trayectoria típica a 10 K. Estas trayectorias presentan una significativa probabilidad de cruzamiento en los primeros tiempos de dinámica, y saltan de S_1 a S_2 en menos de 5 fs. La Figura 4.3 b-) muestra la distribución de las transiciones efectivas $S_2 - S_1$ en términos de la energía de transición. Se puede ver la proximidad de la intersección cónica por la aparición de un pico a 0.02 eV.

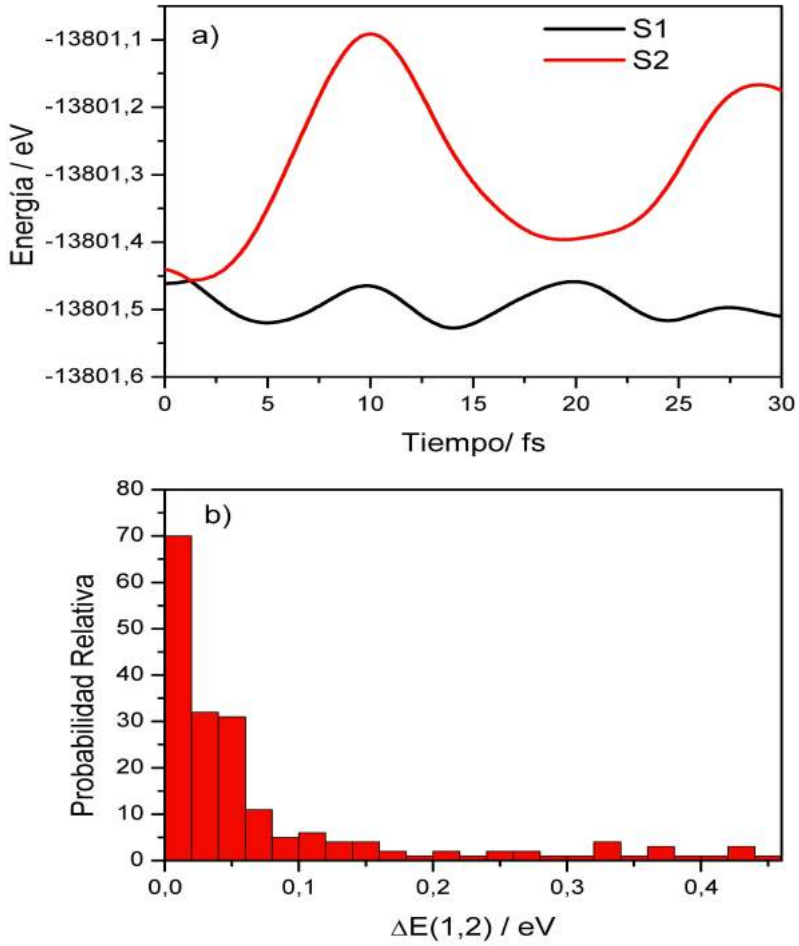

Figura 4.3: a-) Dependencia del tiempo de las energías para los estados S_1 y S_2 para una trayectoria independiente a 10 K. b-) Distribución de las transiciones efectivas $S_1 \longrightarrow S_2$ en términos de la energía de transición ΔE.

4.4. Cálculo de las densidades de transición electrónicas

En la aproximación CEO [109, 110], los cambios en la distribución de la densidad electrónica inducidos por una fotoexcitación desde el estado base g hacia un estado excitado α son seguidos a través de los elementos diagonales de las matrices de densidad de transición [149] (ecuación 3.22). De acuerdo con la condición de normalización $(\rho^{g\alpha}(t))^2 = \sum_{n,m}(\rho^{g\alpha}_{nm}(t))^2 = 1$ contemplada en la aproximación CIS y al hecho de que la densidad de transición final está bien localizada en solo uno de los monómeros, podemos escribir la densidad de transición a cada tiempo de las simulaciones NA-ESMD como:

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$(\rho^{g\alpha}_{E/NE}(t))^2 = \sum_{n_A m_A} (\rho^{g\alpha}_{n_A m_A}(t))^2 + \frac{1}{2} \sum_{n_B m_B} (\rho^{g\alpha}_{n_B m_B}(t))^2 \tag{4.1}$$

donde el subíndice E/NE indica el monómero que emite (E) o no emite (NE) a largos tiempos de simulación. El subíndice A corre sobre todos los átomos en el correspondiente monómero que emite o no emite y el subíndice B corre sobre los átomos de carbono que actúan como puente entre ellos. Así, utilizando estas definiciones, definimos el número de participación de un monómero, el cual sirve para estudiar la localización de las densidades de transición en la molécula,

$$\vec{P}(t) = \left[((\rho^{g\alpha}_{E}(t))^2)^2 + ((\rho^{g\alpha}_{NE}(t))^2)^2\right]^{-1} \tag{4.2}$$

Valores de $(\rho^{g\alpha}_{E/NE}(t))^2 \approx 1((\rho^{g\alpha}_{NE/E}(t))^2 \approx 0)$ indican una completa localización de la densidad de transición en el monómero E/NE conduciendo a valores de $\vec{P}(t) \approx 1$, mientras que valores $(\rho^{g\alpha}_{E/NE}(t))^2 \approx 0{,}5$ corresponden a una densidad de transición deslocalizada entre ambos monómeros, lo que conduce a valores de $\vec{P}(t) \approx 2$.

4.5. Localización de las TD y acoplamientos no-adiabáticos

Con el objetivo de analizar el movimiento nuclear contribuyente a la transferencia ultrarrápida de energía, se examinó el vector NACR. La dirección del vector NACR puede ser interpretada como la dirección de la fuerza sobre los núcleos durante la transición [150]. En la Figura 4.4 a-), se representa el vector NACR para una trayectoria individual al tiempo efectivo de la transición $S_2 \longrightarrow S_1$. Estos desplazamientos nucleares están relacionados con la naturaleza de los dos estados electrónicos involucrados durante la dinámica. Sin embargo, esta redistribución de energía vibracional intercromóforo está asociada con una deslocalización temporal de la función de onda electrónica. La figura 4.4 b-) muestra la deslocalización de la densidad de transición electrónica al tiempo efectivo de la transición $S_2 \longrightarrow S_1$.

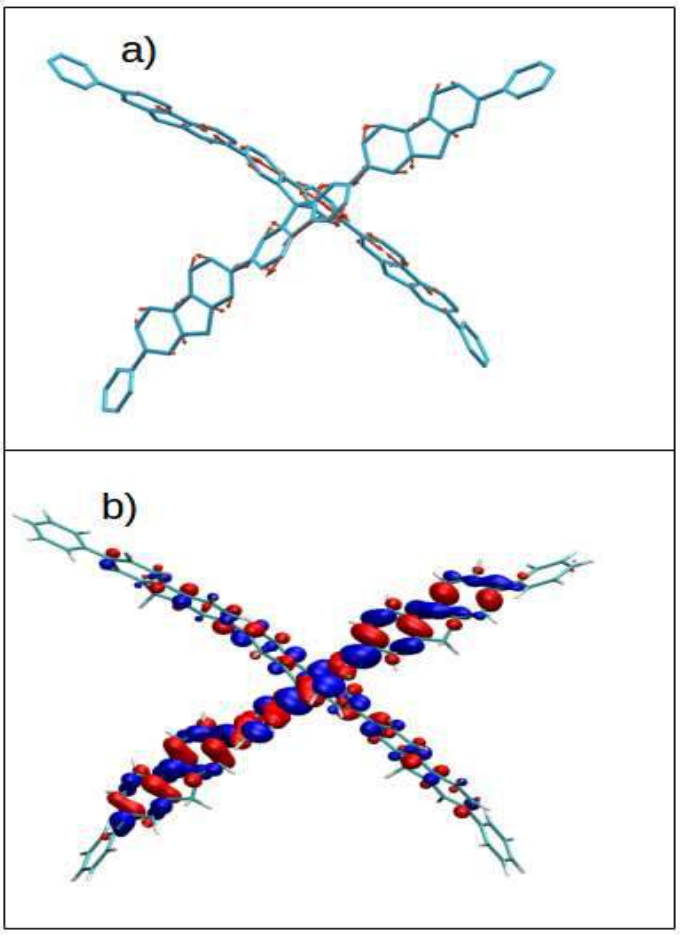

Figura 4.4: a-)Vector de acoplamiento no-adiabático para una trayectoria específica a 10K en el tiempo efectivo de la transición $S_2 \longrightarrow S_1$. b-) Localización de la densidad de transición electrónica en el tiempo efectivo de la transición $S_2 \longrightarrow S_1$.

Mientras que la completa relajación electrónica a 10 K tiene lugar a los 20 fs aproximadamente (Figura 4.2 a-)), este proceso tarda más de 200 fs a 300 K (Figura 4.2 b-)). En principio, dos posibles procesos deberían ser tenidos en cuenta. Por un lado, se podría considerar un canal de relajación que involucra la transferencia de energía entre monómeros a través de la conversión interna entre los estados S_1 y S_2 (dinámica intercromóforos), ocurriendo esto, debido al débil acoplamiento entre cromóforos. Por otro lado, la relajación de la energía electrónica puede ocurrir en la misma cadena que fue excitada inicialmente (relajación vibracional intracromóforos). Con el objetivo de discriminar entre estos dos canales, evaluamos la evolución en el tiempo del solapamiento entre las densidades de transición en el tiempo final y el actual.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

$$\delta(t) = \sum_{n,m} (\rho_{nm}^{g\alpha}(t))^2 \cdot (\rho_{nm}^{gS_1}(t_\infty))^2 \tag{4.3}$$

siendo $t_\infty = 500fs$ (tiempo final de las trayectorias de la NAES-MD) y α, el estado electrónico excitado actual al tiempo t. Ya que en aproximadamente 500 fs todas las trayectorias han terminado en el estado electrónico excitado más bajo S_1, usando la ecuación 4.3, se pueden separar los distintos conjuntos de trayectorias acorde al valor inicial de $\delta(0)$.

En el panel izquierdo de la Figura 4.5 se muestra la evolución en el tiempo del promedio de $\delta(t)$ sobre las trayectorias con $\delta(0) > 0{,}5$, sobre las trayectorias con $\delta(0) < 0{,}5$ y sobre todas las trayectorias. Debido al débil acoplamiento entre los estados S_1 y S_2, estos apenas se mezclan en una superposición cuántica (es decir, como un excitón de Frenkel). Subsecuentemente, los grupos de trayectorias con $\delta(0) > 0{,}5$ y $\delta(0) < 0{,}5$, presentan promedios de $\delta(0) \approx 1$ y $\delta(0) \approx 0$ respectivamente. Considerando que la TD final, la cual es correspondiente al estado de emisión, está completamente localizada sobre una sola cadena de la molécula compuesta, podemos deducir que los valores de $\delta(0) \approx 0$, corresponden a trayectorias que absorben en la cadena opuesta a la que emite (canal de relajación intercromóforo), y los valores de $\delta(0) \approx 1$, indican las trayectorias que absorben y emiten en la misma cadena. Estos dos grupos de trayectorias se observan claramente a 10 K (Figura 4.5 a-)) y a 300 K (Figura4.5 b-)).

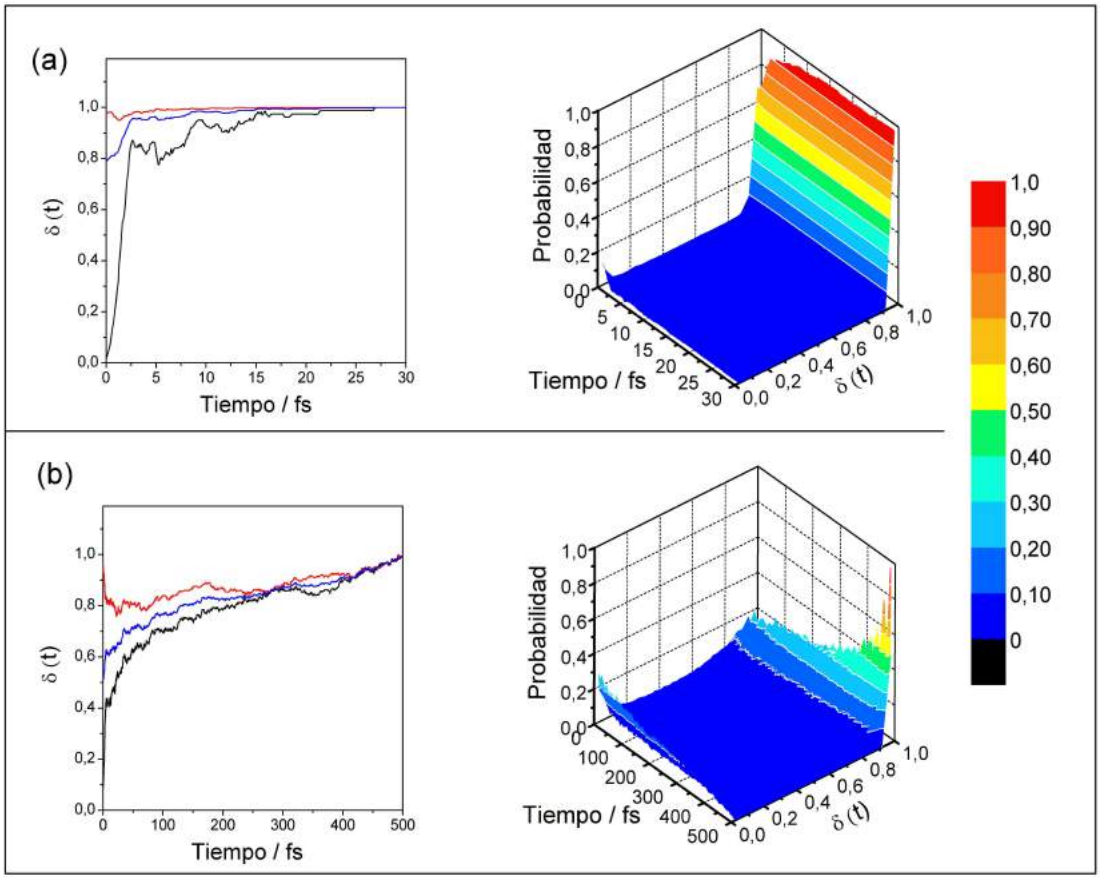

Figura 4.5: (Izquierda) Evolución en el tiempo del solapamiento entre las densidades de transición final y actual, promediado sobre las trayectorias con la densidad de transición inicial localizada sobre la misma rama que la que emite (línea roja), promediado sobre las trayectorias con la densidad de transición inicial localizada sobre la rama diferente a la que emite (línea negra), y promediado sobre todas las trayectorias (azul). (Derecha) Paquete de ondas dinámico construido a partir de la evolución en el tiempo de la distribución del solapamiento entre las densidades de transición actual y final. a-) a 10 K. y b-) a 300 K.

Por lo tanto, la dinámica fotoexcitada del polifluoreno Spiro-*linked* sigue dos canales de relajación distintos, como fue mencionado anteriormente. La relativa contribución de los diferentes caminos de relajación varía sustancialmente con al temperatura. El panel izquierdo de la Figura 4.5 ilustra la dinámica del paquete de ondas, el cual es representado como la evolución en el tiempo de los valores de $\delta(t)$ a 10 y 300 K. Mientras que solamente el $20\,\%$ de todas las trayectorias sigue el canal de relajación intercromóforo, o sea, comienzan con una densidad de transición localizada en la rama diferente a la que emite $(\delta(0) \approx 0)$, estas mismas, representan una fracción de más del $46\,\%$ a 300 K. Además, estados intermedios con valores de $\delta(0) \approx 0{,}5$,

que representan una significativa deslocalización electrónica entre ambas cadenas, no han sido detectados durante las simulaciones NA-ESMD.

En principio, se puede proponer que la excitación inicial al estado S_2 está directamente relacionada con el canal intercromóforo involucrando la transferencia de energía electrónica entre las cadenas monoméricas, mientras que la excitación al estado S_1 está asociada con la relajación intracromóforo de la energía sobre una sola cadena. Para probar esta hipótesis, se analizó el promedio de la $\delta(t)$ para trayectorias que comienzan en ambos estados. Estos resultados se muestran en la Figura 4.6.

Comenzamos nuestro análisis con los resultados a baja temperatura (10 K) (Figura 4.6 a-)). El promedio de $\delta(t) \approx 1$ a través de la dinámica fotoinducida completa, para las trayectorias que comienzan en S_1 indica que estas trayectorias siguen el camino de relajación sobre la misma cadena que fue inicialmente excitada. Luego, las trayectorias que comienzan en S_2 presentan un promedio de $\delta(0) \approx 0{,}6$. Acorde con los resultados mostrados en la Figura 4.6 a-), no se observan trayectorias con valores de $\delta(0)$ diferentes de 1 ó 0. Por lo tanto, podemos concluir que solamente el $40\,\%$ de las trayectorias inicialmente excitadas en S_2 experimentan conversión interna con relajación electrónica entre cadenas. El otro $60\,\%$ de las trayectorias que comienzan en S_2 siguen un paso de relajación vibracional sobre la misma cadena. Ya que todas las trayectorias terminan en S_1, debe ocurrir al menos un cruce trivial entre S_1 y S_2 cuando el sistema sigue un camino adiabático y se invierte el orden de energía correspondiente a los estados diabáticos [96]. Como consecuencia de tales cruces, la asignación de los estados adiabáticos basada en el criterio del ordenamiento de energía a cada tiempo de la dinámica es inapropiado.

Esta situación es aún más acentuada a 300 K (Figura 4.6 b-)), donde, de acuerdo con los valores promedio de $\delta(0)$, más del $60\,\%$ de las trayectorias que comienzan en S_2, efectivamente cambian de cadena durante la relajación. Además, tanto las trayectorias que comienzan en S_1, como las que comienzan en S_2, experimentan cruces triviales en los procesos de relajación a largos tiempos.

La existencia de un cruce trivial es una consecuencia de la débil interacción entre las cadenas. Se esperan estos cruzamientos durante las dinámica en estados excitados de grandes sistemas moleculares, donde estados no interactuantes localizados sobre diferentes mitades de una molécula comparten un mismo rango de energía.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

Esto es particularmente el caso de las moléculas conjugadas Spiro-*linked*.

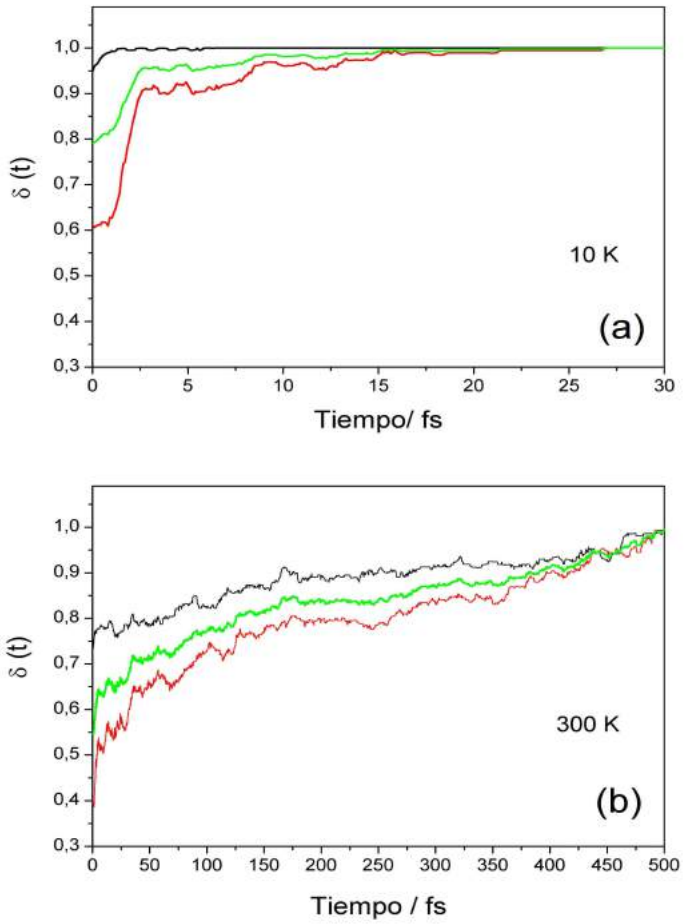

Figura 4.6: Evolución en el tiempo del solapamiento entre las densidades de transición electrónica final y actual, promediado sobre las trayectorias que comienzan en S_1 (negra), promediado sobre las trayectorias que comienzan en S_2 (roja) y promediado sobre todas las trayectorias (verde).

En la Figura 4.7 se representa la evolución temporal del NACT entre los estados S_1 y S_2 . Los valores de NACT para las trayectorias a 10 K (Figura 4.7 a-)), revelan un acoplamiento despreciable entre las cadenas para tiempos mayores a 20 fs. Además, el pico de la distribución del NACT correlaciona con el tiempo al cual es alcanzada la intersección cónica (Figura 4.3 a-)). En contraste, valores bajos de acoplamientos persisten durante toda la dinámica a 300 K (Figura 4.7 b-)), lo cual es atribuido a movimientos conformacionales inducidos térmicamente produciendo estados resonantes a múltiples tiempos. Esto explica la mayor contribución que tiene el canal intercromóforo que involucra la transferencia de energía entre cadenas a 300 K

(Figura 4.5 b-)).

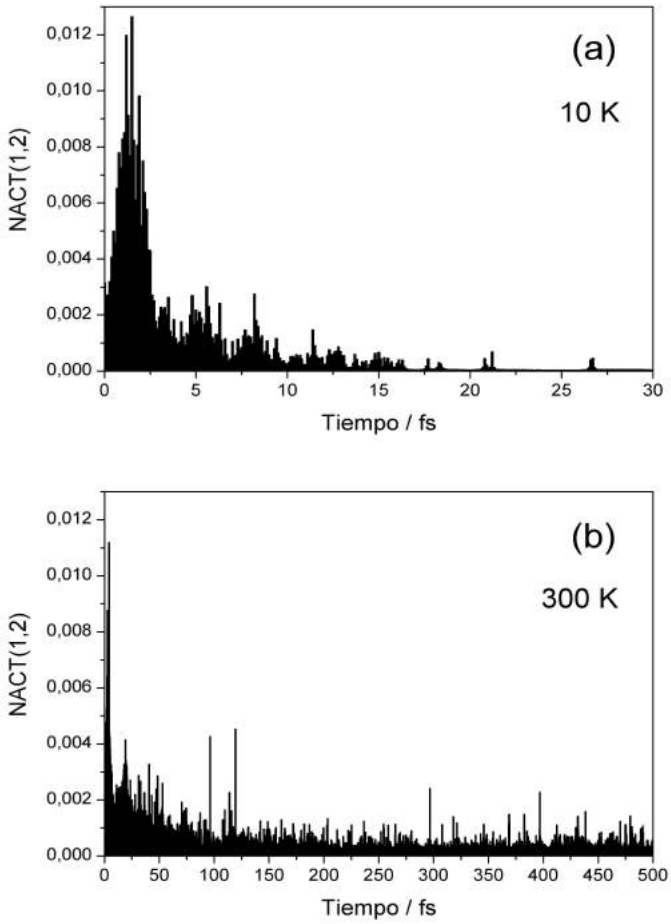

Figura 4.7: Valor absoluto del NACT(1,2) promediado sobre todas las trayectorias. a-) a 10 K. b-) a 300 K.

En este punto, es importante señalar que, a pesar de la poca relajación vibracional, se observó una relajación electrónica ultrarrápida más eficiente a baja temperatura. Este comportamiento puede ser atribuido a la dependencia de la temperatura en las relativas contribuciones de los canales de relajación intercromóforo e intracromóforo a temperatura ambiente. Los movimientos conformacionales inducidos térmicamente mantienen los estados electrónicos acoplados a largos tiempos, y por tanto, tienen lugar más eventos de intercambio intercromóforo.

Con el objetivo de analizar como la débil interacción intercromóforo conduce a una menor mezcla de estados, en la Figura 4.8 analizamos la evolución en el tiempo del número de participación promedio calculado con la ecuación 4.2. En esta figura se puede ver solamente una pequeña deslocalización a baja temperatura para pequeños

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

tiempos de dinámica. Acorde con la ausencia de acoplamiento después de 20 fs (Figura 4.7), después de ese tiempo, la función de onda de estado excitado queda confinada sobre un solo monómero.

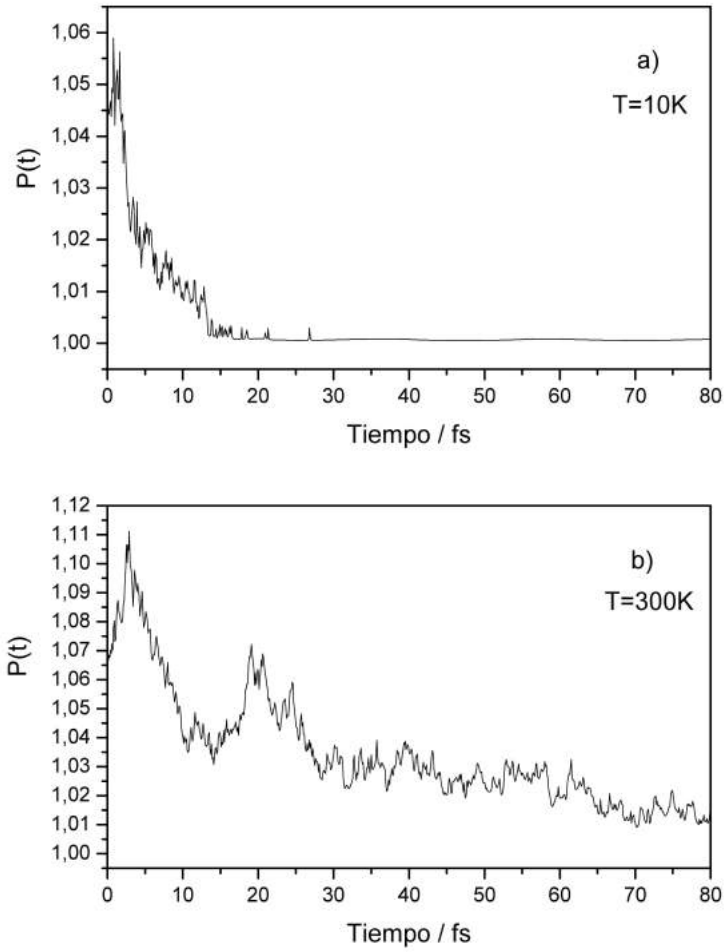

Figura 4.8: Evolución en el tiempo del promedio del número de participación de un monómero. a-) 10 K. b-) 300 K.

Como se esperaba, una pequeña mezcla persiste en el tiempo a 300 K (Figura 4.8 b-)). Sin embargo, tanto a 10 K (Figura 4.8 a-)), como a 300 K (Figura 4.8 b-)) el valor promedio del número de participación es 1 para tiempos avanzados, lo que indica que la emisión está asociada a excitones localizados (*self-trapped*). Esto significa que ambos caminos de relajación resultan en la localización de la excitación sobre una sola cadena.

4.6. Análisis de la espectroscopía de fluorescencia

Espectroscópicamente, se puede demostrar el cambio de localización del excitón durante la dinámica fotoexcitada usando anisotropía de fluorescencia resuelta en tiempo. Para simular esta magnitud se calcula la función de autocorrelación del momento dipolar de transición del cromóforo a tiempo cero $\vec{\mu}_A(t=0)$ y su dipolo de emisión al tiempo t, $\vec{\mu}_E(t)$ [151].

$$r(t) = \frac{2}{5} \langle P_2 \{\vec{\mu}_A(0) \cdot \vec{\mu}_E(t)\} \rangle \tag{4.4}$$

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

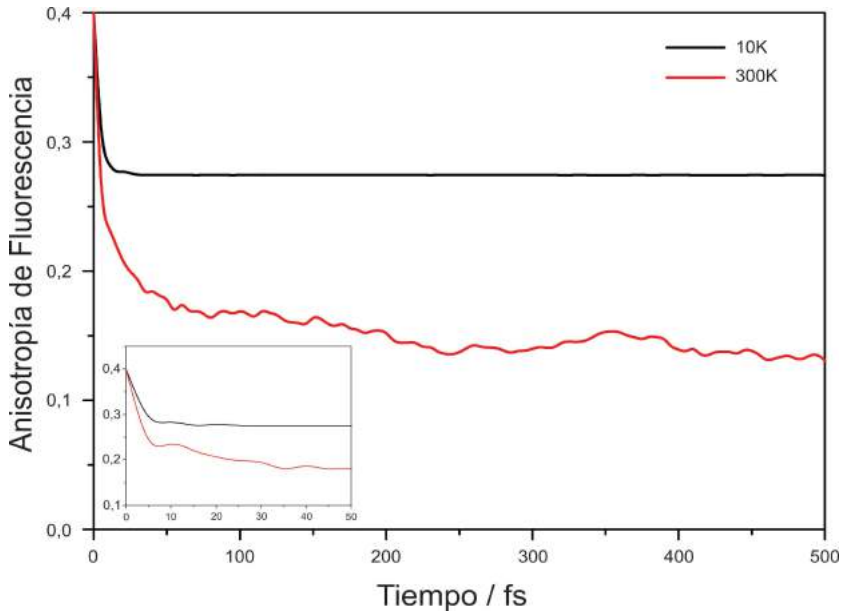

Figura 4.9: Anisotropía de fluorescencia resuelta en tiempo, promediada sobre todas las trayectorias.

En la Figura 4.9 se muestra la variación de $r(t)$. Considerando que el proceso en estudio ocurre de forma ultrarrápida (a pequeñas escalas de tiempo), se puede asumir que la transferencia de energía entre monómeros es la única fuente de depolarización de fluorescencia, y se puede despreciar la típica difusión rotacional que ocurre a escalas de tiempos mayores. Como se discutió anteriormente, $\vec{\mu}_A(t=0)$ está localizado sobre una de las dos cadenas y el proceso de conversión interna conduce a la transferencia de energía entre las dos cadenas y por tanto, a una rota-

ción de aproximadamente 90° del $\vec{\mu}_E(t)$. En las simulaciones a alta temperatura se observó una mayor tasa de transferencia de energía, lo que condujo a un decaimiento de anisotropía de fluorescencia más rápido comparado con las simulaciones a baja temperatura. Además, debido a la falta de acoplamiento entre S_1 y S_2 a 10 K no se observó más decaimiento a tiempos mayores a 20 fs. Por el contrario, para 300 K se observó un lento decaimiento que continuó durante toda la dinámica.

4.7. Descripción conformacional

Finalmente, se analizaron las conformaciones moleculares para la dinámica en estado excitado. En este sentido se estudió la evolución en el tiempo de los ángulos diedros y *bond length alternation*.

El oligómero se fragmentó en parte central (conectando las unidades de fluoreno 2-3 y 3-4) y periférica (conectando las unidades de fluoreno 1-2 y 4-5) (Figura 4.1 a-)). Los ángulos diedros están definidos como la desviación desde 180° del ángulo sólido entre dos unidades de fluoreno vecinas que están unidas por un simple enlace de rotación. El *bond length alternation* está definido como la diferencia entre la longitud de enlace $d_2 - (d_1 + d_3)/2$ (Figura 4.1 a-)) [39].

Pequeños valores de ángulos diedros y *bond length alternation* están asociados a estructuras planares favoreciendo la extensión de la conjugación π a través de las unidades fluoreno [39]. Ambas magnitudes fueron analizadas por separado para trayectorias que siguen el canal de relajación intracromóforo e intercromóforo y los resultados pertinentes se muestran en las figuras 4.10 y 4.11 para simulaciones a 10 K y 300 K respectivamente. En todos los casos, el ángulo diedro inicial es de aproximadamente 41°, estando bastante cerca del valor para la geometría de equilibrio [39], lo cual refleja fuertes interacciones estéricas entre las unidades de fluoreno vecinas en el estado base. Similarmente, un alto valor inicial del promedio del *bond length alternation* también se corresponde con la geometría del estado base.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

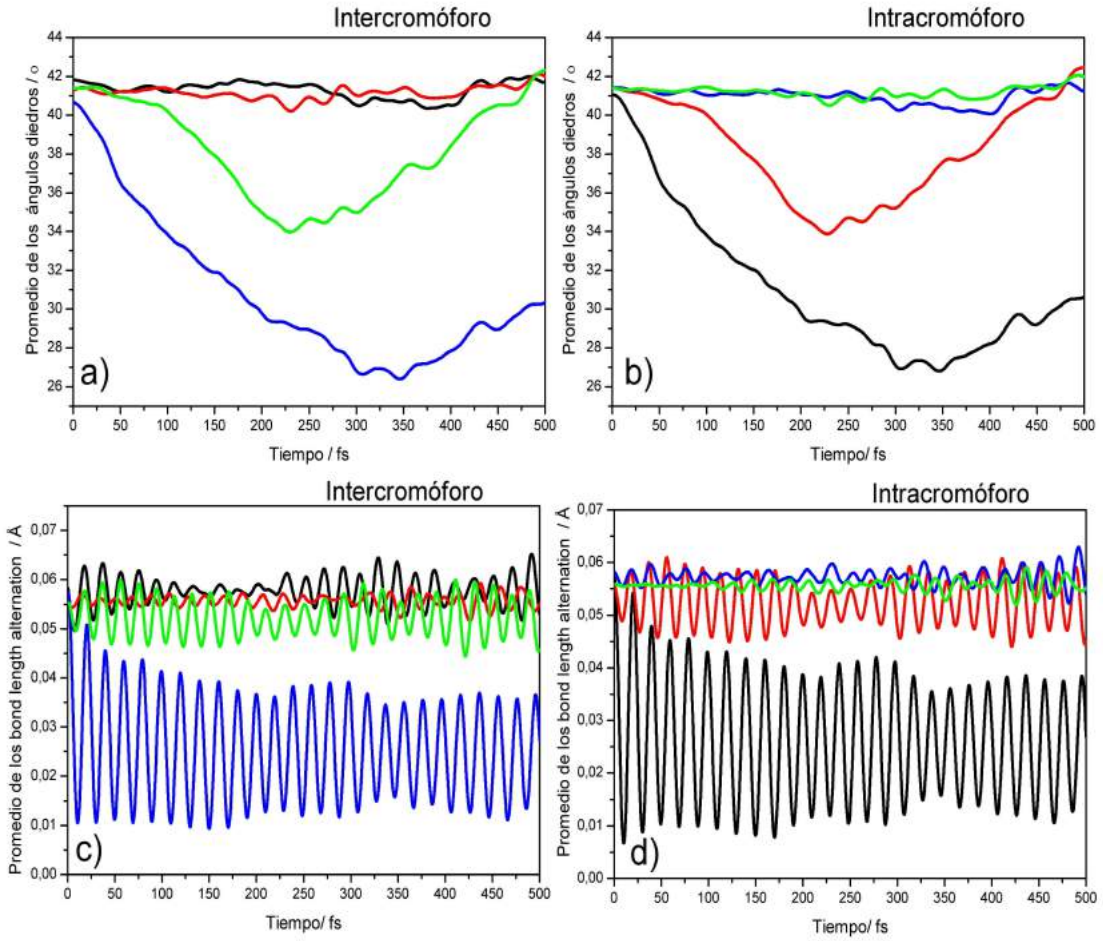

Figura 4.10: Evolución en el tiempo de los ángulos diedros y los *bond length alternation* promediado sobre las trayectorias a 10 K. (a-) y c-)), con la densidad de transición localizada inicialmente en la rama contraria a la que emite $\delta(0) < 0{,}5$ y (b-) y d-)) con la densidad de transición localizada inicialmente en la misma rama que la que emite $\delta(0) > 0{,}5$. Los ángulos diedros y *bond length alternations* están definidos como centrales (conectan las unidades 2-3 y 3-4 en el monómero que absorbe (negro) y que no absorbe (azul)) y periféricos (conectan unidades 1-2 y 4-5 en el monómero que absorbe (rojo) y que no absorbe (verde)).

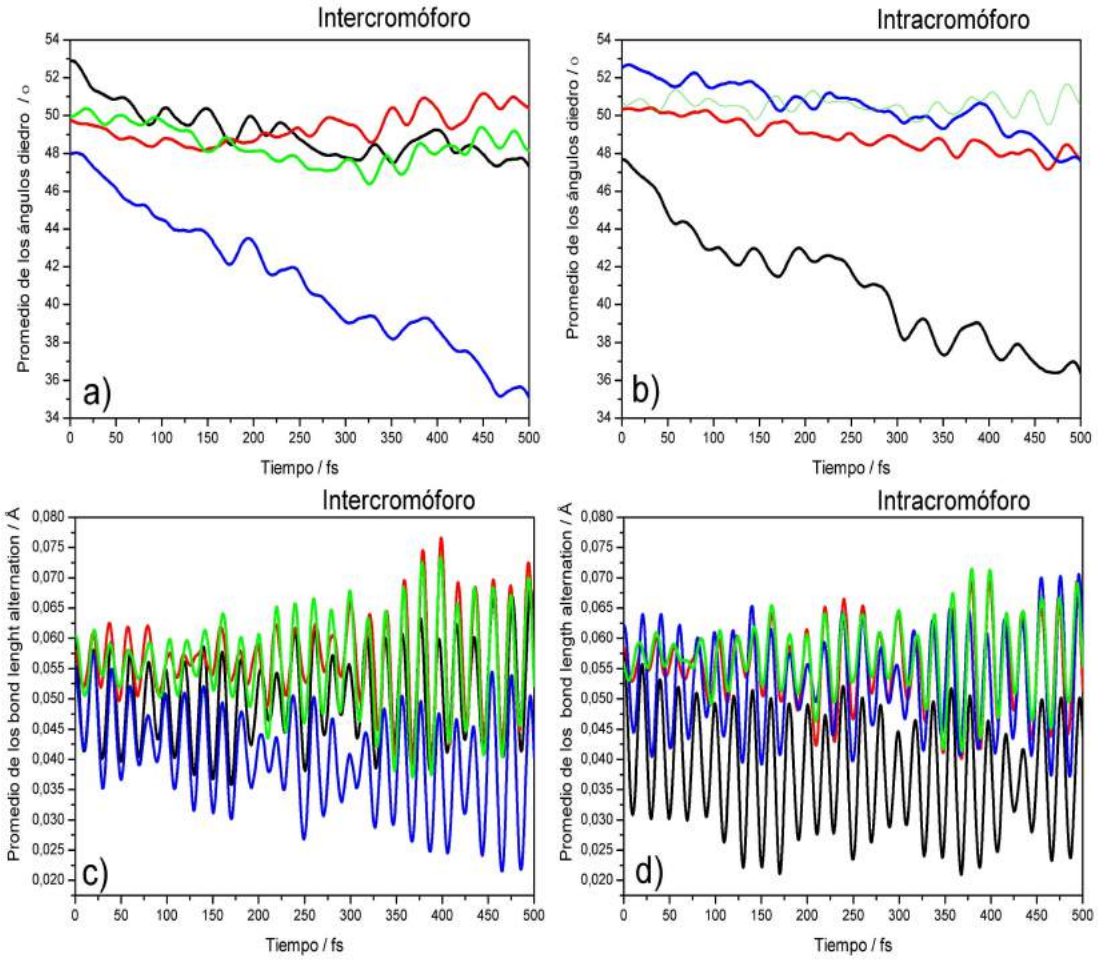

Figura 4.11: Ibídem Figura 4.10 pero para 300 K.

Comenzamos analizando el valor de estas magnitudes durante la dinámica para trayectorias que siguen el canal intracromóforo a 10 K (Figura 4.10 b,d-)). Después de la fotoexcitación se observó una reducción del ángulo diedro y del *bond length alternation* sobre la cadena que absorbe (y emite, en este caso), siendo esto más pronunciado para los enlaces centrales que para los periféricos. Este patrón de localización es una característica de la dinámica de confinamiento del excitón, lo que significa que se concentra la excitación en un corto segmento conjugado debido a la relajación vibracional [80]. Por el contrario, los cambios geométricos son despreciables para la cadena que nunca fue excitada y que no participó en la dinámica. Un panorama muy similar se observó para las trayectorias que siguen el canal intercromóforo a 10 K (Figura 4.10 a,c-)). Sin embargo, en este caso, la variación del ángulo diedro y del *bond length alternation* corresponde a la cadena que no absorbe, pero emite. Esta diferencia puede ser explicada teniendo en cuenta que la transferencia

de energía entre las cadenas tiene lugar mayormente durante los primeros 5 fs de la dinámica, después de que el excitón está localizado sobre la cadena que emite. Por último, la Figura 4.11, muestra un escenario más complicado de la dinámica fotoexcitada y de los subsecuentes movimientos nucleares a 300 K. El alto ruido térmico conduce a pequeños cambios en los ángulos diedros centrales, más que en los *bond length alternations* de las cadenas donde se localiza el excitón durante la dinámica de relajación.

CAPÍTULO 5

NA-ESMD del dendrímero conjugado Ph3PG1

Dentro de los numerosos intentos por reproducir la fotosíntesis natural, un lugar importante lo ocupan la síntesis de materiales cosechadores de luz y el estudio de sus mecanismos de redistribución de energía después de la fotoexcitación [152–157]. En este campo, el estudio de sistemas moleculares compuestos por múltiples unidades cromóforas equivalentes juega un rol importante. En estas moléculas, la absorción de luz y posterior redistribución de su energía en exceso nos permite comprender los efectos de la competencia e interacción entre las distintas unidades y su participación en los posibles canales de transferencia intra e intermolecular de energía electrónica y vibracional. Estos diferentes canales de relajacion de energía son los principales responsables de la eficiencia en la transformación de la energía del fotón en otras formas utilizables de la misma [158–161]. Dentro de la amplia variedad de sistemas moleculares con estas características, las macromoléculas dendríticas han atraído especial atención debido a su síntesis controlada y arquitectura regular bien definida con numerosas unidades cromóforas individuales. [162–169].

Los dendrímeros, son macromoléculas conjugadas altamente ramificadas, con complejas estructuras tridimensionales muy bien definidas [170]. La alta polarizabilidad y la extensión de la conjugación de las unidades con sistemas de electrones π son las responsables de muchas de las propiedades electrónicas y fotofísicas que hacen a estos compuestos ideales para distintas aplicaciones tecnológicas. Recientes progresos en la síntesis de dendrímeros han permitido nuevos diseños donde se han podido incorporar grupos funcionales con el objetivo de explorar arquitecturas alternativas que puedan conducir a nuevas propiedades optoelectrónicas.

A partir de los trabajos pioneros de Moore y colaboradores, la familia de los dendrímeros compuestos por unidades de fenileno-etinileno (PE) se ha convertido en el centro de diversos estudios teóricos y experimentales [9, 25, 26, 171–174]. Estos compuestos presentan procesos de recolección y de transferencia de energía que los convierten en potenciales sistemas fotosintéticos [9,25,26,171–173]. Su gran número de unidades cromóforas aumenta su absortividad molar. Por otra parte, estas moléculas han mostrado tener una muy eficiente transferencia unidireccional de energía. [9,22,25,36,175–178]. Durante su fotoexcitación y subsecuente relajación energética, la compleja interacción entre los movimientos nucleares, la transferencia de población electrónica entre estados excitados y la variación en la localización/deslocalización de las excitaciones han sido tópicos de intensa investigación. Como resultado, ha sido posible el control coherente de las dinámicas en estados excitados de estos sistemas moleculares [23]. Recientemente, estudios teórico-experimentales de la dinámica fotoinducida en dendrímeros asimétricos de poli-PE ha mostrado que sus mecanismos de relajación y transferencia intramolecular de energía electrónica involucran un colapso ultrarrápido de la función de onda fotoexcitada debido a las transiciones electrónicas no-adiabáticas [179] involucrando múltiples estados excitados.

Luego de la absorción de luz, los caminos de relajación de la energía suelen involucrar procesos de conversión interna y cambios espaciales en la localización de la densidad de transición electrónica. Trabajos experimentales de espectroscopía de absorción y emisión resuelta en tiempo permiten el analisis de la variación de las poblaciones de estados excitados, así como la inferencia en procesos de transferencia de energía electrónica y vibracional [178, 180–182]. Una manera de complementar estos experimentos, es la realización de simulaciones computacionales de estos procesos fotofísicos utilizando NA-ESMD [36, 175, 176]. Esta metodología ha sido utilizada exitosamente para simular el flujo intramolecular del exceso de energía en muchas moléculas orgánicas conjugadas extensas, entre las que se incluyen diferentes dendrímeros compuestos por bloques PE [177].

La flexibilidad de la arquitectura de estos dendrímeros depende de los efectos estéricos entre sus unidades cromóforo [25, 183–185]. Esta puede ser modificada por la incorporación de grupos terminales voluminosos en sus estructuras altamente ramificadas. Las características resultantes de su arreglo conformacional tienen un

impacto significativo sobre la localización de las densidades de transición electrónica y, por lo tanto, sobre la transferencia de energía electrónica intra e inter unidades. El grado de desorden conformacional influye fuertemente en la disponibilidad de los mecanismos de transferencia de energía a través del espacio y a través de los enlaces secuenciales [36].

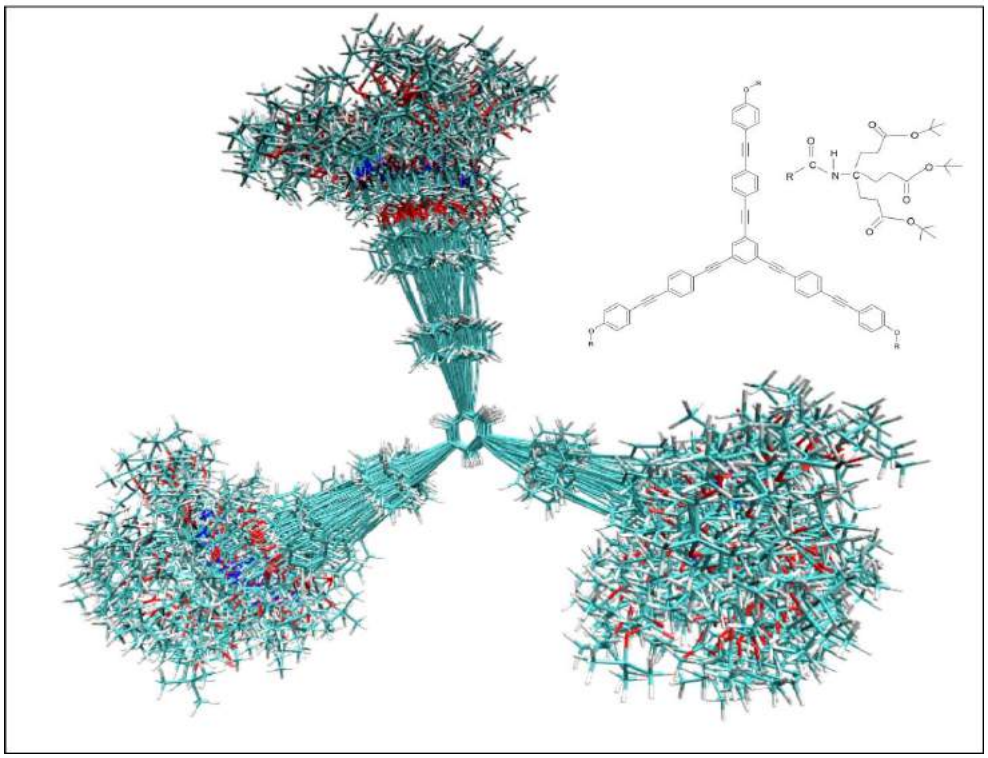

Figura 5.1: Estructura química del dendrímero Ph3PG1. Superposición de fotos obtenidas como resultado de la dinámica molecular en el estado base usando THF como solvente.

Los dendrímeros compuestos por cromóforos con las mismas longitudes de conjugación tienden a ser compactos y su arquitectura no permite evidenciar un claro gradiente intramolecular de energía. Este es el caso del dendrímero en estudio, el cual consiste en tres unidades equivalentes de PE unidas en posición meta a un grupo central abriendo la posibilidad de transferencia de energía inter-ramas. En el estado electrónico base, la sustitución meta rompe la conjugación, lo cual aumenta la localización de las excitaciones [184]. La presencia de acoplamientos electrónicos temporales y la deslocalización de las funciones de onda de estados excitados, han sido previamente corroboradas por cálculos ab-initio y resultados experimentales [27, 150, 177, 181, 186]. La variación en el tiempo de la intensidad de los acopla-

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

mientos no-adiabáticos y de la extensión de la deslocalización del excitón modula la distribución final de la excitación entre las diferentes unidades cromóforo.

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio teórico-experimental donde se analiza la relajación de energía electrónica ultrarrápida y su redistribución en un dendrímero de primera generación Ph3PG1 (1) [36] (Figura 5.1). Para este propósito, se llevaron a cabo simulaciones de NA-ESMD contrastadas con experimentos de espectroscopía resuelta en tiempo.

5.1. Método teórico

La NA-ESMD ha sido implementada a varios tipos de dendrímeros compuestos por unidades de PE [177, 179], ofreciendo una descripción atomística de la transferencia de energía intramolecular y de la localización/deslocalización temporal del excitón durante las dinámicas fotoinducidas de estos sistemas moleculares. Más detalles de la aproximación NA-ESMD, su implementación y parámetros de prueba se pueden encontrar en nuestros trabajos previos [35, 97, 177] y en el capítulo 3.

En este capítulo se estudian las dinámicas fotoinducidas del dendrímero de primera generación Ph3PG1, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. En la Figura 5.1 se muestra la estructura química del mismo, la cual consiste en tres ramas equivalentes de 1,4 bisfenil-etinil conectadas en posición meta a un grupo central. El extremo terminal de cada rama está cubierto por un grupo *alcoxi* sustituyente conectado al éster dendrítico R. La presencia de estos grupos éster dendríticos provoca que el dendrímero sea soluble en solventes orgánicos como tetrahidrofurano (THF), pero no afecta sus propiedades fotofísicas.

Las condiciones iniciales para estas simulaciones fueron generadas a partir de una simulación de dinámica molecular de equilibrio en estado base de Ph3PG1 solvatado con 1958 moléculas de THF. Para la incorporación del THF como solvente se aplicaron condiciones periódicas de contorno en una caja de solvente explícito de densidad igual a 0.891 g/cm^3. El procedimiento anterior se llevó a cabo utilizando el paquete computacional AMBER 12 [45–47, 149] y empleando el campo de fuerzas general (GAFF) [40, 187] descrito en la sección 2.4. Las simulaciones se desarrollaron durante 40 ns para lo cual se empleó un paso de tiempo de 1 fs y un ajuste de temperatura usando un termostato de Langevin con γ=2.0.

El campo de fuerzas GAFF está diseñado para poder describir de forma general moléculas cuyos términos de interacción no están contemplados en otros campos de fuerzas de AMBER. Dentro de este rango de compuestos se encuentran muchas moléculas orgánicas como el sistema Ph3PG1. Debido a esto es necesario realizar un cálculo de cargas parciales previo al desarrollo de la simulación de dinámica molecular de equilibrio. De esta forma se tendrán las cargas necesarias para completar todos los términos de interacciones contemplados en GAFF. En este sentido, se utilizaron cálculos *single-point* BLYP/6-31G* y el esquema de Merz-Kollman para derivar las cargas electrostáticas (ESP) para la geometría correspondiente al mínimo de energía potencial del estado fundamental. Posteriormente, las cargas restringidas (ESP), llamadas ahora (RESP) [188, 189], se obtuvieron imponiendo una condición de simetría sobre los átomos equivalentes, ya que este sistema es simétrico respecto al anillo central. Finalmente, las cargas RESP quedan resumidas en el anexo B.1. Posteriormente se incluyen en el campo de fuerzas GAFF los términos de interacción calculados con estas cargas, para lo cual se utilizó la herramienta ANTECHAMER de AmberTools [56, 190].

Después de la minimización, se procedió a calentar el sistema a 300 K durante 100 ps. Luego, se llevaron a cabo 40 ns de simulación de dinámica molecular de los cuales los primeros 30ns fueron de equilibrado antes de comenzar a colectar el conjunto de condiciones iniciales. Se recolectaron conformaciones durante los posteriores 10 ns a intervalos de 20 ps. Por último, las estructuras iniciales fueron relajadas por un corto tiempo de dinámica molecular usando el Hamiltoniano semiempírico AM1. Esto se realizó con el objetivo de adecuar las estructuras al nivel de teoría AM1 utilizado en las posteriores simulaciones NA-ESMD. Finalmente, se eliminaron las moléculas de THF y se recolectaron 400 configuraciones (condiciones iniciales) para su posterior excitación láser.

En el siguiente esquema se hace un resumen del algoritmo explicado:

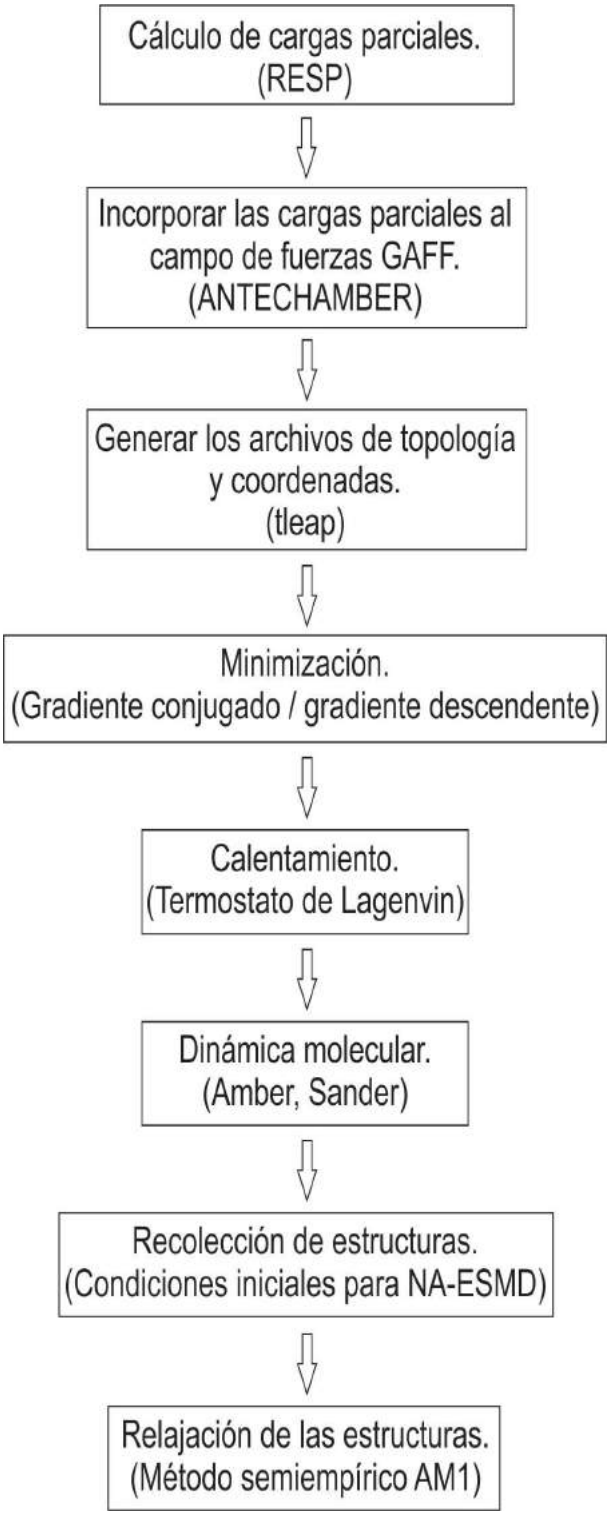

Figura 5.2: Algoritmo para generar las condiciones iniciales.

Para comenzar las simulaciones NA-ESMD estas 400 estructuras se excitaron verticalmente al estado α siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5.3, pa-

ra lo que se centró la energía del pulso del láser en 383 nm. Se ejecutaron 500 fs para cada simulación NA-ESMD empleando un termostato de Langevin para mantener la temperatura a 300 K con un coeficiente de fricción de 2.0 ps^{-1}. Para cada simulación se utilizó un número aleatorio nuevo con el objetivo de evitar algún tipo de sincronización entre ellas [61]. Los grupos terminales de gran volumen se removieron antes de cada simulación NA-ESMD, ya que estos no contribuyen a la excitación, pues solo influyen en la solubilidad de la molécula. En cada simulación se incluyeron 5 estados excitados y sus correspondientes acoplamientos no-adiabáticos. Se empleó un paso de tiempo clásico de 0.1 fs para la propagación de los núcleos y un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs para propagar los grados de libertad electrónicos. Con el objetivo de identificar y analizar los cruces triviales, el paso de tiempo cuántico fue reducido por un factor de 40 en la vecindad de tales cruzamientos (sección 3.1.2).

5.2. Método experimental

El sistema se preparó usando un método convergente descrito detalladamente en diversas publicaciones [36]. Las concentraciones de la muestra para esta caracterización se mantuvieron por debajo de 1μM para evitar cualquier agregación o formación de excímeros, resultando en densidades ópticas menores que 0.1 cm^{-1}. En estas condiciones se obtuvieron los correspondientes espectros de absorción y emisión.

La la dinámica en estados excitados fué analizada utilizando fotoluminiscencia resuelta en tiempo en función de la excitación y de las longitudes de onda de detección. Para caracterizar la fluorescencia en una escala de tiempo de picosegundos se utilizó la técnica de *up-conversion*. La técnica *up-conversion* permite la medición de la evolución temporal de la fluorescencia con un pulso no lineal ultrarrápido en un cristal [191], y esta se expresa como una suma de mezcla de frecuencias de emisión de las moléculas. El ajuste del pulso de excitación (300-400 nm) se derivó del 4^{to} armónico de una señal de salida de un amplificador paramétrico óptico (OPA) impulsado por un sistema láser comercial Ti-zafiro, que consiste en un oscilador Ti-zafiro (Tsunami, Spectra-Physics) y un subsecuente amplificador (Spitfire, Spectra-Physics) con una fracción de repetición de 1 kHz.

Después de excitar la muestra, la fluorescencia se captura utilizando dos espe-

jos parabólicos fuera de ejes y el volumen excitado es impreso sobre un cristal de $\beta - borato$ de bario de 0.5 mm de espesor. Una parte de la salida directa del sistema amplificador láser ($\mu J/pulso$) es débilmente enfocada (50 cm de longitud de enfoque) sobre el mismo cristal y es espacialmente superpuesta con la fluorescencia impresa. La señal UV es colimada y direccionada a un monocromador de 0.25 m (Oriel Cornerstone 260) para ser dispersada y detectada por un tubo fotomultiplicador *visible-blind* (Hamamatsu R7154). El ajuste de los cristales combinado con el escaneo del retraso entre los pulsos de excitación y los pulsos de entrada permiten la medición de la evolución temporal de la fluorescencia a específicas longitudes de onda de emisión [178]. La polarización del haz de excitación es controlada utilizando un compensador Berek. Se usó un impulso de los pulsos con energías menores que 40 nJ y un haz de diámetro de al menos $200\mu m$ para evitar el fotoblanqueo y mantener una respuesta óptica lineal. Las soluciones de la muestra cuyas concentraciones se mantuvieron por debajo de $10\mu m$ (menor que 0.15 mm^{-1}), fueron agitadas durante los experimentos para asegurar la exposición de volúmenes frescos durante cada disparo de láser, y se chequeó la fotoestabilidad antes, durante y después de cada experimento. Los espectros del estado estable de estas muestras fueron comparados con los de soluciones de densidad óptica menor que $0.01mm^{-1}$ usados para caracterizaciones fotofísicas, y no se observaron cambios debido a la formación de agregados o por auto-absorción. El tiempo de resolución del experimento fue medido por correlación cruzada de la dispersión del impulso y el ancho del pulso resultando en pulsos de excitación FWHM $\sim$ 270 fs a 350 nm. Esta función respuesta del instrumento es utilizada para convolucionar el decaimiento y elevar el tiempo de ajuste de los datos experimentales. Por último, se combinaron múltiples escaneos con 4000 disparos de láser promediados en cada paso de tiempo.

5.3. Análisis del espectro de absorción y emisión

En la figura 5.3 se muestran los espectros de absorción teórico y experimental de Ph3PG1 y 1,4 bisfenil-etinilbenceno (uno de los fragmentos de Ph3PG1) disueltos en THF a temperatura ambiente, y en la figura 5.4 se presentan los espectros de emisión experimentales para ambos compuestos.

Los resultados experimentales muestran que la forma del espectro de absorción

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

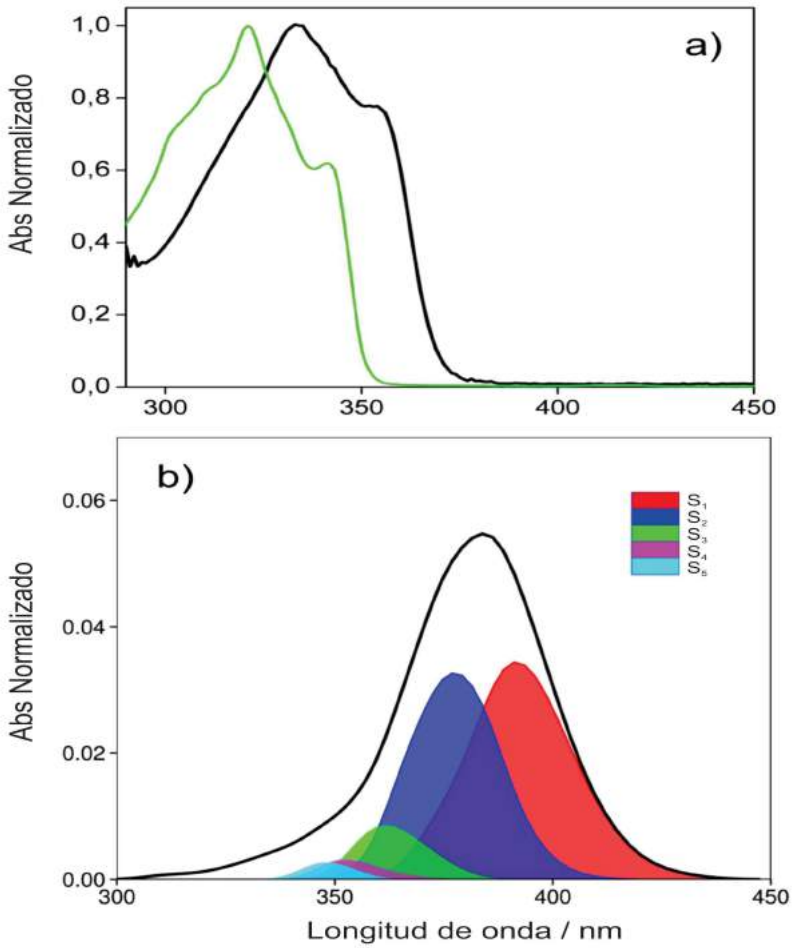

Figura 5.3: a-) Espectros de absorción experimental de Ph3PG1 (negro) y 1,4 bisfenil-etinilbenceno (verde) en THF. b-) Espectro de absorción simulado de Ph3PG1 con las contribuciones de los diferentes estados excitados.

es bastante similar en ambas moléculas, sin embargo la emisión del 1,4 bisfenil-etinil-benceno muestra una clara estructura vibrónica mientras que la emisión de Ph3PG1 no muestra rasgos distintivos. Las bandas vibrónicas no se observan en el espectro de emisión teórico (Figura 5.6) ya que no están incluidas en nuestros cálculos. Por otra parte se puede observar que el espectro de absorción calculado está ligeramente desplazado hacia bajas energías respecto al experimental. Este efecto se ha observado anteriormente en el estudio de otras moléculas similares [36,175,176,179,192], y puede estar relacionado con las propiedades del solvente usado en los experimentos y el nivel de teoría mecano-cuántico empleado, no obstante, se ha demostrado que estas diferencias permiten igualmente el análisis del proceso fotoinducido que ocurre en la molécula dendrítica. Si bien el espectro de absorción teórico se encuen-

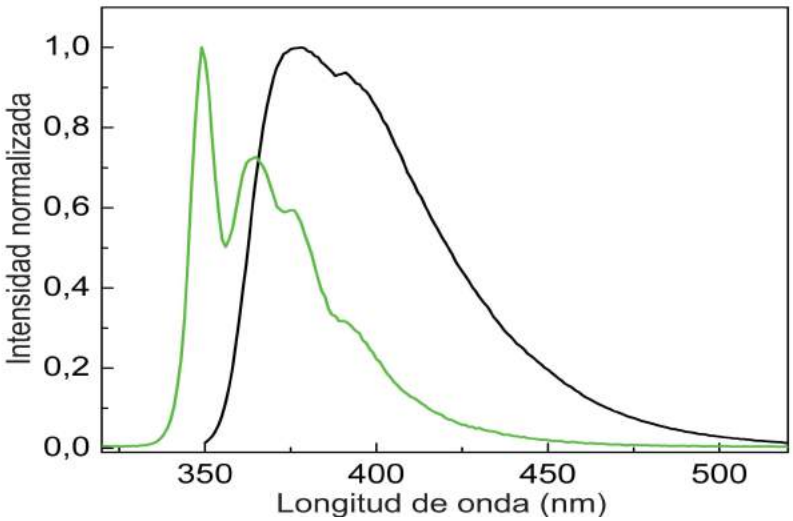

Figura 5.4: a-) Espectros de emisión experimental de Ph3PG1 (negro) y 1,4 bisfenil-etinilbenceno (verde) en THF.

tra significativamente desplazado hacia el rojo respecto al espectro experimental, trabajos previos indican que la diferencia de energía entre estados excitados coincide con los valores experimentales y con valores obtenidos a partir de cálculos más exactos (TDDFT (B3LYP/6-31G*)) [175]. Así, tanto los cálculos de absorción teóricos como los experimentales de Ph3PG1, muestran un desplazamiento hacia el rojo respecto al espectro del 1,4 bisfenil-etinil-benceno de 36 nm y 12 nm respectivamente (Figuras 5.5 y 5.6).

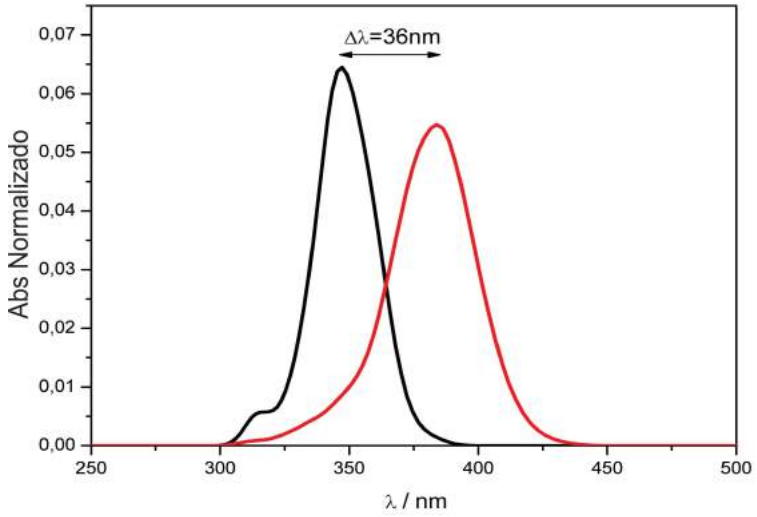

Figura 5.5: a-) Espectros de absorción teóricos de Ph3PG1 (rojo) y 1,4 bisfenil-etinilbenceno (negro).

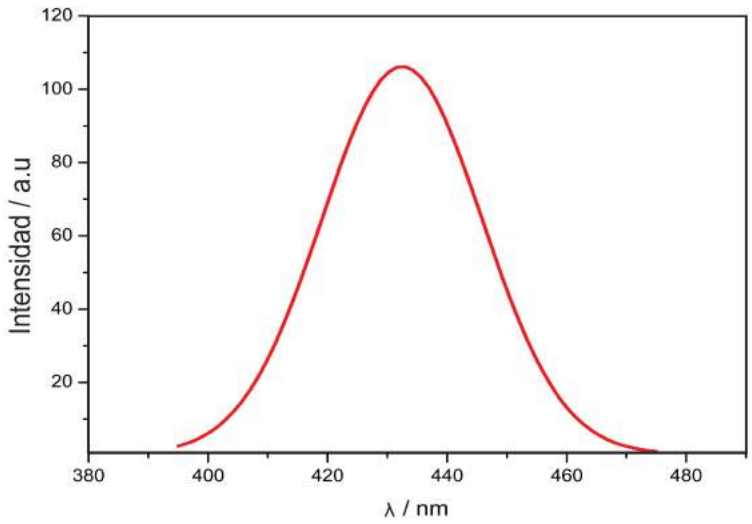

Figura 5.6: Espectro de emisión teórico de Ph3PG1.

El efecto de los sustituyentes *alcoxi* ha sido previamente reportado en diversas publicaciones [183]. Yoshida y colaboradores [193] sintetizaron el oligo (p-fenileno-etinileno) como un sistema π conjugado en forma de barras, y además, caracterizaron sus propiedades fotofísicas. Ellos observaron que los espectros de absorción y emisión estaban desplazados hacia el rojo, y que a medida que aumentaba el número de grupos *alcoxi* sustituidos en posición *para*, ocurría una mejora en la absortividad molar. Este efecto se atribuyó a que los grupos *alcoxi* establecen una donación de electrones a las unidades de PE.

Kolandaivel y colegas [36] calcularon los espectros de absorción y emisión de oligómeros sustituídos y no sustituídos de PE utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) donde los resultados experimentales y teóricos fueron similares, aunque los desplazamientos de los cálculos teóricos fueron mayores que los experimentales. Ellos concluyeron que la sustitución con grupos que donan o eliminan electrones tiene una influencia significativa sobre el espectro.

El desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorción de Ph3PG1 comparado con el de 1,4 bisfenil-etinilbenceno también puede estar relacionado con la rotación de los anillos fenilo. Es bien conocido que el espectro de absorción de los oligómeros de PE está fuertemente afectado por la rotación de los anillos fenileno [97, 194]. En el estado base, la barrera de energía para la rotación de estos anillos es muy pequeña (cerca de K_BT, 0.59 kcal/mol para el difenilacetileno en fase gaseosa) y por tanto, el

potencial del estado base es casi plano [194]. Sin embargo, debido a la presencia de los grupos terminales de gran volumen *ter-butil-éster*, se espera que existan barreras de energía más altas para el dendrímero Ph3PG1. Por tanto, Ph3PG1 se vuelve más planar y con mayores longitudes de conjugación que sus correspondientes unidades 1,4(bisfenil-etinil). En la Figura 5.3 (panel inferior) se muestra el espectro calculado y se pueden ver las contribuciones de cada estado excitado a la banda de absorción total, la cual está compuesta de un 46 $\%$ del estado S_1, un 37 $\%$ del S_2 y un 9 $\%$ del S_3, con pequeñas contribuciones de los estados de más alta energía.

5.4. Análisis del acoplamiento inicial

Con el objetivo de investigar la extensión del acoplamiento entre las unidades de PE en los diferentes estados excitados, se analizó para el conjunto inicial de conformaciones en el estado base, la distribución de los valores de las TD localizadas sobre cada rama (i) de PE, $\rho_i^{g\alpha}(0)(\alpha = 1, 2, 3)$(ecuación 5.1).

$$(\rho_i^{g\alpha}(t))^2 = \sum_{n_A m_A} (\rho_{n_A m_A}^{g\alpha}(t))^2 + \frac{1}{2} \sum_{n_B m_B} (\rho_{n_B m_B}^{g\alpha}(t))^2 \tag{5.1}$$

siendo A el subíndice que representa a los átomos de una rama individual, B el subíndice referido a los átomos compartidos entre dos ramas.

Para cada estado inicial S_α, si la TD inicial estuviese localizada sobre una sola rama i, se podría esperar una distribución estrecha cerca de $\rho_i^{g\alpha}(0) = 1$, mientras que una TD completamente deslocalizada podría reflejar una distribución de $\rho_i^{g\alpha}(0) = 0{,}33$. En este trabajo calculamos la localización de la TD en cada rama para cada conformación muestreada de forma independiente, y analizamos sus distribuciones a t=0 (Figura 5.7).

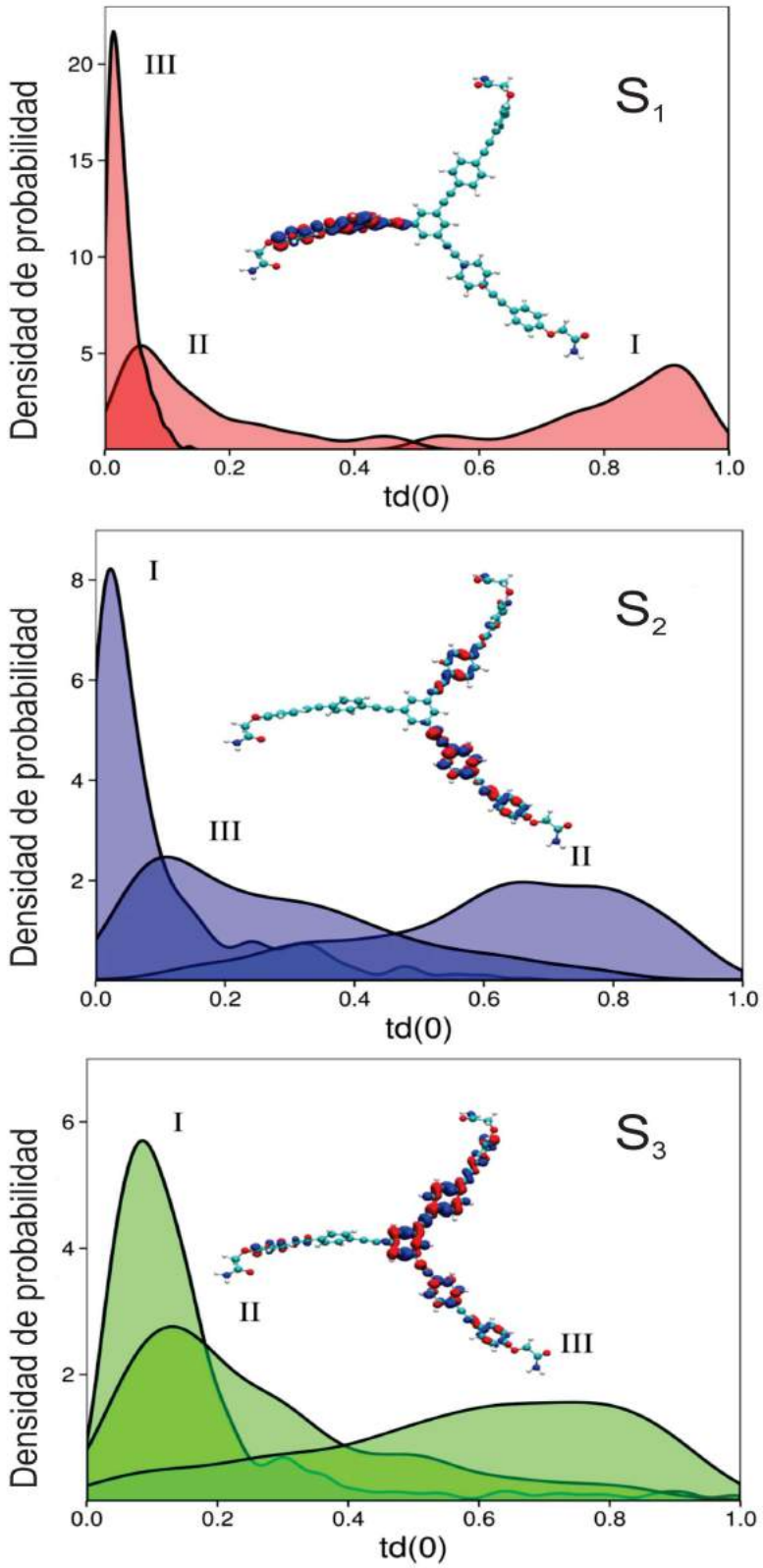

Figura 5.7: Distribución de la TD de cada rama entre los diferentes estados para todas las configuraciones iniciales. Las ramas han sido etiquetadas como I, II, III de acuerdo a sus valores de $\rho_i^{g\alpha}(0)$ para la transición $S_1 \longleftarrow S_0$, teniendo I el mayor valor en S_1, y III el menor. Los paneles medio e inferior muestran $\rho_i^{g\alpha}(0)$ para las transiciones $S_2 \longleftarrow S_0$ y $S_3 \longleftarrow S_0$ respectivamente. Las etiquetas de las ramas son las mismas en todos los gráficos.

Se pueden observar amplias distribuciones que surgen debido a la diversidad conformacional a temperatura ambiente, lo que conduce a estados electrónicos con contribuciones provenientes de diferentes sitios de la molécula. Este análisis de la distribución espacial de las TD permite el entendimiento de la naturaleza de los estados electrónicos, los cuales se han marcado de acuerdo a su incremento de energía, pero cuya composición puede cambiar según cambian las conformaciones de la muestra [176, 177]. En la Figura 5.7, para la transición $S_1 \longleftarrow S_0$, las ramas están marcadas como: I, la rama con mayor valor de $\rho_i^{gS_1}(0)$, II la rama para el valor que le sigue de $\rho_i^{gS_1}(0)$ y III, la rama con menor valor de $\rho_i^{gS_1}(0)$. Así, en el panel superior de esta figura, se muestra la distribución de las TD para las diferentes ramas en S_1 donde, se ve claramente que el estado S_1 está mayormente localizado sobre una sola rama (I), teniendo la rama II una menor localización de la TD y la rama III prácticamente nada de esta. Por otra parte, el panel intermedio muestra la distribución de la TD para las tres ramas en S_2 y el panel inferior muestra la distribución para S_3. Estos dos paneles establecen que ni el estado S_2 ni el S_3 contribuyen a la TD para la rama I, ya que en ambos casos, la rama I tiene una distribución bien estrecha cercana a 0. El estado S_2 tiene su TD distribuida con una pequeña asimetría entre las otras dos ramas (II y III), mientras que el estado S_3 muestra una imagen casi especular de su distribución de TD. De esta figura se puede concluir que las ramas II y III muestran la población de los estados excitados para dos estados diferentes, y que por el contrario, la rama I está poblada solamente por el estado S_1. Estas distribuciones también se pueden analizar en términos de su simetría. Este dendrímero adopta una simetría D_{3h} cuando es completamente minimizado en su estado electrónico base. En este caso, se pueden asignar sitios de energía sobre cada rama, con algún débil acoplamiento entre ellas, y las energías y los orbitales pueden ser analíticamente obtenidos dentro del modelo de Excitón de Frenkel [195–197]. Por lo tanto, se puede encontrar que un estado está principalmente localizado sobre una rama, mientras que los otros dos están deslocalizados sobre las otras dos ramas, lo cual coincide con los resultados presentados a temperatura ambiente.

Dados los diferentes patrones de localización para los diferentes estados excitados, las dinámicas fotoinducidas de los procesos de relajación electrónica $S_n \rightarrow S_m$ también pueden involucrar intercambio de energía entre las ramas. Los procesos de

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

localización/deslocalización entre ramas equivalentes de un dendrímero pueden ser analizados utilizando la técnica de anisotropía de emisión resuelta en tiempo a escalas de tiempos de femtosegundos. En este marco, la muestra es excitada con luz polarizada linealmente. La emisión es una función del tiempo, y es detectada seleccionando las polarizaciones paralelas y perpendiculares, tomando como referencia el plano de polarización inicial. Así, midiendo los cambios ultrarrápidos de polarización después de la excitación de Ph3PG1, se puede obtener información acerca de las dinámicas de estado excitado y de la extensión de los acoplamientos entre las ramas. Ya que la pérdida de anisotropía, debido a la rotación de las moléculas, ocurre en la escala de los nanosegundos, es posible caracterizar procesos rápidos sin interferencia por difusión rotacional. Se utilizó la técnica de *up-conversion* ultrarrápida para explorar la dinámica en estado excitado del dendrímero Ph3PG1, para lo cual, se hizo una disolución del mismo en THF y luego se excitó a 340 nm (cerca del máximo de absorción). Por otro lado, la emisión fue detectada a 376 nm. La anisotropía resuelta en tiempo fue calculada usando los datos experimentales del decaimiento fluorescente paralelo y perpendicular (Figura 5.8).

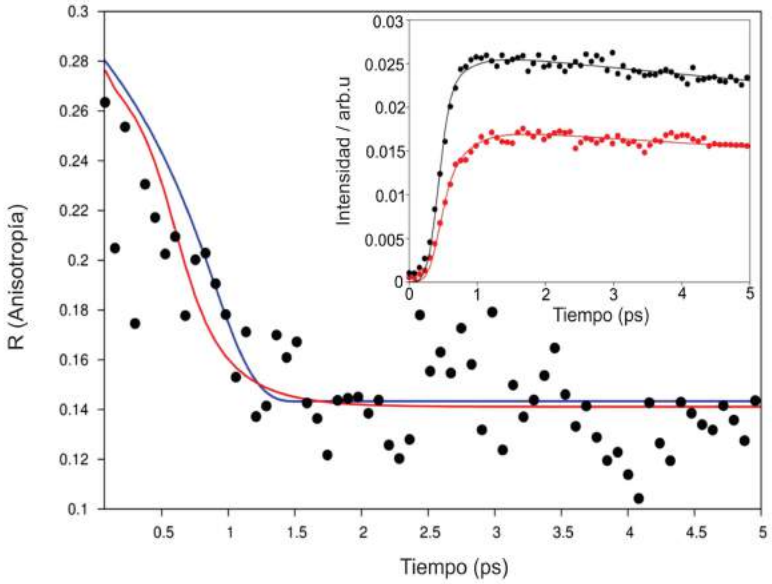

Figura 5.8: Anisotropía de fluorescencia para el dendrímero Ph3PG1 disuelto en THF. Decaimiento experimental (negro), ajuste (rojo) y simulado (azul). (Recuadro) Fluorescencia resuelta en tiempo a polarización paralela (puntos negros) y a polarización perpendicular (puntos rojos). Los respectivos ajustes se representan por líneas sólidas y son obtenidos por convolución con un IRF a 300fs.

Las intensidades individuales de emisión polarizada fueron ajustadas a través de una suma de exponenciales convolucionadas con la función de respuesta del instrumento. La anisotropía medida experimentalmente fue graficada con la resultante del ajuste de sus componentes individuales. Como resultado, se obtiene una componente de decaimiento muy rápida, sobre los 330 fs. Otros parámetros utilizados en estos ajustes fueron una constante de decaimiento de tiempos muy largos obtenida a partir de un medidor TCSPC y una componente de tiempo de 3 ps caracterizada por las mediciones de *up-conversion* y asignada al enfriamiento vibracional. Los valores de anisotropía final son ligeramente mayores a 0.1, lo que se esperaba para una configuración planar.

Con el objetivo de simular la anisotropía de fluorescencia utilizando simulaciones NA-ESMD, se necesita calcular la función de correlación en el tiempo del momento dipolo de absorción normalizado de Ph3PG1 a tiempo 0, $\vec{\mu}_A(t=0)$ y su momento dipolo de emisión normalizado a tiempo t, $\vec{\mu}_E(t)$ [197] (sección 4.6). En este caso, la resultante curva de anisotropía es convolucionada con un pulso de láser gaussiano

según la ecuación 5.2 y graficada en la Figura 5.8 (azul) donde se puede ver una marcada similitud con los experimentos.

$$R(t) = \frac{\int_0^\infty dt' N(t - t' - t_{ini}) r(t')}{\int_0^\infty dt' N(t - t' - t_{ini})} \tag{5.2}$$

donde $N(t - t_{ini}) = exp\,[-(t - t_{ini})^2 / FWHM^2]$, siendo $t_{ini} = 900fs$, el tiempo de activación del láser, t' el tiempo de integración para la convolución y $r(t')$ la anisotropía simulada(ecuación 4.4).

Varnavski y colaboradores utilizaron similares mediciones de anisotropía para investigar la cinética de rápida deslocalización de energía [151]. Estos estudios analizaron dendrímeros con dos tipos de simetría (C_3 y T_d), y ambos casos observaron que la anisotropía decae en la escala de los femtosegundos. La tasa del proceso de deslocalización de energía fue altamente dependiente de la naturaleza de la parte central. En el caso de un centro compuesto por un nitrógeno, la deslocalización fue más rápida (a los 35 fs aproximadamente), ya que se establece un fuerte acoplamiento entre los segmentos lineales. Luego, se reemplazó el nitrógeno por un centro compuesto por adamantino, y en este caso, observaron que la deslocalización fue más lenta (a los 880 fs aproximadamente), lo que reveló un débil acoplamiento. Ruseckas y colegas [198], describieron un proceso de 100 fs en el cual la relajación nuclear conduce a un esparcimiento del excitón en un área extensa, cambiando así la efectiva orientación del momento de transición dipolo.

En el dendrímero Ph3PG1, el valor de anisotropía inicial $r(0) = 0{,}28$ es más bajo que el esperado ($r_{max} = 0{,}4$), lo que nos lleva a concluir que el proceso ultrarrápido es enmascarado por la convolución con la respuesta del instrumento. Los estados excitados calculados inicialmente muestran algún grado de localización (Figura 5.7). Pero, como ocurre una transferencia de energía, las redistribución de la TD entre las diferentes ramas conducirá a una alternación del momento dipolo de transición. Esta alternación de la orientación del momento dipolo de transición puede ocurrir a través de dos posibles mecanismos. En el primer caso, sucede una verdadera deslocalización de la función de onda debido al fuerte acoplamiento entre los cromóforos equivalentes, o también, debido a la relajación nuclear [198]. En el segundo caso, la función de onda mantiene su naturaleza localizada sobre una rama individual, pero salta de una a otra conducida por un débil acoplamiento entre ellas. Las robustas

coincidencias entre los resultados experimentales y la anisotropía simulada, permite la utilización de estos cálculos computacionales para discernir entre estos dos mecanismos de pérdida ultrarrápida de anisotropía de polarización.

En primer lugar, en la Figura 5.9(panel superior) analizamos la variación temporal de las poblaciones de los distintos estado electrónicos excitados S_n resultado de las simulaciones NA-ESMD.

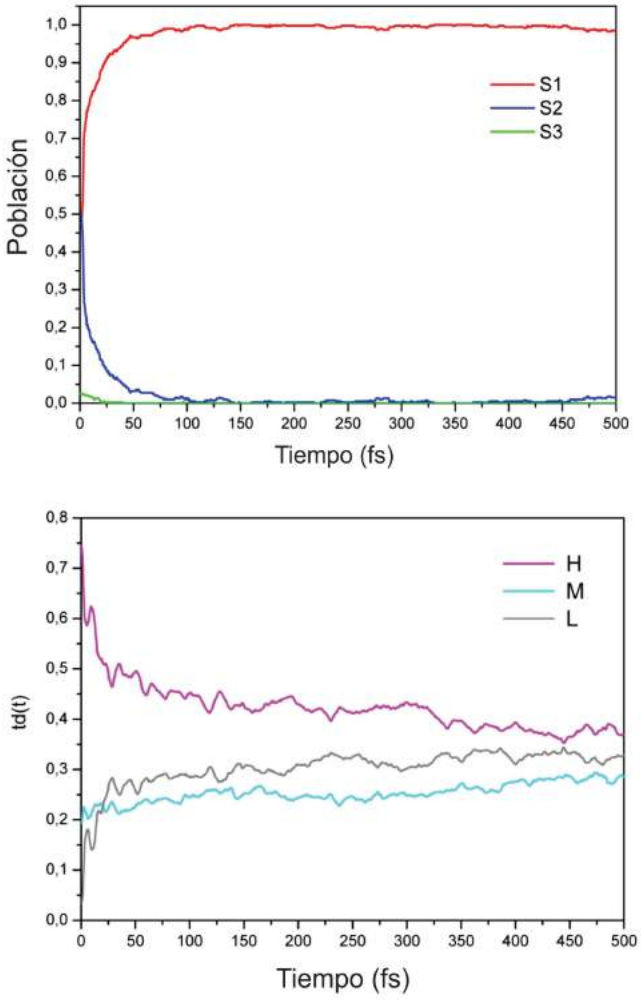

Figura 5.9: Evolución el en tiempo de las poblaciones, descrita por estados (panel superior) y espacialmente (panel inferior). En el panel inferior se muestra las TD promediada sobre todos los miembros del conjunto de trayectorias. En la descripción espacial se asigna como H, M y L a las ramas que mayor, mediana y menor TD tienen a t=0.

En la descripción espacial del intercambio ultrarrápido de la TD entre las ramas, durante los primeros 5-10 fs se observó un cambio ultrarrápido en la distribución espacial de la excitación desde la rama H→M→L. La ausencia de un gradiente de

energía conduce a una redistribución ultrarrápida de energía entre las unidades cromóforas isoenergéticas. Un análisis de los intercambios de TD entre las ramas muestra que la mayoría de las variaciones en el tiempo que involucran grandes valores de $\triangle$TD ocurre en los primeros 10 fs. Después de este tiempo solo se observan variaciones en la localización de las TDs de pequeña magnitud, los cuales continúan sucediendo por períodos de tiempo más largos. Ya que en la Figura 5.9 se muestran valores promedio sobre el conjunto de trayectorias, no es posible elucidar si la alternancia espacial aparece debido a los saltos entre las unidades o debido a la deslocalización de la función de onda entre las diferentes ramas. Con el análisis de la distribución de los miembros de un conjunto de trayectorias, se puede obtener una interpretación de los datos experimentales, y un entendimiento de la dinámica en estado excitado. Un descriptor muy eficaz es la evaluación de las distribuciones de las TDs en cada rama. En la Figura 5.10 (panel inferior) se presenta la distribución de las TD entre las tres ramas a tiempos diferentes de la evolución del sistema.

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

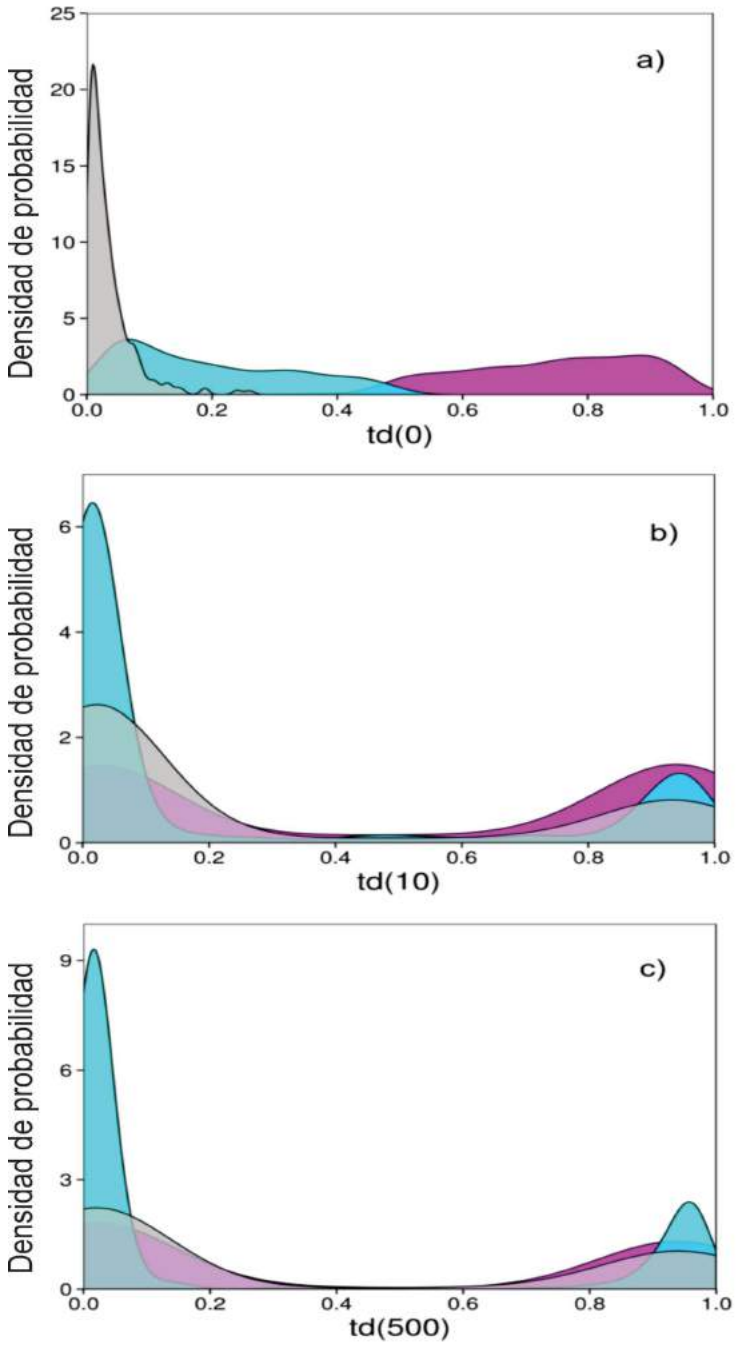

Figura 5.10: Evolución en el tiempo de la distribución de la fracción de TD electrónica localizada sobre cada rama individual. Las ramas son clasificadas de acuerdo a su valor inicial de fracción de TD como: H (magenta), M(cyan), L(gris). Se presentan tres paneles: a-) t=0, b-) t=10 fs y c-) t=500 fs.

Para cada rama, se muestran las TDs correspondientes a la suma de las contribuciones de los tres estados excitados. Inmediatamente después de la excitación, la TD es generalmente distribuida entre dos ramas de forma desigual, mientras que la rama restante no es excitada. A medida que la dinámica evoluciona, las transiciones

se vuelven espacialmente localizadas. Para el final de las simulaciones (500 fs), la distribución de la probabilidad de los valores de TD muestra que cuando la TD está localizada sobre una rama dada (bandas estrechas con TD$\sim$1) las otras dos ramas deben tener valores de TD$\sim$0. Además, para tiempos avanzados se obtuvieron gráficos similares para las tres ramas, lo que muestra que después de que la dinámica ha concluido, la distribución del conjunto de trayectorias tiene alrededor de tres configuraciones con la TD confinada en una rama dada, y la elección de esta rama es aleatoria dando un incremento de los promedios vistos en la Figura 5.9.

Por otro lado, se construyeron histogramas de la evolución temporal del paquete de ondas. En este caso utilizamos la localización de la TD en una determinada rama al tiempo inicial como referencia, así, el gráfico representado en a-) muestra la distribución temporal de la TD para la rama que mayor TD tiene al tiempo inicial, en b-) se muestra para la rama que continua en valor de TD al tiempo inicial y en c-) la rama que menor TD tiene a tiempo inicial. En todos los casos se observa una clara localización de la TD, corroborando que no existe una deslocalización de la TD (Figura 5.11).

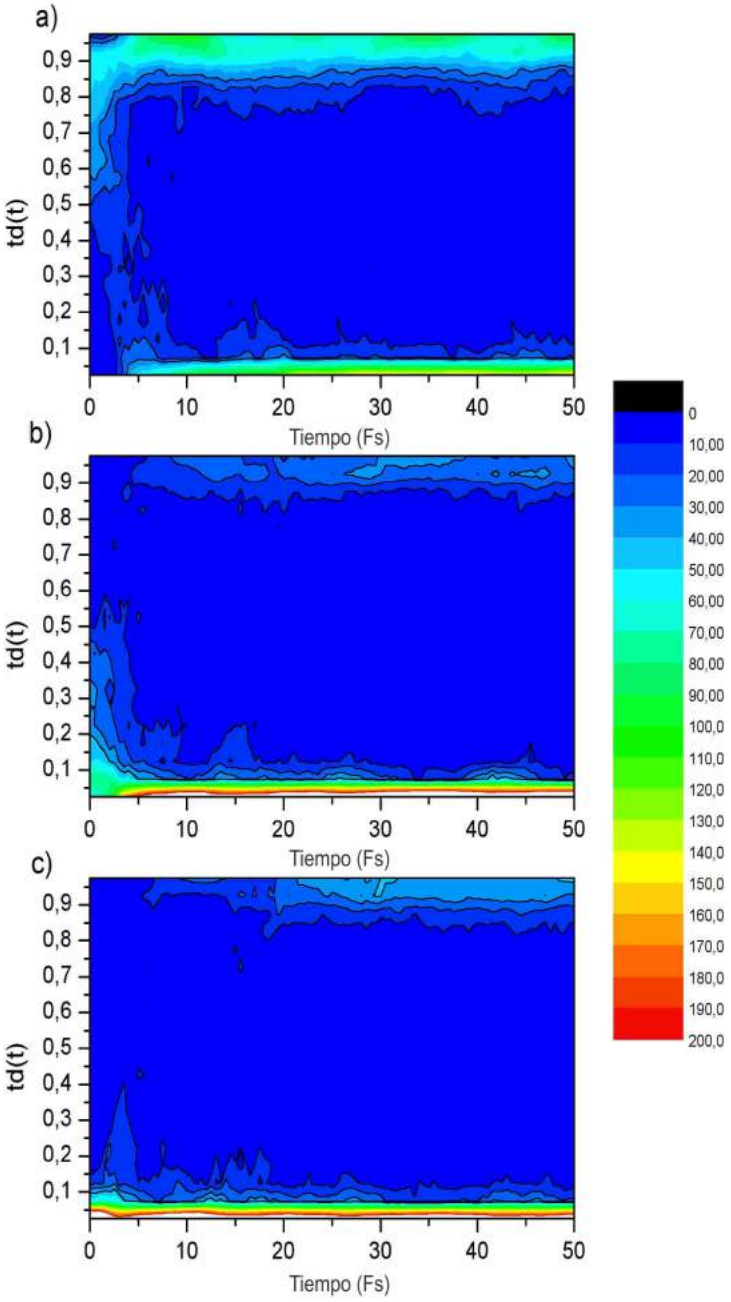

Figura 5.11: Evolución en el tiempo de la distribución de la fracción de TD electrónica localizada sobre cada rama individual. Las ramas son clasificadas de acuerdo a su valor inicial de fracción de TD como: a-) Rama que mayor fracción de TD tiene a t=0, b-) Rama con valor intermedio de la fracción de TD a t=0 y c-) Rama con menor valor de la fracción de TD a t=0.

Estos resultados demuestran de manera inequívoca, que existe un mecanismo de confinamiento inicial de la excitación espacial dentro de una rama individual seguido por el salto de la TD (anteriormente localizada) entre las diferentes ramas. El primer

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

proceso tiene lugar debido a la transferencia de energía $S_2 \rightarrow S_1$ y ocurre a tiempos muy cortos, mientras que el segundo proceso corresponde a la transferencia de energía entre las ramas, manteniéndose la población en S_1, y ocurre de forma más lenta.

Es interesante comparar los resultados de este dendrímero simétrico con los de dendrímeros asimétricos previamente estudiados [179]. En tales dendrímeros, las energías y los acoplamientos de los modos vibracionales tienden a una localización del estado excitado en un segmento del esqueleto dendrítico antes del último paso de la transferencia de energía hacia el estado excitado de más baja energía. En este trabajo, inmediatamente después de la fotoexcitación, ocurre una distribución espacial que corresponde a una pequeña deslocalización debido a la contribución de los diferentes estados que residen en las ramas complementarias. Después de un periodo inicial de alta actividad, que está conducido por la transferencia de población desde $S_2 \rightarrow S_1$, los cambios en la TD se vuelven más pequeños y duran varios cientos de femtosegundos implicando que las ramas se vuelvan menos acopladas. Como resultado de esto, se observa que el excitón es atrapado aleatoriamente sobre las diferentes unidades de PE con similares probabilidades finales para cada rama de retener significativas contribuciones de la TD del estado de más baja energía.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Los polímeros orgánicos conjugados han surgido recientemente como candidatos prometedores para su empleo en dispositivos electrónicos que van desde células fotovoltaicas hasta diodos emisores de luz. Sus atractivas propiedades electrónicas surgen del sistema de π-electrones extendido, deslocalizado y altamente polarizable, que permite excitaciones móviles. La aproximación de Born-Oppenheimer sólo es válida para el estudio de la fotodinámica en pequeñas regiones del espacio de configuración donde la dinámica del sistema puede ser descrita por un único estado desacoplado. Para muchos sistemas, este tratamiento se vuelve inválido y los acoplamientos no-adiabáticos (NA) deben ser introducidos para explicar la interacción entre estados excitados.

A diferencia de los semiconductores tradicionales, los POCs (Polímeros Orgánicos Conjugados) se caracterizan por altos NA debido a sus estructuras moleculares relativamente flexibles compuestas por unidades cromóforas equivalentes. Las dinámicas NAs (más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer) definen la evolución de las excitaciones electrónicas en los materiales moleculares ópticamente activos, incluidos los POCs. Estas nos permiten describir una serie de procesos fundamentales y complejos tales como la relajación no radiativa al estado base o a los estados excitados de más baja energía, la transferencia de energía influenciada por la evolución espacial de las excitaciones y la transformación de la energía de fotoexcitación en energía eléctrica a través de la separación de cargas.

El modelado computacional mediante simulaciones NA-ESMD resulta un complemento de los experimentos, ya que a partir de las simulaciones podemos aprender

acerca de la relajación energética (vibracional y electrónica) y las tasas de transferencia entre estas, además de que podemos tener detalles de los acoplamientos no-adiabáticos y su relación con los movimientos y conformaciones moleculares. Por otro lado, se pueden obtener características espectroscópicas e información a nivel molecular que no puede ser detectada únicamente mediante la medición.

La presente tesis ha implicado el ajuste, implementación y uso extendido de métodos de simulaciones de dinámica no-adiabática en sistemas moleculares conjugados extendidos involucrando múltiples estados electrónicos y vibracionales acoplados. En el enfoque NA-ESMD, la preparación de las condiciones iniciales es un paso preliminar crítico en las simulaciones. El muestreo inicial del espacio conformacional debe ser adecuado para representar el conjunto equilibrado de moléculas en unas condiciones termodinámicas dadas.

En esta tesis hemos estudiado la dinámica fotoinducida del polifluoreno (PF) conjugado tipo Spiro-*linked* que representa un modelo de agregado molecular débilmente interactuante donde se puede transferir energía entre sus partes cromóforas. El acoplamiento despreciable entre las cadenas monoméricas resulta en una banda de absorción compuesta por iguales contribuciones de los dos estados de más baja energía S_1 y S_2, donde inicialmente cada uno de estos estados está completamente localizado sobre solo una de las cadenas de estos dos oligómeros. Mientras que el paquete de ondas inicial creado por excitación láser tiene similares contribuciones de los estados electrónicos S_1 y S_2, una eficiente y ultrarrápida localización de toda la población electrónica en el estado de más baja energía S_1 es observada durante la dinámica en estado excitado. Por esta razón, el espectro de emisión de este PF conjugado es similar al de un monómero individual.

El proceso de relajación electrónica durante 500 fs de simulaciones de dinámica molecular ocurre mediante la contribución de dos caminos distintos. El canal intercromóforo involucra una conversión interna de los dos estados excitados de más baja energía y por tanto, la transferencia de energía electrónica entre las cadenas es seguida de la subsecuente relajación vibracional. Por el contrario, el canal intracromóforo implica la relajación de la energía electrónica en la misma cadena que fue inicialmente excitada, proceso que es similar a la relajación de un monómero individual. El PF conjugado Spiro-*linked* representa un caso de molécula conjugada

donde estados no interactuantes localizados sobre diferentes mitades de la molécula comparten un rango común de energía. Como consecuencia del acoplamiento despreciable entre las cadenas, los cruces triviales entre los estados S_1 y S_2 son comunes y requieren algoritmos numéricos específicos [46, 199].

Para analizar la dinámica electrónica, utilizamos la distribución espacial de la densidad de transición electrónica, ya que la asignación de los estados adiabáticos en términos del ordenamiento de energía es inapropiado. Esto nos permite discriminar entre familias de trayectorias según los canales de relajación energética que siguieron (intra o intercromóforo). Las relativas contribuciones de estos caminos, varían sustancialmente con la temperatura: alrededor de un 50 % y un 20 % de la población electrónica experimenta una alta tasa de transferencia de energía intracromóforo a 300 K y una menor tasa a 10 K respectivamente. Se puede notar, que a baja temperatura, la transferencia de energía ocurre dentro de los primeros 20 fs de dinámica, antes de que tenga lugar la relajación vibracional. En cambio, a temperatura ambiente, lo anterior se observó por encima de 100 fs debido a las fluctuaciones térmicas que llevan a estados resonantes.

La relajación vibracional, concomitante a la relajación electrónica, conduce a la planarización de una sola de las cadenas del dímero y a la consecuente reducción de los *bond length alternation*, mientras que, la otra cadena permanece sin cambios [114]. Así, las magnitudes anteriores pueden caracterizar el movimiento nuclear acoplado a la dinámica electrónica, el cual contribuye a la relajación vibracional a lo largo de la PES electrónica del estado excitado.

En la segunda parte de la tesis, simulamos el proceso de fotoexcitación, y subsecuente redistribución espacial ultrarrápida y relajación de energía electrónica en dendrímeros de primera generación. En este caso también se hizo un pequeño estudio experimental donde avalamos nuestras aproximaciones. Los resultados obtenidos de nuestras simulaciones lograron un excelente acuerdo con medidas experimentales de anisotropía de fluorescencia resuelta en tiempo.

Para estas moléculas, se pudo ver que después de la excitación, tuvo lugar una eficiente y ultrarrápida transferencia de energía desde $S_2 \rightarrow S_1$. Los experimentos de anisotropía resuelta en tiempo muestran una alternación ultrarrápida de la orientación del momento dipolo de transición en aproximadamente 300 fs, por lo que se

Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto, Universidad Nacional de Quilmes

plantea la interrogante sobre el mecanismo de deslocalización/localización de la función de onda. Así, para entender la dinámica en estado excitado y el proceso detrás de la transferencia de energía, se deben elegir descriptores que sean adecuados y representativos de la situación, los cuales en este caso, corresponden a la distribución espacial de las funciones de onda de estados excitados relativos a la identidad de cada estado electrónico al momento de la excitación. Nuestros resultados reflejan una pérdida consistente de anisotropía debido a la transferencia de energía inicial entre estados adiabáticos. Este proceso es seguido por una localización aleatoria del excitón en las diferentes unidades de la molécula a medida que se vuelven menos acopladas. Pequeñas distorsiones estructurales introducidas por fluctuaciones térmicas rompen la degeneración entre cromóforos químicamente idénticos, conduciendo a una transferencia de energía ultrarrápida que termina en la localización de la excitación en un solo fragmento y su mezclado espacial (*spatial scrambling*) en el ensemble. El conjunto final de estas localizaciones, describe una distribución aleatoria de excitones atrapados sobre diferentes unidades de fenileno-etinileno donde cada una retiene una probabilidad similar de contribución a la TD del estado electrónico de más baja energía.

El proceso de redistribución espacial de la energía en exceso entre unidades cromóforas está dirigido por la falta de un gradiente de energía. Experimentalmente, la pérdida de emisión polarizada puede ser asignada al confinamiento de la función de onda electrónica en una sola rama, la cual después salta entre las distintas ramas sin verificar su expansión sobre toda la molécula. Destacamos la importancia del modelado en la interpretación de medidas de anisotropía de fluorescencia resuelta en tiempo para poder discernir entre los posibles escenarios de estados localizados en unidades cromóforas idénticas vs deslocalización.

Para terminar de concluir, las simulaciones de dinámica molecular no-adiabática presentadas en este trabajo proveen de una completa información atomística en el tiempo de los procesos de relajación electrónica y vibracional, ofreciendo una adecuada descripción del mecanismo de transferencia de energía intra o inter-cromóforo.

ANEXO A

Tipos de átomos incluidos en GAFF

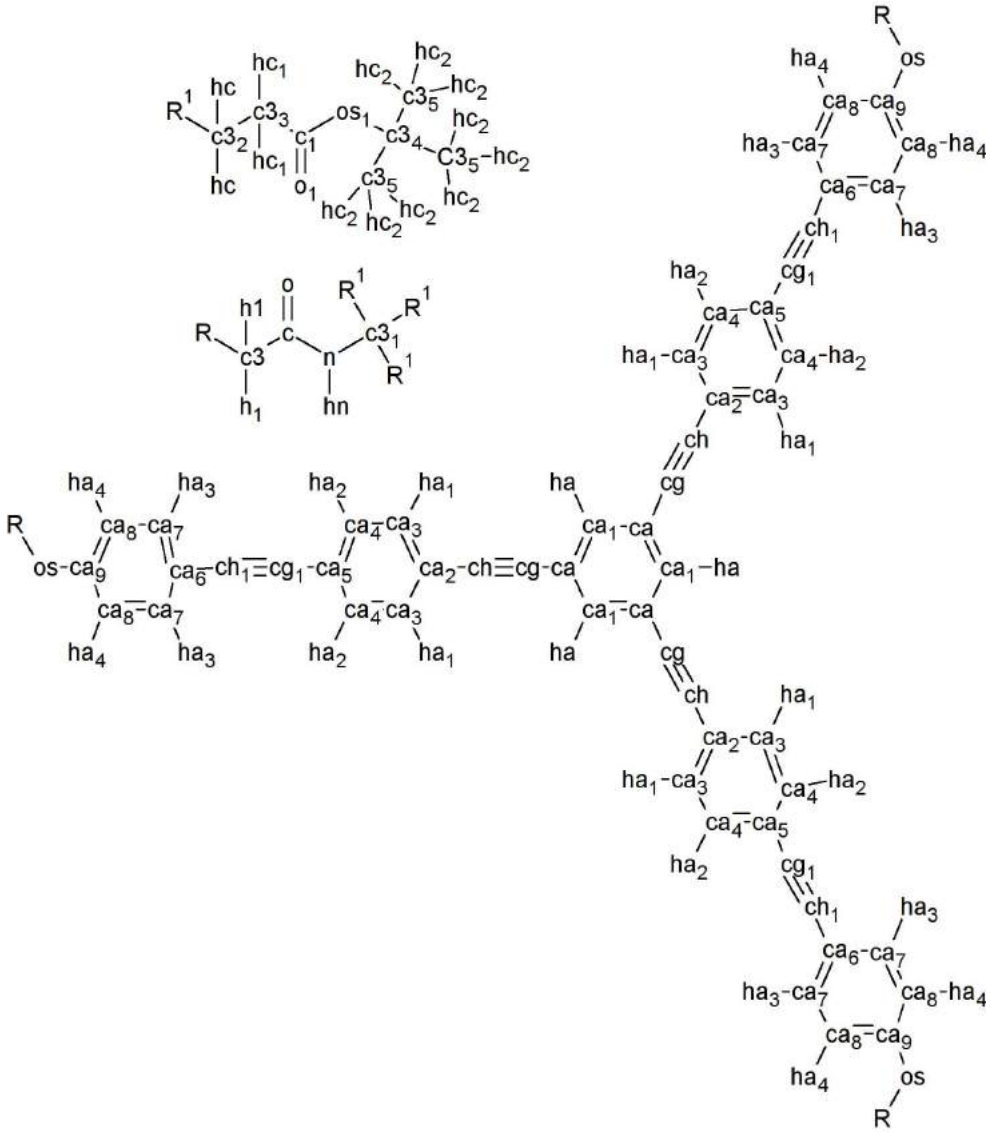

Figura A.1: Representación de los tipos de átomos (GAFF) de Ph3PG1.

ANEXO B

Cargas Parciales calculadas con RESP

Tipo de Átomo	Carga	Tipo de Átomo	Carga
ca	-0.009453	ha_3	0.127621
ca_1	-0.044345	ha_4	0.153541
ca_2	0.052555	c_3	-0.013105
ca_3	-0.141013	c	0.569918
ca_4	-0.141046	o	-0.553309
ca_5	0.083028	n	-0.502848
ca_6	0.091723	c_{3_1}	0.008109
ca_7	-0.132922	h_1	0.087387
ca_8	-0.173004	hn	0.289401
ca_9	0.168230	c_{3_2}	-0.017725
cg	-0.132756	c_{3_3}	-0.119141
ch	-0.048562	c_1	0.707108
cg_1	-0.002379	o_1	-0.536733
ch_1	-0.187294	os_1	-0.500557
os	-0.266553	c_{3_4}	0.578504
ha	0.153939	c_{3_5}	-0.329160
ha_1	0.152213	hc	0.062337
ha_2	0.153692	hc_1	0.041098
hc_2	0.080675	–	–

Tabla B.1: Cargas RESP de Ph3PG1.

Publicaciones

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

- D. Ondarse Alvarez, A. E. Roitberg, S. Tretiak, S. Fernandez-Alberti y V. Kleiman. "Ultrafast electronic energy relaxation in a phenylene-ethynylene dendrimer leads to random inter-branch redistribution". Physical Chemistry Chemical Physics. The Royal Society of Chemistry. (august 09, 2016).
  DOI:10.1039/C6CP04448D

- R. Franklin-Mergarejo, D. Ondarse Alvarez, S. Tretiak, S. Fernandez-Alberti. "Carbon nanorings with inserted acenes: breaking symmetry in excited state dynamics". Scientific Reports. London. (august 04, 2016).
  DOI: 10.1038/srep31253

- D. Ondarse Alvarez, S. Tretiak, N.Oldani, S.Fernandez-Alberti. " Computational Study of Photoexcited Dynamics in Bichromophoric Cross-Shaped Oligofluorene". The Journal of Physical Chemistry (October 23, 2014). J. Phys. Chem. A 2014, 118, 10742-10753. dx.doi.org/10.1021/jp504720n

Bibliografía

[1] N. S. Lewis y D. G. Nocera. Proc. natl. acad. *Sci. USA*, 2006.

[2] A. C. Benniston y A. Harriman. Artificial photosynthesis. *Materials Today*, 2008.

[3] C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten y K. Müllen. *Chemical reviews*, 2010.

[4] S. Günes, H. Neugebauer y N. S. Sariciftci. *Chemical reviews*, 2007.

[5] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil y V. Coropceanu. *Accounts of chemical research*, 2009.

[6] C. J. Brabec, V. Dyakonov y Ed. Scherf. Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies. *WILEY-VCH: Weinheim*, 2008.

[7] R. F. Service. *Science*, 2011.

[8] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang y C.-S. Hsu. *Chemical reviews*, 2009.

[9] S. F. Swallen, R. Kopelman, J. S. Moore y Devadoss. *C. J. Mol. Str.*, 1999.

[10] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu y L. Wujkowski. Light-emitting diodes based on fluorene polymers. *Thin Solid Films*, 2000.

[11] M. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien y W. Wu. Progress with light-emitting polymers. *Adv. Mater.*, 2000.

[12] B. U. Scherf y E. J. W. List. Semiconducting polyfluorenes-towards reliable structure and property relationships. *Adv. Mater.*, 2002.

[13] G. Zeng, W. L. Yu, S. J. Chua y W. Huang. Thermal spectral stability study for fluorene-based conjugated polymers. *Macromolecules*, 2002.

[14] S. Becker, C. Ego, A. C. Grimsdale, E. J. W. List, D. Marsitzky, A. Pogantsch, S. Setayesh, G. Leising y K. Müllen. Optimisation of polyfluorenes for light emitting applications. *Synth. Met.*, 2002.

[15] M. Knaapila y A. P. Monkman. Methods for controlling structure and photophysical properties in polyfluorene solutions and gels. *Adv. Mater.*, 2013.

[16] A. Monkman, C. Rothe, S. King y F. Dias. Polyfluorene photophysics. *Adv. Polym. Sci.*, 2008.

[17] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker y K. Meerholz. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature*, 2003.

[18] B. Balzani, M. Venturi y A. Credi. Molecular devices and machines: A journey into the nanoworld. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Weinheim, Germany*, 2003.

[19] D. A. Tomalia y J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other dendritic polymers. *J. Wiley & Sons Ltd, West Sussex*, 2001.

[20] A. W. Bosman, H. M. Janssen y E. W. Meijer. *Chem. Rev.*, 1999.

[21] S. M. Grayson y J. M. J. Fréchet. *Chem. Rev.*, 2001.

[22] T. Kobayashi, T. Okada, K. Nelson, S. Silvestri, E. Atas, C. Mair, J. Melinger, Z. Peng y V. Kleiman. Ultrafast phenomena xiv. *Springer Berlin Heidelberg*, 2005.

[23] D. Kuroda, C. Singh, Z. Peng y V. Kleiman. *Science (80-.).*, 2009.

[24] T. Sato, D. L. Jiang y T. Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999.

[25] R. Kopelman, M. Shortreed, Z. Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim y Klafter. *J. Phys. Rev. Lett.*, 1997.

[26] S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter y V. Chernyak. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science*, 1997.

[27] W. Ortiz, B. P. Krueger, V. D. Kleiman, J. L. Krause y A. E. Roitberg. *J. Phys. Chem. A*, 2005.

[28] J. L. Palma, E. Atas, L. Harrison, T. B. Marder, J. C. Collings, A. Beeby, J. S. Melinger, V. D. Kleiman, J. L. Krause y A. E. Roitberg. *J. Phys. Chem. C*, 2010.

[29] A. Tortschanoff y S. Mukamel. *J. Phys. Chem. B*, 2002.

[30] S. Tretiak y S. Mukamel. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem. Rev.*, 2002.

[31] E. J. Luber y J. M. Buriak. *ACS Nano*, 2013.

[32] R. Gaudiana y C. J. Brabec. *Nature Photonics*, 2008.

[33] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante y A. J. Heeger. *Science (New York, N.Y.)*, 2007.

[34] J. Y. Peet, N. E. Kim, W. L. Ma. Coates, D. Moses, J. Heeger y G. C. Bazan. *Nature materials*, 2007.

[35] T. Nelson, S. Fernandez-Alberti, V. Chernyak, A. E. Roitberg y S. Tretiak. Nonadiabatic excited state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *J. Phys. Chem. B*, 2011.

[36] S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg, V. D. Kleiman, T. Nelson, S. Tretiak y S. Shishiodoshi. Unidirectional energy transfer mechanism in phenylene ethynylene dendrimers. *J. Chem. Phys.*, 2012.

[37] G. A. Worth, M. A. Robb y B. Lasorne. *Mol. Phys.*, 2008.

[38] G. A. Worth y M. A. Robb. *Adv. Chem. Phys.*, 2007.

[39] I. Franco y S. Tretiak. Electron-vibrational dynamics of photoexcited polyfluorenes. *J. Am. Chem. Soc*, 2004.

[40] J. Wang, R. Wolf, J. Caldwell, P. Kollman y P. Case. Development and testing of a general amber force field. *J. Comp. Chem*, 2004.

[41] M. P Allen y D. J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1987.

[42] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding molecular simulations. From algorithms to applications*. Academic Press, 1996.

[43] J. M Haile y D. J Tildesley. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary methods*. John Wiley & Sons, 1997.

[44] P. Ewald. *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitter-potentiale*. Ann. Phys., 1921.

[45] D. A. Case, T. A. Darden, T. E Cheatham III, C. L Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, R. C. Walker, W. Zhang, K. M Merz, B. Roberts, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, J. Swails, A. W. Gotz, I. Kolossvary, K. F Wong, F. Paesani, J. Vanicek, R. M. Wolf, J. Liu, X. Wu, S. R. Brozell, T. Steinbrecher, H. Gohlke, Q. Cai, X. Ye, M-J. Hsieh, G. Cui, R. D. Roe, D. H. Mathews, M. G. Seetin, R. Solomon Ferrer, C. Saqui, V. Babin, T. Luchko, S. Gusarov, A. Kovalenko y P. A. Kollman. Amber14. *Universidad de California. San Francisco*, 2014.

[46] R. Salomon-Ferrer, A. W. Goetz, D. Poole, S. L. Grand y R. C. Walker. *J. Chem. Theory Comput*, 2013.

[47] A. W. Goetz, M. J. Williamson, D. Xu, D. Poole, S. L. Grand y R. C. Walker. *J. Chem. Theory Comput*, 2012.

[48] T. A. Darden, D. M. York y L. G. Pedersen. Particle mesh ewald: an n log .n/ method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys*, 1993.

[49] D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. Cheatham III, J. Wang, W. S. Ross, C. L. Simmerling, T. A. Darden, K. M. Merz, R. V. Stanton, A. L. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. J. Radmer, Y. Duan, J. Pitera, L. Massova, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner y P. A. Kollman. Amber 7 (2002) y amber 8 (2004). *Universidad de California. San Francisco*, 2002,2004.

[50] R. Luo y Q. Lu. A poisson-boltzman dynamics method with nonperiodic boundary condition. *J. Chem. Phys*, 2003.

[51] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. John Wiley & Sons, Chinchester, 2004.

[52] J. M Haile. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary methods*. John Wiley & Sons, 1992.

[53] A. Leach. *Molecular Modelling Principles and Aplications*. Pearson Education, London, 2001.

[54] A. D. Mackerell. *Computational Biochemistry and Biophysics*. Marcel Dekker, 2001.

[55] L. N. Hand y J. D. Finch. *Analytical Mechanics*. Cambridge University Press, 1998.

[56] B. Wang y K. M. Jr. Merz. A fast qm/mm (quantum mechanical/molecular mechanical) approach to calculate nuclear magnetic resonance chemical shifts for macromolecules. *J. Chem. Theory Comput*, 2006.

[57] A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack y C. I. Bayly. Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: I method. *J. Comput. Chem*, 2000.

[58] A. Jakalian, D. B. Jack y C. I. Bayly. Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: Ii. parameterization and validation. *J. Comput. Chem*, 2002.

[59] I. Yildirim, H. A. Stern, J. D. Tubbs, S. D. Kennedy y D. H. Turner. Benchmarking amber force fields for rna: Comparisons to nmr spectra for single-stranded r(gacc) are improved by revised chi torsions. *J. Phys. Chem*, 2011.

[60] J. Gasteiger y M. Marsili. Iterative partial equalization of orbital electronegativity-rapid access to atomic charges. *Tetrahedron*, 1980.

[61] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell y P. A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for determining atom-centered charges: The resp model. *J. Phys. Chem*, 1993.

[62] C. I. Bayly y A. Jakalian. Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: Ii. parameterization and validation. *J. Comp. Chem*, 2002.

[63] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys Rev*, 1967.

[64] R. W. Hockney. The potential calculations y some applications. *Methods Comp. Phys*, 1988.

[65] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens y K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constans for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys*, 1982.

[66] R. L. Burden y J. D. Faires. *Numerical Analysis*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 2011.

[67] J. H. Verner. *Explicit Runge-Kutta methods with estimates of the local truncation error*. SIAM I, 1978.

[68] M. Baer. *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006.

[69] J. B. Foresman, M. Head Gordon, J. A. Pople y M. J. Frisch. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem*, 1992.

[70] I. N. Levine. *Química Cuántica*. Pearson Education, 2001.

[71] M. L. Vazquez, A. Cepeda, P. Prognon, G. Mahuzier y J. Blais. Cyclodextrins as modifiers of the luminescence characteristics of aflatoxins. *Anal Chim Acta 255*, 1991.

[72] M. E. Amato, K. B. Lipkowitz, G. M. Lombardo y 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.

[73] I. Correia, N. Bezzenine, N. Ronzani, N. Platzer, J-C. Beloeil y 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.

[74] S. A. Andronati, Y. E. Shapiro, L. N. Yakubovskaya, V. Y. Gorbatyuk, K. S. Andronati y S. P. Krasnoschekaya. Inclusion compounds of psychotropic agents and cyclodextrins. *J Inclusion Phenom Macroc Chem 24*, 1996.

[75] L. Szente, J. Szejtli y G. L. Kis. Spontaneous opalescence of aqueous g-cyclodextrin solutions: Complex formation or self-aggregation. *J Pharm Sci 87*, 1998.

[76] A. Mele, R. Mendichi y 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.

[77] J. C. Tully. Perspective: Nonadibatic dynamics theory. *J. Chem. Phys*, 2012.

[78] S. Ramakrishna, F. Willig, V. May y A. Knorr. Femtosecond spectroscopy of heterogeneous electron transfer: Extraction of excited state population dynamics from pump-probe signals. *J. Phys. Chem. B*, 2003.

[79] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 2000.

[80] S. Tretiak, A. Saxena, R.L. Martin y A.R. Bishop. Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 2002.

[81] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R.L. Martin y A.R. Bishop. Real-time observation of nonlinear coherent phonon dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Nature Phys.*, 2006.

[82] M. D. Hack, A. W. Jasper, Y. L. Volobuev, D. W. Schwenke y 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.

[83] S. Fernandez-Alberti, N. Halberstadt, J.A. Beswick y J. Echave. A theoretical study of photofragmentation and geminate recombination of icn in solid ar. *J. Chem. Phys.*, 1998.

[84] G. Pierdominici-Sottile, S. Fernandez-Alberti y 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.

[85] S. Y. Kim y S. Hammes-Schiffer. Molecular dynamics with quantum transitions for proton transfer: Quantum treatment of hydrogen and donor-acceptor motions. *J. Chem. Phys.*, 2003.

[86] I. Antol, M. Eckert-Maksic, M. Barbatti y 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.

[87] X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel y M. J. Frisch. Ab initio ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys*, 2005.

[88] P. V. Parandekar y J. C. Tully. Detailed balance in ehrenfest mixed quantum-classical dynamics. *J. Chem. Theory Comput.*, 2006.

[89] T. Nelson, S. F. Alberti, V. Chergak, A. E. Roitberg y S. Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *J. Phys. Chem. B*, 2011.

[90] J. C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys*, 1990.

[91] M. Tommasini, V. Chernyak y S. Mukamel. Electronic density-matrix algorithm for nonadiabatic couplings in molecular dynamics simualations. *Int. J. Quant. Chem.*, 2001.

[92] E. Fabiano, T. W. Keal y W. Thiel. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chem. Phys.*, 2008.

[93] P. V. Parandekar y J. C. Tully. Mixed quantum-classical equilibrium. *J. Chem. Phys.*, 2005.

[94] W. Domcke y D. R. Yarkony. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012.

[95] S. Mahapatra. Excited electronic states and nonadiabatic effects in contemporary chemical dynamics. *Acc. Chem. Res*, 2009.

[96] S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg, T. Nelson y S. Tretiak. Identification of unavoided crossings in nonadiabatic photoexcited dynamics involving multiple electronic states in polyatomic conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 2012.

[97] T. Nelson, S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg y S. Tretiak. Artifacts due to trivial unavoided crossings in the modeling of photoinduced energy transfer dynamics in extended conjugated molecules. *Chem. Phys. Lett*, 2013.

[98] S. Hammes-Schiffer y J. C. Tully. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. *J. Chem. Phys*, 1994.

[99] E. R. Bittner y P. J. Rossky. Quantum decoherence in mixed quantum-classical systems: nonadiabatic processes. *J. Chem. Phys*, 1995.

[100] V. N. Gorshkov, S. Tretiak y D. Mozyrsky. *Semiclassical Monte-Carlo approach for modeling non-adiabatic dynamics in extended molecules*. Nat. Commun., 2013.

[101] G. Granucci y M. Persico. *Critical Appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping*. J. Chem. Phys, 2007.

[102] H. M. Jaeger, S. Fischer y O. V. Prezhdo. Decoherence-induced surface hopping. *J. Chem. Phys*, 2012.

[103] J. E. Subotnik y N. Shenvi. A new approach to decoherence and momentum rescaling in the surface hopping algorithm. *J. Chem. Phys*, 2011.

[104] C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper y D. G. Truhlar. Coherent switching with decay of mixing: An improved treatment of electronic coherence for non-born-oppenheimer trajectories. *J. Chem. Phys*, 2004.

[105] J. Ridley y M. C. Zerner. *Theor. Chim.*, 1973.

[106] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch y E. F. Stewart. *J. Am. Chem. Soc*, 1985.

[107] D. J. Thouless. *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*. Academic Press: New York, 1972.

[108] E. R. Davidson. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. 1976.

[109] S. Tretiak, V. Chernyak y S. Mukamel. Collective electronic oscillatore for nonlinear optical response of conjugated molecules. *Chem. Phys. Lett*, 1996.

[110] S. Tretiak, V. Chernyak y S. Mukamel. Two-dimensional real-space analysis of optical excitations in acceptor-substituted carotenoids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997.

[111] S. Tretiak, C. Isborn, A. Niklasson y M. Challacombe. Representation independent algorithms for molecular response calculations in time-dependent self-consistent field theories. *J. Chem. Phys.*, 2009.

[112] F. Furche. On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory. *J. Chem. Phys.*, 2001.

[113] S. Tretiak y V. Chernyak. Resonant nonlinear polarizabilities in the time-dependent functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2003.

[114] V. Chernyak y S. Mukamel. Density-matrix representation of nonadiabatic couplings in time-dependent density functional (tddft) theories. *J. Chem. Phys.*, 2000.

[115] M. G. Paterlini y D. M. Ferguson. Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chem. Phys*, 1998.

[116] W. F. van Gunsteren y H. Berendsen. *J. C. Mol. Phys.*, 1982.

[117] T. E. Hull, W. Enright y K. Jackson. User's guide for dverk-a subroutine for solving non-stiff odes. *Technical Report 100, Department of Computer Science. University of Toronto. Canadá*, 1976.

[118] Math/library special functions. visual numerics. *Inc: Houston, TX 77042, USA*.

[119] M. S. Alsalhi, J. Alam, L. A. Dass y M. Raja. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011.

[120] P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang y W. Huang. Optimization of opto-electronic property and device efficiency of polyfluorenes by tuning structure and morphology. *Polym. Int.*, 2006.

[121] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas y M. Lögdlund et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999.

[122] D. Y. Kim, H. N. Cho y C. Y. Kim. Blue light emitting polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2000.

[123] A. Kraft, A. C. Grimsdale y A. B Holmes. Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light.angew. *Chem. Int. Ed.*, 1998.

[124] U. Lemmer. Stimulated emission and lasing in conjugated polymers. *Polym. Adv. Technol.*, 1998.

[125] C. Tang, X. D. Liu, F. Liu, X. L. Wang, H. Xu y W. Huang. Recent progress in polymer white light-emitting materials and devices. *Macromol. Chem. Phys.*, 2013.

[126] Y. Xu, F. Zhang y X. Feng. Patterning of conjugated polymers for organic optoelectronic devices. *Small*, 2011.

[127] R. H. Friend. Conjugated polymers. new materials for optoelectronic devices. *Pure Appl. Chem.*, 2001.

[128] S. Lu, Q. L. Fan, Y. Xiao, S. J. Chua y W. Huang. Synthesis and characterization of a novel conjugated polymer containing ppv oligomer and fluorene. *Thin Solid Films*, 2002.

[129] K. T. Wong, R. T. Chen, F. C. Fang, C. C. Wu y Y. C. Lin. 4,5-diazafluorene-incorporated ter (9, 9-diarylfluorene): A novel molecular doping strategy for improving the electron injection property of a highly efficient oled blue emitter. *Org. Lett.*, 2005.

[130] A. H. Heeger. Light emission from semiconductiong polymers: Light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future. *Solid State Commun.*, 1998.

[131] C. X. Sheng, S. Singh, A. Gambetta, T. Drori, M. Tong, S. Tretiak y Z. V. Vardeny. Ultrafast intersystem-crossing in platinum containing π-conjugated polymers with tunable spin-orbit coupling. *Sci. Rep*, 2013.

[132] B. Liu, W. L. Yu, Y. H. Lai y W. Huang. Blue-light-emitting cationic water-soluble polyfluorene derivatives with tunable quaternization degree. *Macromolecules*, 2002.

[133] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda y D. Neher. Improving the performance of polyfluorene-based organic light-emitting diodes via end-capping. *Adv. Mater.*, 2001.

[134] J. C. Chen, T. S. Lee y C. H. Lin. Syntheses of $ladder - type$ oligonaphthalene derivatives and their photophysical and electrochemical properties. 2008.

[135] Q. D. Ling, E. T. Kang, K. G. Neoh y W. Huang. Synthesis and nearly monochromatic photoluminescence properties of conjugated copolymers containing fluorene and rare earth complexes. *Macromolecules*, 2003.

[136] L. H. Xie, C. R. Yin, W. Y. Lai, Q. L. Fan y W. Huang. Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. *Prog. Polym. Sci.*, 2012.

[137] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran y E. P. A. Woo. Glass-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications. *Adv. Mater.*, 1997.

[138] M. Grell, D. D. C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. Woo y M. Soliman. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta Polym.*, 1998.

[139] X. Gong, P. K. Iyer, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger y S. S. Xiao. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: Elimination of fluorenone defects. *Adv. Funct. Mater.*, 2003.

[140] E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci De Freitas y U. Scherf. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene$-type$ materials. *Adv. Mater.*, 2002.

[141] G. Klärner, J. I. Lee, M. H. Davey y R. D. Miller. Exciton migration and trapping in copolymers based on dialkylfluorenes. *Adv. Mater.*, 1999.

[142] H. H. Lu, C. Y. Liu, T. H. Jen, J. L. Liao, H. E. Tseng, C. W. Huang, M. C. Hung y S. A. Chen. Excimer formation by electric field induction and side chain motion assistance in polyfluorenes. *Macromolecules*, 2005.

[143] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell y 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.

[144] M. R. Andersson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theanderc y O. Ingana. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors. *J. Mater. Chem.*, 1999.

[145] G. Klärner, M. H. Davey, W. D. Chen, J. C. Scott y R. D. Miller. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived from di-n-hexylfluorene and anthracene. *Adv. Mater.*, 1998.

[146] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenhurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott y R. D. Miller. Thermally stable blue-light-emitting copolymers of poly (alkylfluorene). *Macromolecules*, 1998.

[147] W. L. Yu, J. Pei, W. Huang y A. J. Heeger. Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials. *Adv. Mater.*, 2000.

[148] D. Marsitzky, R. Vestberg, P. Blainey, B. T. Tang, C. J. Hawker y K. R. Carter. Self-encapsulation of poly-2,7-fluorenes in a dendrimer matrix. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001.

[149] C. Wu, S. V. Malinin, S. Tretiak y V. Y. Chernyak. Exciton scattering and localization in branched dendrimeric structures. *Nature Phys.*, 2006.

[150] M. A. Soler, A. E. Roitberg, T. Nelson, S. Tretiak y S. Fernandez-Alberti. Analysis of state-specific vibrations coupled to the unidirectional energy transfer in conjugated dendrimers. *J. Phys. Chem*, 2012.

[151] A. Szabo. *Theory of Fluorescence Depolarization in Macromolecules and Membranes*. J. Chem. Phys., 1984.

[152] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship y G. R. Fleming. *Nature*, 2007.

[153] P. Frischmann, K. Mahata y F. Wurthner. *Chem. Soc. Rev.*, 2013.

[154] A. Halpin, P. Johnson, R. Tempelaar, R. Murphy, J. Knoester, T. Jansen y R. Miller. *Nat. Chem.*, 2014.

[155] J. Holdren. *Science*, 2007.

[156] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Nazeeruddin y M. Gratzel. *Nat. Chem.*, 2014.

[157] G. Scholes, G. Fleming, A. Olaya-Castro y R. van Grondelle. *Nat. Chem.*, 2012.

[158] D. Andrews. *J. Mater. Res.*, 2012.

[159] A. Adronov y J. Fréchet. *Chem. Commun.*, 2000.

[160] F. Caycedo-Soler, F. Rodriguez, J. Quiroga y N. Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, 2010.

[161] X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz y K. Schulten. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1998.

[162] G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano y V. Balzani. *Am. Chem. Soc*, 1992.

[163] J. Fréchet. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002.

[164] J. Fréchet. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2003.

[165] P. Froehling. *Dye. Pigment*, 2001.

[166] G. Newkome, Z. Yao, G. Baker y V. Gupta. *J. Org. Chem.*, 1985.

[167] C. Schalley, F. Vögtle, V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, C. Saudan y V. Vicinelli. In luminescent dendrimers. recent advances. in dendrimers v. *Springer Berlin / Heidelberg*, 2003.

[168] D. Smith y F. Diederich. *Chem. Eur. J.*, 1998.

[169] D. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder y P. Smith. *Macromolecules*, 1986.

[170] V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri y V. Vicinelli. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2003.

[171] J. M. Fréchet. *Science*, 1994.

[172] S. Swallen, Z. Zhu, J. Moore y R. Kopelman. *J. Phys. Chem. B*, 2000.

[173] Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins y J. S. Moore. *J. S. M.*, 1994.

[174] M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z. Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore y R. Kopelman. *J. Phys. Chem. B*, 1997.

[175] S. Fernandez-Alberti, V. D. Kleiman, S. Tretiak y A. E. Roitberg. Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the energy transfer between building blocks in a phenylene ethynylene dendrimer. *J. Chem. Phys.*, 2009.

[176] S. Fernandez-Alberti, V. D. Kleiman, S. Tretiak y A. E. Roitberg. Unidirectional energy transfer in conjugated molecules: the crucial role of high frequency c(triple)c bonds. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010.

[177] T. Nelson, S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg y S. Tretiak. *Acc. Chem. Res.*, 2014.

[178] E. Atas, Z. H. Peng y V. D. Kleiman. *J. Phys. Chem. B*, 2005.

[179] J. F. Galindo, E. Atas, A. Altan, D. G. Kuroda, S. Fernandez-Alberti, S. Tretiak, A. E. Roitberg y V. D. Kleiman. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015.

[180] Z. Peng, J. Melinger y V. D. Kleiman. *Photosynth. Res.*, 2006.

[181] V. D. Kleiman, J. S. Melinger y D. Mc Morrow. 2001.

[182] S. Kömürlü, S. H. Lee, T. McCarley, K. S. Schanze y V. D. Kleiman. *J. Phys. Chem. B*, 2011.

[183] K. Gaab, A. Thompson, J. Xu, T. Martnez y C. Bardeen. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003.

[184] M. Ranasinghe, M. Hager, C. Gorman y T. Goodson. *J. Phys. Chem. B*, 2004.

[185] T. S. Ahn, A. L. Thompson, P. Bharathi, A. Müller y C. J. Bardeen. *J. Phys. Chem. B*, 2006.

[186] J. Huang, L. Du, D. Hu y Z. Lan. *J. Comput. Chem.*, 2015.

[187] S. L. Grand, A. W. Goetz y R. C. Walker. *Comp. Phys. Comm.*, 2013.

[188] P. Cieplak, W. Cornell, C. Bayly y P. Kollman. *J. Comput. Chem.*, 1995.

[189] G. Mukherjee, N. Patra, P. Barua y B. Jayaram. *J. Comput. Chem.*, 2011.

[190] D. A. Case, T. Darden, T. E. Cheatham III, C. Simmerling, A. Roitberg, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, D. R. Roe, R. C. Walker, S. LeGrand, J. Swails, D. Cerutti, J. Kaus, R. Betz, R. M. Wolf, K. M. Merz, G. Seabra, P. Janowski, A. W. Götz, I. Kolossváry, F. Paesani, X. Wu, T. Steinbrecher, H. Gohlke, N. Homeyer, Q. Cai, W. Smith, D. Mathews, R. Salomon-Ferrer, C. Sagui, V. Babin, T. Luchko, S. Gusarov, A. Kovalenko, J. Berryman y P. A. Kollman. *AmberTools*, 2014.

[191] B. Davis, J. Melinger, D. McMorrow, Z. Peng y Y. Pan. *J. Lumin.*, 2004.

[192] H. Abramczyk. Introduction to laser spectroscopy. *Elsevier*, 2005.

[193] N. Santhanamoorthi, K. Senthilkumar y P. Kolandaivel. *Mol. Phys.*, 2009.

[194] A. Y. Yamaguchi, T. Tanaka, S. Kobayashi, Y. Matsubara y Z. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005.

[195] A. L. Thompson, K. M. Gaab, J. J. Xu, C. J. Bardeen y T. J. Martinez. *J. Phys. Chem. A*, 2004.

[196] F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak y M. Blanchara-Desce. *Enhanced two-photon absorption of organic chromophores: Theoretical and experimental assessments*, 2008.

[197] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. V. Werts, L. Porres, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak y M. Blanchard-Desce. *J. Phys. Chem. A*, 2005.

[198] O. P. Varnavski, J. C. Ostrowski, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, G. C. Bazan y T. Goodson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002.

[199] A. Ruseckas, P. Wood, I. D. W. Samuel, G. R. Webster, W. J. Mitchell, P. L. Burn y V. Sundstrom. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005.