



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**Estudo Teórico da Transferência de Carga Envolvendo Moléculas  
Orgânicas e das Propriedades de Certos Compostos  
Organometálicos**

Arthur Akira Mamiya

Brasília-DF

2019

Universidade de Brasília  
Instituto de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Tese de Doutorado

**Estudo Teórico da Transferência de Carga Envolvendo Moléculas  
Orgânicas e das Propriedades de Certos Compostos  
Organometálicos**

Arthur Akira Mamiya

Tese de Doutorado escrita como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, produzida sob a orientação do Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho.

Brasília-DF

2019

# Lista de Figuras

1.1	Representação de heterojunção em <i>bulk</i> . . . . .	17
1.2	Forma geral dos acenos, formados por $n$ anéis de benzeno. . . . .	17
3.1	Parábolas características da transferência segundo o modelo de Marcus. . . . .	41
4.1	Definição de elevação ( $\theta$ ) utilizada . . . . .	66
4.2	Comparação do valor calculado para a energia de reorganização interna pelos parâmetros de HR, e pelo método de Nelsen. . . . .	73
4.3	Parâmetros Huang-Rhys dos modos vibracionais relativos às moléculas estudadas (exceto N,N-Dimetilanilina). . . . .	76
4.4	Comparação entre raios moleculares e energia de reorganização interna. . . . .	78
4.5	Variação na energia de interação de Coulomb devido a transferência eletrônica, supondo fase gasosa. . . . .	80
4.6	Variação na energia de excitação no processo de formação do estado CT, supondo fase gasosa. . . . .	81
4.7	Comparação entre métodos de cálculo da energia do estado CT, com respeito ao estado fundamental. . . . .	82
4.8	Comparação de métodos de cálculo da diferença vertical de energia entre estados LE e CT. . . . .	84
4.9	Efeito do raio molecular sobre as diferenças de energia entre mínimos, com respeito à fase considerada. . . . .	86
4.10	Comparação de métodos de cálculo de termos de $\lambda_S$ independentes da distância. . . . .	87

4.11	Energia de reorganização externa como função da separação. . . . .	88
4.12	Distância de separação de carga dos estados envolvidos no cálculo do acoplamento. . . . .	89
4.13	Comparação entre o coeficiente de determinação das retas obtidas para GMH e para FCD . . . . .	91
4.14	Relação entre o espalhamento dos valores de acoplamento e a inclinação da reta correspondente. . . . .	92
4.15	Parâmetros do ajuste dos acoplamentos eletrônicos, sendo $a$ o termo independente e $b$ o coeficiente angular. . . . .	93
4.16	Ajustes da taxa de transferência eletrônica de Marcus, considerando-se fase gasosa. . . . .	95
4.17	Ajustes da taxa de transferência eletrônica de Marcus, considerando-se parcialmente efeitos de solvente (clorobenzeno). . . . .	96
4.18	Variação de energia devido à separação de carga, considerando fase gasosa. .	97
4.19	Variação de energia devido à separação de carga, com contribuição parcial de solvente. . . . .	98
5.1	Geometria otimizada da molécula de Pdbtp9S2, na conformação “exodentada”. .	100
5.2	Geometria otimizada da molécula de Pdbtp9S3. . . . .	100
5.3	Geometria otimizada da molécula de Pdbtp9S2, na conformação “endodentada”. .	101
5.4	Geometria otimizada do estado de transição entre as conformações “exo” e “endo” da molécula de Pdbtp9S2. . . . .	102
5.5	Diferenças de energia entre as diferentes conformações e o estado de transição do organometálico investigado. . . . .	103
5.6	Enumeração dos átomos centrais usada em cada conformação. . . . .	104
5.7	Laplaciano da forma endo, representando-se o plano das ligações do paládio. .	107
5.8	Laplaciano da forma exo, representando-se o plano das ligações do paládio. .	108

5.9	Laplaciano da forma endo, representando-se o plano contendo paládio e oxigênio.	109
5.10	Laplaciano da forma exo, representando-se o plano contendo paládio e oxigênio.	110
A.1	Sistemas estudados . . . . .	135
A.1	Representação dos parâmetros de Huang-Rhys para cada molécula separadamente, em escala polar. . . . .	137
A.7	Comparação da variação vertical de energia entre o estado fundamental, e o estado CT. . . . .	140
A.3	Acoplamento eletrônico entre estado CT e estado LE dos dímeros doador / oxigênio. . . . .	147
A.5	Taxa de transferência eletrônica entre doador e oxigênio, com a inclusão de efeitos de solvente em alguns termos. . . . .	149
A.6	Taxa de transferência eletrônica de Marcus, para as moléculas apresentadas em uma mesma Figura, considerando-se fase gasosa. . . . .	150
A.7	Taxa de transferência eletrônica de Marcus, para as moléculas apresentadas em uma mesma Figura, considerando-se parcialmente efeitos de solvente. . .	151
A.8	Moléculas adicionais estudadas. . . . .	152

# Lista de Tabelas

4.1	Valores de energia determinados pelo método dos quatro pontos, para sistemas em fase gasosa, em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . . . . .	74
4.2	Energia de reorganização interna, frequência efetiva, e fator de Huang-Rhys efetivo, para os sistemas estudados. . . . .	75
4.3	Áreas e raios moleculares, supondo aproximação esférica. . . . .	78
4.4	Parâmetros obtidos pelo ajuste da energia do estado CT prevista pela energia de excitação vertical, somada à energia de Coulomb, comparada com a energia do estado excitado CT, pela reta $y = a + bx$ . . . . .	84
5.1	Orbitais ligantes e antiligantes envolvendo paládio, e suas respectivas composições. . . . .	104
5.2	Energias de interação de segunda ordem, em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . . . . .	105
5.3	Cargas dos átomos que têm potencial para se ligar ao paládio. . . . .	106
5.4	Laplaciano e densidade eletrônica para os pontos críticos investigados, em unidades atômicas. . . . .	109
5.5	Energia de perturbação de segunda ordem mais relevantes envolvendo o núcleo de paládio. . . . .	111
5.6	Ligações paládio-carbono, ligantes e antiligantes. . . . .	111

# Abreviaturas e Acrônimos

BCP	Ponto crítico de ligação ( <i>Bond Critical Point</i> )
CDFT	Teoria do Funcional da Densidade Vinculada ( <i>Constrained Density Functional Theory</i> )
CI	Interação de Configuração ( <i>Configuration Interaction</i> )
DC	Acoplamento Direto ( <i>Direct Coupling</i> )
DFT	Teoria do Funcional de Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
FC	Franck-Condon
FCD	Diferença de Fragmento de Carga ( <i>Fragment Charge Difference</i> )
FGR	Regra de Ouro de Fermi ( <i>Fermi's Golden Rule</i> )
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
GMH	Mulliken-Hush Generalizado ( <i>Generalized Mulliken-Hush</i> )
HF	Hartree-Fock
HK	Hohemberg-Kohm
HOMO	Orbital ocupado de maior energia ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HR	Huang-Rhys

IEA	Agência Internacional de Energia ( <i>International Energy Agency</i> )
LDA	Aproximação de Densidade Local ( <i>Local Density Approximation</i> )
LUMO	Orbital desocupado de menor energia ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
MLJ	Marcus-Levich-Jortner
NDO	Orbital Natural de Diferença ( <i>Natural Difference Orbital</i> )
NBO	Orbital Natural de Ligação ( <i>Natural Bond Orbital</i> )
PCM	Modelo de Contínuo Polarizável ( <i>Polarizable Continuum Model</i> )
QTAIM	Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas ( <i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> )
RPA	Aproximação de fase aleatória ( <i>Random Phase Approximation</i> )
STQN	Trânsito Guiado Sincronizado Quasi-Newton ( <i>Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton</i> )
TDA	Aproximação de Tamm-Dancoff ( <i>Tamm-Dancoff Approximation</i> )
TDDFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo ( <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> )



## Resumo

Este estudo consiste em uma investigação em duas vertentes, uma se referindo à estabilidade de certas moléculas orgânicas com respeito a um tipo específico de fotodegradação, e outra dizendo respeito à caracterização computacional de uma série de compostos organometálicos. Na linha referente aos orgânicos, investigou-se a viabilidade de que estas moléculas sofram degradação iniciada pela transferência eletrônica para oxigênio molecular, após fotoexcitação do orgânico. Isto foi feito determinando-se quão favorável energeticamente é este processo, e a taxa correspondente. Foram comparadas as situações na fase gasosa, e naquela em que consideram-se certos efeitos devidos a solvente. Dentre as moléculas estudadas, pôde-se apontar aquelas para as quais existem indicadores mais fortes de que esta forma de degradação deve ocorrer. No que diz respeito à investigação de um conjunto de organometálicos, foi explorada a viabilidade da transição entre duas configurações de um dos organometálicos, determinando-se o correspondente estado de transição, e a natureza das ligações feitas pelo átomo de metal central nesta classe de moléculas. Verificou-se apenas uma ligação de natureza fortemente covalente, as demais sendo ligações coordenadas. Observou-se que a interação axial entre o átomo de metal e o oxigênio da forma endodentada da molécula organometálica não é significativa. Por outro lado, ao substituir-se o oxigênio axial por enxofre, verifica-se um pequeno aumento desta interação.

**Palavras-chave:** Foto-oxidação; Transferência eletrônica; Cristais moleculares; Taxa de Marcus; Química de compostos organometálicos.

## Abstract

This study consisted in an investigation with two components, one pertaining to the investigation of the stability of certain organic molecules with respect to a specific kind of photodegradation, while the other component refers to the computational characterization of a series of organometallic compounds. On the branch corresponding to the organics, one explored whether it was theoretically possible for the selected molecules to go through a degradation process initiated by the electron transfer to molecular oxygen, after photoexcitation of the organic donor. This was done by determining how energetically favorable this process is, and the corresponding rate. Gas phase calculations were compared with those in which some implicit solvent effects were considered. Among the studied molecules, it was possible to pinpoint those which exhibited the strongest indicators of being compatible with this degradation mechanism. Regarding the investigation of a set of organometallics, the viability of the transition between two configurations of one of the studied organometallics was explored, with the corresponding transition state being determined. The nature of the bonds made by the metal center within this class of molecules was also assessed. It was possible to verify that only one bond was of strongly covalent nature, the others being dative bonds. It was also observed that the axial interaction between metal and oxygen in endodentate form of the organometallic molecule is not significant. On the other hand, by replacing the axial oxygen by sulfur, a small increase in the strength of this interaction was detected.

Keywords: Photooxidation; Electron transfer; Molecular crystals; Marcus rate; Organometallic chemistry.

# Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Agradeço à minha esposa, aos meus pais, aos meus sogros, aos meus avós, e a toda a família.

Agradeço ao meu orientador, aos colaboradores, aos todos os professores, e aos meus colegas.

Agradeço ao Professor Daron Janzen pela colaboração teórico-experimental.

Agradeço ao Professor Daniel Francisco Scalabrini Machado pelas discussões sobre a química de complexos em metais de transição e as análises QTAIM.

O trabalho aqui desenvolvido recebeu apoio financeiro da CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Este trabalho foi conduzido usando recursos do iOpenShell Center for Computational Studies of Electronic Structure and Spectroscopy of Open-Shell and Electronically Excited Species (<http://iopenshell.usc.edu>), que por sua vez recebe apoio da National Science Foundation através do programa CRIF:CRF.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Estabilidade de Moléculas Orgânicas e Transferência Eletrônica para o Oxigênio</b>	<b>20</b>
2.1	Mecanismos de Foto-oxidação . . . . .	20
2.2	Diferenças Entre as Formas de Degradação de Diferentes Moléculas Orgânicas . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Fundamentos das Técnicas Utilizadas na Modelagem Computacional de Sistemas Químicos</b>	<b>26</b>
3.1	Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	26
3.2	CDFT . . . . .	38
3.3	Taxa de Marcus . . . . .	39
3.4	Marcus-Levich-Jortner . . . . .	42
3.5	Marcus-Levich-Jortner com Modos Explícitos . . . . .	46
3.6	Regra de Fermi . . . . .	46
3.7	Métodos de Cálculo do Acoplamento Eletrônico . . . . .	48
3.8	Métodos de Cálculo da Energia Livre de Reação . . . . .	51
3.9	Métodos de Cálculo da Energia de Reorganização . . . . .	52
3.9.1	Métodos de cálculo da energia de reorganização interna . . . . .	52
3.9.2	Métodos de cálculo da energia de reorganização externa . . . . .	54
3.10	Densidade de Anexação / Destacamento e NDOs . . . . .	57

3.11	NBO . . . . .	58
3.12	Pontos Críticos e o Laplaciano . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Cálculos da Taxa de Transferência Eletrônica</b>	<b>62</b>
4.1	Procedimentos Computacionais . . . . .	63
4.1.1	Procedimento Para Caracterização dos Sistemas . . . . .	63
4.1.2	Procedimento para Determinação do Acoplamento Eletrônico . . . . .	65
4.1.3	Procedimento para Determinação da Energia de Reorganização Interna . . . . .	68
4.1.4	Procedimento para Determinação da Energia de Reorganização Externa . . . . .	69
4.1.5	Procedimento para Determinação da Variação da Energia Livre . . . . .	70
4.1.6	Determinação das Taxas de Transferência Eletrônica . . . . .	71
4.2	Resultado da Determinação dos Parâmetros Para Cálculo da Taxa de Transferência . . . . .	72
4.2.1	Energia de Reorganização Interna, Energia de Reorganização Externa, e $\Delta G^0$	72
4.2.2	Acoplamento Eletrônico . . . . .	87
4.3	Determinação da Taxa de Transferência Eletrônica em Fase Gasosa Pela Fórmula de Marcus . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Caracterização computacional de espécies organometálicas</b>	<b>99</b>
5.1	Investigação de Conformações “Endodentadas” Para Organometálico com Oxigênio Axial . . . . .	99
5.2	Caracterização das Interações Entre Átomos . . . . .	103
	<b>Conclusão</b>	<b>112</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>132</b>
A.1	Informações complementares referentes a transferência eletrônica . . . . .	132
A.1.1	Observação sobre a determinação dos parâmetros de Huang-Rhys e variáveis derivadas . . . . .	132

---

A.1.2 Gráficos auxiliares . . . . .	135
A.2 Informações complementares referentes a organometálicos . . . . .	152

# 1 Introdução

## Motivação

De acordo com a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*, IEA), cerca de 65,3% da energia elétrica produzida no ano de 2016 teve como origem a queima de carvão, petróleo ou gás natural [1], que tanto consistem em matrizes não renováveis, como seu uso causa a degradação da qualidade do ar. Dessa forma, a investigação de novas matrizes energéticas renováveis, e o aumento da viabilidade econômica daquelas já existentes, corresponde a uma questão estratégica com fortes implicações na saúde coletiva e desenvolvimento econômico de cada país. Em termos de saúde, a Organização Mundial de Saúde estima que em 2010 os países europeus tenham sofrido um prejuízo econômico de ao menos 1,4 trilhões de dólares com as mortes causadas por poluição do ar [2]. É importante observar, entretanto, que existem várias causas para poluição do ar além das emissões relativas a combustíveis fósseis, como a atividade industrial.

Não obstante a atual gravidade do problema, existe o agravante de que há fortes razões para se esperar que ele se intensifique com o tempo, se mantidas as matrizes atuais, uma vez que a demanda *per capita* deste produto é historicamente crescente. Como divulgado pelo Banco Mundial, a Agência Internacional de Energia estima que o consumo per capita de energia elétrica no Brasil tenha crescido de 459 kWh em 1971 a 2601 kWh em 2014, de forma aproximadamente linear, o que implica uma constante necessidade de ampliação da energia gerada anualmente por cada país.

---

O potencial de retorno econômico ao se investir nesta área é realista, dado que observa-se o crescimento deste mercado. Segundo a mesma fonte, nesse período a energia produzida por fontes renováveis, quando excluídas as fontes hidrelétricas, aumentou de  $618 \times 10^9$  kWh a  $58221 \times 10^9$  kWh, segundo uma curva aproximadamente exponencial, o que claramente caracteriza que o mercado de energias renováveis encontra-se em forte crescimento. O Plano Decenal de Expansão de Energia 2024 da Empresa de Pesquisa Energética [3] prevê que a indústria relativa à geração de energia solar contribuirá na criação de 22700 empregos diretos até 2024, quando espera-se que esta fonte de energia contribua com 3,3% de toda a eletricidade gerada no Brasil.

Este mesmo plano já evidencia, por outro lado, a existência de limitação da energia solar com respeito às outras matrizes, ao atribuir área de  $23 \text{ km}^2$  a parques solares, enquanto atribuem-se  $3403 \text{ km}^2$  a parques eólicos. Isto é um reflexo do alto custo econômico que a energia solar possui quando comparada a outras formas.

Atualmente, os painéis fotovoltaicos mais economicamente viáveis são compostos por silício cristalino, o qual é produzido em fornos de alta temperatura, que implicam custos elevados e alto impacto ambiental. Isto se reflete em longo tempo para retorno do investimento correspondente. Uma perspectiva para redução do preço está na utilização de painéis baseados em moléculas orgânicas, que têm potencial para serem produzidos a baixo custo, por técnicas de impressão. Outra vantagem esperada é a viabilização da fabricação de películas semitransparentes, que permitam a aplicação sobre superfícies já existentes no meio urbano, como nas janelas de edifícios. Entretanto, este tipo de painel sofre com limitações em eficiência e durabilidade. Existem vários projetos de fotovoltaicos com camada ativa orgânica, tendo-se a heterojunção em *bulk* como um dos mais populares [4]. Este sistema consiste na mistura de dois materiais diferentes, sendo um material doador de elétrons, e outro aceitador, como representado na Figura 1.1. Os materiais doadores normalmente pertencem a uma de duas categorias: ao grupo dos cristais moleculares, ou ao grupo dos polímeros.

Dentre os cristais moleculares, os acenos (Figura 1.2) e seus derivados demonstram grande



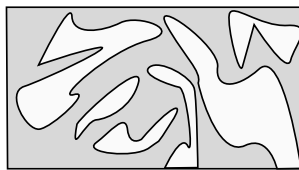


Figura 1.1: Representação de heterojunção em *bulk*.

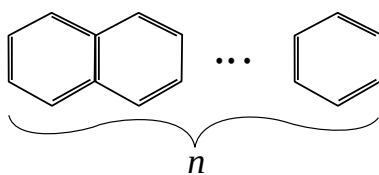


Figura 1.2: Forma geral dos acenos, formados por  $n$  anéis de benzeno.

potencial. O interesse em sua aplicação em fotovoltaicos orgânicos está em sua alta absorção na região visível do espectro luminoso e, como observado por Maliakal et al. [5], em formar filmes finos com excelente mobilidade de carga. Entretanto, é bem sabido que o pentaceno, destaque nesta categoria, possui baixa estabilidade em sua etapa de processamento [6, 5]. Uma vez formado o filme fino, sua estabilidade é muito maior, mas mesmo assim fornece um produto comercialmente inviável. Adicionalmente, devido à baixa solubilidade, os filmes de pentaceno não podem ser feitos por *spin coating*<sup>1</sup>, tendo que ser produzidos por evaporação, o que vai na linha contrária às expectativas para fotovoltaicos orgânicos, que é a de produção por processamento rolo-a-rolo (*roll-to-roll*). Mesmo assim, a literatura demonstra que esta dificuldade pode ser contornada, até certo ponto, pela funcionalização do pentaceno.

Este aspecto do pentaceno ilustra uma das grandes limitações relativas a fotovoltaicos orgânicos: sua baixa durabilidade. Isto se deve, dentre outras razões, à baixa estabilidade química dos materiais utilizados em sua confecção. Como consequência, o uso comercial em larga escala desta tecnologia é inviável enquanto esta barreira não for superada.

Da mesma forma que fotovoltaicos orgânicos podem ser construídos a partir de diversos materiais, também são diferentes as formas pelas quais estes degradam quando em operação, situação na qual o dispositivo está exposto a água, oxigênio e luz, tanto no espectro

<sup>1</sup>Técnica cujo passo inicial é o gotejamento do material ativo, em solução, sobre um substrato posto em rotação. Em seguida, faz-se a evaporação do solvente para a obtenção do filme.

---

visível quanto no ultravioleta. Até certo ponto podem ser utilizadas técnicas de encapsulamento dos dispositivos, assim como podem-se utilizar filtros UV. Entretanto, o uso destes métodos implica, por sua vez, em custos maiores, sendo dessa forma apenas atenuadores do problema, não podendo ser vistos como soluções definitivas. Pode-se ressaltar duas formas de degradação devido a exposição ao oxigênio, sendo a primeira devido a reação com oxigênio singleto, iniciada por sensibilização do oxigênio tripleto pelo estado excitado tripleto da molécula orgânica. A segunda forma é devido a reação com radical oxigênio,  $O_2^{1-}$ , por sua vez iniciada pela transferência de elétron da molécula orgânica, em estado fotoexcitado, ao oxigênio. Em ambos os casos, inicia-se com estado localmente excitado no doador, obtido pela absorção de um fóton.

Neste trabalho, concentra-se no estudo do primeiro passo desta segunda forma de degradação. Ressalta-se que mesmo dentre as moléculas que não se degradam primariamente pela ação de radicais, podem ser encontradas aquelas que formam estados de transferência de carga reversíveis, como é o caso do pentaceno. Apesar da motivação para esta investigação dizer respeito a fotovoltaicos orgânicos, ressaltar-se que neste estudo restringiu-se, com uma exceção, a hidrocarbonetos poliaromáticos pequenos, de modo geral sem ação fotovoltaica, mas os quais espera-se servirem como casos representativos da classe dos cristais moleculares, mas para os quais o custo computacional deste estudo seja acessível.

Outra linha de interesse estudada nesta Tese consiste na investigação de um conjunto de organometálicos heterolépticos ciclometalados baseados em paládio, com foco em alguns desenvolvidos por colaborador experimental, o Professor Daron Janzen. Organometálicos baseados em paládio têm grande importância em processos industriais, em particular pelo seu papel como catalisadores [7, 8, 9]. Entretanto, eles são também investigados em busca de aplicações médicas [10] e propriedades de luminescência [11]. De modo mais geral, sabe-se que metais pesados podem auxiliar na captação da energia que escapa para estados tripletos em aplicações de diodos emissores de luz (*Light Emitting Diodes*, LEDs). Neste caso, teve-se por objetivo principal a caracterização das ligações realizadas pelo núcleo de paládio, sejam

elas iônicas, covalentes simples ou coordenadas, e da interação com o átomo que se localiza em posição axial com respeito ao metal.

## **Delineamento da Tese**

Inicia-se este texto realizando-se uma apresentação do contexto atual, em termos de literatura científica experimental, relevante para o desenvolvimento do trabalho, no Capítulo 2. Em seguida, apresentam-se, no Capítulo 3, as técnicas matemáticas e computacionais que serão utilizadas no estudo dos fenômenos propostos. Neste ponto, apresenta-se a primeira vertente de investigação, descrita no Capítulo 4, a qual diz respeito à modelagem computacional dos processos de transferência de carga entre diferentes doadores e oxigênio. Como dito acima, estes processos têm sua relevância na degradação e dopagem de dispositivos ou resíduos orgânicos. Trabalha-se no Capítulo seguinte, de número 5, a segunda vertente de trabalho seguida, que diz respeito à caracterização computacional de propriedades eletrônicas de uma classe de moléculas organometálicas, em colaboração com profissional experimental. Por fim, apresentam-se as considerações finais com a Conclusão.

## 2 Estabilidade de Moléculas Orgânicas e Transferência Eletrônica para o Oxigênio

Neste Capítulo faz-se uma revisão da literatura pertinente às formas pelas quais moléculas orgânicas se degradam, com atenção especial àquelas de interesse a fotovoltaicos orgânicos. Em particular, se apresenta o panorama relativo ao que já se sabe sobre o processo de formação de estados de transferência de carga entre moléculas orgânicas e oxigênio molecular, abrangendo-se também os casos em que isto não leva a degradação irreversível.

### 2.1 Mecanismos de Foto-oxidação

Tradicionalmente consideram-se dois mecanismos de foto-oxidação. O primeiro, chamado Tipo I, considera que um sensibilizador em estado singleto, por absorção de radiação, atinge estado excitado tripleto. Ele então absorve um elétron do objeto da oxidação, o redutor ou doador, e em seguida transfere-o a oxigênio tripleto, gerando superóxido. Este superóxido então combina-se com o objeto da oxidação, causando a degradação. O segundo mecanismo, chamado Tipo II, diverge ao substituir a etapa de transferência de carga do sensibilizadores por uma transferência de energia e spin do sensibilizadores tripleto ao oxigênio tripleto, gerando oxigênio singleto. Esta forma de oxigênio, bastante reativa, reagiria então com o objeto da oxidação. Enquanto este é o conceito mais difundido, pode-se fazer uma definição mais geral, dada por Foote et al. [12], pela qual seriam classificados como do Tipo I aqueles

processos de oxidação em que o sensibilizador em estado excitado reagiria primeiramente com o redutor, antes de interagir com o oxigênio, e como do Tipo II aqueles em que a reação se dá inicialmente diretamente com o oxigênio, seja qual for a natureza da reação (transferência de energia ou de carga), ou a multiplicidade dos estados envolvidos. Por esta classificação, usada também na discussão feita pelos autores Kaur et al. [13], a reação pela qual o sensibilizador fotoexcitado transferiria carga diretamente ao oxigênio tripleto, que será um dos principais objetos de estudo neste trabalho, seria considerada uma foto-oxidação do Tipo II. Ressalta-se por outro lado que esta nomenclatura ainda não foi uniformizada na literatura. No próprio artigo de Foote et al. [12] afirma-se poder encontrar autores que denominem estes mecanismos como do Tipo I.

## 2.2 Diferenças Entre as Formas de Degradação de Diferentes Moléculas Orgânicas

Dentre os fotovoltaicos orgânicos baseados em moléculas pequenas, ressalta-se o pentaceno, que sofre com problemas como baixa estabilidade. O papel do oxigênio molecular na estrutura eletrônica do filme fino de pentaceno, e em seu processo de degradação, é um assunto ativamente estudado. Já se sabe que o oxigênio atmosférico se liga ao pentaceno formando estados de transferência de carga, que por sua vez afetam a corrente observada em transistores de efeito de campo, por aumentar a quantidade de portadores de carga, como foi observado, por exemplo, em transistores de efeito de campo (*Field-Effect Transistors*, FETs) [14, 15]. Estes autores verificaram que este efeito é reversível, não podendo portanto ser atribuído como causador da degradação permanente de dispositivos eletrônicos de pentaceno. Foi determinado experimentalmente por Vollmer et al. [16] que a degradação irreversível do filme de pentaceno sob ação de  $O_2$  exige que a amostra seja simultaneamente exposta a luz UV (o que de fato ocorre em dispositivos fotovoltaicos). Assim, sabe-se que tanto a luz UV por

---

si só, quanto o  $O_2$  sob ação de luz a frequência abaixo do UV, não são capazes de realizar degradação irreversível. Esses autores atribuem o processo de degradação do filme de pentaceno à produção de espécies reativas de oxigênio, como oxigênio singlete e ozônio, por efeito de luz UV. A necessidade de luz nesta faixa de frequências para produção de oxigênio singlete é consistente com a observação de Maliakal et al. [5], segundo os quais o pentaceno não é um sensibilizador eficiente de oxigênio singlete, devido ao seu baixo nível tripleto. Autores Hu et al. [15] propõem que a maior estabilidade do filme comparado à molécula em solução pode ser atribuída à dificuldade para difusão do oxigênio no cristal. Pode-se determinar quão termodinamicamente favorável é a reação do pentaceno com oxigênio ao se calcular a energia de cada um dos possíveis produtos da degradação, através de cálculos de estrutura eletrônica. Por outro lado, o pentaceno em solução se degrada rapidamente mesmo sem luminosidade e sem oxigênio[5].

Tanto para pentaceno quanto para outros cristais moleculares, sua estabilidade pode ser entendida em termos de orbitais de fronteira. Fudickar et al. [17] trazem a hipótese de que o orbital molecular ocupado mais alto (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) tem correlação com a reatividade. Entretanto, Maliakal et al. [5] sustentam a hipótese de que a correlação se dá com o orbital molecular desocupado mais baixo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). O fato de que os casos que estes últimos autores apresentam para sustentar esta hipótese têm valores de HOMO semelhantes permite concluir que o resultado destes autores seja mais adequado do que aquele de Fudickar et al., cujo argumento implicaria em valores diferentes para HOMO. Isso é reforçado pela noção de que mesmo no caso de Fudickar et al., a correlação com o LUMO está presente, não contrariando portanto a conclusão de Maliakal et al. De acordo com Kaur et al. [13], a presença em processos de foto-oxidação Tipo II de correlação entre a taxa de reação e o HOMO é evidência a favor de se considerar que este processo ocorra através da sensibilização de oxigênio singlete,  $O_2^1$ , enquanto correlação com o LUMO apontaria em favor de processo intermediado por  $O_2^-$ , o que é sugestivo da relevância do estudo deste tipo de processo.

---

Abordando a degradação de uma perspectiva termodinâmica, Chien et al. [18] utilizam cálculos computacionais para descrever a degradação de acenos pela ação de oxigênio singlete, por reação de Diels-Alder (a qual consiste na formação de um ciclohexano substituído a partir de um dieno conjugado e um alceno[19, 20, 21]), obtendo como conclusão que essa forma de reação é exotérmica, com menores barreiras de reação e maior exergonicidade quanto maior for a aromaticidade da molécula, ou seja, é mais rápida nos acenos maiores.

Os acenos maiores que o pentaceno são instáveis, se degradando facilmente. Purushothaman et al. [22] encontraram resultado negativo quanto à participação de foto-oxidação na degradação de derivados de hexaceno.

Trabalhando em direção distinta àquela da investigação de parâmetros termodinâmicos, pode-se encontrar na literatura publicações que modelam o processo de fotodegradação de filmes de pentaceno como um processo inicializado pela transferência de elétron do pentaceno fotoexcitado (por luz visível) para oxigênio, produzindo superóxido  $O_2^-$ , que seria o causador de mudanças irreversíveis posteriores. Esta abordagem é feita por exemplo por Northrop et al. [23] e Maliakal et al. [5]. As expressões analíticas utilizadas por estes artigos para determinação das taxas de reação são, respectivamente, a taxa de Marcus-Levich-Jortner e a fórmula de Arrhenius. Enquanto existem fortes evidências para se acreditar que este mecanismo seja inadequado para a descrição da degradação em estado sólido, uma vez que o pentaceno não sofre degradação por luz visível, ele pode ser adequado para descrição de um dos vários mecanismos de degradação que ocorrem paralelamente em solução, e espera-se que seja também adequado para a descrição da formação de estados de transferência de carga, que acredita-se serem criados pela ação de luz visível sobre pentaceno em fase condensada, e oxigênio gasoso. Da mesma forma, é possível que formas funcionalizadas do pentaceno, como aquelas estudadas por Northrop et al., degradem por este mecanismo.

Não obstante, sabe-se que de fato existem hidrocarbonetos poliaromáticos para os quais este mecanismo de degradação esteja presente, como ocorre para o pireno, o qual de acordo com Sigman et al. [24] degrada-se por fotoxidação do Tipo II, com transferência de carga.

---

O estudo da degradação de moléculas orgânicas por oxigênio tem relevância que extrapola a área dos fotovoltaicos orgânicos, tendo aplicações em outras indústrias. Em particular, o estudo do processo de degradação de hidrocarbonetos poliaromáticos tem implicações sobre a saúde pública, uma vez que vários deles são cancerígenos por si só, ou formam, em seu processo de degradação, subprodutos com esta propriedade. Neste caso, deseja-se que a degradação dos estágios nocivos do ciclo de vida das moléculas ocorra da forma mais eficiente possível, caso o produto seja inadequadamente descartado.

Existe certo debate quanto ao processo pelo qual certos polímeros de interesse para a indústria fotovoltaica degradam, como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), e o poli(p-fenilenovinileno) (PPV). Contrariamente ao caso do pentaceno, como observado em Krebs et al. [25], a degradação de P3HT e de PPV é inicializada por foto-oxidação. Na literatura, observa-se uma forte tendência a atribuir a oxigênio singlete a responsabilidade de se iniciar a degradação, sendo uma espécie reativa. Entretanto, existem evidências de que a degradação do P3HT em solução passa pela transferência de um elétron para oxigênio, formando a espécie  $O_2^-$ .

Um exemplo é a observação feita nos experimentos de Chen et al. [26] de que a inserção de um removedor (*scavenger*) de  $O_2^-$  limita este processo de degradação. Existe certo debate quanto a esta interpretação, como o argumento apresentado por Ohta et al. [27], que entendem que a remoção de um próton do P3HT pelo  $O_2^-$ , que seria o mecanismo prevalente na literatura para explicar a degradação após geração de superóxido, não é viável.

Uma proposta presente na literatura do mecanismo pelo qual o superóxido causa esta degradação do P3HT e PPV é aquela encontrada, por exemplo, em Sanow et al. [28], pela qual o superóxido agiria sobre as cadeias laterais destes polímeros.

Uma forma de se combater a degradação deste tipo de molécula é pela inserção de removedores de radicais (*radical scavengers*), como investigado por Salvador et al. [29]. Ressalta-se que isto já ocorre na popular combinação P3HT / C60, uma vez que o fulereno possui esta propriedade.

Se sabe há várias décadas que é possível a formação de estados de transferência de carga



envolvendo um doador orgânico e oxigênio, como verificado por exemplo nos experimentos de absorção UV apresentados por Tsubomura et al. [30]. Como investigado por Kristiansen et al. [31], este tipo de estado pode participar do processo de formação de oxigênio singleto, o qual é frequentemente responsável pelos passos seguintes da degradação, sendo estes estados de transferência de carga portanto particularmente relevantes para a investigação da degradação de moléculas orgânicas, mesmo que não consistam em estados estáveis por si só.

Também existem na literatura estudos referentes à formação de estados de transferência de carga entre molécula orgânica e oxigênio no contexto de desativação de oxigênio singleto, como apresentado no artigo [32]. Em particular, existe ampla literatura nesta linha, inclusive averiguando a viabilidade da descrição deste processo de transferência eletrônica através da taxa de Marcus.

# 3 Fundamentos das Técnicas Utilizadas na Modelagem Computacional de Sistemas Químicos

## 3.1 Teoria do Funcional de Densidade

A forma mais adequada para a descrição teórica de um sistema molecular é através de seu estado quântico. Isso significa, a princípio, a determinação da autofunção correspondente  $\Psi$ , através da solução da equação de Schrödinger. Para sistemas não-relativísticos, a forma estacionária desta equação é dada por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano, e o autovetor  $\Psi = \Psi(\{\vec{r}_i, s_i\}, \{\vec{r}_A, s_A\})$ , é função de todas as coordenadas espaciais nucleares,  $\{\vec{r}_A\}$ , de todas as coordenadas espaciais eletrônicas,  $\{\vec{r}_i\}$ , e das respectivas coordenadas de spin,  $\{s_i\}$  e  $\{s_A\}$ . Dessa forma, o Hamiltoniano adequado para descrição de um sistema químico deve ser aquele dado, em unidades atômicas,

por [33, 34]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}, \quad (3.2)$$

em que  $-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2$  corresponde à energia cinética dos núcleos, sendo  $M_A$  massa do núcleo  $A$ ,  $-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$  corresponde à energia cinética dos elétrons,  $-\sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|}$  à interação de Coulomb elétron-núcleo, em que  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ ,  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  corresponde à interação de Coulomb elétron-elétron, e  $\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}$  à interação de Coulomb núcleo-núcleo.

Entretanto, o custo computacional inerente à solução numérica da Equação 3.1 com o Hamiltoniano apresentado na Equação 3.2 é proibitivo, a não ser que seja feita uma série de aproximações. Isso ocorre tanto devido ao acoplamento não-adiabático, que mistura graus de liberdade nucleares com graus de liberdade eletrônicos, quanto pelo fato de que o autovetor é uma função de  $3(N_n + N_e)$  graus de liberdade espaciais, sendo  $N_n$  o número de núcleos e  $N_e$  o número de elétrons. Por esta razão, são aplicadas aproximações para viabilizar o tratamento destes sistemas.

Tradicionalmente, começa-se pela aproximação de Born-Oppenheimer [35]. Nesta, escreve-se a autofunção do sistema,  $\Psi = \Psi(\{\vec{r}_i, s_i\}, \{\vec{r}_A, s_A\})$ , como o produto de uma autofunção que descreva apenas os elétrons,  $\Psi_e = \Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\})$ , e de uma autofunção que descreva apenas os núcleos,  $\Psi_N = \Psi_N(\{\vec{r}_A, s_A\})$ , tal como

$$\Psi(\{\vec{r}_i, s_i\}, \{\vec{r}_A, s_A\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\}) \Psi_N(\{\vec{r}_A, s_A\}). \quad (3.3)$$

Esta aproximação pode ser justificada pela observação de que a massa dos núcleos atômicos é muito maior do que a massa eletrônica. Dessa forma, pode-se considerar que os elétrons do sistema se movem muito mais rápido do que os núcleos, podendo portanto ser bem des-

critos como a solução de uma equação de Schrödinger do formato

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_A\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\}) = E_e \Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\}), \quad (3.4)$$

na qual os núcleos, se encontrando estacionários, contribuem com um campo externo fixo.

Observa-se que o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}, \quad (3.5)$$

depende parametricamente da posição dos núcleos. Nesta equação, dizendo respeito apenas aos elétrons, não se inclui o termo de energia cinética nuclear,  $-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ , sendo assim uma aproximação adiabática.

Entretanto, mesmo utilizando-se esta aproximação, o problema ainda não pode ser tratado computacionalmente neste formato, uma vez que  $3N_e$  ainda é um grande número de graus de liberdade. Nesta etapa divergem os dois métodos mais comuns para se realizar cálculos de Mecânica Quântica, o Hartree-Fock, e a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT). Apresenta-se aqui primeiramente o método Hartree-Fock. Por esta abordagem, deve-se em seguida aproximar a autofunção eletrônica  $\Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\})$  como um produto (antissimetrizado) de funções de onda de um elétron,  $\Psi_1(\vec{r}, s), \Psi_2(\vec{r}, s) \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}, s)$ , denominado determinante de Slater [36], de acordo com a expressão

$$\Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, s_1) & \Psi_1(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}, s_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1, s_1) & \Psi_2(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}, s_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1, s_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}, s_{N_e}) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Dessa forma, troca-se o problema de se determinar uma função com  $3N_e$  graus de liberdade espaciais, pelo problema de se determinar  $N_e$  funções com 3 graus de liberdade espaciais

cada uma, o que é uma redução exponencial do custo computacional associado. Utiliza-se o determinante de Slater, ao invés do simples produto de funções de onda de um elétron, a fim de se obter uma descrição mais realista. Isso porque, devido ao Princípio da Exclusão de Pauli, a autofunção deve ser antissimétrica com respeito a troca de quaisquer dois elétrons, o que é uma propriedade imediata do determinante de Slater, que não está presente no caso do simples produto de funções de um elétron.

A dependência das coordenadas espaciais pode ser separada daquela devido ao spin, escrevendo as funções de um elétron como o produto de uma função espacial, e uma função de spin [33],  $\Psi_i(\vec{r}, s) = \phi_i(\vec{r}) \alpha(s)$ . Utilizando-se esta aproximação, pode-se em seguida decompor a equação de Schrödinger eletrônica, de  $N_e$ -elétrons, em um sistema de equações de um elétron, denominadas equações de Hartre-Fock [37, 38, 39], que em sua forma canônica, integrada na parte de spin, têm a forma

$$\hat{F}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}_i), \quad (3.7)$$

em que  $\hat{F}$  é denominado operador de Fock, e para o caso em que todos os orbitais estão duplamente ocupados (forma restrita), tem a Eq. [40, 41]

$$\hat{F}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_j \left[ 2\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i) \right]. \quad (3.8)$$

Os termos  $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$  e  $-\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$  correspondem à energia cinética dos elétrons e à sua interação de Coulomb com os núcleos, respectivamente. Por sua vez, o termo  $\sum_j 2\hat{J}_j(\vec{r}_i)$  diz respeito à interação de Coulomb entre os elétrons,

$$\hat{J}_j(\vec{r}_i) \phi_k(\vec{r}_i) = \phi_k(\vec{r}_i) \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_k)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} d\vec{r}_k. \quad (3.9)$$

Já o termo  $\sum_j -\hat{K}_j(\vec{r}_i)$  é uma consequência da antissimetria imposta no determinante de

Slater, e é chamada interação de troca (do inglês *exchange interaction*),

$$\hat{K}_j(\vec{r}_i) \phi_k(\vec{r}_i) = \phi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_l)}{r_{il}} \phi_k(\vec{r}_l) d\vec{r}_l. \quad (3.10)$$

Observa-se que tanto o operador de Coulomb,  $\hat{J}$ , quanto o operador de troca,  $\hat{K}$ , dependem de funções de onda de um elétron além daquela em que eles atuam. Dessa forma, as equações do sistema 3.7 não se desacoplam, e devem ser resolvidas simultaneamente. O procedimento para determinação da autofunção eletrônica referente a um sistema molecular pelas equações de Hartree-Fock é denominado Método de Hartree-Fock (HF).

Uma das possíveis formas para determinação da solução para este sistema é a realização de processo iterativo. A partir de uma estimativa inicial da solução das equações de Fock, pode-se estimar como atuam os operadores de Coulomb e de troca. Caso considere-se esta estimativa, as equações se desacoplam, e podem ser resolvidas por álgebra linear. Entretanto, como os operadores  $\hat{J}$  e  $\hat{K}$  obtidos a partir destas soluções não são consistentes (em geral) com a estimativa feita, o processo deve ser repetido, considerando-se estas novas expressões para os operadores, até que as soluções e os operadores sejam consistentes entre si. Busca-se portanto atingir o que se chama de “campo auto-consistente”.

Enquanto é possível descrever a autofunção aproximadamente como o conjunto de seus valores em uma malha no espaço, ou seja, como uma combinação de autovetores do operador posição, é computacionalmente mais econômico descrever a autofunção como uma combinação linear de funções centradas nos átomos (orbitais atômicos). Denomina-se “base” o conjunto destas funções, apesar de na prática não se utilizar uma base completa (e por natureza infinita) de funções. Dessa forma, expressando a autofunção como uma combinação linear de um conjunto finito de funções, não se pode obter a solução real do sistema 3.7, apenas uma aproximação. Assim, convém a denominação de “Energia de Hartree-Fock”, usada na literatura, para denominar a energia correspondente ao limite ao qual se aproxima conforme amplia-se o conjunto de funções de base.

---

Neste contexto, é conveniente a propriedade do método de Hartree-Fock, de acordo com a qual a solução verdadeira corresponde ao mínimo global de energia no espaço de funções de onda. Dessa forma, pode-se utilizar a redução na energia total como critério na melhoria da qualidade de uma solução, salvo a possibilidade de se encontrar mínimos locais. Assim, espera-se que o uso de funções de base mais completas venha acompanhada de correspondente redução de energia.

Por outro lado, neste processo de aproximação, ao se impôr que a autofunção seja escrita como um determinante de Slater, perde-se uma componente da energia total. Por definição, no contexto de Química Quântica, denomina-se “energia de correlação” a diferença entre a energia do estado fundamental calculado utilizando-se  $\Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\})$ , e a energia do estado fundamental calculado com o determinante de Slater. Observa-se, entretanto, que este nome é em certo aspecto nominalmente inadequado, uma vez que a interação de troca inclui efeitos que poderiam, em outros contextos, ser atribuídos a “correlação” entre os elétrons.

Uma alternativa popular para inclusão da energia de correlação nos cálculos é o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O método DFT se propõe a determinar não a autofunção eletrônica, com seus  $3N_e$  graus de liberdade, mas apenas a densidade eletrônica, que é função (escalar) de apenas 3 graus de liberdade, sendo assim uma simplificação computacional evidente. Uma vez que não se tenta descrever a autofunção por um único determinante de Slater, não se tem a perda da energia de correlação. Entretanto, antes mesmo de se tentar descrever o método DFT, é necessária a garantia de que a determinação da função densidade eletrônica é equivalente ao conhecimento da autofunção do estado fundamental, para que este procedimento tenha utilidade. Isso é garantido em parte pelo primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [42], o qual afirma que a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, é possível determinar o número de elétrons (o que é trivial) e o potencial externo, que normalmente consiste em uma distribuição de carga (nuclear), para a qual ela é solução. Observe que para a determinação da solução utilizando qualquer outro método em que se aplica a aproximação de Born-Oppenheimer, é necessário informar apenas a localiza-

ção e carga de cada núcleo, e o número total de elétrons do sistema. Deste fato segue que deve ser possível obter todas as propriedades do estado fundamental da molécula a partir da densidade eletrônica correspondente, ao menos por princípio, nem que isso signifique a determinação da distribuição dos núcleos a partir da densidade eletrônica, e a partir daí resolver a equação de Schrödinger eletrônica, Eq. 3.4, para então serem obtidas as propriedades do estado fundamental. É evidente que isso derrubaria o propósito de se utilizar DFT. Na prática, estas propriedades são obtidas por aproximações a partir da densidade eletrônica e da função de onda auxiliar (descrita posteriormente).

O problema abordado pelo método DFT pode ser descrito da seguinte forma: Seja  $\Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\})$  a solução de 3.4. Após integração dos graus de liberdade de spin, determine a densidade de carga, dada, como escrito na revisão de Burke et al. [43], pela expressão

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_e}, \quad (3.11)$$

a partir da distribuição de carga nuclear, sem primeiramente determinar  $\Psi_e(\{\vec{r}_i, s_i\})$ .

Como pelo Teorema de Hohenberg-Kohm pode-se afirmar que todas as propriedades do estado fundamental são funcionais da densidade eletrônica deste estado, então a energia do estado fundamental também deve ser um funcional da densidade eletrônica,

$$E[n(\vec{r})] = E(\Psi[n(\vec{r})]). \quad (3.12)$$

Sabe-se pelo Teorema de HK que a densidade eletrônica que minimiza  $E[n(\vec{r})]$  corresponde àquela do estado fundamental. Assim, para que ocorra aplicação efetiva do método DFT, é necessária a determinação do funcional  $E[n(\vec{r})]$ , diretamente da densidade de carga. Isso pode ser feito pelo seguinte procedimento. Seja o Hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_e$  separado em um termo de energia cinética,  $\hat{T}$ , um termo de interação elétron-elétron,  $\hat{U}$ , e um termo de



interação elétron-núcleo,  $\hat{V}$ ,

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}, \quad (3.13)$$

tendo-se

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.14)$$

$$\hat{V} = - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|}, \quad (3.15)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.16)$$

Inspirando-se nesta expressão, escreve-se o funcional energia como

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})], \quad (3.17)$$

em que o termo  $\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}$ , sendo independente da densidade eletrônica, pode ser omitido no processo de minimização, mas devendo ser somado à energia obtida para se obter seu valor total.

O potencial nuclear “externo” pode ser escrito diretamente a partir da densidade de carga,

$$V[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.18)$$

Por sua vez, a interação de Coulomb pode ser escrita de forma aproximada, segundo

$$U_C[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (3.19)$$

que não é completamente adequada, por exemplo, por contabilizar auto-interações.

A determinação da energia cinética é feita de forma mais elaborada. Para o caso específico

do gás de Fermi, pode-se usar [44, 45]

$$T[n(\vec{r})] \sim \int n^{5/3}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.20)$$

Entretanto, esta expressão não é válida no caso geral. Como sabe-se a forma correta de se calcular a energia cinética de uma função de onda, este problema é contornado de forma aproximada através do seguinte. Seja a função de onda auxiliar  $\Psi_{\text{aux}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$  composta por um determinante de Slater, Eq. 3.6, mas sob o vínculo de satisfazer a equação Eq. 3.11. Aproxima-se a energia cinética  $T_{\text{aux}}[n(\vec{r})]$  associada a esta densidade eletrônica como aquela calculada a partir desta função de onda,

$$T_{\text{aux}}[n(\vec{r})] \sim -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \Psi_{\text{aux}}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.21)$$

Neste processo, aproximou-se  $T[n(\vec{r})]$  por  $T_{\text{aux}}[n(\vec{r})]$ , e  $U[n(\vec{r})]$  por  $U_C[n(\vec{r})]$ . Denomina-se funcional de troca-correlação (do inglês *exchange-correlation*) a correção que deve ser feita devido a estas aproximações,

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = (T[n(\vec{r})] - T_{\text{aux}}[n(\vec{r})]) + (U[n(\vec{r})] - U_C[n(\vec{r})]), \quad (3.22)$$

de modo que pode-se escrever o funcional energia na forma

$$E[n(\vec{r})] = T_{\text{aux}}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] + U_C[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})]. \quad (3.23)$$

Apesar de saber-se matematicamente que existe uma formulação para  $E_{XC}[n(\vec{r})]$ , ela não é conhecida. Na prática, usam-se aproximações para este funcional, sendo adequadas para diferentes casos. Exemplos de funcionais são B3LYP[46], PBE0 [47] e  $\omega$ B97X – D[48].

Entretanto, para que este funcional esteja bem-definido, ainda é necessário definir critérios restritivos para se obter  $\Psi_{\text{aux}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ . Pode-se demonstrar, como apresentado em [43],

que se impõe-se que esta função satisfaça

$$\left[ \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \right] \Psi_{\text{aux}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{aux}}(\vec{r}), \quad (3.24)$$

então a densidade eletrônica correspondente minimiza o funcional  $E[n(\vec{r})]$ , sendo portanto aquela referente ao estado fundamental do sistema.

Esta equação de  $N_e$  elétrons pode ser separada em um sistema de equações de um elétron [44, 40],

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.25)$$

denominadas Equações de Kohn-Sham.

O potencial  $v_s(\vec{r})$  é dado por

$$v_s(\vec{r}) \Psi_{\text{aux}}(\vec{r}) = \left( v_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right) \Psi_{\text{aux}}(\vec{r}), \quad (3.26)$$

em que o termo  $v_{\text{ext}}$  diz respeito às influências externas sobre a nuvem eletrônica, como aquela devido aos núcleos atômicos.

As Equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas iterativamente, até que a densidade eletrônica obtida a partir destas funções de onda seja consistente com aquela que é utilizada para produção do potencial 3.26.

Apesar da semelhança com as equações de Hartree-Fock, observa-se que a energia de correlação não é desprezada nesta abordagem, estando presente como uma componente de  $E_{XC}(n)$ .

Uma das maiores dificuldades referentes ao método DFT está na escolha do funcional de troca-correlação. A forma exata deste funcional é altamente não-local. Entretanto, não apenas este não é conhecido, mas também a determinação numérica de um funcional não-local é frequentemente um gargalo computacional, de forma que normalmente utilizam-se simplificações mais locais. A categoria mais simples é a dos funcionais LDA (Aproximação

de Densidade Local, ou *Local Density Approximation*), que dependem apenas da função densidade de carga. Entretanto, esta classe é muito restrita, gerando funcionais com certas limitações. Como um desenvolvimento destes, surgiram os funcionais do tipo GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado, ou *Generalized Gradient Approximation*), os quais também dependem do gradiente da densidade de carga, o que já permite a incorporação de uma certa dose de não-localidade. Não obstante a melhor qualidade destes funcionais, descobriu-se que podem-se obter resultados superiores misturando-se este funcional de troca com aquele utilizado no método Hartree Fock. Os funcionais assim obtidos se tornaram extremamente populares, compondo a classe dos funcionais híbridos, dentre os quais estão o notavelmente popular B3LYP, e o PBE0.

Sabe-se da literatura científica que a DFT tem uma tendência a atribuir a estados de transferência de carga energias excessivamente baixas, o que pode levar à atribuição de valores de energia inadequados no espectro de absorção dos sistemas, a estados de transferência de carga, como observado, por exemplo, em Drew et al. [49]. Uma forma de se combater este problema é pela realização de uma modificação nos funcionais híbridos. Esta alteração consiste em alterar a proporção de HF e DFT no funcional de troca em termos da separação, sendo esta classe de funcionais chamada de *Range-Separated Hybrids* (RSH), ressaltando-se na investigação destas ideias os autores Toulouse et al. [50], Iikura et al. [51] e Tawada et al [52]. Nos funcionais RSH, a expressão  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  que aparece nos funcionais de troca é expressa como [51]

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1 - \operatorname{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\operatorname{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3.27)$$

na qual o parâmetro  $\mu$ , que alguns autores denominam  $\omega$  [53], regula a contribuição de cada termo. Por esta partição, substitui-se na contribuição da DFT do funcional de troca o termo  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  por uma expressão envolvendo  $\frac{1 - \operatorname{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ , de curto alcance, enquanto para a contribuição HF a substituição é feita pelo termo  $\frac{\operatorname{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ , de mais longo alcance. Desta forma, a contribuição da DFT é tanto maior quanto menor for a separação entre os pontos,

enquanto entre pontos de grande separação o funcional de troca tem por limite a expressão de HF. Exemplos de funcionais que foram produzidos a partir destes princípios incluem o  $\omega$ B97X-D [48], para o qual  $\omega = 0,2 \text{ Bohr}^{-1}$ , e o CAM-B3LYP [54], o qual realiza a separação mais geral

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1 - (\alpha + \beta \text{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{(\alpha + \beta \text{erf}(\mu|\vec{r} - \vec{r}'|))}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3.28)$$

com  $\alpha = 0,19$ ,  $\alpha + \beta = 0,65$ ,  $\mu = 0,33 \text{ Bohr}^{-1}$ . Apesar de serem projetados com a finalidade de reduzir erros associados a estados delocalizados, em outros aspectos a qualidade destes funcionais é sacrificada com respeito a híbridos tradicionais. Entretanto, encontram-se na literatura vários exemplos [55, 56] de situações em que a qualidade dos funcionais RSH pode ser melhorada ao se escolher valor de  $\mu$  próprio para cada sistema, de forma que seja satisfeito o Teorema de Koopman's.

Além da utilização de funcionais com correções de longo alcance, a obtenção de resultados fisicamente realistas na descrição de estados nos quais densidade eletrônica esteja particularmente difusa no espaço através de cálculos DFT requer que seja feita escolha adequada de um conjunto de funções de base. Este cuidado deve ser tomado com orbitais de valência dividida (*split-valence*) do tipo X-YZG, por conta deste conjunto não reproduzir adequadamente os orbitais atômicos a grandes distâncias dos núcleos, decaindo mais rápido do que sabe-se fisicamente ocorrer, tendo por consequência a minimização de interações a distâncias maiores, exatamente do tipo investigado neste trabalho. A solução para este problema é a inclusão, no conjunto de base, de funções gaussianas ditas “difusas”, simbolizadas pela inclusão do caractere “+” no nome da base, cujos parâmetros são escolhidos de forma a permitir o comportamento esperado na autofunção longe dos núcleos. No caso de conjuntos de base do tipo consistentes com correlação (do inglês *correlation-consistent*), a inclusão de funções difusas é indicada pelo termo “aug” (do inglês *augmented*) [57, 58].

Por fim, apesar das simplificações inerentes aos funcionais GGA (e por consequência aos funcionais híbridos), a integração dos mesmos deve ser feita numericamente. Como é

próprio de uma integral espacial, deve-se portanto selecionar uma malha (*grid*) de integração para sua realização, a qual consiste em um dos “parâmetros” que devem ser selecionados para realização dos cálculos DFT. Esta escolha deve ser feita buscando um equilíbrio. Caso a malha seja escolhida com pontos excessivamente espaçados, o resultado calculado para a integral será incorreto; caso os pontos sejam excessivamente numerosos, o custo computacional será proibitivo. Dessa forma, as malhas mais precisas devem ser usadas para sistemas menores.

## 3.2 CDFT

Para construção de estados de transferência de carga, um dos métodos utilizados foi a Teoria do Funcional de Densidade Vinculado (*Constrained Density Functional Theory*, CDFT).

A princípio, os métodos de HF e DFT são capazes apenas de encontrar o estado fundamental dos sistemas, a partir de processo de minimização de energia. Propriedades de outros autovetores do Hamiltoniano podem (de forma aproximada) ser encontradas por Interação de Configuração (CI, ou *Configuration Interaction*) e Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT). Entretanto, em processo de separação de carga de um doador para um aceitador, os estados inicial, em que a excitação se concentra no doador, e o estado final, em que existe um buraco localizado no doador, e um elétron extra localizado no aceitador, não são, no caso geral, autoestados do Hamiltoniano. O método CDFT é construído de forma a impôr, no nível do processo de minimização de energia no processo DFT, vínculo sobre a carga e o spin de cada molécula do sistema. Isto é feito através de um multiplicador de Lagrange,  $\alpha$ , escrevendo-se a energia, de acordo com [59, 60, 61], por

$$V[n,\alpha] = E[\rho] - \alpha \left( \int n(\vec{r})O(\vec{r})d\vec{r} - N \right), \quad (3.29)$$

onde  $n$  é a densidade de carga e  $O$  as funções partição de Becke [62, 60].

Neste trabalho, quando se utiliza o método CDFT para determinação do acoplamento

---

eletrônico para separação de carga, trabalha-se com o acoplamento entre o estado de carga separada e o estado fundamental, que pode ser obtido via CDFT, como aproximação para o acoplamento entre o estado de carga separada e o estado localmente excitado no doador, que não pode ser obtido via CDFT.

### 3.3 Taxa de Marcus

Uma equação classicamente usada para tratar da taxa de uma reação química é a fórmula de Arrhenius [63, 64, 65, 66],

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.30)$$

em que o termo  $E_a$  é conhecido como energia de ativação, e  $A$  é um fator pré-exponencial. A energia de ativação pode, em um primeiro momento, ser considerada a energia necessária para os reagentes vencerem a barreira potencial que os separa de sua configuração como produtos.

Entretanto, a fórmula de Arrhenius é obtida empiricamente, devendo a energia de ativação e o fator pré-exponencial ser obtidos da mesma forma. Assim, seria mais adequado entendê-los como valores efetivos, que representam o conjunto de todas as diferentes formas pelas quais a reação ocorre em um sistema real, que podem ocorrer através de um mesmo mecanismo, mas cujos detalhes são diferentes para cada componente individual do sistema termodinâmico.

Apesar desta fórmula ser empírica, uma expressão similar pode ser obtida utilizando-se Teoria de Colisões. Nesta teoria, o fator pré-exponencial  $A$  é proporcional à seção de choque da reação, e a um fator estérico, que diz respeito à orientação das moléculas na colisão.

A fórmula mais adequadamente fundamentada em métodos estatísticos para a descrição de taxa de reação, como parte da Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory*),

é a equação de Eyring [67, 65],

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.31)$$

na qual  $\kappa$  é um coeficiente associado à revertibilidade da reação, e denomina-se o termo  $\Delta G^\ddagger$  de energia de ativação de Gibbs. Esta energia de ativação pode ser separada como

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (3.32)$$

em que chama-se  $\Delta H^\ddagger$  de entalpia de ativação, e  $\Delta S^\ddagger$  de entropia de ativação.

Estas expressões dizem respeito a reações químicas em geral. A partir deste ponto, suponha que se deseje calcular a taxa com a qual certo doador fotoexcitado transfere um elétron para aceitador no estado fundamental, como descrito por



considerando que esta reação ocorra em solução. Também se faça a suposição de que a mudança da geometria do doador e do aceitador seja pequena durante esse processo, e que ambos estejam inicialmente em seu nível vibracional fundamental; considera-se que as condições energéticas favoráveis à transferência sejam oriundas do movimento térmico do solvente.

Seja este sistema descrito pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} = |a\rangle \hat{H}_a \langle a| + |b\rangle \left( \hbar\omega_{ba} + \hat{H}_b \right) \langle b| + |a\rangle V \langle b| + |b\rangle V^* \langle a|, \quad (3.34)$$

que trata de graus de liberdade eletrônicos e nucleares. Consideram-se dois estados eletrônicos,  $D^* + A$ , representado por  $a$ , e  $D^+ + A^-$ , representado por  $b$ , fracamente acoplados através de um fator de acoplamento eletrônico  $H$ . Nesta aproximação, tratam-se os graus de liberdade nucleares como um conjunto de partículas desacopladas sujeitas a potencial parabólico.



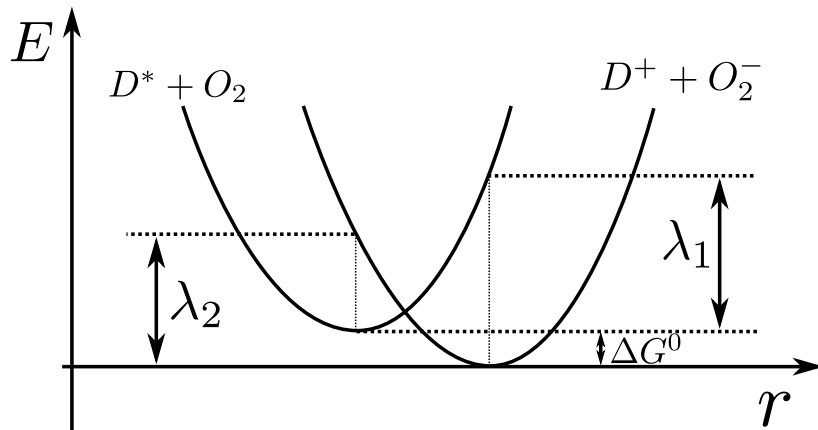


Figura 3.1: Parábolas características da transferência segundo o modelo de Marcus.

Seja também feita uma simplificação adicional, segundo a qual os potenciais de cada um dos estados,  $D^* + A$  e  $D^+ + A^-$ , têm formato parabólico, com mesma abertura, diferindo apenas por translação do ponto de mínimo, e pela adição de uma constante, como representado na Figura 3.1.

Sob estas aproximações, quando pode-se considerar que o processo descrito pela Eq. 3.33 ocorre de forma adiabática, a expressão tradicionalmente utilizada para a determinação da taxa de transferência eletrônica é dada pela Fórmula de Marcus [68, 69],

$$k_{ET} = \frac{\sqrt{\pi}|V|^2}{\hbar\sqrt{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right), \quad (3.35)$$

em que  $\lambda$  é a energia de reorganização do sistema, incluindo efeito do solvente, e  $\Delta G^0$  a variação da energia livre de reação.

Esta expressão difere da fórmula de Arrhenius utilizada para descrever reações químicas em vários pontos, um dos quais é a possibilidade de que um valor de  $\Delta G^0$  mais negativo implique redução, e não aumento, na velocidade da reação. Este regime é conhecido como “região invertida”. Se tratando da modelagem de um processo não-adiabático, a Fórmula de Marcus considera que doador e aceitador de elétron se mantêm em posição aproximadamente constante durante a transferência, sendo as condições energéticas necessárias para a transferência produzidas por flutuações térmicas do solvente, que fazem as vezes do estado

de transição. Crucial para a validade da Fórmula de Marcus é que seja válido o tratamento segundo o qual os muitos graus de liberdade do solvente possam ser tratados como um único grau de liberdade ( $r$ ), que regula a transferência, e que o acoplamento eletrônico possa ser considerado pequeno.

### 3.4 Marcus-Levich-Jortner

A Fórmula de Marcus trata classicamente tanto os modos de vibração intramoleculares quanto os modos intermoleculares, relativos ao solvente. Uma vez que o solvente normalmente contribui com modos de baixa frequência, é plausível tratá-los como modos clássicos. Entretanto, nos modos intramoleculares podem-se encontrar oscilações cujas frequências correspondam a energias muito maiores do que a energia térmica do sistema, devendo portanto ser necessariamente tratados segundo técnicas de Mecânica Quântica. Uma das formas mais naturais de se tratar desta situação é descrever, assim como em Marcus original, o sistema como uma coleção de coordenadas cujos potenciais sejam parábolas, cujos únicos parâmetros alterados por efeito da mudança de estado eletrônico sejam sua altura e posição de mínimo, de forma que a largura de cada uma permaneça inalterada, de acordo com

$$\hat{H}_a = \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2} + \frac{\omega_\alpha^2}{2} (\hat{x}_\alpha - x_{\alpha,eq}^a)^2 \right], \quad (3.36)$$

$$\hat{H}_b = \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{\hat{p}_\alpha^2}{2} + \frac{\omega_\alpha^2}{2} (\hat{x}_\alpha - x_{\alpha,eq}^b)^2 \right]. \quad (3.37)$$

Seja  $|\nu_i\rangle_a$  a autofunção que descreve o  $\nu$ -ésimo modo normal do estado eletrônico  $a$  do sistema, excitado para seu  $i$ -ésimo nível vibracional. No tratamento quântico deste tipo de transição, surgem os chamados Parâmetros de Franck-Condon, que correspondem ao elemento matricial  ${}_b \langle \mu_j | \nu_i \rangle_a$  entre funções de vibração nuclear.

Esta mudança na superfície potencial pode ser descrita a partir das frequências relativas a cada modo, e de um conjunto de grandezas adimensionais denominadas parâmetros de Huang-Rhys, que por sua vez podem ser obtidos a partir da mudança na geometria da molécula entre os diferentes estados, em termos de coordenadas relativas aos modos normais,  $\Delta Q_i$ , segundo a forma

$$S_i = \frac{\Delta Q_i^2 \mu_i \omega_i}{2\hbar}, \quad (3.38)$$

sendo  $\mu_i$  a massa reduzida relativa ao modo.

É importante ressaltar que, além da mudança de geometria, em geral há uma alteração nos modos normais que representam o sistema em cada um dos estados, tanto em termos de frequência quanto nos vetores que os descrevem. Neste caso, é frequente a utilização da aproximação apresentada por Duschinsky [70],

$$\mathbf{Q}^a = \mathbf{J}^{ab} \mathbf{Q}^b + \mathbf{K}^{ab}, \quad (3.39)$$

amplamente utilizada na literatura, como em [71, 72], segundo a qual as coordenadas normais de certo estado ( $a$ ) devem ser descritas pela rotação das coordenadas normais em certo estado ( $b$ ), mais um deslocamento  $\Delta Q$  (ou  $\mathbf{K}^{ab}$ ). A matriz  $\mathbf{J}^{ab}$  que representa a rotação das coordenadas é conhecida como matriz de Duschinsky. Ressalta-se que nesta notação ( $a, b$ ) não correspondem a índices, mas indicam o estado ao qual estas matrizes e vetores se referem.

Apesar da rotação ter efeito sobre os parâmetros de Franck-Condon, e portanto sobre a taxa de transferência, pelo chamado Efeito Duschinsky, despreza-se neste trabalho este efeito, e considera-se apenas a contribuição do deslocamento, o qual é descrito por

$$\mathbf{K}_A^{ab} = \sum_{r,s,i} L_{Ari}^b \sqrt{T}_{rs} (R_{si}^b - R_{si}^a), \quad (3.40)$$

em que o índice  $A$  se refere ao modo vibracional,  $r, s$  aos átomos do sistema, e  $i$  às coordenadas  $x, y, z$ , a matriz  $R_{si}^b$  corresponde às coordenadas cartesianas não-ponderadas pela massa, e

$\sqrt{T}_{rs}$  é a matriz diagonal cujos elementos são as massas dos átomos que compõem a molécula.

A matriz  $L_{Ari}^b$  é aquela responsável pela conversão de coordenadas cartesianas ponderadas pela massa para coordenadas normais, no processo de diagonalização do Hessiano. A matriz de modos normais expressa pelo software Q-Chem [60] diz respeito não a esta grandeza, mas à matriz  $\tilde{L}_{Ari}^b$ , que é uma grandeza similar, dada pela expressão

$$\tilde{L}_{Ari}^b = N_A \frac{L_{Ari}^b}{\sqrt{m_r}}. \quad (3.41)$$

Cada coluna desta matriz, indicada pelo índice  $A$ , é normalizada através do coeficiente  $N_A$ , que é dado por

$$N_A = \left( \sum_{r,i} \frac{L_{Ari}^b}{\sqrt{m_r}} \right)^{-1}. \quad (3.42)$$

Este coeficiente de normalização se relaciona com a massa reduzida  $\mu_A$  referente ao modo vibracional pela expressão

$$N_A = \sqrt{\mu_A}. \quad (3.43)$$

Dessa forma, para se obter a matriz  $L_{Ari}^b$  usada na Eq. 3.40 a partir do output do Q-Chem, é necessário multiplicar o valor expresso no output pelas raízes das massas dos átomos individuais, e dividir pela raiz da massa reduzida.

A aplicação destas considerações na Fórmula de Marcus levam à Fórmula de Marcus-Levich-Jortner (MLJ) [73, 74, 69],

$$k_{ET,MLJ,1eff} = \frac{2\pi|H|^2}{\hbar\sqrt{4\pi\lambda_S k_B T}} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^\nu}{\nu!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_S + \nu\hbar\omega_{\text{eff}})^2}{4\lambda_S k_B T}\right) \quad (3.44)$$

a qual contrai todos os modos quânticos em apenas um modo efetivo, representado pela frequência  $\omega_{\text{eff}}$  e pelo fator de Huang-Rhys  $S$ , os quais podem ser determinados a partir das frequências  $\omega_i$  e fatores de Huang-Rhys  $S_i$  dos modos individuais segundo as expressões [74]

$$S = \sum_{i=1}^N S_i \quad (3.45)$$

e

$$\omega_{\text{eff}} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i \omega_i}{\sum_{i=1}^N S_i} \quad (3.46)$$

A presença de  $S_i$  é um reflexo do fato de que este regime se vale da aproximação de Born-Oppenheimer, segundo a qual a transição eletrônica é muito mais rápida do que a relaxação dos núcleos do sistema.

Mesmo no caso da Fórmula de Marcus, a energia de reorganização total pode ser separada em uma parte atribuída à reorganização do doador e do aceitador, chamada de contribuição interna ( $\lambda_V$ ), e uma parte atribuída à reorganização do solvente, chamada de contribuição externa ( $\lambda_S$ ), de tal forma que tem-se [74],

$$\lambda = \lambda_S + \lambda_V \quad (3.47)$$

Na Fórmula de Marcus, os termos  $\lambda_V$  e  $\lambda_S$  se encontram somados, tendo portanto efeito simétrico sobre a taxa. Entretanto, no caso da Fórmula de MLJ, o termo de energia de reorganização externa  $\lambda_S$  contribui no denominador tanto do prefator multiplicativo quanto da função exponencial, sem estar somado a  $\lambda_V$ . Neste caso, o resultado torna-se muito mais fortemente dependente de um cálculo preciso deste parâmetro, o que pode se demonstrar uma limitação séria, uma vez que ainda não há na literatura consenso quanto à forma adequada de se calculá-lo. Esta limitação é natural, uma vez que cálculos de Mecânica Quântica que considerem explicitamente o meio, a fim de se representar adequadamente o solvente, são de modo geral proibitivos .

Apesar deste método ser por construção mais completo do que a Fórmula de Marcus, observa-se em vários casos na prática que o cancelamento fortuito de erros implica que esta

produza valores mais próximos daqueles observados experimentalmente do que a Fórmula de MLJ.

### 3.5 Marcus-Levich-Jortner com Modos Explícitos

Um terceiro método para cálculo da taxa de transferência é dado pela Fórmula

$$k_{ET,MLJ} = \frac{2\pi|H|^2}{\hbar\sqrt{4\pi\lambda_S k_B T}} \exp\left(\sum_{i=1}^N (-S_i)\right) \sum_{\nu_1=0}^{\infty} \dots \sum_{\nu_i=0}^{\infty} \dots \sum_{\nu_N=0}^{\infty} \times \\ \times \left( \prod_{i=1}^N \left( \frac{S_i^{\nu_i}}{\nu_i!} \right) \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_S + \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \nu_i)^2}{4\lambda_S k_B T}\right) \right), \quad (3.48)$$

que corresponde a Marcus-Levich-Jortner, mas com a consideração dos modos de vibração separadamente, apresentada por Chaudhuri et al. [74]. Esta expressão, em sua forma mais geral, considera separadamente todas as possíveis combinações de estados vibracionais excitados. Entretanto, uma vez que esta soma é infinita, a obtenção de um valor concreto requer que ela seja, de alguma forma, truncada. Assim, deve ser utilizado algum procedimento para seleção dos termos. Os autores Chaudhuri et al. [74] o fazem através de uma implementação de método Monte Carlo.

### 3.6 Regra de Fermi

O último método utilizado nas comparações deste trabalho é aquele da Regra de Ouro de Fermi (*Fermi's Golden Rule*). Em sua forma geral, a Regra de Ouro tem o formato

$$k_{FGR} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho(E_f). \quad (3.49)$$

Esta representa a taxa relativa a apenas uma transição. Caso considere-se, como nos casos anteriores, a transição de estado eletrônico localmente excitado para estado de trans-

ferência de carga concomitantemente com a transição de estado vibracional fundamental para estado vibracional excitado, tem-se que este segundo aspecto da transição implica que no cálculo da taxa deve-se considerar a contribuição de cada possível estado vibracional atingido separadamente, de forma que a Regra de Ouro assume o formato

$$k_{FGR} = \frac{\sum \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \exp(-\beta \Delta E_{ij}) \rho(E_j)}{Z}, \quad (3.50)$$

em que cada possível transição é ponderada pelo respectivo fator de Boltzmann  $\exp(-\beta \Delta E_{ij})$ , sendo também feita a correspondente normalização pela função partição  $Z$ .

Uma das formas tradicionais de se realizar esta soma é através do método das funções geradoras, na qual esta expressão é escrita como uma função da defasagem de energia, denominada função de linha,

$$k_{FGR} = F(\Delta E)|_{\Delta E=0}. \quad (3.51)$$

O cálculo direto da função de linha não é simples, sendo comum o cálculo primeiramente de sua transformada de Fourier,

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Delta E) e^{i\omega_{ba}t} d\Delta E. \quad (3.52)$$

A partir deste ponto, a representação específica da função  $f(t)$  em termos do sistema apresentado nos casos anteriores, em que os graus de liberdade nucleares são tratados como uma coleção de osciladores harmônicos, permite a determinação explícita da transformada.

O resultado da aplicação deste raciocínio são as equações

$$F_{intra}(t) = \exp \left\{ \sum_{\alpha}^N (-S_{\alpha} (2n_{\alpha} + 1) + S_{\alpha} ((n_{\alpha} + 1) e^{-i\omega_{\alpha}t} + n_{\alpha} e^{i\omega_{\alpha}t})) \right\}, \quad (3.53)$$

$$n_{\alpha} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_B T}} - 1} \quad (3.54)$$

e

$$k_{a \leftarrow b} = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_{ba}t} F_{\text{intra}}(t). \quad (3.55)$$

Estas expressões são usadas pelos autores Lee et al. [75] para cálculo de taxa de transferência eletrônica, já sendo conhecida na literatura científica há várias décadas, por exemplo nos trabalhos de Kestner et al. [76], Englman et al. [77] e Freed et al. [78]. Esta expressão é apresentada em forma de uma integral oscilatória, que deve ser calculada, de forma aproximada, pelo método do ponto de sela.

### 3.7 Métodos de Cálculo do Acoplamento Eletrônico

O acoplamento eletrônico  $V$  que consta na fórmula de Marcus e MLJ é aquele presente na Regra de Ouro de Fermi, descrito por

$$V = \left\langle D^+ + A^- \left| \hat{H} \right| D^* + A \right\rangle, \quad (3.56)$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema. Podem ser encontradas na literatura várias formas distintas de se calcular esta expressão. Uma das principais dificuldades relativas a este cálculo está na ambiguidade em se definir os estados  $D^* + O_2$  e  $D^+ + O_2^-$ . Os métodos de Química Quântica Computacional tradicionais, como Hartree-Fock e DFT são capazes de determinar respectivamente a autofunção no estado fundamental do sistema, e a densidade eletrônica no mesmo estado, respectivamente. O espectro correspondente aos estados excitados pode ser determinado aproximadamente através de CI e TDDFT. Estas técnicas permitem apenas que se encontrem estados adiabáticos, ou seja, autoestados do Hamiltoniano. Entretanto, é evidente que os estados  $D^* + O_2$  e  $D^+ + O_2^-$  não podem ambos ser sempre estados adiabáticos no caso geral, uma vez que autoestados do mesmo operador são ortogonais entre si, de forma que se fossem sempre adiabáticos, o acoplamento eletrônico seria sempre zero. Denominam-se es-



tados diabáticos estes estados não-adiabáticos, sejam eles localmente excitados ou localmente carregados.

Dois métodos tradicionais para o cálculo do acoplamento entre estados diabáticos são o Mulliken-Hush Generalizado (GMH, ou *Generalized Mulliken-Hush*) e o Diferença de Carga Entre Fragmentos (FCD, ou *Fragment Charge Difference*). Estes métodos têm por princípio a construção de estados diabáticos pela combinação linear de dois estados adiabáticos que tenham originalmente as características aproximadas dos estados diabáticos desejados. O critério para a combinação linear é, no caso de FCD, a maximização da diferença da carga de Mulliken entre dois fragmentos selecionados de acordo com o processo que se deseja modelar, enquanto para o GMH tem-se por critério que o operador momento de dipolo tenha elemento de matriz nulo entre os dois estados diabáticos construídos. A expressão para o acoplamento via GMH é dada ([60]) por

$$V = \frac{(E_B - E_A)|\vec{\mu}_{AB}|}{\sqrt{(\vec{\mu}_{AA} - \vec{\mu}_{BB})^2 + 4|\vec{\mu}_{AB}|^2}}, \quad (3.57)$$

e pode ser determinada sem grandes dificuldades, sendo necessário o conhecimento apenas de energias  $E_A$ ,  $E_B$ , dos estados excitados e os elementos  $\vec{\mu}_{AA}$ ,  $\vec{\mu}_{BB}$ ,  $\vec{\mu}_{AB}$ , da matriz do operador momento de dipolo, onde chama-se de  $A$  o estado  $D^* + O_2$ , e de  $B$  o estado  $D^+ + O_2^-$ .

Outra solução para este problema, um pouco mais próxima do uso tradicional da Regra de Ouro de Fermi, é considerar que os estados inicial e final de cada uma das moléculas envolvidas correspondem a autoestados de diferentes operadores Hamiltonianos, que dizem respeito a cada uma das moléculas separadamente. Dessa forma, a interação intermolecular é introduzida ao tomar por operador Hamiltoniano na Eq. (3.56) o Hamiltoniano do par inteiro, podendo ser vista, até certo ponto, como uma “pequena” perturbação. Este método é conhecido como acoplamento direto (DC). Uma vez que os estados envolvidos neste processo não são originalmente ortogonais entre si (uma vez que não pertencem ao espectro do mesmo Hamiltoniano), eles devem ser ortogonalizados antes de se tomar o elemento não-diagonal

da matriz correspondente ao Hamiltoniano total como o acoplamento eletrônico. Observa-se, entretanto, que o processo de ortogonalização de uma base não é único. No caso do pacote Q-Chem[60], a ortogonalização utilizada é aquela de Löwdin, e produz, após normalização dos estados, como descrito no manual, o resultado expresso ([60]) por

$$V = \sqrt{S_{AA}S_{BB}} \frac{H_{AB} - S_{AB}(H_{AA}/S_{AA} + H_{BB}/S_{BB})/2}{S_{AA}S_{BB} - S_{AB}^2}, \quad (3.58)$$

em que  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$ ,  $S_{AB}$  são os elementos da matriz de sobreposição, e  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$ ,  $H_{AB}$  são os elementos da matriz Hamiltoniana antes da ortogonalização.

O método de Teoria do Funcional de Densidade Vinculado (CDFT, ou Constrained Density Functional Theory) possui linha semelhante. Os estados diabáticos são determinados através de um Hamiltoniano vinculado, utilizando multiplicadores de Lagrange, a fim de vincular a carga e o spin de cada uma das moléculas. O acoplamento eletrônico pode então ser determinado como o elemento de matriz do Hamiltoniano total, sem vínculos, entre estes estados. Apesar de existirem autores que desenvolveram formas de se tratar de estados excitados utilizando vínculos, como [79] e [80], o método CDFT como implementado nos pacotes de software comerciais, em particular o Q-Chem, não possui no presente momento essa capacidade, de forma que estes pacotes são capazes apenas de determinar o acoplamento entre os estados de menor energia que satisfazem os respectivos vínculos sobre carga e multiplicidade. Entretanto, pode-se encontrar na literatura o uso do acoplamento CDFT entre estados fundamentais como uma aproximação para o acoplamento envolvendo estado fotoexcitado, no artigo [81], em que os autores aplicam o método para transferência eletrônica intramolecular em sistemas envolvendo aminoácidos.

No que diz respeito à dependência do acoplamento eletrônico da configuração do par, é fato amplamente conhecido na literatura (por exemplo [82, 83]) que espera-se que o acoplamento eletrônico, como função da distância doador/aceitador, seja dado por uma exponencial, no formato

$$V = \alpha \exp[\beta x] \quad (3.59)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros, com  $\beta < 0$ , e  $x$  a distância entre as espécies.

É importante observar que os métodos derivados de Marcus diferem da Teoria do Estado de Transição também no aspecto em que, na formulação de Marcus, o fator estérico está escondido implicitamente em seus parâmetros, por exemplo na dependência que o acoplamento eletrônico tem da posição relativa específica entre doador e aceitador. No caso da Teoria do Estado de Transição, este fator pode ser feito mais evidente, como feito, por exemplo, por Levine [84]. Enquanto esta dependência pode ser vista como uma desvantagem para a aplicação da Taxa de Marcus em solução, uma vez que neste caso há um contínuo de configurações possíveis, ela é uma vantagem para a aplicação em cristais, nos quais a geometria é bem definida, e permite a determinação de taxas de transferência eletrônicas diferentes para cada direção do cristal, tendo portanto flexibilidade para descrever anisotropia no transporte de carga nesse tipo de meio.

### 3.8 Métodos de Cálculo da Energia Livre de Reação

A soma  $\Delta G^0 + \lambda$  da energia livre de reação  $\Delta G^0$  e da energia de reorganização pode ser vista como o parâmetro favorecedor da transferência eletrônica. O termo  $\Delta G^0$ , na perspectiva do método dos quatro pontos, diz respeito à diferença entre a energia do estado de transferência de carga em sua geometria de equilíbrio, e a energia do estado localmente excitado, também na sua respectiva geometria de equilíbrio. Seja  $A_{BC}$  o valor da função  $A$  no estado  $B$  e na geometria otimizada para o estado  $C$ , e  $C_{AB}$  a energia de interação de Coulomb entre os sistemas  $A$  e  $B$ . Dessa forma,  $\Delta G^0$  pode ser calculado ([74, 85]) por

$$\Delta G^0 = G_{\text{prod}} - G_{\text{react}} = \left( G_{D^+D^+} + G_{O_2^-O_2^-} + C_{D^+O_2^-} \right) - \left( G_{D^*D^*} + G_{O_2^0O_2^0} + C_{D^*O_2^0} \right). \quad (3.60)$$

Esta expressão pode ser simplificada, a fim de se reduzir o custo computacional, para a formulação expressa por

$$\Delta G^0 \approx \left( E_{D^+D^+} + E_{O_2^-O_2^-} + C_{D^+O_2^-} \right) - \left( E_{D^0D^0} + S_{D^0}^* + E_{O_2^0O_2^0} + C_{D^0O_2^0} \right) \quad (3.61)$$

em que aproximam-se as energias livres,  $G$ , pelas energias totais,  $E$ , obtidas pelo cálculo de química quântica, assim como escreve-se a contribuição do estado excitado como a energia do estado neutro  $E_{D^0}$  somada à energia de excitação nesta mesma geometria,  $S_{D^0}^*$ , de tal forma que  $E_{D^*D^*} = E_{D^0D^0} + S_{D^0}^*$ . Por fim, utiliza-se como energia de Coulomb dos reagentes aquela em que o doador se também encontra no estado fundamental,  $C_{D^0O_2^0}$ .

## 3.9 Métodos de Cálculo da Energia de Reorganização

### 3.9.1 Métodos de cálculo da energia de reorganização interna

Nos cálculos de taxa de transferência de carga, supõe-se que o sistema parte da geometria de equilíbrio correspondente ao estado inicial do sistema, no estado vibracional fundamental, ou seja, no ponto mais baixo da parábola da esquerda expressa na Figura 3.1. Ao se realizar a transferência de carga de forma não-adiabática, o sistema se encontra na mesma configuração geométrica, mas agora na parábola da direita, por ter realizado mudança de estado. Dessa forma, ele não se encontra mais na geometria de equilíbrio referente ao seu novo estado, e reorganiza-se, deslocando-se para o ponto mais baixo da parábola da direita. A variação da energia do par doador/aceitador neste processo de relaxação é denominada energia de reor-

ganização interna de separação de carga,  $\lambda_{CT}$ . Da mesma forma, pode-se pensar o processo reverso, pelo qual o sistema na geometria de equilíbrio do estado de carga separada realiza recombinação, ocorrendo transição do estado eletrônico, novamente de forma não-adiabática. De forma semelhante, denomina-se energia de reorganização interna de recombinação,  $\lambda_{RC}$ , aquela variação na energia do par devido à relaxação geométrica após esta transição. A média entre estes valores é denominada energia de reorganização interna,  $\lambda_V$ . Uma forma de se estimar este valor é aquela denominada método dos quatro pontos de Nelsen. Como descrito, ela consiste na média expressa ([85]) por

$$\lambda_V = \frac{\lambda_{CT} + \lambda_{RC}}{2} = \frac{(E_{AB} - E_{AA}) + (E_{BA} - E_{BB})}{2} \quad (3.62)$$

com base nas parábolas descritas na Figura 3.1. O fato de a expressão se referir portanto a quatro pontos da parábola confere o nome do método.

Neste trabalho em particular, aproxima-se este valor pela expressão

$$\lambda_V \approx \frac{\left(E_{D^+D^0} + E_{O_2^0O_2^-} - E_{D^+D^+} - E_{O_2^-O_2^-}\right) + \left(E_{D^0D^+} + E_{O_2^-O_2^0} - E_{D^0D^0} - E_{O_2^0O_2^0}\right)}{2}. \quad (3.63)$$

Outra forma de se determinar a energia de reorganização interna é ([74]) pela forma

$$\lambda_V = \hbar \sum_i^N S_i \omega_i, \quad (3.64)$$

que representa uma soma das energias  $\hbar\omega_i$  relativas a cada modo normal de vibração, tratados como simples osciladores harmônicos quânticos, ponderadas pelos parâmetros de Huang-Rhys. Uma descrição mais detalhada de como esse cálculo foi realizado pode ser encontrada no Apêndice.

Observe que desta forma, a frequência efetiva (Eq. 3.46) pode ser escrita como uma média

ponderada,

$$\omega_{\text{eff}} = \frac{\lambda_V}{\hbar S}. \quad (3.65)$$

### 3.9.2 Métodos de cálculo da energia de reorganização externa

A energia de reorganização externa,  $\lambda_S$ , como afirmado anteriormente, é um parâmetro cuja forma adequada de cálculo ainda se encontra em aberto. Ressalta-se que este parâmetro pode ser calculado tanto para moléculas em solução, quanto para moléculas em filme sólido, o que não apenas leva a resultados bastante distintos, mas também necessita de formas de cálculo apropriadas para cada caso. Por exemplo, Troisi et al. [86] determinaram a energia de reorganização externa para cristais moleculares, que compõem filmes sólidos, usando Mecânica Molecular, enquanto Buda[87] e Chaudhuri et al. [74] realizaram este cálculo pela determinação de energias de ionização vertical, para o caso de moléculas em solução.

Um método para determinação de  $\lambda_S$ , conhecido desde a origem da Fórmula de Marcus, é o cálculo pelo modelo das duas esferas. A aproximação expressa na expressão [88, 85, 74]

$$\lambda_S = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \frac{1}{a_{DA}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{stat}} \right) \quad (3.66)$$

é frequentemente utilizada, para a qual considera-se que doador e aceitador correspondem a esferas de raios  $a_D$  e  $a_A$ , separadas por uma distância  $a_{DA}$ , onde  $\epsilon_{opt}$  e  $\epsilon_{stat}$  são as constantes dielétricas estática e óptica, respectivamente.

A constante  $\epsilon_{stat}$  diz respeito à polarizabilidade do solvente sob campos de baixa frequência, enquanto  $\epsilon_{opt}$  pode ser obtido pelo índice de refração,  $n$ , de acordo com a relação

$$\epsilon_{opt} = n^2 \quad (3.67)$$

O fator  $\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{stat}}$  é conhecido como “Fator de Pekar”, e como comentado por [89], diz respeito a polarização nuclear longitudinal.

Esta expressão também pode ser escrita discriminando o doador e o aceitador não como uma única carga pontual cada, mas como um conjunto de cargas pontuais. Este método é utilizado por certos autores, como por exemplo Song et al. [90], segundo

$$\lambda_S = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \sum_D \sum_A \frac{q_D q_A}{r_{DA}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{stat}} \right). \quad (3.68)$$

Como cálculos de solvente implícito normalmente atribuem uma área superficial à molécula, ou um volume à mesma, é comum utilizar os parâmetros que surgem nestes cálculos para a atribuição de raios às moléculas, supondo que esta área ou volume corresponda àquela da “esfera” pela qual se aproximam as moléculas neste método.

Claramente nem toda molécula pode ser adequadamente por uma esfera. Por conta disto, métodos distintos surgiram na literatura, como o método do elipsoide. Este método foi desenvolvido por German et al. [91] e aplicado, por exemplo, por Rosso et al. [92], sendo descrito pelas equações

$$\lambda_S = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} + \sum_{i=1}^2 \frac{F(\phi_i, \alpha_i)}{\sqrt{a_i^2 - c_i^2}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{stat}} \right) \quad (3.69)$$

$$\phi_i = \sin^{-1} \left( \frac{\sqrt{a_i^2 - c_i^2}}{a_i} \right) \quad (3.70)$$

$$\alpha_i = \sin^{-1} \left( \sqrt{\frac{a_i^2 - b_i^2}{a_i^2 - c_i^2}} \right) \quad (3.71)$$

Nestas expressões, utiliza-se a integral elíptica do primeiro tipo  $F(\phi_i, \alpha_i)$ , e os semi-eixos de elipse  $a_i, b_i, c_i$ , onde o índice  $i$  diz respeito a doador ou aceitador, e  $r$  à distância entre eles.

Estes métodos, que tratam o solvente como um contínuo e a molécula como uma cavidade, que não necessitam necessariamente de cálculos de Mecânica Quântica (além daqueles necessários para se determinar o raio molecular, e as cartas atômicas), são a primeira vista grosseiros. Entretanto, na literatura reconhece-se que tenham bons resultados, como

comenta-se por exemplo por Rosso et al. [92] e Song et al. [90]. Este autor em particular ressalta que os erros que normalmente se obtêm na determinação da energia de reorganização externa têm normalmente pequeno efeito sobre a taxa de transferência eletrônica calculada, resultando em diferenças de cerca de uma ordem de grandeza, o que é pouco quando se considera que a taxa é normalmente apresentada em escala logarítmica.

A energia de reorganização externa pode ser vista como a composição de três termos, segundo a Eq 3.66; dois termos relativos a doador e aceitador isoladamente, e um termo relativo à interação entre eles, dependente da distância. Os termos que dizem respeito às moléculas isoladamente podem ser determinados por outro método, que não faz suposição de que as moléculas possam ser representadas por esferas, fazendo a consideração de solvente fora do equilíbrio. Cálculos deste tipo foram feitos por Buda [87] e usados por Chaudhuri [74], os quais utilizam expressões semelhantes a

$$\lambda_{S, \text{Indiv, Fora do equilíbrio}} = \begin{cases} E_{[i^0, \text{Solv}^+][i^0, \text{Solv}^0]} - E_{[i^0, \text{Solv}^0][i^0, \text{Solv}^0]} & , \text{ para separação} \\ E_{[i^+, \text{Solv}^0][i^+, \text{Solv}^+]} - E_{[i^+, \text{Solv}^+][i^+, \text{Solv}^+]} & , \text{ para recombinação} \end{cases} \quad (3.72)$$

mas com algumas considerações adicionais, em especial pela inclusão uma versão do fator de Pekar. Neste procedimento, cada termo independente da distância pode ser escrito como a diferença entre dois valores de energia. O primeiro valor corresponde à energia da molécula ( $i$ ), seja ela doadora ou aceitadora, no estado neutro, e correspondente geometria, mas com solvente em conformação referente ao estado carregado. O segundo valor consiste na energia do mesmo estados e geometria, mas com o solvente na conformação adequada para estas circunstâncias (para o caso do oxigênio, substituem-se os “+” por “-”). Isto é consistente com a interpretação da energia de reorganização externa como aquela que deve ser cedida ao solvente para que ele assuma a configuração na qual a transferência de carga já foi realizada. Também pode ser feito o cálculo da energia referente ao processo de recombinação de carga, que gera expressão correspondente.



### 3.10 Densidade de Anexação / Destacamento e NDOs

Um dos passos mais críticos no estudo de transferência eletrônica é a determinação de estados de transferência de carga. Quando isto é feito por métodos como CDFT ou DC (que por sua vez utiliza cálculo por fragmentos), estes estados são obtidos por imposição. Por outro lado, quando se utilizam um método para determinação de estados excitados, como CI e TDDFT, obtêm-se tanto estados CT quanto estados LE, devendo ser utilizados critérios para se identificar a qual destas categorias cada estado pertence. Uma forma de se realizar esta classificação é pela visualização dos orbitais de diferença naturais (Natural Difference Orbital), ou NDOs, os quais por sua vez são usados para se obter as densidades de anexação / destacamento (*attachment / detachment*). Estas funções espaciais descrevem como aumenta ou diminui a densidade eletrônica quando ocorre a excitação eletrônica, tendo sido introduzidas na literatura com o artigo de Head-Gordon et al. , de 1995[93], estando bem discutidas nos artigos [94] e [95].

É tradicional na literatura denominar de operador densidade eletrônica  $\hat{P}(\vec{r})$  para um elétron a integral da densidade eletrônica com respeito aos graus de liberdade de todos os elétrons, à exceção de um (lembrando-se que pela indistinguibilidade dos elétrons, isto não introduz arbitrariedades), como na Eq. 3.73.

$$\hat{P}(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (3.73)$$

Como é natural a um operador, ele pode ser expresso como uma matriz, chamada matriz densidade eletrônica de um elétron. No contexto de Química Quântica, a base naturalmente utilizada para tanto consiste nos orbitais atômicos. Naturalmente, a matriz densidade eletrônica dependerá do estado no qual o sistema se encontra. Podem-se definir os NDOs relativos a certo estado excitado do sistema como os autovetores obtidos pela diagonalização da diferença entre as matrizes densidade eletrônica de um elétron do estado excitado e do estado

fundamental. Interpretam-se os autovalores desta diferença como a ocupação de cada um dos NDOs assim obtidos. Em [93], define-se a soma ponderada dos NDOs de ocupação negativa como a densidade de destacamento, onde utilizam-se como pesos os módulos das ocupações. À quantidade correspondente, mas para os orbitais de ocupação positiva, chama-se densidade de anexação.

Para se representar o processo de transferência eletrônica de um doador para um aceitador, é interessante que possam-se identificar coordenadas específicas ao elétron e ao buraco, de forma que possa-se determinar se estes estão localizados no doador ou no aceitador. Entretanto, as densidades de destacamento / anexação, que são boas candidatas a representações do buraco / elétron, são funções do espaço, delocalizadas. Atribuem-se posições aos mesmos calculando-se as posições médias destas densidades,  $\vec{r}_h$  e  $\vec{r}_e$ . Com estas grandezas, pode-se determinar a extensão da separação elétron buraco, pelo parâmetro  $\vec{d}_{CT} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ . O cálculo deste parâmetro foi feito através do software Q-Chem.

### 3.11 NBO

Antes do advento da Mecânica Quântica, a descrição dos processos químicos era feita em termos de estruturas de Lewis. As estruturas de Lewis descrevem as moléculas por átomos, com elétrons em torno destes átomos. Os elétrons se encontram atribuídos a átomos específicos, ou compartilhados entre dois átomos, formando ligações. Entretanto, essa atribuição dos elétrons aos átomos é idealizada, uma vez que na representação completa do sistema em termos de uma autofunção de muitos elétrons, não se tem intrinsecamente este tipo de atribuição como parte da descrição. Em particular, é frequentemente expressa na literatura a impossibilidade de fazê-lo segundo critérios naturais. Mesmo assim, existem várias formas de se tentar mapear, de forma necessariamente aproximada, a descrição de um sistema químico a partir de uma autofunção, em uma descrição em termos de estruturas de Lewis. Um dos expoentes nesta área é o método NBO, que será melhor descrito em breve.

---

O primeiro passo para o mapeamento do estado em estruturas de Lewis é a representação da autofunção em termos de orbitais moleculares. Entretanto, a descrição do estado quântico de uma molécula nestes termos é artificial, sendo um artefato da representação do estado como um determinante de Slater, que é um produto antissimétrico de orbitais moleculares (que por sua vez são combinações lineares de orbitais atômicos, como descrito anteriormente). Não que seja impossível atribuir certo significado físico aos orbitais; um exemplo disto é o teorema de Koopman, que afirma que o módulo da energia do orbital molecular ocupado mais elevado (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) é igual à energia de ionização, quando o cálculo é realizado pelo método de Hartree-Fock. Quanto a orbitais obtidos por DFT, é mais difícil encontrar casos com significado físico direto.

Não obstante, dada a matriz densidade eletrônica de um elétron em termos de orbitais, sua diagonal representa a ocupação de cada orbital. Os orbitais naturais de ligação (Natural Bond Orbitals, NBOs), como lançado por Foster et al. [96] com base no trabalhos de McWeeny et al. [97] e Brunck et al. [98], consistem em um conjunto de orbitais híbridos separados em dois conjuntos, um denominado de “orbitais ligantes”, e outro de “orbitais antiligantes”, obtidos segundo certo algoritmo específico. A motivação para este algoritmo é conciliar custo computacional com a meta química, que consiste em se obter orbitais tais que a ocupação dos orbitais ligantes seja alta, e que a ocupação dos orbitais antiligantes seja baixa, com a condição de que os orbitais sejam ortogonais entre si. Ressalta-se que estes orbitais são autovetores da matriz densidade eletrônica de um elétron. No algoritmo utilizado pelo NBO, separam-se adicionalmente os orbitais de acordo com seu número de centros, sendo orbitais de um centro representativos de pares isolados, e orbitais de dois centros representativos de ligações químicas.

O método NBO também é capaz de determinar interações do tipo doador-aceitador entre os orbitais. Isso é feito pela medida da energia correspondente a esta interação, dada [99, 100] pela equação

$$E^{(2)} = -\eta_i \frac{F_{ij}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}. \quad (3.74)$$

Nesta expressão supõe-se que o orbital de índice  $i$  seja o doador, e aquele de índice  $j$  seja o aceitador. Os termos  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_j$  correspondem às energias dos orbitais naturais correspondentes. O termo  $F_{ij}$  é a componente, entre estes orbitais naturais, da matriz de Fock utilizada no NBO. Por fim,  $\eta_i$  assume o valor 1 se o orbital doador de elétrons estiver ocupado por apenas um elétron, e valor 2 se estiver duplamente ocupado.

### 3.12 Pontos Críticos e o Laplaciano

Outra forma de se aproximar a descrição de um sistema molecular através de termos familiares para a Química, como a noção de ligação química e sua classificação em iônica ou covalente, é pela aplicação da Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM), como desenvolvida por Bader [101].

Nesta abordagem, a presença de uma ligação química entre dois átomos, qualquer que seja sua natureza, é caracterizada pela presença do que se denomina “caminho de ligação” (*bond path*) entre estes átomos. Este caminho de ligação, como descrito em [101], é definido como a curva conectando os átomos tal que a densidade de carga seja, em cada ponto, um máximo local, ou seja, diminua para qualquer perturbação na curva, com a condição adicional de que a energia do sistema aumente caso estes átomos sejam separados. Esta segunda condição implica que no caminho de ligação deve existir uma região de concentração de elétrons, e portanto de carga negativa, a qual causa a força atrativa que mantém os átomos ligados. O ponto em que ocorre a máxima concentração de elétrons, o que implica que o gradiente da densidade de carga seja zero,  $\vec{\nabla}\rho = \vec{0}$ , é chamado de ponto crítico de ligação (*Bond Critical Point*, BCP) para o correspondente caminho de ligação.

Os valores da densidade de carga ao longo do caminho de ligação, e em particular no BCP,

---

assim como do Laplaciano da mesma, são sugestivos da natureza desta ligação. Ressalta-se que nesta perspectiva, a classificação da ligação como iônica ou covalente corresponde a casos extremos de caminho de ligação, sendo o caso geral um contínuo que inclui estas categorias. Tendo dito isso, descrevem-se [102] como de natureza mais iônica aqueles caminhos de ligação para os quais o Laplaciano no BCP tem valor positivo, indicativo de esvaziamento de elétrons, e para os quais a densidade eletrônica no BCP é menor. Por outro lado, dizem-se de natureza mais covalente quando o Laplaciano assume valor negativo, representando que existe concentração de elétrons na região entre os átomos, e correspondente valor alto de densidade eletrônica no BCP. Ressalta-se novamente que o valor destes parâmetros no BCP são sugestivos do tipo de ligação, mas não são definitivos, devendo ser analisado todo o caminho de ligação.

Os BCPs são apenas um dos quatro tipos de pontos críticos que podem ser encontrados, sendo denominados do tipo (3, -1). As posições dos núcleos também correspondem a pontos críticos, ditos do tipo (3, -3). Também pode-se associar pontos críticos a conjuntos de ligações em formato de anel, como anéis aromáticos, classificados como (3, +1), e a conjuntos de anéis, que geram pontos críticos do tipo (3, +3). Dessa forma, o segundo número dos pares ordenados que indicam a natureza do ponto crítico pode assumir os valores -1, -3, +1 ou +3. Este valor é obtido pela expressão  $n_x + n_y + n_z$ , em que  $n_i$  assume valor +1 se derivada segunda da densidade eletrônica é positiva na direção correspondente ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ), e valor -1 no caso contrário.

# 4 Cálculos da Taxa de Transferência Eletrônica

Neste capítulo, tem-se como meta estudar o processo de transferência eletrônica de um conjunto de moléculas orgânicas, para oxigênio, com a intenção de se complementar o entendimento atual a respeito da formação de estados de transferência de carga em semicondutores orgânicos, e sobre a degradação daquelas moléculas orgânicas cuja decomposição seja iniciada por este processo, isto é cuja foto-oxidação seja do tipo II, mas por transferência de carga. Entende-se que frequentemente este não seja o efeito predominante na degradação, mas acredita-se relevante esta investigação para a composição de uma figura mais ampla, complementando aquela presente na literatura. Enquanto os dispositivos de interesse são compostos por material em estado sólido, e apesar de haver estudos sobre a interação entre estado sólido e oxigênio, como Akimov et al. [103], neste trabalho estuda-se o processo de degradação em solução. A investigação deste fenômeno, em solução, pelos métodos aqui utilizados foi inaugurada pelos trabalhos de Northrop et al. [23]. Não obstante, este tipo de investigação é frequentemente realizado em diferentes contextos, como na transferência de carga em baterias, no caso de Kazemiabnavi et al. [104].

O procedimento pelo qual será feito este estudo consiste nos seguintes passos. Primeiramente determinam-se as energias de reorganização externa e interna das moléculas envolvidas, assim como os modos normais e parâmetros de Huang-Rhys relevantes para a transferência eletrônica. Em seguida, para várias configurações geométricas de doador/aceitador, calcula-se

---

o acoplamento eletrônico. Por fim, determina-se a taxa de transferência de carga aplicando-se os parâmetros obtidos considerando-se diferentes circunstâncias de cálculo. A descrição destes passos será aprofundada na seção a seguir.

## 4.1 Procedimentos Computacionais

### 4.1.1 Procedimento Para Caracterização dos Sistemas

Neste trabalho, estuda-se o processo de produção de superóxidos através das seguintes moléculas, a maioria das quais consiste em hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH): fluoranteno, tetraceno, trifenileno, pentaceno, fenantreno, benzo[a]pireno, naftaleno, pireno, acenafteno, criseno, N,N-dimetilanilina e antraceno, representados na Figura A.1. A molécula de N,N-dimetilanilina foi incluída por ser um doador frequentemente estudado neste contexto, como em [105, 106, 107].

As propriedades eletrônicas destes compostos já são bem conhecidas na literatura científica, tanto teórica quanto experimentalmente. Não obstante, é necessária a realização dos cálculos referentes a sua caracterização computacional, a fim de que se possa garantir que os valores utilizados ao final nos cálculos de taxa de transferência eletrônica tenham sido obtidos em mesmo nível de cálculo.

Dessa forma, iniciou-se a caracterização destas moléculas determinando-se suas geometrias de equilíbrio, em fase gasosa. Considerou-se como geometria inicial para o oxigênio uma estimativa desenhada a mão, e para os sistemas partiu-se de geometrias cristalinas obtidas na literatura. No caso do pentaceno, partiu-se da estrutura de Mattheus et al. [108], obtido via *Crystallography Open Database* [109, 110, 111, 112, 113], e manipulado com ferramenta Tinker [114], enquanto estimativas iniciais de acenafteno [115], criseno [116] e N,N-dimetilanilina [117] foram obtidos do repositório Pubchem [118], tendo estruturas para antraceno [119, 120], benzo[a]pireno [121, 122], fenantreno [123, 124], fluoranteno [125, 126], naftaleno [127, 128],

---

pireno [129, 130], tetraceno [131, 132] e trifenileno [133, 134] sido obtidas da *Cambridge Crystallographic Data Center* [135], em sua maioria através do registro PUBCHEM correspondente. A partir destas geometrias iniciais, foram feitas otimizações de geometria destas moléculas utilizando DFT, supondo-se carga total nula. Isso foi feito utilizando-se DFT com base 6-311+G(d,p), funcional PBE0, e malha SG-2, do software Q-Chem. Para certos casos da molécula de oxigênio, utilizou-se a malha SG-3. Em certos casos, impuseram-se valores de *thresh* iguais a 10 (como em cálculos de cargas CHELPG) e 12 (como em cálculos do método dos quatro pontos). As moléculas doadoras foram otimizadas em seus estados singletos, enquanto para o oxigênio foi determinada geometria no estado tripleto. Após cada otimização de geometria, foram determinados os modos normais de vibração.

O passo seguinte foi a repetição de todos estes cálculos, mas impondo-se que a carga total dos doadores fosse de  $+1 e$ , e que a carga total do oxigênio fosse de  $-1 e$ , a fim de se obter os estados carregados, utilizados na determinação de energia de reorganização interna. Neste caso, utilizaram-se as geometrias de equilíbrio obtidas no passo anterior como geometria inicial. Este conjunto de cálculos foi realizado selecionando-se multiplicidade 2 para os sistemas.

Em alguns casos, observou-se que a geometria imediatamente obtida pelo processo de minimização de energia não correspondeu a mínimo verdadeiro, uma vez que encontraram-se frequências imaginárias a ao menos um modo de vibração. Nestes casos, deformaram-se as geometrias obtidas na direção destes modos de frequência imaginária, e repetiu-se o processo de minimização, até que restassem apenas frequências reais. Este processo foi bem-sucedido em todos os cálculos para fase gasosa, mas não foi suficiente para todos os casos em que considerou-se solvente implícito.



### 4.1.2 Procedimento para Determinação do Acoplamento Eletrônico

Foram usados diferentes métodos para se estimar o acoplamento eletrônico entre os doadores e  $O_2$ . Deseja-se estudar a produção de superóxido em solução; nesta situação, o oxigênio não assume uma posição fixa com respeito ao doador. Como o acoplamento depende da posição relativa entre as moléculas envolvidas, foi realizado o cálculo deste parâmetro em várias configurações geométricas distintas. Dessa forma, foi construída uma série de sistemas compostos por doador, na geometria obtida pelo processo de minimização, e oxigênio, este também em sua geometria de menor energia quando isolado, mas disposto em posição e orientação aleatória com respeito ao doador. Seguindo este procedimento foram construídas 40 geometrias para cada par doador / oxigênio, dentre as quais 10 eram tais que a distância entre o oxigênio e o doador fosse de 2 Å e 3 Å, sendo outras 10 tais que a distância fosse de 3 Å a 4 Å, e assim por diante até se obterem as 40 desejadas. Nesta seleção, utilizou-se como critério de distância intermolecular a menor distância entre um átomo do doador, e um átomo da molécula de oxigênio, para a cada configuração. Na Figura 4.1 pode-se observar a definição de elevação ( $\theta$ ) do oxigênio com respeito ao plano molecular. Exceto quando explícito, nos gráficos deste capítulo, a distância intermolecular utilizada é aquela obtida pelo critério acima mencionado, também conhecida como “distância de contato curto” (*short contact distance*).

Para cada uma destas geometrias, foi realizado cálculo para determinação dos estados excitados, aplicando-se o método TDDFT, com base 6-31+G(d), funcional PBE0 e malha SG-1. A escolha de base e malha menores se deve ao grande número de cálculos que se deseja realizar. Entretanto, entende-se necessário manter as funções difusas (+) para obter uma descrição adequada da interação entre as moléculas, em particular nos estados em que elas se encontrem localmente carregadas. Para cada par de estados excitados, foi obtido o acoplamento eletrônico, através dos métodos GMH e FCD. Uma vez que este procedimento requer

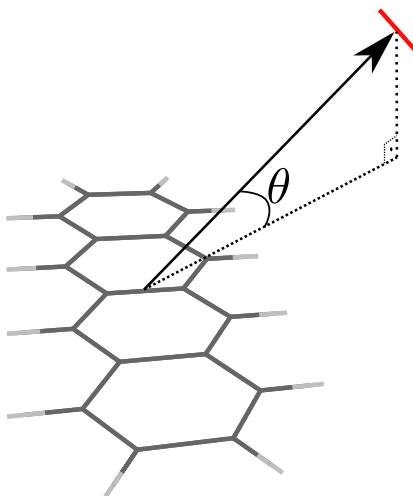


Figura 4.1: Definição de elevação ( $\theta$ ) utilizada neste trabalho.

a determinação do espectro de absorção do sistema, ele tem custo computacional elevado. Por outro lado, este método possui a vantagem de estar mais fortemente conectado a estados realistas, uma vez que tem por ponto de partida estados pertencentes ao espectro (estados adiabáticos). Entretanto, existe ambiguidade na escolha de quais estados adiabáticos devem ser utilizados para compor os estados diabáticos que descrevem o processo de transferência eletrônica. O cálculo TDDFT foi realizado utilizando-se a aproximação RPA, considerando-se que o sistema como um todo encontra-se inicialmente no estado tripleto, uma vez que deseja-se simular o oxigênio como tripleto, e não singleto.

Para a escolha dos estados adiabáticos envolvidos no processo, tomou-se o primeiro estado CT, e dentre os estados acima deste, o primeiro LE que tivesse mais que 80% da força de oscilador do maior valor encontrado no intervalo calculado. Tomou-se por critério para identificação do estado CT que houvesse uma distância mínima entre os baricentros, neste caso escolhida de forma que fosse ao menos  $3 \text{ \AA}$ , isto é,  $|\vec{r}_e - \vec{r}_h| \geq 3 \text{ \AA}$ , e que a carga transferida fosse maior que  $0,1 e$ . Para caracterizar os estados LE, aplicou-se o critério  $|\vec{r}_e - \vec{r}_h| \leq 1,5 \text{ \AA}$ , isto é, uma pequena distância entre os baricentros de carga, e que a carga transferida seja menor ou igual a  $0,1 e$ . É evidente que existe um nível de arbitrariedade nesta escolha, e que pode

---

tanto excluir estados aceitáveis, especialmente para pequenas distâncias doador/aceitador, quanto incluir inadvertidamente estados inadequados. Este segundo problema foi investigado a posteriori, produzindo-se gráficos de distância entre baricentros de carga e os centros de massa do doador e do aceitador. Em termos de spin, exigiu-se tanto do estado CT quanto do estado LE que para o estado TDA correspondente ao RPA estudado, fosse satisfeita a condição  $1,8\hbar^2 < S^2 < 2,2\hbar^2$ .

Uma vez que se está investigando interações entre espécies carregadas, com uma certa separação, estes cálculos de acoplamento também foram realizados utilizando-se funcional RSH, neste caso CAM-B3LYP.

A título de comparação com outros métodos, cálculos de acoplamento eletrônico também foram realizados utilizando CDFT, com as mesmas geometrias utilizadas para GMH / FCD. Através de CDFT, obteve-se o acoplamento entre: A) estado para o qual se impõe que o doador seja neutro e singleto, e que o oxigênio seja neutro e tripleto, e B) estado em que o doador tenha carga +1 e spin 1/2 ( correspondente a um elétron desemparelhado), e que o oxigênio tenha carga -1 e spin 1/2. Estas escolhas mantêm a carga e o spin totais do sistema constantes.

Nesta situação, acredita-se também importante manter as funções difusas na base, devido ao estado em que o oxigênio encontra-se em sua forma ionizada. Este método tem a vantagem de ter custo computacional relativamente baixo, mas sofre da limitação de se fazer necessário impôr manualmente a carga de cada uma das espécies, o que pode não corresponder plenamente à realidade, uma vez que em um primeiro momento a transferência eletrônica pode ser parcial.

### 4.1.3 Procedimento para Determinação da Energia de Reorganização Interna

A fim de se determinar posteriormente a energia de reorganização interna, foram realizadas as duas abordagens apresentadas no Capítulo 3, a primeira aplicando-se o método dos quatro pontos de Nelsen, e a segunda utilizando-se os parâmetros de Huang-Rhys relativos ao processo de transferência eletrônica.

Pela primeira abordagem, denomina-se a energia da geometria de equilíbrio do doador, no estado neutro singleto, como  $E_{D^0D^0}$ . Nesta geometria, foi feito o cálculo da energia deste mesmo doador, mas com carga +1, dubleto, obtendo-se  $E_{D^+D^0}$ . Seja por sua vez  $E_{D^+D^+}$  a energia do estado carregado do doador, após a relaxação da geometria. Nesta configuração, impondo-se carga 0 e estado singleto, foi feito cálculo de energia, cujo resultado representa-se aqui por  $E_{D^0D^+}$ . Este valor completa o quarto ponto do método de Nelsen. Este processo também foi feito para a molécula de oxigênio, o aceitador, mas utilizando-se carga negativa ao invés de positiva, e considerando-se multiplicidade três, no estado neutro. Denominam-se as respectivas energias de  $E_{O_2^0O_2^0}$ ,  $E_{O_2^-O_2^0}$ ,  $E_{O_2^-O_2^-}$  e  $E_{O_2^0O_2^-}$ . Observa-se que destes cálculos não se pode obter apenas a energia de reorganização externa, uma vez que, mesmo na circunstância em que foi feita a inclusão de efeito de solvente através de PCM [136], em todos os pontos acima descritos o solvente encontra-se em equilíbrio com a nuvem eletrônica, mesmo nos casos em que a geometria da molécula não se encontra em equilíbrio. A partir destes valores, pode-se determinar a energia de reorganização interna associada a cada espécie, como descrito na revisão teórica, pela Eq. 3.63.

A seguir, realiza-se a segunda abordagem, por meio da qual podem-se confirmar resultados e apontar possíveis erros, seguindo-se o método dos parâmetros de Huang-Rhys. Para aplicação deste, foram necessários, além das geometrias de equilíbrio de cada carga, os modos normais de vibração obtidos anteriormente. Através do pacote EzSpectrum [137], aplicou-se a Eq. 3.40 para o cálculo dos deslocamentos moleculares com respeito à mudança de geome-

---

tria do estado neutro para o estado carregado, nas coordenadas normais do estado neutro, ponderadas pela massa. A partir destes deslocamentos, pela aplicação da Eq. 3.38 foram obtidos os parâmetros de Huang-Rhys correspondentes a cada modo de vibração. Na subseção A.1.1 do Apêndice esclarecem-se alguns pontos relativos à aplicação desta fórmula. Com os parâmetros de Huang-Rhys, e as frequências dos modos normais de oscilação, é imediata a aplicação da Eq. 3.64 para determinação da energia de reorganização interna.

Como próximo passo, a fim de se determinar o efeito da consideração de um solvente descrito de forma implícita, foram repetidos os cálculos anteriores, pelo método de PCM, utilizando como parâmetros para a aproximação os valores de 5,641 para a constante dielétrica estática, e de 2,323 para a constante dielétrica óptica, tendo estes valores sido usados para representar o clorobenzeno, de acordo com o encontrado em [138] e [139]. No processo de otimização de geometria dos estados carregados com solvente, verificaram-se dificuldades na obtenção de mínimos verdadeiros, pelo critério da ausência de frequências negativas. Esta dificuldade foi amenizada utilizando-se base 6-311G(d,p) para todas as otimizações de geometria e cálculo de modos normais na presença de solvente, inclusive para os estados neutros, ao invés da base 6-311+G(d,p) utilizada no caso anterior. Não se tem a expectativa de que isto introduza grandes erros, uma vez que não se espera que o estado fundamental destas moléculas tenha natureza CT, e apenas o oxigênio, que tem tamanho extremamente reduzido, foi considerado em estado aniônico, as demais moléculas sendo consideradas em estado neutro ou catiônico.

#### **4.1.4 Procedimento para Determinação da Energia de Reorganização Externa**

Uma vez que na literatura ainda não se encontra um método universalmente aceito e aplicado para o cálculo da energia de reorganização externa, espera-se que seja adequado o uso da

Eq. 3.66. Exclusivamente para esta fórmula, utilizou-se como distância intermolecular a separação entre os centros de massa do doador e do oxigênio.

Por sua vez, os raios moleculares foram determinados a partir das respectivas áreas. As áreas utilizadas foram aquelas atribuídas pelo Q-Chem para realização de PCM, que usa esferas de Lebedev. Aproximando-se as moléculas por esferas, de forma coerente com as aproximações utilizadas na expressão para a energia de reorganização externa, podem-se obter os raios moleculares pela imposição de que a área da esfera correspondente seja igual àquela atribuída para consideração de solvente. Ressalta-se que este procedimento foi realizado para obtenção dos raios moleculares mesmo daquelas moléculas cujos cálculos de energia eletrônica e acoplamento foram feitos em fase gasosa.

A fim de se verificar a qualidade dos termos desta expressão independentes da separação, foi feita uma investigação adicional utilizando-se solvente fora do equilíbrio. Para tanto, foi calculada a energia das espécies (considerando doador e aceitador separadamente) na geometria de equilíbrio do estado fundamental neutro, no estado carregado, e a correspondente configuração de solvente. Esta configuração de solvente foi então aproveitada para determinação da energia do sistema em estado neutro, na mesma geometria, mas com este solvente, de forma que tem-se a energia do sistema com solvente fora do equilíbrio. Desta forma, pôde-se obter o valor proposto pela Eq. 3.72, que pôde ser comparada com a parte correspondente pela aproximação das esferas condutoras,  $\lambda_{S, \text{Indiv}, \text{Esferas}} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{2a}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_{stat}}\right)$ . A título de comparação, foi repetido o cálculo, invertendo-se os estados neutro e carregado, com correspondente troca de geometria.

#### 4.1.5 Procedimento para Determinação da Variação da Energia Livre

Para a determinação da variação da energia livre feita nesta investigação, aplicou-se a Eq. 3.61. A energia de interação de Coulomb foi calculada pela soma das interações entre cada átomo do doador, e cada átomo do oxigênio, segundo a expressão

$$C = \sum_{i \in \text{Doador}} \sum_{j \in O_2} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (4.1)$$

As cargas atômicas utilizadas para determinação desta contribuição foram obtidas a partir das moléculas isoladas, pelo método CHELPG, utilizando os raios de Bondi como raios atômicos.

À parte da contribuição de Coulomb, devem-se considerar também na Eq. 3.61 os termos de energia molecular, mas estes já foram encontrados na etapa de determinação de energias de reorganização. Por fim, considerou-se o termo  $S_{D_0}^*$ , correspondente à energia absorvida para formação do estado LE, como a energia de excitação obtida na etapa dos cálculos TDDFT, para o estado escolhido na ocasião da determinação do acoplamento eletrônico.

Também aqui aplica-se o método apresentado na Subseção 4.1.3, neste caso para determinação de efeitos de solvente sobre  $\Delta G^0$ , com a ressalva de que utilizou-se  $S_{D_0}^*$  obtido dos cálculos em fase gasosa.

#### 4.1.6 Determinação das Taxas de Transferência Eletrônica

A taxa de transferência eletrônica foi determinada utilizando-se a fórmula de Marcus, Eq. 3.35. Em uma primeira etapa, os cálculos foram feitos utilizando-se os valores relativos aos sistemas sem consideração de solvente. Neste caso, desprezou-se o termo de energia de reorganização externa, e escolheu-se utilizar os valores para a energia de reorganização interna obtidos a partir do método de quatro pontos. Para acoplamento eletrônico, foram utilizados os valores obtidos por GMH.

Na segunda etapa, foi incluída contribuição parcial de efeitos de solvente. De forma específica, restituiu-se o termo de energia de reorganização externa, incluiu-se o valor correspondente de permissividade na determinação da intensidade da interação de Coulomb, e utilizaram-se  $\lambda_V$  e  $\Delta G^0$  obtidos a partir de cálculos com solvente implícito, com uma ressalva:

a inclusão de efeitos de solvente é dita parcial, uma vez que foram utilizados neste caso os mesmos cálculos de acoplamento eletrônico realizados para a etapa anterior, de forma que não considera-se efeito de solvente no acoplamento, ou na energia do estado excitado.

A ressalva se deve ao surgimento de dificuldades computacionais ao se realizar a consideração de solvente nos casos de pentaceno, N,N-dimetilanilina e trifenileno, o que tornou evidente necessidade do uso de aproximações. Por relação defendida em seção posterior, determinou-se o valor de  $\Delta G^0$  para estes casos a partir do raio molecular. Para estas exceções utilizaram-se os valores calculados na fase gasosa para a energia de reorganização interna, por depender fracamente do solvente, e para as cargas atômicas, pela mesma razão.

## 4.2 Resultado da Determinação dos Parâmetros Para Cálculo da Taxa de Transferência

### 4.2.1 Energia de Reorganização Interna, Energia de Reorganização Externa, e $\Delta G^0$

A energia de reorganização interna calculada por Huang-Rhys é, na maioria dos casos, extremamente próxima àquela calculada pelo método dos quatro pontos, o que serve como validação dos valores para os quais há esta proximidade. Isto pode ser verificado por inspeção da Figura 4.2, a qual apresenta os valores da energia calculados para cada molécula por HR, em função dos valores obtidos pelo método de Nelsen, em que se pode observar a distribuição dos pontos ao longo da diagonal. Os valores calculados utilizando-se o método dos quatro pontos podem ser analisados mais detalhadamente a partir da Tabela 4.1. Pode-se notar que os valores de energia de relativos a separação de carga,  $\lambda_{CT}$ , e a recombinação de carga,  $\lambda_{RC}$ , seguem tendência a assumirem valores próximos, com as exceções do o fluoranteno, em menor escala, e da N,N-Dimetilanilina, em maior escala. Não se observa tendência



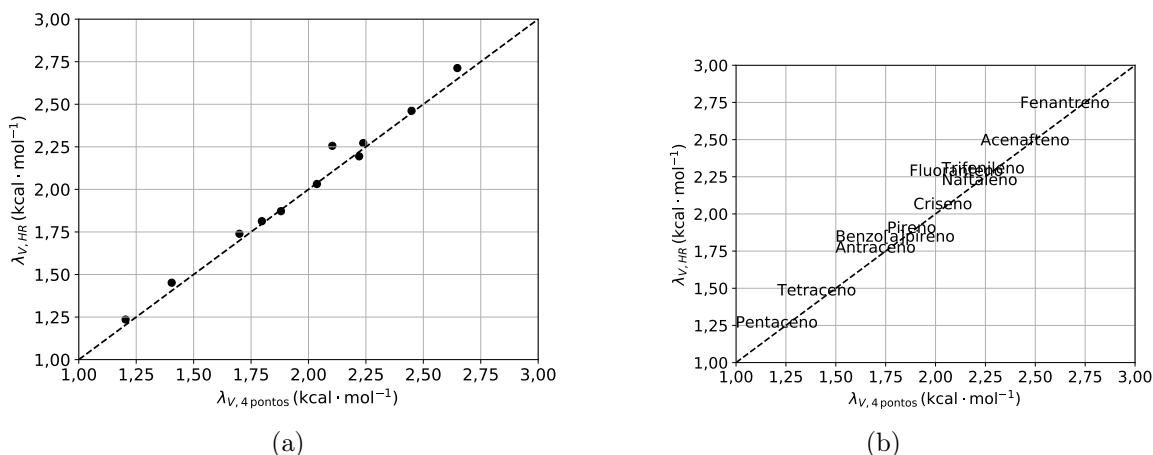


Figura 4.2: Comparação do valor calculado para a energia de reorganização interna pelos parâmetros de HR, e pelo método de Nelsen.

clara em  $\lambda_{CT}$  ser consistentemente maior do que  $\lambda_{RC}$ , nem o inverso.

Como mencionado anteriormente, houve um sistema para o qual o valor calculado por HR foi significativamente diferente daquele obtido pelo método dos quatro pontos, sendo o caso da molécula de N,N-Dimetilanilina. Esta não está representada na Figura 4.2, tendo valor muito maior do que aquele para as demais. A energia encontrada para a mesma foi de cerca de 23,37 kcal·mol<sup>-1</sup>, claramente indicativo de erro. Durante a otimização da geometria desta molécula em estado carregado, a partir da geometria otimizada em estado neutro, o algoritmo levou-a para um estado de transição. Assim, foi necessário realizar deformação ao longo do modo imaginário deste estado de transição para se obter, após re-otimização no estado carregado, o mínimo de geometria. Nestas condições de cálculo, esta foi a única molécula a necessitar deste procedimento, e pode-se sugerir que isto esteja relacionado com o valor discrepante obtido apenas para este caso.

Para uma análise mais quantitativa, expressam-se na Tabela 4.2 os valores da energia de reorganização interna, e fator de Huang-Rhys médio para as moléculas trabalhadas, em

Tabela 4.1: Valores de energia determinados pelo método dos quatro pontos, para sistemas em fase gasosa, em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	$\lambda_{CT}$	$\lambda_{RC}$	$\lambda_V$	$\Delta E$
Acenafteno	2,4433	2,4542	2,4487	171,6397
Antraceno	1,7092	1,6894	1,6993	164,3679
Benzo[a]pireno	1,7950	1,7991	1,7970	157,4240
Chriseno	1,9884	2,0847	2,0366	168,5114
Fenantreno	2,6367	2,6594	2,6481	176,3424
Fluoranteno	1,7865	2,4210	2,1038	176,3744
N,N-Dimetilanilina	3,7180	2,7634	3,2407	162,2257
Naftaleno	2,2195	2,2216	2,2206	182,3589
Pentaceno	1,2252	1,1824	1,2038	143,3096
Pireno	1,8993	1,8611	1,8802	165,5027
Tetraceno	1,4222	1,3866	1,4044	152,0739
Trifenileno	2,2237	2,2531	2,2384	176,5409
Oxigênio	12,2893	13,1211	12,7052	-6,8763

situação sem solvente. Para os PAHs, o valor de  $\lambda_V$  se limitou a valores em torno de 1 a 3  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , enquanto os parâmetros de Huang-Rhys médios se concentraram principalmente no intervalo entre 0,3 e 1,0. Também neste aspecto a N,N-Dimetilanilina divergiu das demais moléculas.

A Tabela 4.2 também conta com os valores das frequências médias efetivas para cada uma das moléculas, referentes à relaxação após a perda de um elétron. Neste caso, observa-se grande diversidade nos valores das frequências calculadas para os sistemas. Em particular, observa-se que as frequências foram particularmente altas para a série dos acenos.

Observa-se na Figura 4.3 a comparação dos parâmetros de Huang-Rhys obtidos para cada modo, em termo de sua frequência<sup>1</sup>. Para estas moléculas, observa-se que os valores mais altos de parâmetros de Huang-Rhys se separam nitidamente em duas categorias, uma relativa a modos de menor frequência, da ordem de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , e outros de maior frequência, da ordem de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (normalmente vista em modos referentes a estiramento C-C), com

<sup>1</sup>Exceto para N,N-Dimetilanilina, que novamente mostrou resultado marcadamente distinto

Tabela 4.2: Energia de reorganização interna, frequência efetiva, e fator de Huang-Rhys efetivo, para os sistemas estudados.

	$\lambda_V$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	$\omega_{\text{eff}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$S$
Acenafteno	2,4615	1381,33	0,6233
Antraceno	1,7394	1510,95	0,4026
Benzo[a]pireno	1,8133	1194,55	0,5309
Criseno	2,0317	1064,38	0,6676
Fenantreno	2,7127	989,95	0,9584
Fluoranteno	2,2558	909,10	0,8679
N,N-Dimetilanilina	26,0642	1025,60	8,8886
Naftaleno	2,1942	1440,32	0,5328
Pentaceno	1,2355	1301,53	0,3320
Pireno	1,8721	1290,63	0,5073
Tetraceno	1,4518	1438,61	0,3530
Trifenileno	2,2724	890,23	0,8928

uma região de esvaziamento no espaço intermediário, em torno de 900 cm<sup>-1</sup>. Ressalta-se que este esvaziamento não corresponde a ausência de modos normais neste intervalo, dizendo respeito apenas a baixos valores de parâmetros de Huang-Rhys.

Por outro lado, existe para maiores frequências uma região de fato vazia de modos, até alcançarem-se os modos relativos a vibrações de hidrogênio, de mais alta frequência, que não contribuem significativamente na formação da frequência efetiva, por conta de seus baixos valores de parâmetro de Huang-Rhys.

As tendências individuais de cada molécula podem ser melhor observadas apresentando-se os parâmetros de Huang-Rhys de cada sistema separadamente, Figura A.1. Devido à baixa relevância dos modos relativos a hidrogênio, faz-se a representação com frequências de 0 a 1750 cm<sup>-1</sup>. Pode-se ressaltar primeiramente a evolução dos parâmetros de Huang-Rhys com o aumento da molécula para a série naftaleno - antraceno - tetraceno - pentaceno. Observa-se marcada redução no valor dos parâmetros em si, enquanto a frequência dos modos mais significativos se mantém aproximadamente constante.

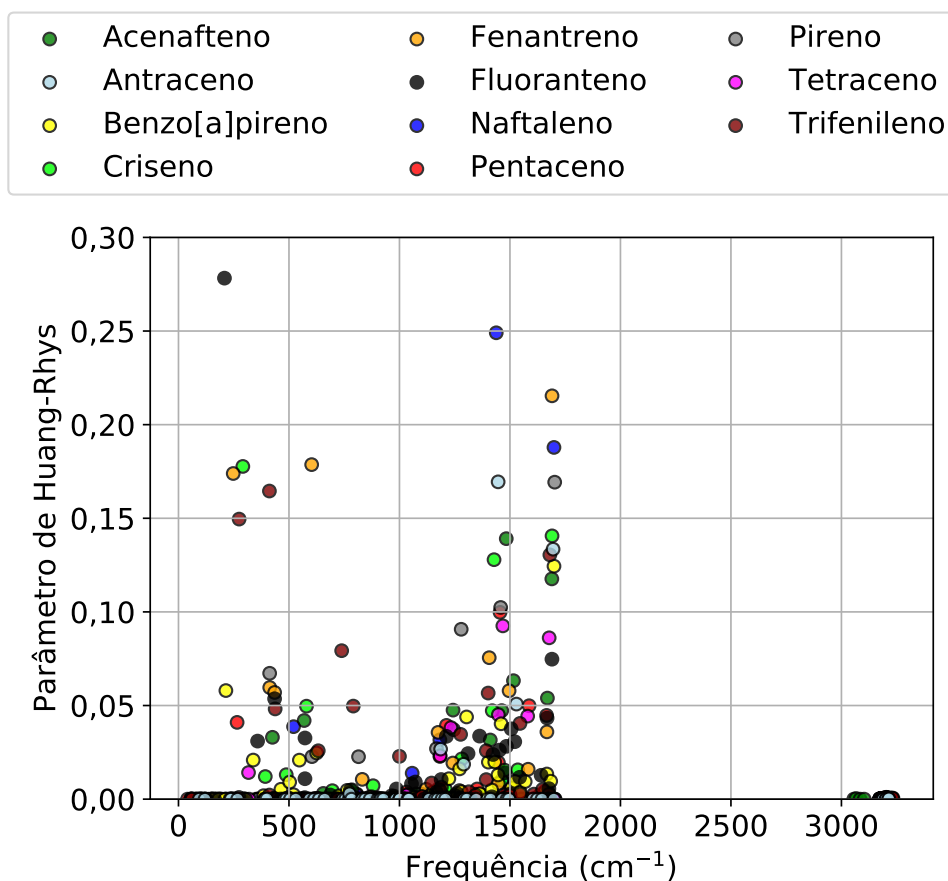


Figura 4.3: Parâmetros Huang-Rhys dos modos vibracionais relativos às moléculas estudadas (exceto N,N-Dimetilanilina).

Também observam-se padrões de maior abrangência. As moléculas se distribuem, de modo geral, em classes. Uma das classes pode ser associada a modo de vibração do benzeno. Esta categoria inclui, além dos acenos, o acenafteno, o qual sendo uma molécula de menor tamanho, tem intensidades próximas às do antraceno. Até certo ponto, pode-se também incluir o pireno nesta categoria, e o benzo[a]pireno, mesmo que este último, não apresente intensidade significativa para o modo próximo a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , apenas para o próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

A outra categoria de moléculas contempla aquelas para os quais os parâmetros de Huang-Rhys são expressivos para menores frequências, como o criseno, o fluoranteno, e o trifenileno. O fenantreno, de certa forma, encaixa-se em ambas categorias.

---

Observando-se as deformações que correspondem a estes modos vibracionais, ressalta-se que as vibrações relevantes de maior frequência, em todas as moléculas em que esta região é significativamente ocupada, podem ser identificadas com os modos de simetria ( $e_{2g}$ ) a  $1767\text{ cm}^{-1}$  da molécula de benzeno, de forma que pode-se entender este tipo de vibração como de maior participação no processo de transferência de carga. De certa forma isto é de se esperar, uma vez que este é o tipo de vibração encontrado nestas moléculas para altas frequências (mas abaixo daquelas relativas a modos de hidrogênio).

Já para as vibrações relevantes de menor frequência é mais difícil encontrar um modo específico do benzeno que possa descrever todos os casos, mas é possível afirmar que estas se restringem àquelas que preservam os átomos no plano da molécula, não sendo relevantes modos de “abano” (*wagging*) ou “torção” (*twisting*). Por outro lado, pode-se entender este resultado como natural, uma vez que para que estes modos estejam presentes, seria necessário que os estados carregados levassem as moléculas planares a quebrar esta simetria.

Mesmo assim é interessante observar que, apesar do que se esperaria da Eq. 3.64, não se observa correlação entre a categoria à qual a molécula pertence em termos de frequência para a qual o fator de Huang-Rhys é maior, e a energia de reorganização interna calculada. Isto é claro a partir da Figura A.1, em que se observa que trifenileno, fluoranteno e criseno, apesar de pertencerem à categoria de baixa frequência, possuem energia de reorganização interna significativa. Em particular, nota-se ao se comparar as Figuras A.1 e 4.3 que o fator mais representativo de valores menores para  $\lambda_V$  é baixo valor máximo de parâmetro de Huang-Rhys.

Apesar desta aglomeração das moléculas em categorias, pode-se verificar a presença de uma relação envolvendo a energia de reorganização interna que de fato se aplica aos sistemas como um todo. Esta relação é feita com as áreas / raios moleculares. Os valores das áreas determinadas para cada doador e seus respectivos raios estão expressos na Tabela 4.3. A partir dos resultados expressos nesta Tabela, e na Tabela 4.1, pode-se construir a Figura 4.4, na qual é evidente a existência de certa correlação entre as duas variáveis.

Tabela 4.3: Áreas e raios moleculares, supondo aproximação esférica.

	Área molecular ( $\text{Å}^2$ )	Raio ( $\text{Å}$ )
Acenafteno	195,039	3,93963
Antraceno	219,869	4,18290
Benzo[a]pireno	276,182	4,68806
Criseno	262,843	4,57344
Fenantreno	217,705	4,16226
Fluoranteno	238,072	4,35260
N,N-Dimetilanilina	175,666	3,73886
Naftaleno	172,339	3,70328
Pentaceno	317,126	5,02355
Pireno	231,139	4,28876
Tetraceno	269,056	4,62718
Trifenileno	259,550	4,54470

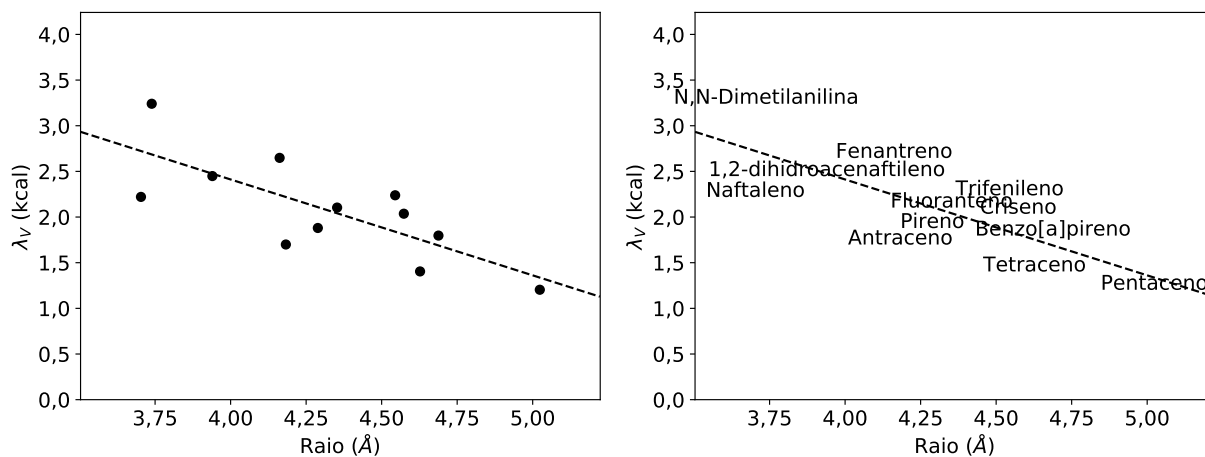


Figura 4.4: Comparação entre raios moleculares e energia de reorganização interna.

Na Figura 4.4 também pode-se notar que os acenos naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno assumem posições mais baixas na distribuição, seguidos pelo pireno, que pertence à mesma categoria. Por outro lado, os PAHs de estrutura menos linear possuem maiores energias de reorganização para raio atômico semelhante. Isto não deve ser um efeito da

---

consideração de simetria esférica das moléculas, mas pode ser entendido como devido não necessariamente ao raio, mas possivelmente à área da molécula, uma vez que é deste parâmetro que se obteve raio utilizado como abscissa para a Figura 4.4. Talvez por consequência desta aproximação de molécula esférica, os valores encontrados para os raios, mesmo para moléculas de dimensões bastante distintas, foram semelhantes.

Na Tabela 4.1 também está apresentado o termo  $\Delta E = E_{D^+D^+} - E_{D^0D^0}$ , e diz respeito apenas à diferença de energia entre os estados fundamentais dos doadores em cada estado e geometria (e a expressão equivalente para o oxigênio). Os valores encontrados mostram que nestas condições, a variação da energia das moléculas individuais dificulta fortemente a transferência eletrônica, se feita consideração do sistema sem meio. Os valores, positivos, são da ordem de  $160 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , enquanto a contribuição do oxigênio, negativa, o que reflete sua propensão a receber elétrons, é de apenas cerca de  $-6,88 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Isto implica que para que a separação de carga seja energeticamente favorável, de forma que o valor da energia correspondente à configuração do sistema após a transferência de carga seja menor do que aquela do estado localmente excitado, produzindo um resultado final negativo para  $\Delta G^0$ , é necessário que a energia de interação de Coulomb e a energia de excitação compensem esta barreira.

Entretanto, a interação de Coulomb não reduz suficientemente a barreira para viabilizar este processo a luz visível. A contribuição relativa à diferença na interação eletrostática está apresentada na Figura 4.5. Observa-se o decaimento esperado da energia de interação com o aumento da distância entre doador e oxigênio. Os valores encontram-se primariamente na faixa acima de  $-70,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , o que é significativamente menor do que a barreira, implicando a necessidade de energia luminosa da ordem de  $4.8 \text{ eV}$ , dentro da região absorvida pela camada de ozônio, o que implica que este processo seja inviável.

No que diz respeito das diferenças de perfil da interação de Coulomb entre as moléculas

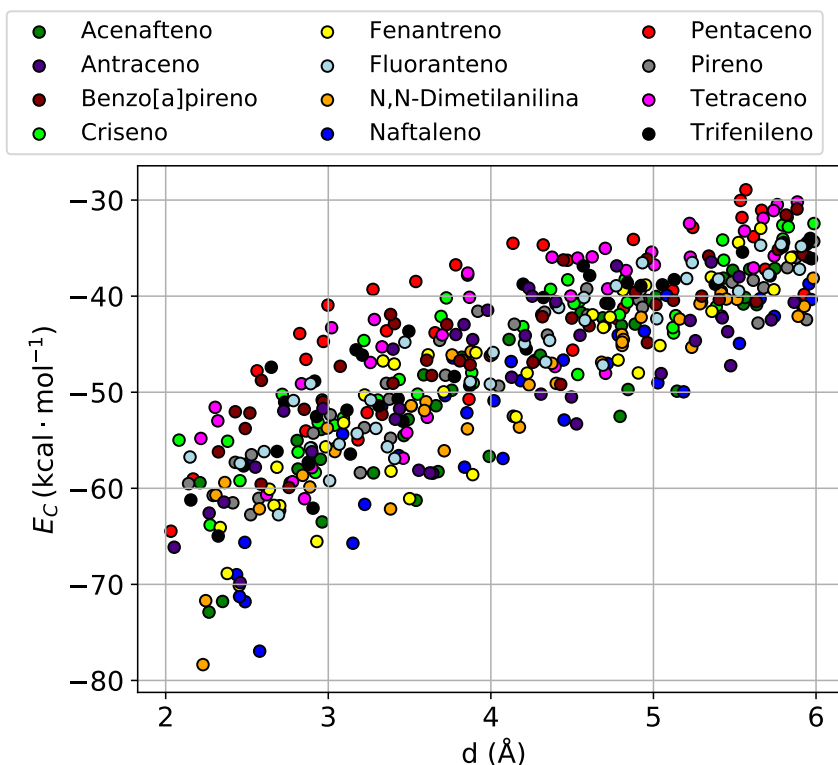


Figura 4.5: Variação na energia de interação de Coulomb devido a transferência eletrônica, supondo fase gasosa.

las, verifica-se que a dispersão dos pontos, devido às diferentes localizações e orientações do oxigênio com respeito ao doador, se sobrepõe ao efeito das diferenças específicas de cada molécula. Assim, em termos gerais, a dependência da energia de Coulomb em termos da distância é similar para todas as escolhas de doador, o que é consistente com uma interpretação da transferência que ignore os detalhes do sistema, aproximando o efeito apenas como uma separação elétron-buraco.

Apesar deste formato de investigação chegar a esta conclusão, sabe-se experimentalmente (e por cálculos na literatura) que dentre estas moléculas existem aquelas que formam naturalmente estados de transferência de carga, como o pentaceno. A explicação para esta divergência está no fato de os cálculos acima terem sido realizados considerando-se fase gasosa. O solvente, devido à sua polarizabilidade, tem efeito de estabilizar os estados carregados, o que reduz esta barreira à transferência eletrônica. Apesar dos materiais orgânicos não con-



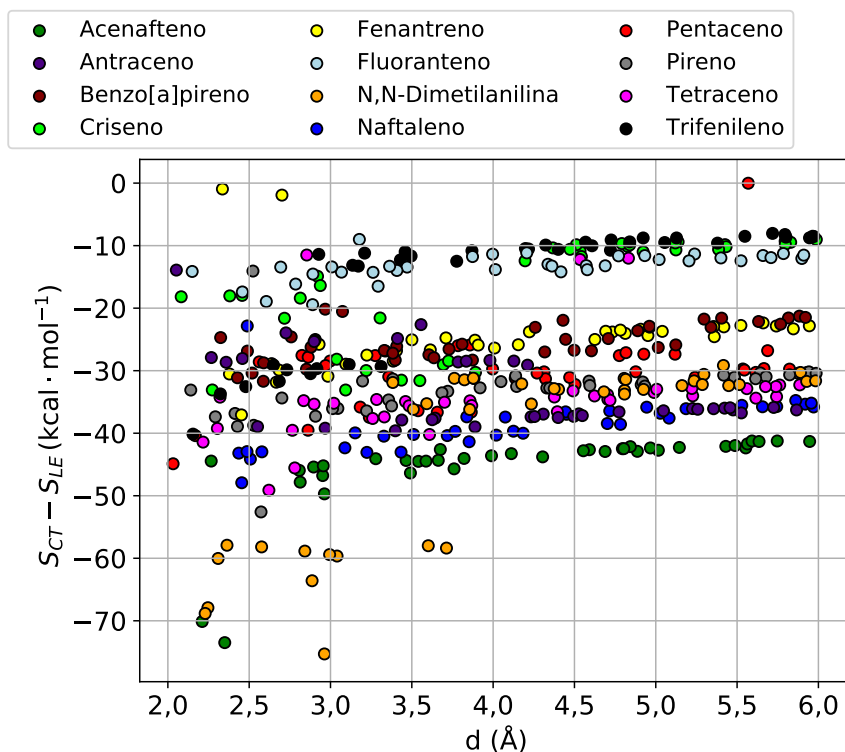


Figura 4.6: Variação na energia de excitação no processo de formação do estado CT, supondo fase gasosa.

tarem com a alta polarizabilidade que faz dos fotovoltaicos inorgânicos tão eficientes, pela grande facilidade em se estabilizar cargas separadas, não se pode ignorar a polarizabilidade dos materiais orgânicos. Em parte posterior, repete-se o estudo dos orgânicos, apresentando os resultados de cálculos de energia obtidos considerando-se solvente implícito.

Por ora prosseguindo-se com as investigações em fase gasosa, observa-se que a diferença entre a energia de excitação do estado CT, e do estado LE, é aproximadamente constante com o aumento da distância, exceto para algumas moléculas, a pequenas distâncias, como evidente na Figura 4.6.

Este efeito pode ser melhor investigado em comparação com outro método, o CDFT. Testa-se a qualidade da técnica CDFT ao se apresentar a diferença vertical entre a energia do estado fundamental  $E_0$ , e a energia do estado CT,  $E_{CT}$ , determinada pelo método CDFT,

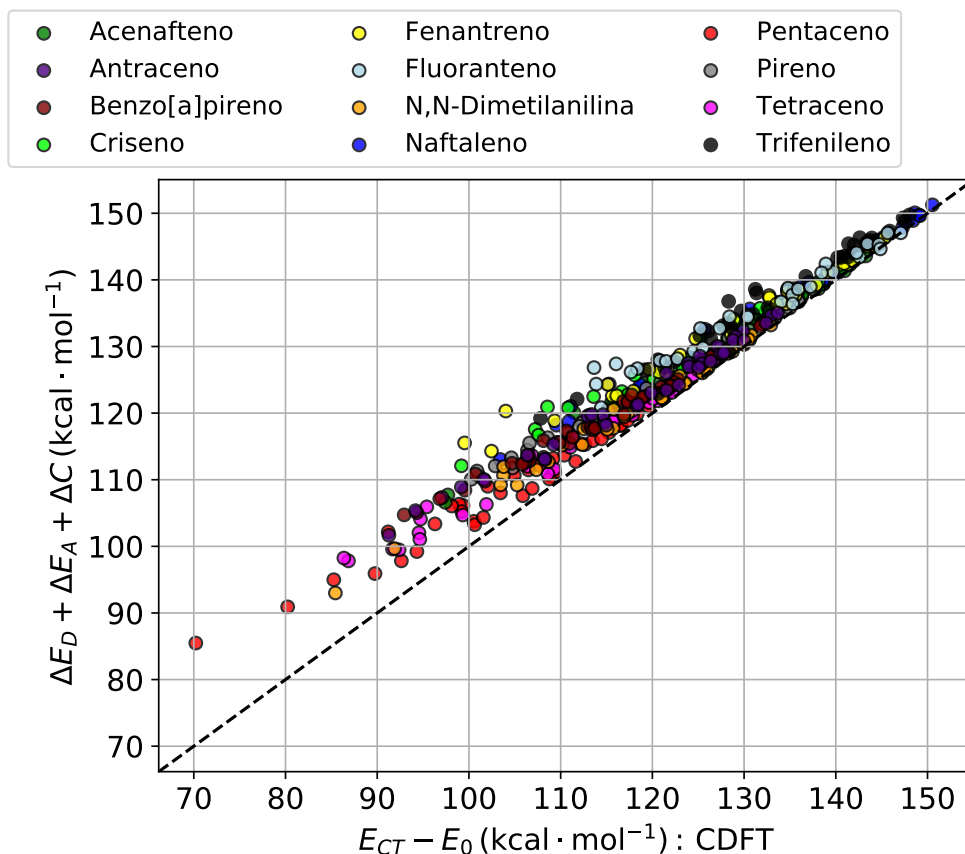


Figura 4.7: Diferença de energia entre estado CT vertical e estado fundamental, calculada por método single point, somada à energia de Coulomb, em função da diferença de energia entre os respectivos estados, determinada pelo método CDFT.

comparada com àquela obtida pela soma das energias de ionização, com a variação da energia de Coulomb, também fazendo o cálculo verticalmente. Estas variáveis estão apresentadas na Figura 4.7. Verifica-se que as energias são próximas, particularmente para a região de maior valor, enquanto surge um desvio na zona de menor energia, em que a energia determinada via CDFT torna-se progressivamente inferior àquela calculada pelo outro método.

Estabelecida portanto a qualidade do resultado CDFT, apresenta-se na Figura A.7 a dependência da diferença de energia entre o estado CT, e estado fundamental, em termos da distância intermolecular, para cada molécula separadamente, comparando CDFT com

---

TDDFT. A diferença vertical entre a energia do estado CT de menor energia, e a energia do estado o estado fundamental, é maior quando calculada pelo método CDFT, do que quando calculada por TDDFT, utilizando em ambos os casos o funcional PBE0. O valor determinado utilizando-se TDDFT com funcional CAM-B3LYP, que tem correções de longo alcance, é maior do que aquele obtido com PBE0 e TDDFT, mas ainda apreciavelmente menor do que aquele calculado por CDFT. Na Figura também apresentam-se as retas de ajuste por uma expressão do tipo  $y = a + b/x$ , que mostra-se adequada.

Contrariando a expectativa, a diferença vertical entre a energia do estado CT e a energia do estado fundamental, calculada por métodos *single-point* para o conjunto das moléculas estudadas, não se distribui ao longo da reta  $y = x$  quando escrita em termos da energia do estado CT calculada por TDDFT. A Figura 4.8 representa esta diferença, considerando os estados CT selecionados pelo algoritmo anteriormente descrito. Por outro lado, verifica-se que ao considerar-se cada doador separadamente, de fato obtêm-se retas. Entretanto, a inclinação destas retas não é unitária, o que é melhor investigado a seguir.

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros de ajuste destas retas, obtidos após a remoção de alguns pontos outliers. Verifica-se que, exceto devido a diferenças causadas pela dispersão, as inclinações das retas são semelhantes, em torno de 2,5. Isto implica que deve esta presente no cálculo TDDFT uma componente de energia de interação eletrônica que atenua a interação de Coulomb. Uma possível explicação para isso seria a redistribuição da carga nas moléculas devido à presença da outra molécula, o que não foi considerado na determinação das cargas pontuais.

Poderia-se propor como explicação para a diferença observada a hipótese pela qual, dentre os estados excitados de natureza CT encontrados, existem aqueles em que a transferência de carga é parcial. Entretanto, os índices FCD indicam que os estados CT, em sua grande maioria, de fato correspondem a transferência completa de um elétron do doador para o

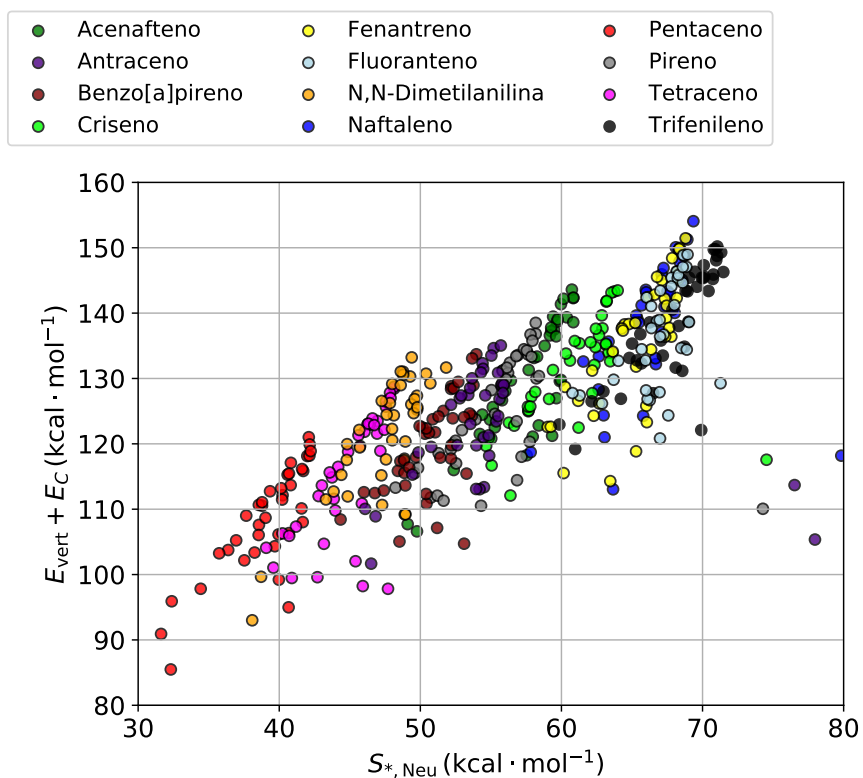


Figura 4.8: Comparação entre a diferença vertical de energia entre os estados LE e CT, pela diferença de energia dos estados excitados, e pela soma da energia de ionização vertical do doador e do aceitador, com a energia de interação de Coulomb.

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos pelo ajuste da energia do estado CT prevista pela energia de excitação vertical, somada à energia de Coulomb, comparada com a energia do estado excitado CT, pela reta  $y = a + bx$ .

Doador	a (kcal · mol <sup>-1</sup> )	b
Acenafteno	-24,79	2,69
Antraceno	9,19	2,14
Benzo[a]pireno	18,59	1,99
Criseno	-6,62	2,28
Fenantreno	-42,27	2,72
Fluoranteno	4,78	1,98
N,N-Dimetilanilina	3,45	2,48
Naftaleno	-66,46	3,11
Pentaceno	14,78	2,39
Pireno	-3,10	2,33
Tetraceno	-3,46	2,64
Trifenileno	-24,47	2,40

oxigênio.

Em relação ao coeficiente linear "a" dos ajustes, verifica-se que para a série dos acenos este termo aumenta com o número de anéis aromáticos.

No tópico da variação da energia livre de reação, observa-se que a inclusão de efeitos de solvente implícito tem grande impacto sobre a variação da energia do sistema. Na Figura 4.9 apresenta-se a diferença  $\Delta$  entre o valor calculado em fase gasosa, e o valor calculado com solvente implícito, do termo  $E_{i+i+} - E_{i^0i^0}$  (trocando-se "+" por "-" no caso do oxigênio) como função do raio molecular. Verifica-se que esta distribuição pode ser descrita, com razoável qualidade, por uma reta, observando-se que o efeito do solvente é tanto menor quanto maior é a molécula. Ressalta-se, como em caso anterior, que é possível que esta correlação seja na verdade com a área molecular, de onde se determinou o raio. A correlação permitiu a inferência de valores para aquelas moléculas para as quais os cálculos não foram bem sucedidos, estimando-se  $E_{i+i+} - E_{i^0i^0}$  para o caso com solvente a partir do valor em fase gasosa, e da abscissa correspondente ao raio atômico da molécula problemática. Este foi o caso do pentaceno, N,N-dimetilanilina e trifenileno.

As mudanças na variação da energia interna devido a efeitos de solvente, por outro lado, são menores do que  $0,01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sendo portanto pequenas quando comparadas com as própria grandeza, e as demais. Não obstante, ressalta-se que neste caso não se verifica correlação entre a variação desta grandeza devido a efeito de solvente, com o raio molecular.

Apresenta-se na Figura 4.10 a comparação entre as componentes independentes da distância para a energia de reorganização externa, pelo método do solvente fora do equilíbrio, e pela aproximação das esferas condutoras. Verifica-se claramente que estes dois métodos de cálculo são equivalentes, a menos de uma pequena diferença sistemática, que faz dos resultados obtidos por solvente fora do equilíbrio um pouco maiores. Dessa forma, fica justificado o uso do método das esferas, o qual está associado a menor custo computacional. Esta comparação

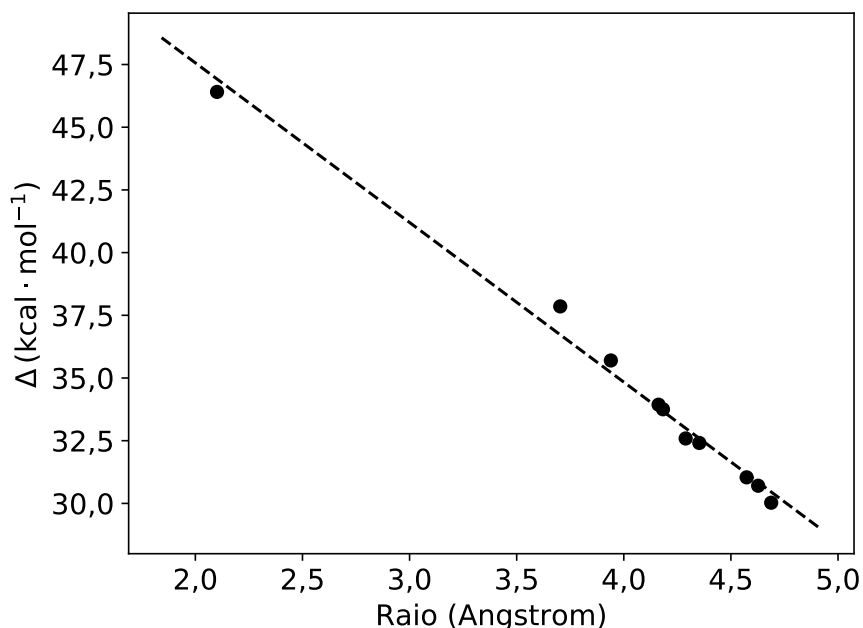


Figura 4.9: Efeito do raio molecular sobre as diferenças de energia entre mínimos, com respeito à fase considerada.

também é benéfica ao confirmar o valor calculado para a molécula de oxigênio, correspondente ao ponto isolado na distribuição, que a princípio aparentaria estar inadequado. A verificação independente deste valor reduz a probabilidade de que esteja incorreto. Também pode-se observar nesta Figura que a energia calculada é aproximadamente a mesma, com respeito a separação de carga, e recombinação de carga.

As energias de reorganização externas como função da distância intermolecular podem ser observadas na Figura 4.11, na qual pode-se verificar grande dispersão nos valores para uma mesma separação. Isso é natural, uma vez que se utiliza a distância entre os centros de massa para determinação da energia de reorganização externa, enquanto a distância que utiliza-se como eixo horizontal neste trabalho corresponde à menor distância entre dois átomos, um de cada molécula. Também é consequência natural que, com o aumento da distância, o espalhamento seja menor, uma vez que estes dois parâmetros se tornam mais próximos. Em termos de valores, destaca-se que o máximo para separação de 2 Å está em torno de 17,5

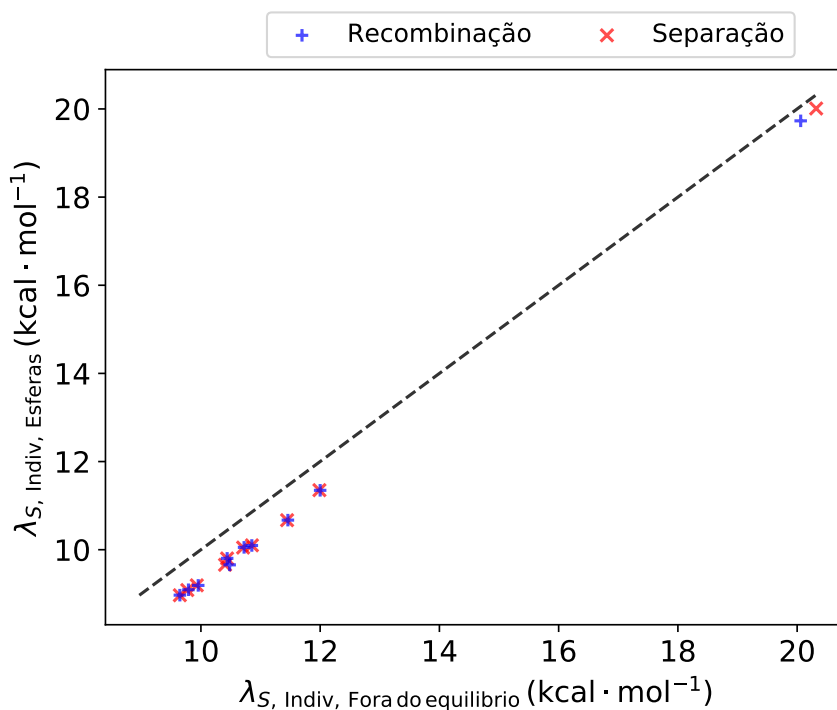


Figura 4.10: Comparação de métodos de cálculo de termos de  $\lambda_S$  independentes da distância.

kcal · mol<sup>-1</sup>, enquanto para separação de 6 Å este valor sobe para um máximo de cerca de 22,5 kcal · mol<sup>-1</sup>. A partir da Figura 4.10 pode-se verificar que o tipo de doador influencia em um máximo de cerca de 2,00 kcal · mol<sup>-1</sup>. Comparando-se com a Figura 4.11, verifica-se que esta alteração na energia máxima para uma dada distância corresponde a uma variação na separação de menos de 1 Å.

## 4.2.2 Acoplamento Eletrônico

Verifica-se que os critérios de seleção dos estados LE e CT de fato localizaram estados com estas características. Isto pode ser averiguado a partir dos gráficos apresentados nas Figuras 4.12a e 4.12b. Estes gráficos apresentam a distância desde doador/oxigênio até o baricentro de carga do elétron/buraco, neste tipo de representação dos estados excitados. Nestes grá-

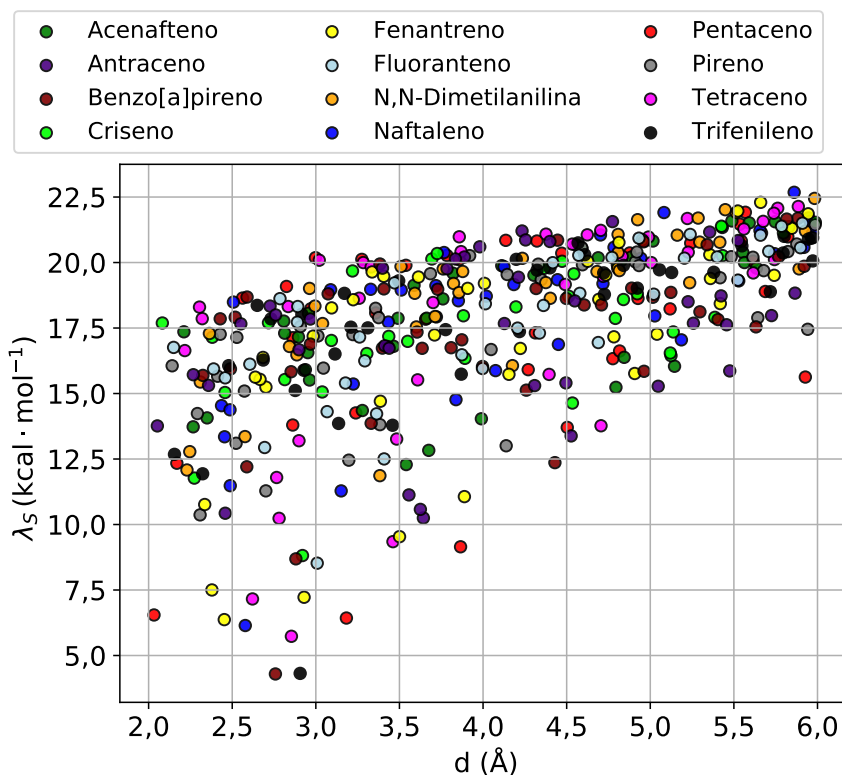


Figura 4.11: Energia de reorganização externa como função da separação.

ficos estão apresentados simultaneamente todos os pares tomados para as várias moléculas estudadas. Pode-se observar claramente, com pequenos desvios, que os estados selecionados como iniciais se caracterizam por tanto elétron quanto buraco se localizarem junto ao doador, o que caracteriza o estado como localmente excitado no mesmo. Para os estados finais, o buraco permaneceu junto ao doador, mas o elétron moveu-se para junto do oxigênio, o que representa um estado de transferência de carga. Este estado pode corresponder tanto ao primeiro passo da fotodegradação quanto a um estado metaestável, correspondente a uma situação reversível, como mencionado anteriormente. Tendo-se assegurado a qualidade dos estados obtidos, podem-se investigar os valores dos acoplamentos eletrônicos.

A Figura A.3 expressa os valores dos acoplamentos eletrônicos entre estados tripletos (de acordo com o spin do estados TDA correspondentes) do sistema doador-oxigênio, utilizando



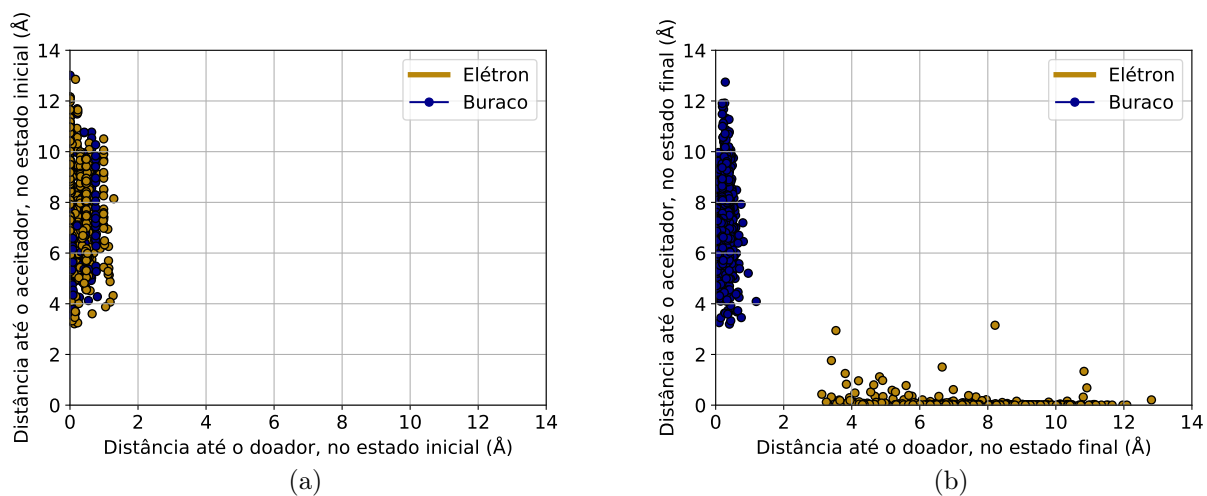


Figura 4.12: Distância de separação de carga dos estados envolvidos no cálculo do acoplamento.

o métodos GMH, FCD e CDFT para funcional PBE0, método GMH para funcional CAM-B3LYP, e método GMH para funcional PBE0 com base 6-31G(d). O acoplamento está expresso em escala logarítmica, e representado como função da menor distância entre átomos de cada molécula. Verifica-se que os valores de acoplamento eletrônico calculados via GMH com o funcional PBE0, são relativamente próximos àqueles obtidos com CAM-B3LYP, com as discrepâncias mais notáveis para o fluoranteno e para o tetraceno. A ausência dos pontos referentes a CAM-B3LYP para o caso do pentaceno se devem a dificuldades computacionais.

Por outro lado, observa-se uma grande diferença ao se comparar os valores calculados com TDDFT, entre estado LE e estado CT, com aqueles calculados via CDFT. Os valores de acoplamento obtidos para CDFT são muito superiores àqueles obtidos por GMH e FCD. Isso pode ser entendido ao se recordar que o acoplamento encontrado pelo CDFT é entre o estado de menor energia em que ambas partes estão neutras, e o estado de menor energia em que a carga está transferida. Por outro lado, para as técnicas GMH / FCD, obteve-se o acoplamento entre o estado CT de menor energia, como no caso anterior, mas com o estado localmente excitado, de energia acima do estado CT, o que pode explicar a divergência com o método CDFT. Apesar das diferenças, verifica-se que a função que descreve as três curvas

é semelhante.

Observa-se também na Figura A.3 a importância da inclusão de funções de difusão, uma vez que a retirada das mesmas, como observado no gráfico, afeta fortemente a dependência do acoplamento da separação, fazendo com que a queda seja mais rápida. Isso é consistente com o papel deste tipo de função, que é responsável por adequar o comportamento dos orbitais a longas distâncias. Este efeito das funções difusas sobre o acoplamento já foi verificado há muito anos, por exemplo no trabalho de Cave et al. [140].

Apresenta-se também na Figura A.3 uma curva de ajuste, que representa a tendência, forte para algumas moléculas e fraca para outras, de que o acoplamento eletrônico distribua-se em torno de uma reta nesta escala semi-log, o que implica que este parâmetro tenha dependência exponencial da separação molecular, como se sabe pela literatura científica, Eq. 3.59. Por sua vez, a quantificação da dispersão dos pontos em torno da tendência exponencial permite comparar a qualidade dos valores obtidos via FCD, com aqueles calculados por GMH.

Verifica-se maior dispersão para os acoplamentos encontrados via FCD em torno da tendência exponencial do que aqueles obtidos para GMH. A partir da Figura 4.13, a qual expressa a diferença percentual entre os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) obtidos por GMH e aqueles obtidos por FCD, verifica-se que o coeficiente de determinação relativo ao ajuste das retas é, para a maioria dos casos, significativamente maior para o método GMH, e apenas para o pentaceno a determinação dos pontos para GMH foi menor do que para FCD. A diferença foi particularmente alta para acenafteno. Além desta diferença entre estas duas formas de cálculo, o coeficiente de determinação tem correlação com outros parâmetros.

Apresenta-se na Figura 4.14 o coeficiente de determinação do ajuste como função da inclinação da reta ajustada no gráfico semi-log do acoplamento como função da distância. Exibem-se os valores obtidos tanto utilizando-se os métodos GMH e FCD. A partir da inspeção desta Figura, fica clara a existência de correlação entre estes dois parâmetros, o que

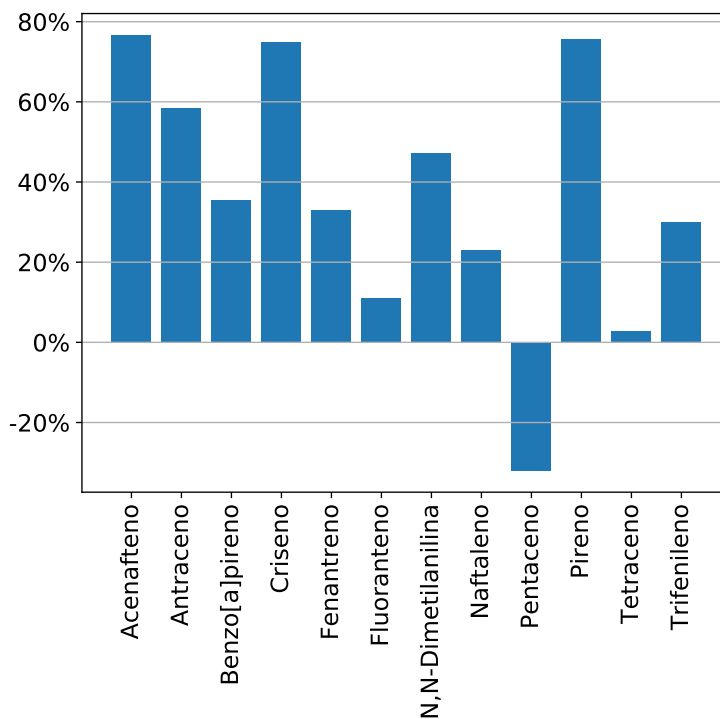


Figura 4.13: Comparação entre o coeficiente de determinação das retas obtidas para GMH e para FCD, segundo a expressão  $y = (r_{GMH}^2 - r_{FCD}^2) / r_{FCD}^2$ , de forma que percentuais positivos implicam que o espalhamento para GMH é, de modo geral, maior do que para FCD.

é sugestivo de que a origem deste espalhamento possa ter uma explicação em pautada em fundamentos físicos simples. Quanto menor a inclinação da reta, em módulo, maior é a dispersão dos valores de acoplamento. A correlação é forte tanto para os valores calculados usando FCD quanto com aqueles usando GMH. Ressalta-se entretanto, que como inclinação da reta ajustada não é um parâmetro estrutural da molécula, e só é conhecida posteriormente aos cálculos de acoplamento, não pode ser usada *a priori* para se prever a dispersão dos valores. A correlação com a dispersão dos pontos também está presente com a interceptação da reta. Este fato é sintomático de uma correlação entre o próprio coeficiente angular e a interceptação das retas de ajuste dos acoplamentos eletrônicos.

A existência desta correlação pode ser verificada na Figura 4.15. Neste caso, quanto maior o valor da inclinação (considerando-se o sinal), menor o coeficiente linear da reta. De

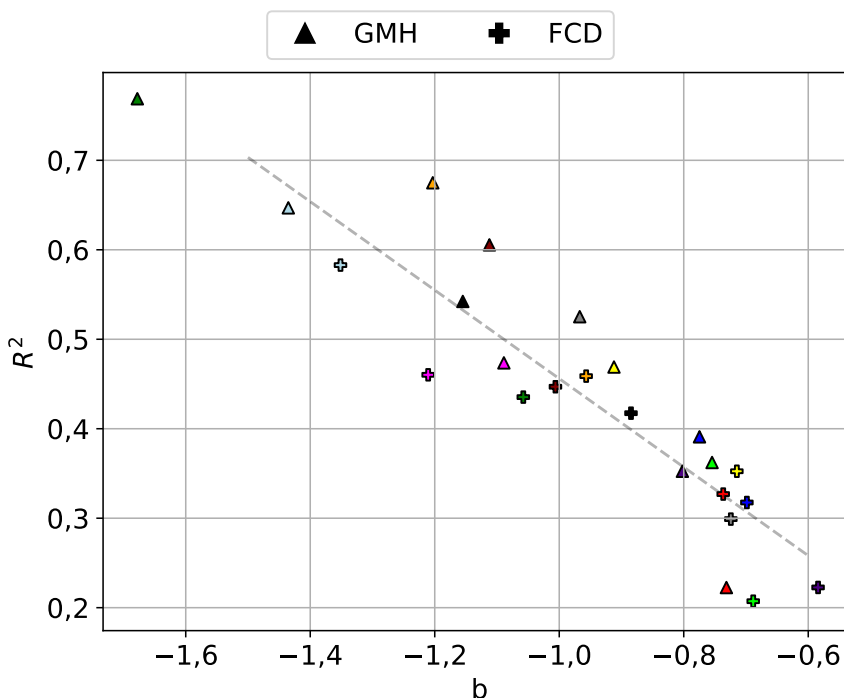


Figura 4.14: Relação entre o espalhamento dos valores de acoplamento e a inclinação da reta correspondente.

forma consistente com o esperado, os pontos referentes a retas que descrevem acoplamentos CDFT entre o estado fundamental e estado CT e se distribuem ao longo de uma reta distinta daquela que descreve a transição LE-CT via GMH.

Outra tendência que pode ser verificada para algumas moléculas é a obtenção de valores de acoplamento eletrônico maiores, para mesma distância intermolecular, para maiores ângulos de elevação. Isto é consistente com a expectativa de que a interação maior do oxigênio seja feita com os átomos de carbono, os quais estão mais expostos nas região perpendicular ao plano molecular. Além disso, os orbitais que se espera serem responsáveis por esta interação, por sua natureza  $\sigma$ , estão também localizados adjacentes ao plano molecular. Esta observação, para aquelas moléculas que demonstraram a tendência, é indicativa da configuração geométrica na qual a formação de estados de transferência de carga é mais provável, com o oxigênio se aproximando perpendicularmente ao plano molecular.

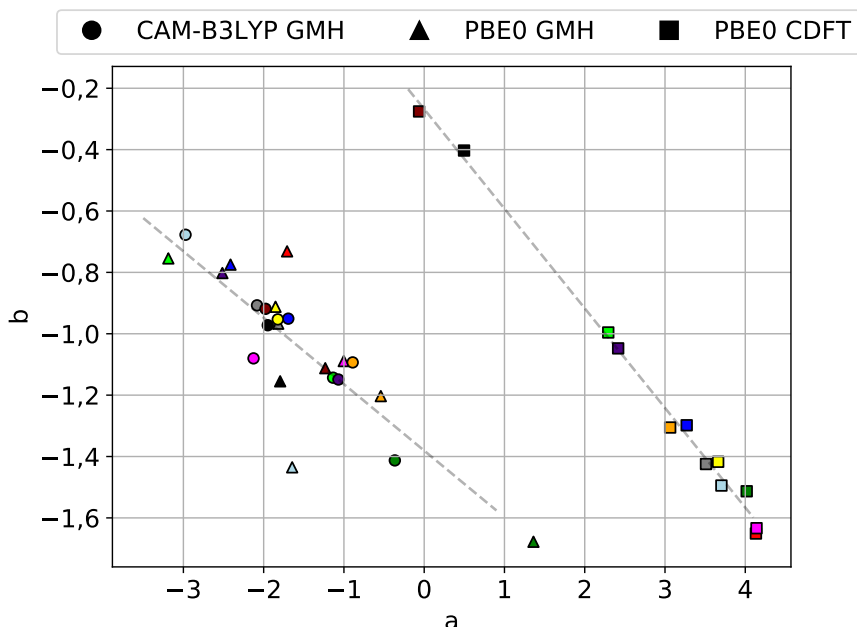


Figura 4.15: Parâmetros do ajuste dos acoplamentos eletrônicos, sendo  $a$  o termo independente e  $b$  o coeficiente angular.

### 4.3 Determinação da Taxa de Transferência Eletrônica em Fase Gasosa Pela Fórmula de Marcus

Representam-se na Figura A.6 as taxas de transferência eletrônica calculadas segundo a fórmula de Marcus, dos doadores para o oxigênio molecular, supondo fase gasosa. Na Figura 4.16 apresenta-se o ajuste do log destas distribuições por uma função quadrática. Alguns pontos *outliers*, presentes na Figura anterior, foram sendo excluídos do ajuste, a fim de se fazer uma representação mais fiel da tendência. Este ajuste foi feito não devido à expectativa de que estas curvas tenham este tipo de comportamento, mas a fim de se desobstruir a visão, facilitando-se a análise e a comparação entre as diferentes moléculas.

Observa-se que as taxas caem rapidamente com o aumento da distância ao oxigênio. Além da dependência da distância, verifica-se que para uma mesma separação, a taxa de

---

transferência não apenas apresenta dispersão ao longo de várias ordens de grandeza, como também a variação entre moléculas é muitas vezes significativa. A molécula que apresentou a maior taxa de forma mais consistente foi o acenafteno, enquanto dentre os acenos o naftaleno foi proeminente, exceto para grandes separações, quando o antraceno se torna comparável. As moléculas de trifenileno, criseno, antraceno e N,N-dimetilanilina apresentaram comportamento diferenciado das demais, fugindo ao padrão de taxas de transferência aproximadamente exponenciais (retas no gráfico semi-log). Entretanto, isto pode ser um efeito da grande dispersão dos pontos obtidos. O pireno, o qual sabe-se degradar por este mecanismo, apresentou taxa apreciável para pequenas separações. A queda na taxa de transferência com o aumento da distância se deve principalmente a alterações energéticas, uma vez que a variação do acoplamento eletrônico neste intervalo é muito menor do que as alterações observadas na taxa de transferência.

As Figuras A.7 e 4.17, por sua vez, apresentam novamente a taxa de separação de carga, mas com a inclusão de efeitos de solvente na energia de interação de Coulomb e na variação da energia das moléculas em suas respectivas geometrias de equilíbrio, para estado fundamental neutro, e estado carregado. As taxas das moléculas individuais estão expressas na Figura A.5. Verificam-se grandes diferenças com respeito ao caso anterior, as taxas de transferência de carga sendo de modo geral maiores. Da mesma forma, as taxas se reduzem mais lentamente com o aumento da distância, comparado com a situação plenamente gasosa, verificando-se portanto uma estabilização da transferência.

Adicionalmente, verifica-se uma mudança comparativa entre as moléculas; a inclusão parcial de solvente aumenta significativamente a taxa para o pentaceno em comparação com as outras moléculas, superando em grande região o acenafteno. Por outro lado, o aumento para o tetraceno foi significativamente menor, aproximando-se do fluoranteno. A mudança mais significativa de comportamento pode ser atribuída à N,N-dimetilanilina, o que pode-se

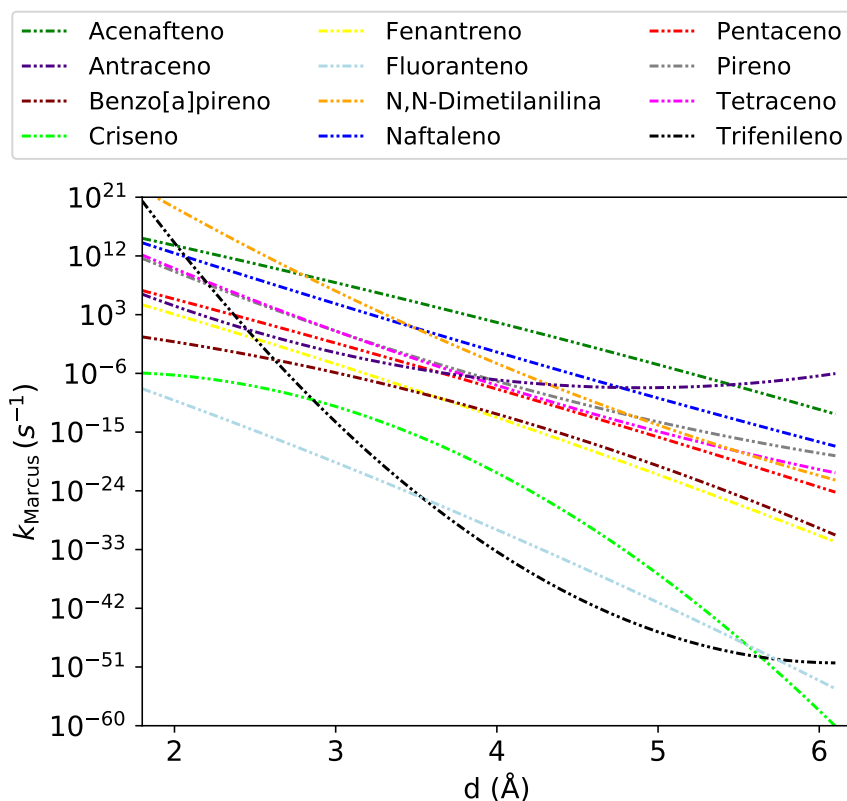


Figura 4.16: Ajustes da taxa de transferência eletrônica de Marcus, considerando-se fase gasosa.

verificar na Figura A.5 não poder ser atribuído a outliers. Também ressalta-se para o caso do criseno uma quebra de continuidade em torno dos 4 Å, o que não pode ser explicado por mudanças no acoplamento eletrônico. Verifica-se que neste trabalho obteve-se valor significativamente menor para a taxa de transferência eletrônica do pentaceno em solução do que o valor obtido por Northrop et al. [23], podendo-se propôr como explicações as diferentes escolhas feitas, como na fórmula utilizada para taxa, na forma de determinação de acoplamento eletrônico, e na escolha de solvente.

Neste caso, portanto, têm-se indícios de que as moléculas de acenafteno, pentaceno e naftaleno devem apresentar as maiores taxas, sendo as mais promissoras para futuras investigações quanto à presença deste mecanismo, enquanto tetraceno, fluoranteno e criseno apresentaram as menores taxas.

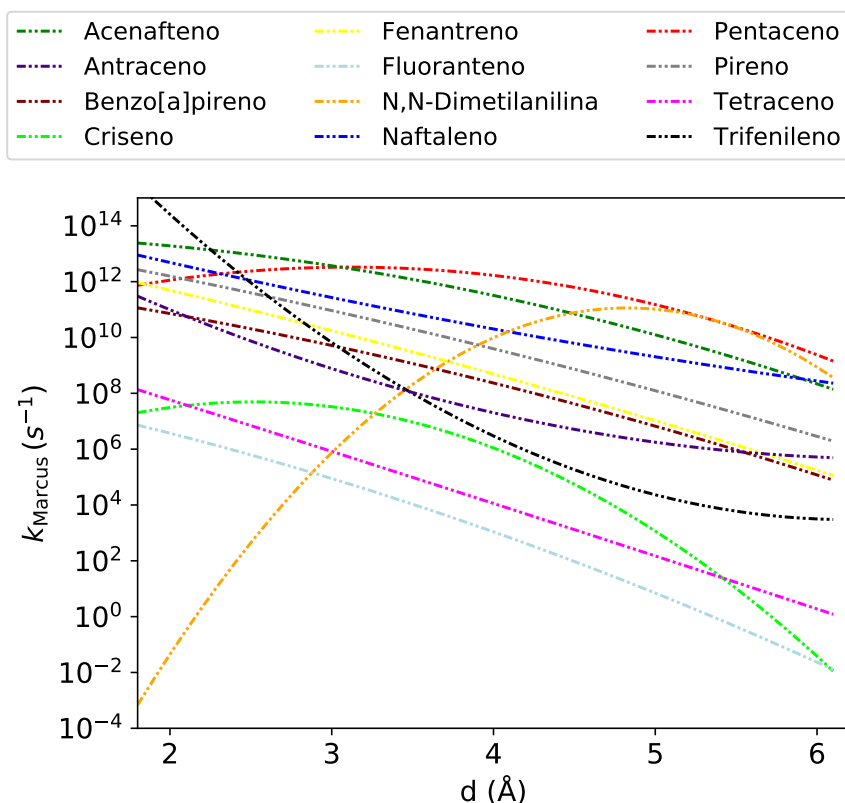


Figura 4.17: Ajustes da taxa de transferência eletrônica de Marcus, considerando-se parcialmente efeitos de solvente (clorobenzeno).

Por efeito do algoritmo de seleção dos estados, obtêm-se alguns pontos outliers, como no caso do fenantreno e do fluoranteno. Não obstante, estes *outliers* não descaracterizam as tendências presentes nas Figuras.

Estes resultados podem ser compreendidos a partir do termo  $\Delta E_D + \Delta E_A + \Delta C - S_*$ , cujos valores estão apresentados como função da separação doador/oxigênio, para as diferentes moléculas nas Figuras 4.18 e 4.19. Verifica-se que a transferência eletrônica é energeticamente desfavorável em quase todos os casos estudados em fase gasosa, representada por valores positivos da diferença entre a energia final, e a energia inicial do sistema. Entretanto, a inclusão do efeito de solvente na interação de Coulomb  $\Delta C$ , e no termo  $\Delta E_D + \Delta E_A$  (mantendo-se o termo  $S_*$  calculado para os dímeros em fase gasosa), traz várias moléculas para a região



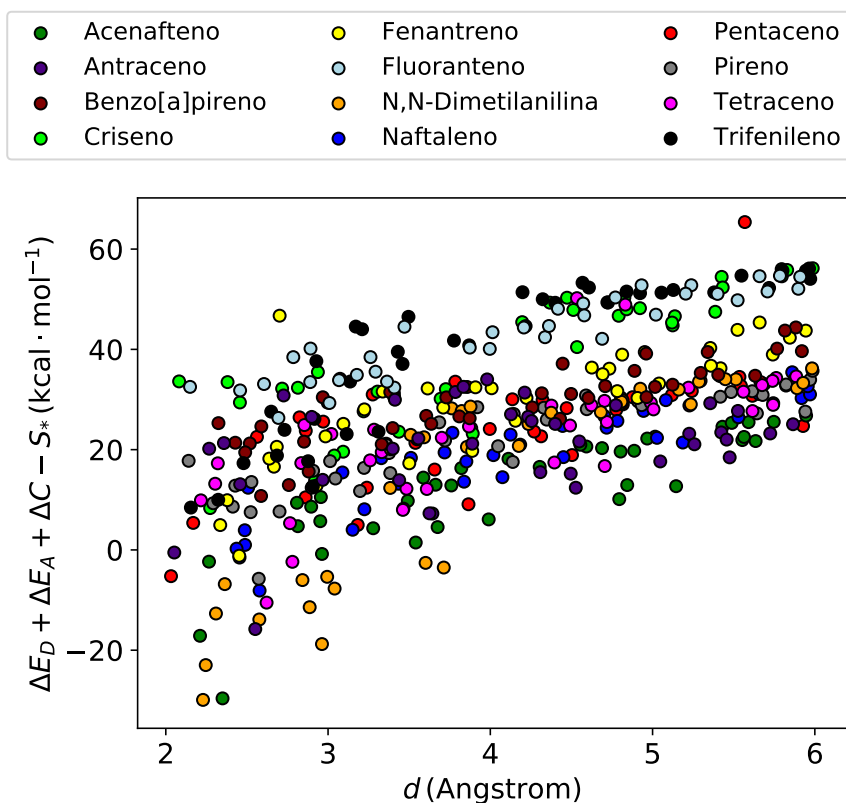


Figura 4.18: Variação de energia devido à separação de carga, considerando fase gasosa.

energeticamente favorável, caracterizada por valores negativos. As demais moléculas têm sua barreira reduzida, em sua maioria para região dentro do intervalo de 0,50 eV nas distâncias consideradas. O efeito desta mudança sobre a taxa é parcialmente cancelado pelo efeito do termo  $\lambda_S$ , mas ainda assim o efeito resultante do solvente é na direção de propiciar energeticamente a transferência eletrônica.

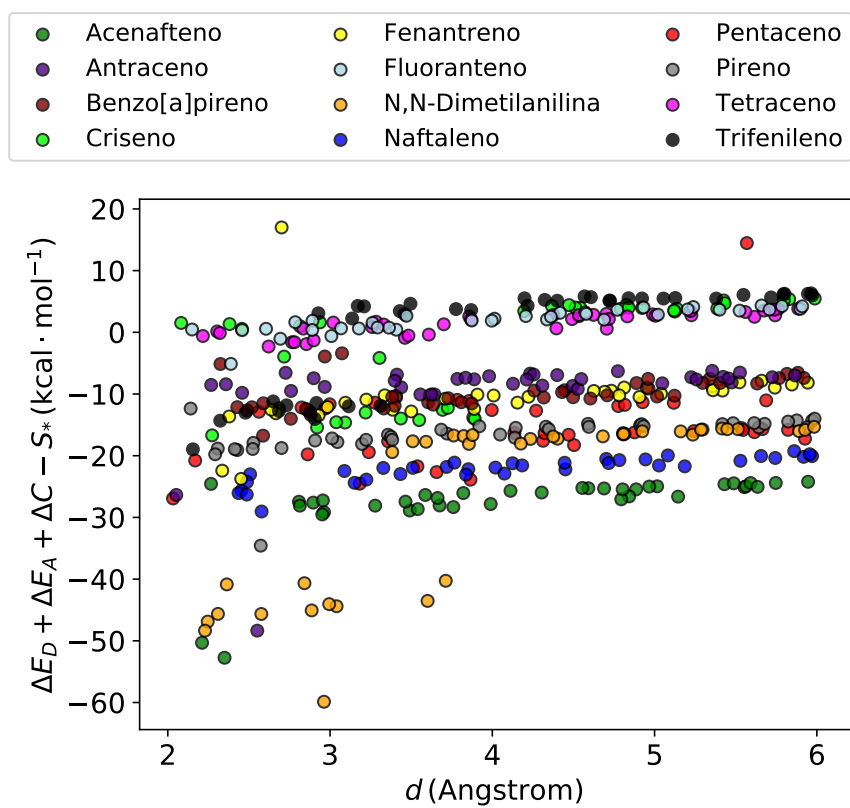


Figura 4.19: Variação de energia devido à separação de carga, onde os termos  $\Delta E_D + \Delta E_A$  e  $\Delta C$  possuem contribuição de solvente.

# 5 Caracterização Computacional de Espécies Organometálicas

## 5.1 Investigação de Conformações “Endodentadas” Para Organometálico com Oxigênio Axial

Foram estudadas computacionalmente as propriedades do organometálico [Pd(2- fenilbenzotiazol) 1-oxa-4,7-dithiaciclononano] (Pdbtp9S2), o qual foi investigado experimentalmente pelo colaborador, o Professor Daron Janzen da *St. Catherine University*. Verifica-se experimentalmente que esta molécula pode ser encontrada com a estrutura descrita na Figura 5.1, no que se chama de conformação “exodentada” ou “exo”, pelo posicionamento do átomo de oxigênio afastado do eixo central contendo paládio. Entretanto, sabe-se que no caso de compostos em que o átomo coordenando na parte superior da molécula é o enxofre, e não o oxigênio, o átomo de enxofre localiza-se para dentro da estrutura, em configuração “endodentada” ou “endo”, como na Figura 5.2.

Dado que este comportamento é padrão para o enxofre, buscou-se avaliar se existe a possibilidade de se encontrar moléculas com conexão de oxigênio na configuração “endo”, e qual a barreira termodinâmica relativa à transição “endo”-“exo”.

Como primeiro passo nesta investigação, foi feita a otimização da geometria da molécula de Pdbtp9S2-exo, a partir da geometria obtida experimentalmente pelo colaborador por

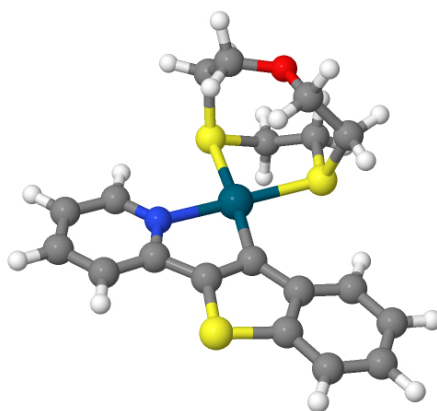


Figura 5.1: Geometria otimizada da molécula de Pdntp9S2, na conformação “exodentada”.

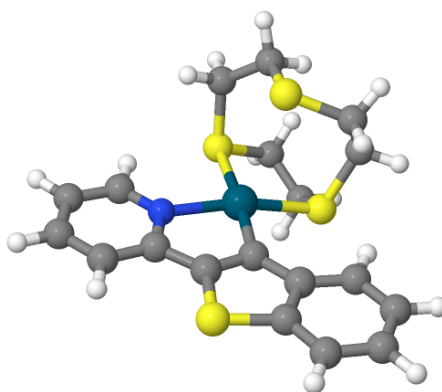


Figura 5.2: Geometria otimizada da molécula de Pdntp9S3.

medidas de Raios-X. Nesta seção, todos os cálculos de Química Quântica foram realizados com software Gaussian09[141], por método DFT, com funcional B3LYP[46, 142]. Inicialmente, otimizou-se com *grid* de integração “*fine*”, e base 6-31G\* para os átomos leves, enquanto para o paládio utilizou-se base Lanl2DZ[143], acompanhada do respectivo Potencial Efetivo de Carço (*Effective Core Potential*, ECP). Também incluíram-se efeitos de solvente através de PCM, usando como parâmetros do solvente aqueles relativos a acetonitrila, como tabelada no software.

Devido à omissão do contra-íon, impôs-se carga total +1 sobre a molécula, e multiplicidade 1. A partir desta geometria otimizada, realizou-se um novo ciclo de otimização, ampliando-se a base dos átomos leves para 6-311+G(d,p), e aumentando o número de pontos da malha de integração, usando *grid* “*ultrafine*”. O resultado obtido foi novamente otimizado, mas com

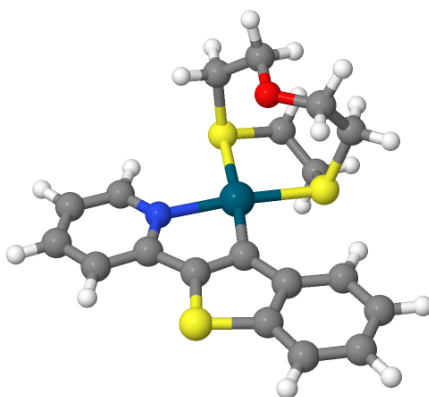


Figura 5.3: Geometria otimizada da molécula de Pdbtp9S2, na conformação “endodentada”.

cálculo das constantes de força a cada passo, pela palavra-chave “*calcall*”. A ausência de modos normais de oscilação com frequência negativa ao final destes cálculos confirmou que a geometria obtida de fato corresponde a um mínimo. Enquanto estes passos levam à geometria “exo”, não havendo resultado experimental relativo a esta molécula na geometria “endo”, procede-se a partir da geometria experimental, via Raios-X, de uma molécula similar, mas com enxofre axial, a [Pd(2-fenilbenzotiazol)(1,4,7-trithiaciclononano)] (Pdbtp9S3). Nesta, substitui-se manualmente o enxofre axial por um átomo de oxigênio. A partir desta estimativa inicial, realiza-se então a mesma sequência de minimizações realizada no passo anterior, obtendo-se também um mínimo real, confirmado pelo cálculo de frequências. A geometria obtida ao final deste processo está expressa na Figura 5.3.

Para determinação da energia livre, considerou-se temperatura 298,150 Kelvin. Os cálculos indicam que a forma exodentada de fato deve ser mais estável, estando  $2,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  abaixo da endodentada, em termos de energia livre. Esta observação que é consistente com o fato de que esta é a espécie de verdadeiramente encontrada pelo em experimento de Raios-X. Por outro lado, este resultado também indica que é necessário calcular a barreira de reação relativa à conversão endo-exo, uma vez que a diferença de energia entre os dois sistemas é pequena o bastante para que, caso a barreira seja suficientemente baixa, seja possível encontrar uma mistura de ambas as conformações quando em solução.

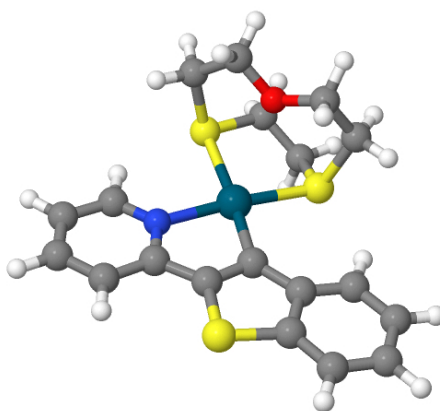


Figura 5.4: Geometria otimizada do estado de transição entre as conformações “exo” e “endo” da molécula de Pdbtp9S2.

Para se determinar a barreira de reação, foi feita a busca pelo estado de transição entre estas conformações. Sua determinação foi realizada tomando-se em um primeiro passo o método *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton* [144], impondo-se que o estado deva conectar as formas “endo” e “exo”, mas sem o uso de uma estimativa inicial para a geometria deste estado. Após a aplicação deste método, realizou-se um próximo passo, a fim de se aumentar a qualidade do resultado obtido, aplicando-se sobre a geometria encontrada, como é padrão no software, o método de Berny [145], fazendo uso de GEDIIS [146], para procura de estado de transição. Utilizou-se um nível mais alto para cálculo das constantes de força, através das *keywords* `geom=(ts,call)`. A geometria obtida como resultado deste processo contém apenas uma frequência imaginária, de forma que se pode afirmar que esta consiste verdadeiramente em um estado de transição. Sua estrutura está expressa na Figura 5.4. De fato, observa-se o oxigênio em uma posição intermediária entre a “endo” e a “exo”, ressaltando-se que o oxigênio passa por baixo do arco, no que se espera que seja a trajetória de menor resistência para a transição.

Como resultado do cálculo de frequências do estado de transição, obtém-se sua energia livre, o que permite a determinação da barreira de reação no processo “endo”-“exo”. Observa-se assim que a forma exodentada se separa da forma endodentada por um estado de transição que está a  $10,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  acima do estado exodentado, em termos de energia livre, o que

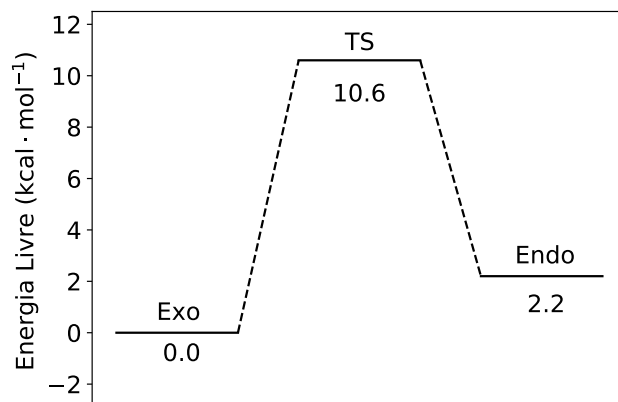


Figura 5.5: Diferenças de energia entre as diferentes conformações e o estado de transição do organometálico investigado.

implica que esta conversão é de fato possível. As diferenças energéticas entre cada espécie estão mais concisamente apresentadas na Figura 5.5.

## 5.2 Caracterização das Interações Entre Átomos

Para se obter uma compreensão mais aprofundada destas moléculas, fez-se uma análise dos orbitais naturais de ligação (*Natural Bond Orbital*, NBO) destas espécies, utilizando-se o *software* NBO v7 [100], a partir de output produzido com o *software* Gaussian09. Para interpretação destes resultados, deve-se ter em mente que os átomos com os quais espera-se que o paládio faça ligações são: S2, S3, C35 (nomeado C19 no caso endodentado) e N6, com a observação de que, tomando-se como exemplo a forma exodentada, a ligação Pd1-S3, com 2,50 Å na geometria otimizada, é mais curta do que a ligação Pd1-S2, com 2,39 Å na mesma geometria. A numeração dos átomos centrais está expressa na Figura 5.6.

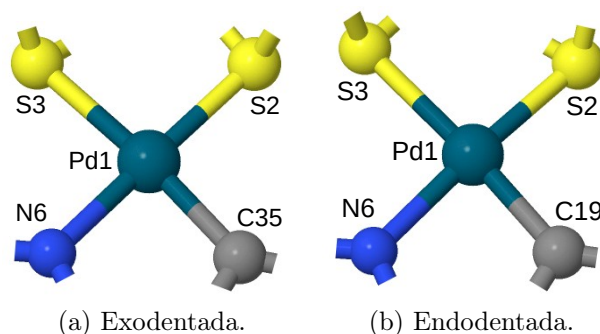


Figura 5.6: Enumeração dos átomos centrais usada em cada conformação.

Tabela 5.1: Orbitais ligantes e antiligantes envolvendo paládio, e suas respectivas composições.

		Endodentada							
Pop,	Orbital	Pd1(%)	s(%)	p(%)	d(%)	C19(%)	s(%)	p(%)	d(%)
1,953	BD(1)Pd1-C19	46,16	8,26	0,01	91,73	53,84	25,69	74,30	0,01
0,508	BD*(1)Pd1-C19	53,84	8,26	0,01	91,73	46,16	25,69	74,30	0,01
		Exodentada							
Pop,	Orbital	Pd1(%)	s(%)	p(%)	d(%)	C35(%)	s(%)	p(%)	d(%)
1,952	BD(1)Pd1-C35	46,38	8,28	0,01	91,71	53,62	25,60	74,39	0,01
0,514	BD*(1)Pd1-C35	53,62	8,28	0,01	91,71	46,38	25,60	74,39	0,01

A análise de NBO detecta apenas um orbital ligante envolvendo paládio (além do correspondente orbital antiligante), como expresso na Tabela 5.1. O orbital ligante é duplamente ocupado, sendo o antiligante fracamente ocupado. As composições dos orbitais ligante e antiligante são similares, mudando apenas a proporção da contribuição do paládio, comparado com a contribuição do carbono. Enquanto pode contrariar expectativas que apenas uma ligação seja detectada por este método, é de se esperar que aquela ligação covalente envolvendo paládio de fato observada pelo software seja aquela feita com o carbono, uma vez que se sabe que este átomo tem tendência a formar ligações fortemente covalentes. A natureza desta ligação é primariamente Pd(d) – C(sp<sup>3</sup>).

A aparente ausência de ligações com paládio envolvendo enxofre e nitrogênio pode ser explicada ao se observar as interações de segunda ordem. Na Tabela 5.2, estão expressos os orbitais cuja interação de segunda ordem com um orbital vazio (*lone vacant*, LV) do paládio



Tabela 5.2: Energias de interação de segunda ordem, em  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Apresentam-se apenas aquelas interações maiores que  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , com aceitador “LV ( 1)Pd 1”.

S2O-Endo		S2O-Exo		S3	
Doador	E2	Doador	E2	Doador	E2
LP(2) S2	67,74	LP(2) S2	67,95	LP(2) S2	64,31
LP(1) N6	46,23	LP(1) N6	46,72	LP(1) N6	43,26
LP(2) S3	27,37	LP(2) S3	28,21	LP(2) S3	27,25
LP(1) S2	7,27	LP(1) S2	7,96	LP(2) S4	8,53
				LP(1) S2	7,52
				LP(1) S3	5,22

seja maior do que  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Observa-se que pares solitários de elétrons dos átomos S2, S3 e N6 possuem apreciável grau de interação de segunda ordem com o LV do paládio, para os três casos. Fica claro então que a interação de S2, S3 e N6 com o paládio é uma forma de coordenação, na qual pares solitários destes átomos se delocalizam para o metal. A interação do paládio com o S2 é maior do que aquela com S3, o que é consistente a observação de que o átomo S2 está mais próximo do átomo de paládio do que o átomo de S3.

Observa-se também que no caso da molécula de Pdbtp9S3, a interação com o enxofre axial (S4) não é desprezível. Por outro lado, o oxigênio axial na molécula Pdbtp9S2O-endo tem fraca interação com o paládio, com interação mais intensa da ordem de  $2,03 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Investigação mais aprofundada das interações axiais pode ser feita a partir das cargas atômicas. Além das populações obtidas pelo método NBO, foi aplicado o método CHELPG [147], por mais adequadamente reproduzir os potenciais eletrostáticos, como implementado no Gaussian09, para a determinação de cargas parciais atômicas, utilizando-se os raios de van der Waals como determinados por Bondi [148] para os átomos: 120 pm para H, 152 pm para O, 170 pm para C, 180 pm para S, 155 pm para N, e 163 pm para Pd.

Os resultados estão expressos na Tabela 5.3. Observa-se que a carga atribuída ao paládio é positiva por ambos os métodos. O valor determinado por CHELPG diferiu significativamente daquele obtido via NBO, mas ambos métodos foram consistentes com respeito a troca das espécies, mantendo previsões aproximadamente constantes. Assim, de forma coerente com o

Tabela 5.3: Cargas dos átomos que têm potencial para se ligar ao paládio.

S2O-Endo			S2O-Exo			S3		
	CHELPG	NBO		CHELPG	NBO		CHELPG	NBO
Pd	0,323592	0,51739	Pd	0,324295	0,50195	Pd	0,318545	0,50880
S	-0,118663	0,34565	S	-0,079246	0,33578	S	-0,15851	0,34285
S	-0,168019	0,2697	S	-0,169587	0,27069	S	-0,199335	0,27350
O	-0,515268	-0,61233	O	-0,46687	-0,63421	S	-0,329678	0,19275
N	-0,297901	-0,48601	N	-0,24469	-0,48358	N	-0,311049	-0,48679
C	-0,392081	-0,11667	C	-0,356234	-0,11595	C	-0,363468	-0,11540

resultado obtido pelo NBO, não se observa evidência pelo CHELPG de que o oxigênio axial esteja, na forma endo, doando elétrons para o paládio, uma vez que neste caso o oxigênio tem carga próxima àquela da forma exo, sendo levemente mais negativa. Verifica-se que o valor da carga observada para o paládio via NBO é menor do que aquele verificado por Ghani et al. [149], que também realizam este tipo de investigação, para outro sistema. Esta diferença é consistente com o fato de, no caso estudado por estes autores, o paládio se encontrar ligado a átomos mais eletronegativos do que na situação aqui investigada. Ressalta-se que, contrariamente à expectativa e ao resultado obtido por NBO, o método CHELPG previu valores de carga mais negativos para o carbono adjacente ao paládio, do que para o nitrogênio correspondente.

Outra perspectiva pela qual as interações destas moléculas podem ser observadas é através dos pontos críticos, como descrito na Seção 3.12. Neste caso, utilizou-se o software Multiwfn[150], versão 3.6, para construção dos gráficos, a partir dos resultados de Química Quântica previamente obtidos. As distâncias representadas têm por unidade o Bohr. Foi feita edição das imagens de modo a facilitar a identificação dos átomos, o que teve por contrapartida a perda da estrutura do Laplaciano na região mais próxima aos centros dos átomos. Nas Figuras 5.7 e 5.8, representa-se o Laplaciano da densidade eletrônica, indicando-se em azul os pontos críticos do tipo (3,-1), indicadores de ligação. Observa-se que para cada ligação esperada com o paládio, encontra-se de fato um ponto crítico deste tipo.

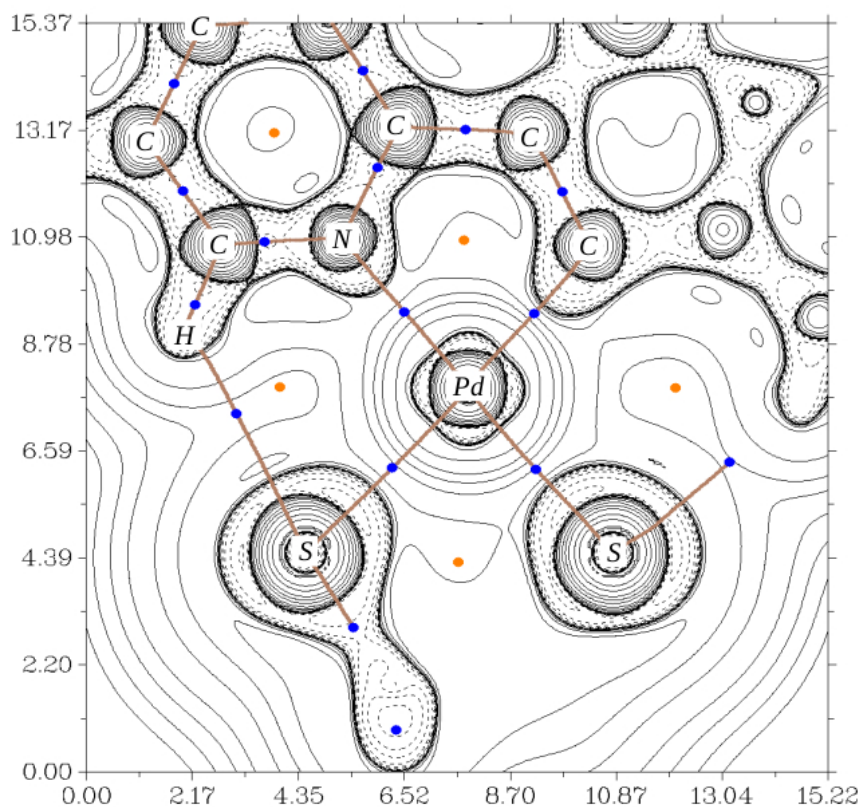


Figura 5.7: Laplaciano da forma endo, representando-se o plano das ligações do paládio.

Enquanto neste caso as regras para interpretação dos BCPs não se realizam perfeitamente, uma vez que em todos os casos envolvendo paládio o ponto crítico se localiza em região de esvaziamento, pode-se observar claramente que o ponto crítico está mais próximo a regiões de concentração de elétron para a ligação covalente detectada pelo NBO (C6-Pd), estando mais afastado para S2-Pd, S3-Pd, e para N6-Pd. O processo de determinação via NBO de ligação Pd-C, com confirmação via BCP, já foi feita para sistema contendo paládio, por exemplo, em Sau et al. [151]. Verificando-se os valores da densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica quantitativamente apresentados na Tabela 5.4, observa-se uma situação em que tanto laplaciano quanto densidade eletrônica são positivos, o que foge ao que se esperaria nos casos extremos de ligação perfeitamente covalente, ou perfeitamente iônica. Não obstante, verifica-se maior densidade eletrônica no ponto crítico referente à ligação Pd-C, tanto para a

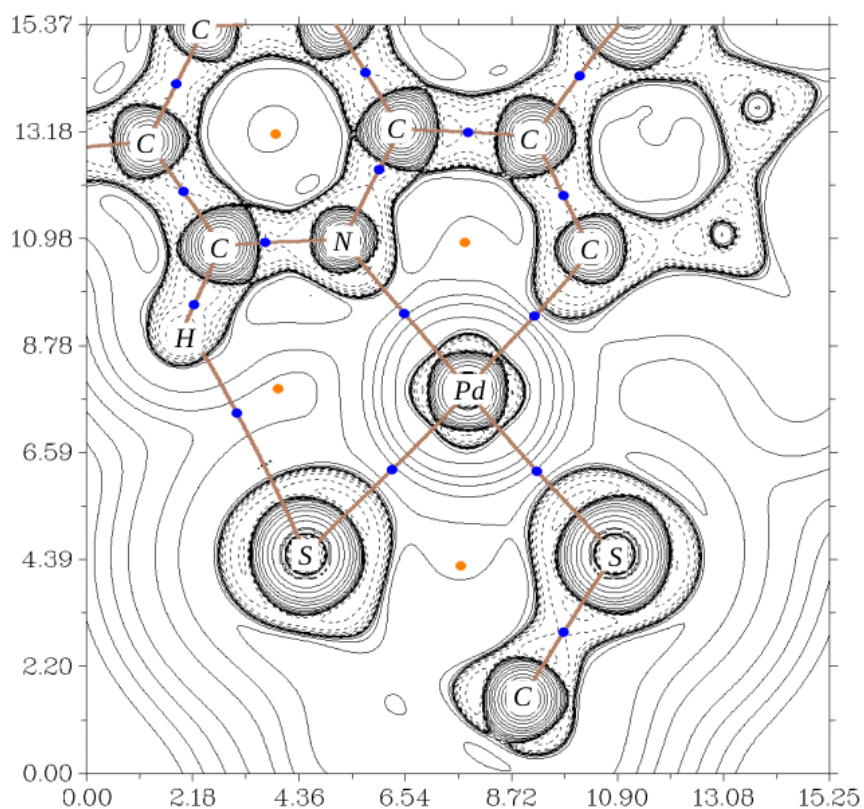


Figura 5.8: Laplaciano da forma exo, representando-se o plano das ligações do paládio.

forma “endo” quanto para a forma “exo”, o que é consistente com a observação de que esta interação é a mais fortemente covalente dentre as apresentadas.

Por sua vez, dado que o nitrogênio tem carga natural mais negativa do que S2 e S3, como expresso na Tabela 5.3, e o paládio tem carga natural positiva, é consistente verificar que a ligação entre paládio e nitrogênio seja aquela de maior componente iônico, estando assim mais profundamente na região de esvaziamento. Em termos da tabela 5.4, esta característica se reflete no valor de laplaciano comparativamente maior.

No que diz respeito ao oxigênio axial, verifica-se que um ponto crítico (representado em azul) aparece entre O5 e o paládio, na forma endo, como expresso na Figura 5.9, o que significa a presença de alguma interação. Dada a forte carga negativa de O5, a carga positiva do paládio, e o fato de que este ponto crítico está profundamente imerso na região de esvaziamento de elétron (linhas sólidas), é plausível pensar que existe uma pequena interação

Tabela 5.4: Laplaciano e densidade eletrônica para os pontos críticos investigados, em unidades atômicas.

Endo	Pd-S2	Pd-S3	Pd-N6	Pd-C19	Pd-O4
Densidade	0,07975	0,06134	0,08879	0,12041	0,01560
Laplaciano	0,18299	0,15787	0,34277	0,15472	0,05070

Exo	Pd-S2	Pd-S3	Pd-N6	Pd-C35
Densidade	0,07875	0,06241	0,08898	0,12007
Laplaciano	0,17867	0,15893	0,34182	0,15295

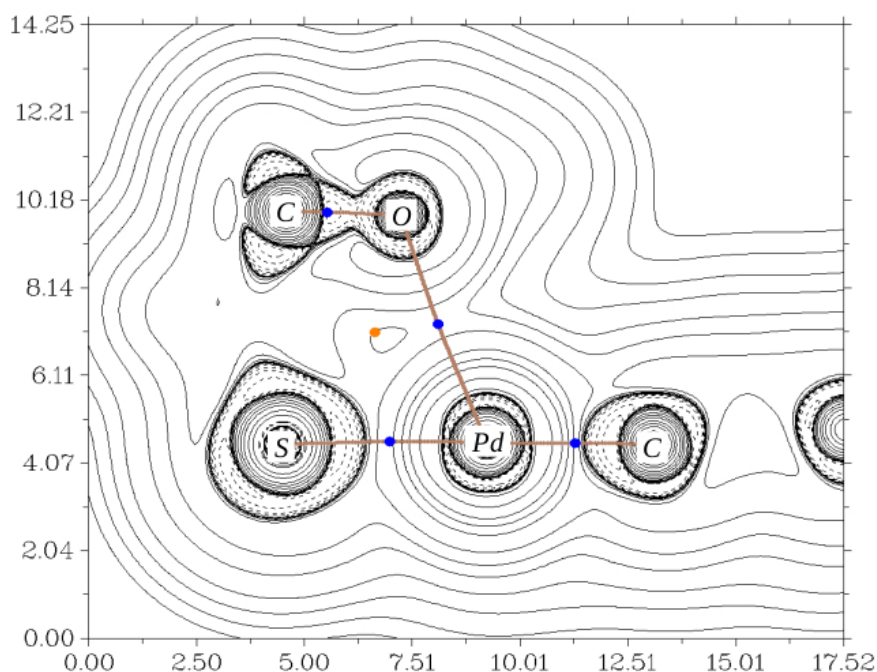


Figura 5.9: Laplaciano da forma endo, representando-se o plano contendo paládio e oxigênio.

de caráter iônico entre estes átomos. A baixa intensidade desta interação é confirmada pelos baixos valores de laplaciano e densidade eletrônica referentes ao ponto crítico correspondente, como verifica-se na Tabela 5.4.

Como esperado, a forma exo não exibe este ponto crítico (ausência do ponto azul entre O5 e paládio na Figura 5.10), não sendo portanto observada interação nesta situação.

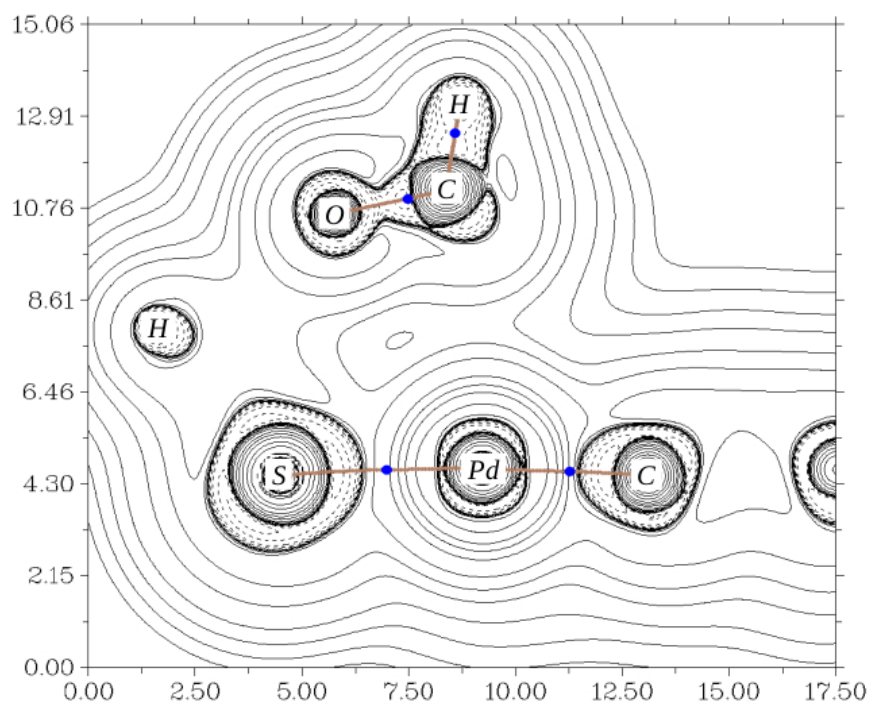


Figura 5.10: Laplaciano da forma exo, representando-se o plano contendo paládio e oxigênio.

Pode-se investigar se estas conclusões são generalizáveis para moléculas além daquelas estudadas na colaboração, repetindo-se esta análise para as moléculas Pd9S2OppyCHO, Pdppy9S2O, Pd9S2ObtpNO2CH3, Pdppy9S3, Pd9S3ppyCHO, Figura A.8. Os resultados são semelhantes, e confirmam as conclusões acima obtidas.

As energias de perturbação de segunda ordem estão expressas na Tabela 5.5, na qual repetem-se os dados referentes a Pdbtp para facilitar a comparação. Para todas estas moléculas, a interação entre os enxofres e paládio também apresenta-se como uma ligação coordenada. A interação com o nitrogênio segue o mesmo padrão anterior, assim como a ligação de carbono, descrita pelos orbitais naturais apresentados na Tabela 5.6. Ressalta-se que a ligação Pd-S mais curta é sempre aquela adjacente à ligação Pd-C, de forma que a ligação Pd-S adjacente à Pd-N apresentou-se tanto mais longa quanto de menor intensidade. Por outro lado, por esta tabela também é possível verificar que o enxofre oposto ao átomo de carbono apresenta grande interação, através de um par isolado, com um orbital antiligante formado entre o paládio e o carbono, o que aumenta a intensidade da conexão entre o enxofre

Tabela 5.5: Energia de perturbação de segunda ordem mais relevantes envolvendo o núcleo de paládio. Legenda: A:  $S_{\alpha}(LP) \rightarrow Pd(LV)$ , B:  $S_{\alpha}(LP) \rightarrow Pd - C(BD^*)$ , C:  $S_{\beta}(LP) \rightarrow Pd(LV)$ , D:  $S_{\beta}(LP) \rightarrow Pd - C(BD^*)$ , E:  $N(LP) \rightarrow Pd(LV)$ , F:  $N(LP) \rightarrow Pd - C(BD^*)$ , G:  $S/O(LP) \rightarrow Pd(LV)$ .

\*: Interações menores do que  $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

	A	B	C	D	E	F	G
Pdbtp9S3	64,31	11,13	27,25	51,30	43,26	18,60	8,53
Pdbtp9S2O-exo	67,95	10,23	28,21	52,60	46,72	18,48	*
Pdbtp9S2O-endo	67,74	10,41	27,37	51,78	46,23	18,24	*
Pd9S2OppyCHO	66,53	11,5	29,33	46,79	46,67	21,31	*
Pdppy9S2O	66,58	11,33	29,00	44,57	47,12	21,39	*
Pd9S2ObtpNO2CH3	67,95	10,23	28,20	52,59	46,71	18,48	*
Pdppy9S3	63,11	12,21	27,95	42,96	44,11	21,88	8,24
Pd9S3ppyCHO	63,25	10,82	28,52	45,41	43,72	20,79	8,21

Tabela 5.6: Ligações paládio-carbono, ligantes e antiligantes.

Molécula	Pop: BD Pd-C	BD* Pd-C
Pdbtp9S3	1,95296	0,51296
Pdbtp9S2O-exo	1,95239	0,51387
Pdbtp9S2O-endo	1,95272	0,50813
Pd9S2OppyCHO	1,96653	0,48931
Pdppy9S2O	1,96650	0,47814
Pd9S2ObtpNO2CH3	1,95239	0,51387
Pdppy9S3	1,96657	0,47625
Pd9S3ppyCHO	1,96333	0,48671

e o paládio.

Em se tratando das interações axiais, verifica-se também comportamento semelhante. Observa-se que a interação entre o paládio e o oxigênio, que nestes casos adicionais se apresenta sempre em configuração exodentada, é desprezível. No caso de enxofre axial, para o qual estão presentes configurações endodentadas, continua verificando-se ausência de ligação propriamente dita, observando-se que a interação de maior intensidade de um orbital do paládio com um par isolado do enxofre tem ordem de pouco mais de  $8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

# Conclusão

Neste trabalho investigou-se o processo de formação de estados de transferência de carga de um conjunto de doadores orgânicos para oxigênio, com o objetivo de se complementar o entendimento teórico já existente da viabilidade de processos de foto-oxidação do tipo II por transferência eletrônica para estas moléculas. Também foi feita a caracterização computacional um conjunto de organometálicos contendo paládio.

O processo de fotodegradação das moléculas orgânicas pode ocorrer segundo uma grande variedade de mecanismos, cada um deles por sua vez envolvendo a interação entre um grande número de fatores. Neste trabalho específico foram investigadas a variação da energia do sistema com respeito à transferência de elétron, a distribuição do acoplamento eletrônico por efeito de variações na posição e orientação relativa entre orgânico doador e oxigênio, e as consequências para a taxa de Marcus. Também foram comparadas diferentes formas de se determinar a energia do estado de transferência de carga. No decorrer destas investigações, foi verificada a presença de correlações com potencial para simplificação de cálculos futuros, como a relação entre energia de reorganização interna, e raio molecular. Adicionalmente, verifica-se que a discrepância entre os valores energéticos determinados para o estado CT obtidos via TDDFT e via CDFT, este último confirmado por cálculo dos sistemas isolados, sugere que os estados encontrados via TDDFT devem ser de transferência parcial de carga, apesar do diagnóstico de transferência total oferecido pela medida utilizada com FCD.

Pela aplicação do procedimento, foi possível indicar moléculas com o maior potencial, segundo o método aplicado na investigação, para realização de degradação segundo o meca-



---

nismo de fotodegradação do tipo II por transferência eletrônica, o que se espera que seja útil à comunidade científica para o desenvolvimento de investigações futuras adicionais, sejam elas experimentais ou teóricas. Uma vez realizados os estudos para esta diversidade de cristais moleculares, o que complementa as investigações já presentes na literatura, as quais esta investigação pretende complementar, é de interesse a continuidade pelo tratamento do caso dos polímeros, em particular aqueles de interesse fotovoltaico, em consonância com a motivação para este trabalho.

No que diz respeito à caracterização de organometálicos, foi identificada a viabilidade termodinâmica da conformação endodentada com oxigênio axial para Pdbtp9S2, e a barreira correspondente para a conversão a partir da conformação exodentada. Também foram estudados os orbitais naturais de uma série de compostos ciclometalados de paládio, para os quais havia oxigênio ou enxofre, em conformações endodentada e exodentada. Determinou-se que em todos os casos está presente uma ligação fortemente covalente entre paládio e carbono.

Por outro lado, a análise de orbitais naturais não localizou um orbital referente a ligação covalente entre paládio e enxofres do plano molecular; ao invés disto, detectou-se intensa interação do tipo doador-aceitador entre um par eletrônico de cada enxofre, e orbital vazio do paládio, o que implica ligação dativa, na forma da doação de um par de cada enxofre para o paládio. O mesmo cenário se apresenta quanto à interação entre o paládio e o nitrogênio, mas com menor intensidade. Estas conclusões são conciliáveis com a investigação feita dos pontos críticos de ligação. Por sua vez, a interação axial observada foi fraca tanto para o caso de oxigênio axial (apenas Pdbtp9S2-endo) quanto enxofre axial; de fato a intensidade desta interação foi maior para o caso do enxofre, mas ainda assim severamente limitada.

# Bibliografia

- [1] *Key world energy statistics*. France: International Energy Agency, 2018.
- [2] *Economic cost of deaths from air pollution (outdoor and indoor) per country, as a percentage of GDP*. Europe: World Health Organization - Regional Office for Europe, 2010.
- [3] *Plano Decenal de Expansão de Energia 2024*. Brasil: Empresa de Pesquisa Energética / Ministério de Minas e Energia, 2015.
- [4] P Blake J St. Onge, Michael U Ocheje, Mariia Selivanova e Simon Rondeau-Gagné. “Recent Advances in Mechanically Robust and Stretchable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells”. Em: *The Chemical Record* 19.6 (2019), pp. 1008–1027.
- [5] Ashok Maliakal, Krishnan Raghavachari, Howard Katz, Edwin Chandross e Theo Siegrist. “Photochemical stability of pentacene and a substituted pentacene in solution and in thin films”. Em: *Chemistry of Materials* 16.24 (2004), pp. 4980–4986.
- [6] Leighton Jones e Long Lin. “An in silico study on the isomers of pentacene: the case for air-stable and alternative C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> acenes for organic electronics”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 121.14 (2017), pp. 2804–2813.
- [7] Neoklis Stylianides, Andreas A Danopoulos, David Pugh, Fred Hancock e Antonio Zanotti-Gerosa. “Cyclometalated and alkoxyphenyl-substituted palladium imidazolin-2-ylidene complexes. Synthetic, structural, and catalytic studies”. Em: *Organometallics* 26.23 (2007), pp. 5627–5635.

- 
- [8] Zhen Liu, Tao Zhang e Min Shi. “Cyclometalated cis-chelated bidentate N-heterocyclic carbene palladium complexes: synthetic, structural, and catalytic studies”. Em: *Organometallics* 27.11 (2008), pp. 2668–2671.
- [9] Kazem Karami, Azar Ramezanzpour, Mostafa Zakariazadeh e Cristian Silvestru. “Catalytic activity and facile recovery of a cyclometalated N-heterocyclic carbene palladium (II) complex immobilized by non-covalent interactions on reduced graphene oxide”. Em: *Applied Organometallic Chemistry* (2019), e4907.
- [10] Tommy Tsz-Him Fong, Chun-Nam Lok, Clive Yik-Sham Chung, Yi-Man Eva Fung, Pui-Keong Chow, Pui-Ki Wan e Chi-Ming Che. “Cyclometalated Palladium (II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Anticancer Agents for Potent In Vitro Cytotoxicity and In Vivo Tumor Growth Suppression”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 55.39 (2016), pp. 11935–11939.
- [11] Pui-Keong Chow, Wai-Pong To, Kam-Hung Low e Chi-Ming Che. “Luminescent Palladium (II) Complexes with  $\pi$ -Extended Cyclometalated [R-CNN-R'] and Pentafluorophenylacetylide Ligands: Spectroscopic, Photophysical, and Photochemical Properties”. Em: *Chemistry—An Asian Journal* 9.2 (2014), pp. 534–545.
- [12] Christopher S Foote. “Definition of type I and type II photosensitized oxidation”. Em: *Photochemistry and Photobiology* 54.5 (1991), pp. 659–659.
- [13] Irvinder Kaur, Wenling Jia, Ryan P Kopreski, Selvapraba Selvarasah, Mehmet R Dokmeci, Chandrani Pramanik, Nicol E McGruer e Glen P Miller. “Substituent effects in pentacenes: gaining control over HOMO- LUMO gaps and photooxidative resistances”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 130.48 (2008), pp. 16274–16286.
- [14] Haruo Kuroda e EA Flood. “The effect of the ambient oxygen on the electrical properties of an evaporated film of pentacene”. Em: *Canadian Journal of Chemistry* 39.10 (1961), pp. 1981–1988.

- 
- [15] Yan Hu, Guifang Dong, Yuanchuan Hu, Liduo Wang e Yong Qiu. “Oxygen effect on the electrical characteristics of pentacene transistors”. Em: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.21 (2006), p. 4553.
- [16] A Vollmer, OD Jurchescu, I Arfaoui, I Salzman, TTM Palstra, P Rudolf, J Niemax, J Pflaum, JP Rabe e N Koch. “The effect of oxygen exposure on pentacene electronic structure”. Em: *The European Physical Journal E* 17.3 (2005), pp. 339–343.
- [17] Werner Fudickar e Torsten Linker. “Why triple bonds protect acenes from oxidation and decomposition”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 134.36 (2012), pp. 15071–15082.
- [18] Siu-Hung Chien, Mei-Fun Cheng, Kai-Chung Lau e Wai-Kee Li. “Theoretical Study of the Diels- Alder Reactions between Singlet ( $1\Delta_g$ ) Oxygen and Acenes”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 109.33 (2005), pp. 7509–7518.
- [19] Otto Diels e Kurt Alder. “Synthesen in der hydroaromatischen Reihe”. Em: *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 460.1 (1928), pp. 98–122.
- [20] James G Martin e Richard K Hill. “Stereochemistry of the Diels-Alder Reaction.” Em: *Chemical Reviews* 61.6 (1961), pp. 537–562.
- [21] Kyriacos Costa Nicolaou, Scott A Snyder, Tamsyn Montagnon e Georgios Vassilikogiannakis. “The Diels–Alder reaction in total synthesis”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 41.10 (2002), pp. 1668–1698.
- [22] Balaji Purushothaman, Sean R Parkin e John E Anthony. “Synthesis and stability of soluble hexacenes”. Em: *Organic Letters* 12.9 (2010), pp. 2060–2063.
- [23] Brian H Northrop, KN Houk e Ashok Maliakal. “Photostability of pentacene and 6, 13-disubstituted pentacene derivatives: a theoretical and experimental mechanistic study”. Em: *Photochemical & Photobiological Sciences* 7.12 (2008), pp. 1463–1468.

- 
- [24] Michael E Sigman, Peter F Schuler, Mriganka M Ghosh e RT Dabestani. “Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions”. Em: *Environmental Science & Technology* 32.24 (1998), pp. 3980–3985.
- [25] Frederik C Krebs. *Stability and degradation of organic and polymer solar cells*. John Wiley & Sons, 2012.
- [26] Liang Chen, Junji Mizukado, Yasumasa Suzuki, Shuzo Kutsuna, Yoshinori Aoyama, Yuji Yoshida e Hiroyuki Suda. “An ESR study on superoxide radical anion generation and its involvement in the photooxidative degradation of poly-3-hexylthiophene in chlorobenzene solution”. Em: *Chemical Physics Letters* 605 (2014), pp. 98–102.
- [27] Hiroki Ohta e Hitoshi Koizumi. “Mechanisms of photo-induced degradation of polythiophene derivatives: re-examination of the role of singlet oxygen”. Em: *Polymer Bulletin* 74.6 (2017), pp. 2319–2330.
- [28] Logan Paul Sanow. “Mechanistic studies of the structure-photostability relationship of organic conjugated polymers”. Em: (2016).
- [29] Michael Salvador, Nicola Gasparini, José Darío Perea, Sri Harish Paleti, Andreas Distler, Liana N Inasaridze, Pavel A Troshin, Larry Lüer, Hans-Joachim Egelhaaf e Christoph Brabec. “Suppressing photooxidation of conjugated polymers and their blends with fullerenes through nickel chelates”. Em: *Energy & Environmental Science* 10.9 (2017), pp. 2005–2016.
- [30] H Tsubomura e RS Mulliken. “Molecular Complexes and their Spectra. XII. Ultraviolet Absorption Spectra Caused by the Interaction of Oxygen with Organic Molecules<sup>1</sup>”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 82.23 (1960), pp. 5966–5974.
- [31] Marianne Kristiansen, Rodger D Scurlock, Kai Kong Iu e Peter R Ogilby. “Charge-transfer state and singlet oxygen (1. DELTA. g O<sub>2</sub>) production in photoexcited organic

- 
- molecule-molecular oxygen complexes”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 95.13 (1991), pp. 5190–5197.
- [32] Claude Schweitzer e Reinhard Schmidt. “Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen”. Em: *Chemical Reviews* 103.5 (2003), pp. 1685–1758.
- [33] Attila Szabo e Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [34] Pablo Echenique e José Luis Alonso. “A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry”. Em: *Molecular Physics* 105.23-24 (2007), pp. 3057–3098.
- [35] Max Born e Robert Oppenheimer. “Zur quantentheorie der molekeln”. Em: *Annalen der physik* 389.20 (1927), pp. 457–484.
- [36] John C Slater. “The theory of complex spectra”. Em: *Physical Review* 34.10 (1929), p. 1293.
- [37] Douglas Rayner Hartree e W Hartree. “Self-consistent field, with exchange, for beryllium”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 150.869 (1935), pp. 9–33.
- [38] Vladimir Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. Em: *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), pp. 126–148.
- [39] John C Slater. “Note on Hartree’s method”. Em: *Physical Review* 35.2 (1930), p. 210.
- [40] Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons.
- [41] George C Schatz e Mark A Ratner. *Quantum mechanics in chemistry*. Courier Corporation, 2002.
- [42] P Hohenberg e W Kohn. “Phys Rev 136: B864”. Em: *Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev* 140 (1964), A1133.

- 
- [43] Kieron Burke et al. “The abc of dft”. Em: *Department of Chemistry, University of California* (2007), p. 40.
- [44] Walter Kohn e Lu Jeu Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. Em: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [45] HW Lewis. “Fermi-Thomas model with correlations”. Em: *Physical Review* 111.6 (1958), p. 1554.
- [46] Axel D Becke. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 98.7 (1993), pp. 5648–5652.
- [47] Carlo Adamo e Vincenzo Barone. “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999), pp. 6158–6170.
- [48] Jeng-Da Chai e Martin Head-Gordon. “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections”. Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.44 (2008), pp. 6615–6620.
- [49] Andreas Dreuw, Jennifer L Weisman e Martin Head-Gordon. “Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 119.6 (2003), pp. 2943–2946.
- [50] Julien Toulouse, Francois Colonna e Andreas Savin. “Long-range–short-range separation of the electron-electron interaction in density-functional theory”. Em: *Physical Review A* 70.6 (2004), p. 062505.
- [51] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai e Kimihiko Hirao. “A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 115.8 (2001), pp. 3540–3544.

- 
- [52] Yoshihiro Tawada, Takao Tsuneda, Susumu Yanagisawa, Takeshi Yanai e Kimihiko Hirao. “A long-range-corrected time-dependent density functional theory”. Em: *The Journal of chemical physics* 120.18 (2004), pp. 8425–8433.
- [53] Jeng-Da Chai e Martin Head-Gordon. “Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals”. Em: *The Journal of chemical physics* 128.8 (2008), p. 084106.
- [54] Takeshi Yanai, David P Tew e Nicholas C Handy. “A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)”. Em: *Chemical Physics Letters* 393.1-3 (2004), pp. 51–57.
- [55] Jochen Autschbach e Monika Srebro. “Delocalization error and ‘functional tuning’ in Kohn–Sham calculations of molecular properties”. Em: *Accounts of chemical research* 47.8 (2014), pp. 2592–2602.
- [56] Haitao Sun, Cheng Zhong e Jean-Luc Bredas. “Reliable prediction with tuned range-separated functionals of the singlet–triplet gap in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence”. Em: *Journal of chemical theory and computation* 11.8 (2015), pp. 3851–3858.
- [57] Rick A Kendall, Thom H Dunning Jr e Robert J Harrison. “Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions”. Em: *The Journal of chemical physics* 96.9 (1992), pp. 6796–6806.
- [58] Ewa Papajak, Jingjing Zheng, Xuefei Xu, Hannah R Leverentz e Donald G Truhlar. “Perspectives on basis sets beautiful: Seasonal plantings of diffuse basis functions”. Em: *Journal of chemical theory and computation* 7.10 (2011), pp. 3027–3034.
- [59] Benjamin Kaduk, Tim Kowalczyk e Troy Van Voorhis. “Constrained density functional theory”. Em: *Chemical Reviews* 112.1 (2011), pp. 321–370.



- 
- [60] Y. Shao et al. “Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package.” Em: *Mol. Phys.* 113 (2015), pp. 184–215.
- [61] Qin Wu e Troy Van Voorhis. “Direct optimization method to study constrained systems within density-functional theory”. Em: *Physical Review A* 72.2 (2005), p. 024502.
- [62] Axel D Becke. “A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 88.4 (1988), pp. 2547–2553.
- [63] Bruce M. Mahan e Rollie J. Myers. *Química: Um Curso Universitário*. Blucher, 1995.
- [64] Claire Vallance. *An Introduction to Chemical Kinetics*. Morgan & Claypool Publishers, 2017.
- [65] Keith J Laidler e M Christine King. “Development of transition-state theory”. Em: *The Journal of physical chemistry* 87.15 (1983), pp. 2657–2664.
- [66] Svante Arrhenius. “Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren”. Em: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889), pp. 226–248.
- [67] Henry Eyring. “The activated complex in chemical reactions”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 3.2 (1935), pp. 107–115.
- [68] Rudolph A Marcus. “Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment”. Em: *Reviews of Modern Physics* 65.3 (1993), p. 599.
- [69] Rudolph A Marcus e Norman Sutin. “Electron transfers in chemistry and biology”. Em: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics* 811.3 (1985), pp. 265–322.
- [70] F Duschinsky. “The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. concerning the Franck-Condon principle”. Em: *Acta Physicochim. URSS* 7 (1937), pp. 551–566.

- 
- [71] Jun Liang, Chengfeng Liu, Chunchun Wang e Zhifeng Cui. “An algebraic formula to calculate the three-dimensional Franck–Condon factors including the Duschinsky effect”. Em: *Molecular Physics* 107.23-24 (2009), pp. 2601–2608.
- [72] Gerald M Sando, Kenneth G Spears, Joseph T Hupp e Peder Thusgaard Ruhoff. “Large electron transfer rate effects from the Duschinsky mixing of vibrations”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 105.22 (2001), pp. 5317–5325.
- [73] Jens Ulstrup e Joshua Jortner. “The effect of intramolecular quantum modes on free energy relationships for electron transfer reactions”. Em: *The Journal of chemical physics* 63.10 (1975), pp. 4358–4368.
- [74] Subhajyoti Chaudhuri, Svante Hedstrom, Dalvin D Méndez-Hernández, Heidi P Hendrickson, Kenneth A Jung, Junming Ho e Victor S Batista. “Electron Transfer Assisted by Vibronic Coupling from Multiple Modes”. Em: *Journal of Chemical Theory and Computation* 13.12 (2017), pp. 6000–6009.
- [75] Myeong H Lee, Barry D Dunietz e Eitan Geva. “Calculation from First Principles of Intramolecular Golden-Rule Rate Constants for Photo-Induced Electron Transfer in Molecular Donor–Acceptor Systems”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.44 (2013), pp. 23391–23401.
- [76] Neil R Kestner, Jean Logan e Joshua Jortner. “Thermal electron transfer reactions in polar solvents”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 78.21 (1974), pp. 2148–2166.
- [77] Robert Englman e Joshua Jortner. “The energy gap law for radiationless transitions in large molecules”. Em: *Molecular Physics* 18.2 (1970), pp. 145–164.
- [78] Karl F Freed e Joshua Jortner. “Multiphonon processes in the nonradiative decay of large molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 52.12 (1970), pp. 6272–6291.

- 
- [79] Francesco A Evangelista, Philip Shushkov e John C Tully. “Orthogonality constrained density functional theory for electronic excited states”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 117.32 (2013), pp. 7378–7392.
- [80] Pablo Ramos e Michele Pavanello. “Low-lying excited states by constrained DFT”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 148.14 (2018), p. 144103.
- [81] Alexey M Bogdanov, Atanu Acharya, Anastasia V Titelmayer, Anastasia V Mamonova, Ksenia B Bravaya, Anatoly B Kolomeisky, Konstantin A Lukyanov e Anna I Krylov. “Turning on and off photoinduced electron transfer in fluorescent proteins by  $\pi$ -stacking, halide binding, and Tyr145 mutations”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 138.14 (2016), pp. 4807–4817.
- [82] Larry Curtiss, Conrad Naleway e John Miller. “Theoretical Study of Long-Distance Electronic Coupling in H<sub>2</sub>C (CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub> CH<sub>2</sub> Chains, n= 3-16”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 97.16 (1993), pp. 4050–4058.
- [83] Lucas Viani, Yoann Olivier, Stavros Athanasopoulos, Demetrio A da Silva Filho, Jürg Hulliger, Jean-Luc Brédas, Johannes Gierschner e Jérôme Cornil. “Theoretical Characterization of Charge Transport in One-Dimensional Collinear Arrays of Organic Conjugated Molecules”. Em: *ChemPhysChem* 11.5 (2010), pp. 1062–1068.
- [84] RD Levine. “The steric factor in transition state theory and in collision theory”. Em: *Chemical physics letters* 175.4 (1990), pp. 331–337.
- [85] Vincent Lemaur, Michelle Steel, David Beljonne, Jean-Luc Brédas e Jérôme Cornil. “Photoinduced charge generation and recombination dynamics in model donor/acceptor pairs for organic solar cell applications: a full quantum-chemical treatment”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 127.16 (2005), pp. 6077–6086.

- 
- [86] David P McMahon e Alessandro Troisi. “Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes”. Em: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.6 (2010), pp. 941–946.
- [87] Mihai Buda. “On calculating reorganization energies for electrochemical reactions using density functional theory and continuum solvation models”. Em: *Electrochimica Acta* 113 (2013), pp. 536–549.
- [88] Rr A Marcus. “On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 43.2 (1965), pp. 679–701.
- [89] Piotr Zarzycki, Sebastien Kerisit e Kevin Rosso. “Computational methods for intramolecular electron transfer in a ferrous–ferric iron complex”. Em: *Journal of Colloid and Interface Science* 361.1 (2011), pp. 293–306.
- [90] Peng Song, Yuanzuo Li, Fengcai Ma, Tonu Pullerits e Mengtao Sun. “Photoinduced electron transfer in organic solar cells”. Em: *The Chemical Record* 16.2 (2016), pp. 734–753.
- [91] ED German e AM Kuznetsov. “Outer sphere energy of reorganization in charge transfer processes”. Em: *Electrochimica Acta* 26.11 (1981), pp. 1595–1608.
- [92] Kevin M Rosso e Michel Dupuis. “Electron transfer in environmental systems: a frontier for theoretical chemistry”. Em: *Theoretical Chemistry Accounts* 116.1-3 (2006), pp. 124–136.
- [93] Martin Head-Gordon, Ana M Grana, David Maurice e Christopher A White. “Analysis of electronic transitions as the difference of electron attachment and detachment densities”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 99.39 (1995), pp. 14261–14270.

- 
- [94] Felix Plasser, Michael Wormit e Andreas Dreuw. “New tools for the systematic analysis and visualization of electronic excitations. I. Formalism”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 141.2 (2014), p. 024106.
- [95] Felix Plasser, Stefanie A Bäßler, Michael Wormit e Andreas Dreuw. “New tools for the systematic analysis and visualization of electronic excitations. II. Applications”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 141.2 (2014), p. 024107.
- [96] JP Foster e F Weinhold. “Natural hybrid orbitals”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 102.24 (1980), pp. 7211–7218.
- [97] R McWeeny e G Del Re. “Criteria for bond orbitals and optimum hybrids”. Em: *Theoretica Chimica Acta* 10.1 (1968), pp. 13–22.
- [98] TK Brunck e F Weinhold. “Quantum-mechanical studies on the origin of barriers to internal rotation about single bonds”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 101.7 (1979), pp. 1700–1709.
- [99] Alan E Reed, Larry A Curtiss e Frank Weinhold. “Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint”. Em: *Chemical Reviews* 88.6 (1988), pp. 899–926.
- [100] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis e F. Weinhold. “NBO 7.0.” Em: *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI* (2018).
- [101] Richard FW Bader. “Atoms in molecules”. Em: *Accounts of Chemical Research* 18.1 (1985), pp. 9–15.
- [102] P Shyam Vinod Kumar, V Raghavendra e V Subramanian. “Bader’s theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding”. Em: *Journal of Chemical Sciences* 128.10 (2016), pp. 1527–1536.

- 
- [103] Alexey V Akimov, Amanda J Neukirch e Oleg V Prezhdo. “Theoretical insights into photoinduced charge transfer and catalysis at oxide interfaces”. Em: *Chemical Reviews* 113.6 (2013), pp. 4496–4565.
- [104] Saeed Kazemiabnavi, Prashanta Dutta e Soumik Banerjee. “Density functional theory based study of the electron transfer reaction at the lithium metal anode in a lithium–air battery with ionic liquid electrolytes”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.47 (2014), pp. 27183–27192.
- [105] HL Tavernier, AV Barzykin, M Tachiya e MD Fayer. “Solvent reorganization energy and free energy change for donor/acceptor electron transfer at micelle surfaces: theory and experiment”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 102.31 (1998), pp. 6078–6088.
- [106] Alexander P Darmanyany, William S Jenks e Pierre Jardon. “Charge-transfer quenching of singlet oxygen O<sub>2</sub> (1Δg) by amines and aromatic hydrocarbons”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 102.38 (1998), pp. 7420–7426.
- [107] Koji Ando. “Photoinduced intermolecular electron transfer reaction between N, N-dimethylaniline and anthracene in acetonitrile solution: A theoretical study”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 101.4 (1994), pp. 2850–2862.
- [108] Christine C Mattheus, Anne B Dros, Jacob Baas, Auke Meetsma, Jan L De Boer e Thomas TM Palstra. “Polymorphism in pentacene”. Em: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 57.8 (2001), pp. 939–941.
- [109] Saulius Gražulis, Adriana Daškevič, Andrius Merkys, Daniel Chateigner, Luca Lutterotti, Miguel Quiros, Nadezhda R Serebryanaya, Peter Moeck, Robert T Downs e Armel Le Bail. “Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration”. Em: *Nucleic Acids Research* 40.D1 (2011), pp. D420–D427.

- 
- [110] Saulius Gražulis, Andrius Merkys, Antanas Vaitkus e Mykolas Okulič-Kazarinas. “Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 48.1 (2015), pp. 85–91. DOI: 10.1107/S1600576714025904. URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576714025904>.
- [111] Saulius Gražulis, Daniel Chateigner, Robert T. Downs, A. F. T. Yokochi, Miguel Quirós, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck e Armel Le Bail. “Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 42.4 (2009), pp. 726–729. DOI: 10.1107/S0021889809016690. URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809016690>.
- [112] R. T. Downs e M. Hall-Wallace. “The American Mineralogist Crystal Structure Database”. Em: *American Mineralogist* 88 (2003), pp. 247–250.
- [113] Andrius Merkys, Antanas Vaitkus, Justas Butkus, Mykolas Okulič-Kazarinas, Visvaldas Kairys e Saulius Gražulis. “COD:: CIF:: Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 49.1 (2016), pp. 292–301.
- [114] Jay W Ponder et al. *TINKER: Software tools for molecular design*. 2004.
- [115] *National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Acenaphthene, CID=6734*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acenaphthene> (acessado em 12/03/2019).
- [116] *National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Chrysene, CID=9171*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chrysene> (acessado em 12/03/2019).
- [117] *National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. N,N-Dimethylaniline, CID=949*. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N\\_N-Dimethylaniline](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_N-Dimethylaniline) (acessado em 12/03/2019).

- 
- [118] Kim S, Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, Li Q, Shoemaker BA, Thiessen PA, Yu B, Zaslavsky L, Zhang J e Bolton EE. “PubChem 2019 update: improved access to chemical data.” Em: *Nucleic Acids Res.* 47(D1) (2019), pp. D1102–1109.
- [119] J. G. Malecki. *CCDC 950158: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/cc10wq8w. 2014.
- [120] J. G. Malecki. Em: *CSD Communication* (2013).
- [121] G. Reck e B. W. Schulz. *CCDC 613217: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/ccnl36j. 2006.
- [122] G. Reck e B. W. Schulz. Em: *CSD Communication* (2006).
- [123] F. P. A. Fabbiani, D. R. Allan, W. I. F. David, S. A. Moggach, Parsons S. e C. R. Pulham. *CCDC 237775: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/cc7zf5s. 2005.
- [124] Francesca P. A. Fabbiani, David R. Allan, William I. F. David, Stephen A. Moggach, Simon Parsons e Colin R. Pulham. “High-pressure recrystallisation—a route to new polymorphs and solvates”. Em: *CrystEngComm* 6 (82 2004), pp. 505–511. DOI: 10.1039/B406631F. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B406631F>.
- [125] J. G. Malecki. *CCDC 1002894: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/cc12nlfr. 2014.
- [126] J. G. Malecki. Em: *CSD Communication* (2014).
- [127] F. P. A. Fabbiani, D. R. Allan, S. Parsons e C. R. Pulham. *CCDC 624346: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI:10.5517/ccnyp6g. 2006.
- [128] Francesca PA Fabbiani, David R Allan, Simon Parsons e Colin R Pulham. “Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene”. Em: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 62.5 (2006), pp. 826–842.



- 
- [129] F. P. A. Fabbiani, D. R. Allan, S. Parsons e C. R. Pulham. *CCDC 624348: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/ccnyp8j. 2006.
- [130] Francesca P. A. Fabbiani, David R. Allan, Simon Parsons e Colin R. Pulham. “Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene”. Em: *Acta Crystallographica Section B* 62.5 (2006), pp. 826–842. DOI: 10.1107/S0108768106026814. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768106026814>.
- [131] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger e K. P. C. Vollhardt. *CCDC 114446: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/cc3v2tt. 2000.
- [132] Daniel Holmes, Sriram Kumaraswamy, Adam J. Matzger e K. Peter C. Vollhardt. “On the Nature of Nonplanarity in the [N]Phenylenes”. Em: *Chemistry - A European Journal* 5.11 (1999), pp. 3399–3412. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19991105)5:11<3399::AID-CHEM3399>3.0.CO;2-V.
- [133] J. C. Collings, K. P. Roscoe, R. L. Thomas, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard e T. B. Marder. *CCDC 157251: Experimental Crystal Structure Determination*. DOI: 10.5517/cc58mmn. 2002.
- [134] Jonathan C. Collings, Karl P. Roscoe, Rhodri Ll. Thomas, Andrei S. Batsanov, Lorna M. Stimson, Judith A. K. Howard e Todd B. Marder. “Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering. Part 3. Single-crystal structures of 1 : 1 complexes of octafluoronaphthalene with fused-ring polyaromatic hydrocarbons”. Em: *New J. Chem.* 25 (11 2001), pp. 1410–1417. DOI: 10.1039/B105502J. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B105502J>.
- [135] Colin R Groom, Ian J Bruno, Matthew P Lightfoot e Suzanna C Ward. “The Cambridge structural database”. Em: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 72.2 (2016), pp. 171–179.

- 
- [136] Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci e Roberto Cammi. “Quantum mechanical continuum solvation models”. Em: *Chemical Reviews* 105.8 (2005), pp. 2999–3094.
- [137] V.A. Mozhaykiy e A.I. Krylov. *ezSpectrum*. <http://iopenshell.usc.edu/downloads>.
- [138] Uwe Beck e Eckhard Löser. “Chlorinated Benzenes and Other Nucleus-Chlorinated Aromatic Hydrocarbons”. Em: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
- [139] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [140] Robert J Cave, David V Baxter, William A Goddard III e John D Baldeschwieler. “Theoretical studies of electron transfer in metal dimers:  $XY \rightarrow X^+ Y^-$ , where X, Y = Be, Mg, Ca, Zn, Cd”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 87.2 (1987), pp. 926–935.
- [141] M. J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision A.01*. 2009.
- [142] Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G Parr. “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. Em: *Physical Review B* 37.2 (1988), p. 785.
- [143] P Jeffrey Hay e Willard R Wadt. “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 82.1 (1985), pp. 270–283.
- [144] Chunyang Peng e H Bernhard Schlegel. “Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states”. Em: *Israel Journal of Chemistry* 33.4 (1993), pp. 449–454.
- [145] Chunyang Peng, Philippe Y Ayala, H Bernhard Schlegel e Michael J Frisch. “Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states”. Em: *Journal of Computational Chemistry* 17.1 (1996), pp. 49–56.
- [146] Xiaosong Li e Michael J Frisch. “Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method”. Em: *Journal of Chemical Theory and Computation* 2.3 (2006), pp. 835–839.

- 
- [147] Curt M Breneman e Kenneth B Wiberg. “Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis”. Em: *Journal of Computational Chemistry* 11.3 (1990), pp. 361–373.
- [148] A\_ Bondi. “van der Waals volumes and radii”. Em: *The Journal of physical chemistry* 68.3 (1964), pp. 441–451.
- [149] Nour T Abdel Ghani e Ahmed M Mansour. “Palladium (II) and platinum (II) complexes containing benzimidazole ligands: Molecular structures, vibrational frequencies and cytotoxicity”. Em: *Journal of Molecular Structure* 991.1-3 (2011), pp. 108–126.
- [150] Tian Lu e Feiwu Chen. “Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer”. Em: *Journal of Computational Chemistry* 33.5 (2012), pp. 580–592.
- [151] Samaresh Chandra Sau, Subhankar Santra, Tamal K Sen, Swadhin K Mandal e Debasis Koley. “Abnormal N-heterocyclic carbene palladium complex: living catalyst for activation of aryl chlorides in Suzuki–Miyaura cross coupling”. Em: *Chemical Communications* 48.4 (2012), pp. 555–557.

# A Apêndice

## A.1 Informações complementares referentes a transferência eletrônica

### A.1.1 Observação sobre a determinação dos parâmetros de Huang-Rhys e variáveis derivadas

A energia de reorganização interna, como dito no corpo do texto, pode ser calculada pela Eq. A.1

$$\lambda_V = \hbar \sum_i^N S_i \omega_i \quad (\text{A.1})$$

Ela depende dos parâmetros de Huang-Rhys, como dito anteriormente expressos por Eq. 3.38. Entretanto, é frequente que os softwares trabalhem não com as coordenadas  $\Delta Q_i$ , mas com as chamadas “mass-weighted coordinates”,  $\Delta \tilde{Q}_i$ , definidas de acordo com a Eq. A.2.

$$\Delta \tilde{Q}_i = \Delta Q_i \sqrt{\mu_i} \quad (\text{A.2})$$

Da mesma forma, não é típico na espectroscopia o fornecimento de  $\omega_i$ , cuja dimensão é o recíproco do tempo, mas sim de  $\tilde{\nu}_i$ , com dimensão recíproca à distância, de forma que estas se relacionam como na Eq. A.4.

$$\tilde{\nu}_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{\nu_i}{c} = \frac{\omega_i}{2\pi c} \quad (\text{A.3})$$

$$\Rightarrow \omega_i = 2\pi c \tilde{\nu}_i \quad (\text{A.4})$$

Dessa forma, os parâmetros de Huang-Rhys podem ser escritos em termos das variáveis tradicionais, Eq. A.5.

$$\begin{aligned} S_i &= \frac{(\Delta\tilde{Q}_i)^2 2\pi c \tilde{\nu}_i}{2\hbar} \\ &= \frac{\pi c}{\hbar} (\Delta\tilde{Q}_i)^2 \tilde{\nu}_i \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Portanto, deve-se ter o cuidado de se observar que ao se utilizar as unidades mais comumente encontradas,

$$\begin{aligned} [\Delta\tilde{Q}_i] &= \text{\AA} \cdot \sqrt{\text{amu}} \quad , \quad [\tilde{\nu}_i] = \text{cm}^{-1} \\ [c] &= \text{m/s} \quad , \quad [\hbar] = \text{J} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

tem-se como as unidades para a frequência angular e para os parâmetros de Huang-Rhys,

$$\begin{aligned} [\omega_i] &= [c][\tilde{\nu}_i] \\ &= 100\text{rad/s} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

---

$$\begin{aligned} [S_i] &= \frac{[c][\Delta\tilde{Q}_i]^2[\tilde{\nu}_i]}{[\hbar]} \\ &= \frac{\text{m} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{amu}}{\text{s} \cdot \text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}} \\ &= 10^{-18} \frac{\text{amu}}{\text{kg}} \end{aligned} \tag{A.7}$$

## A.1.2 Gráficos auxiliares

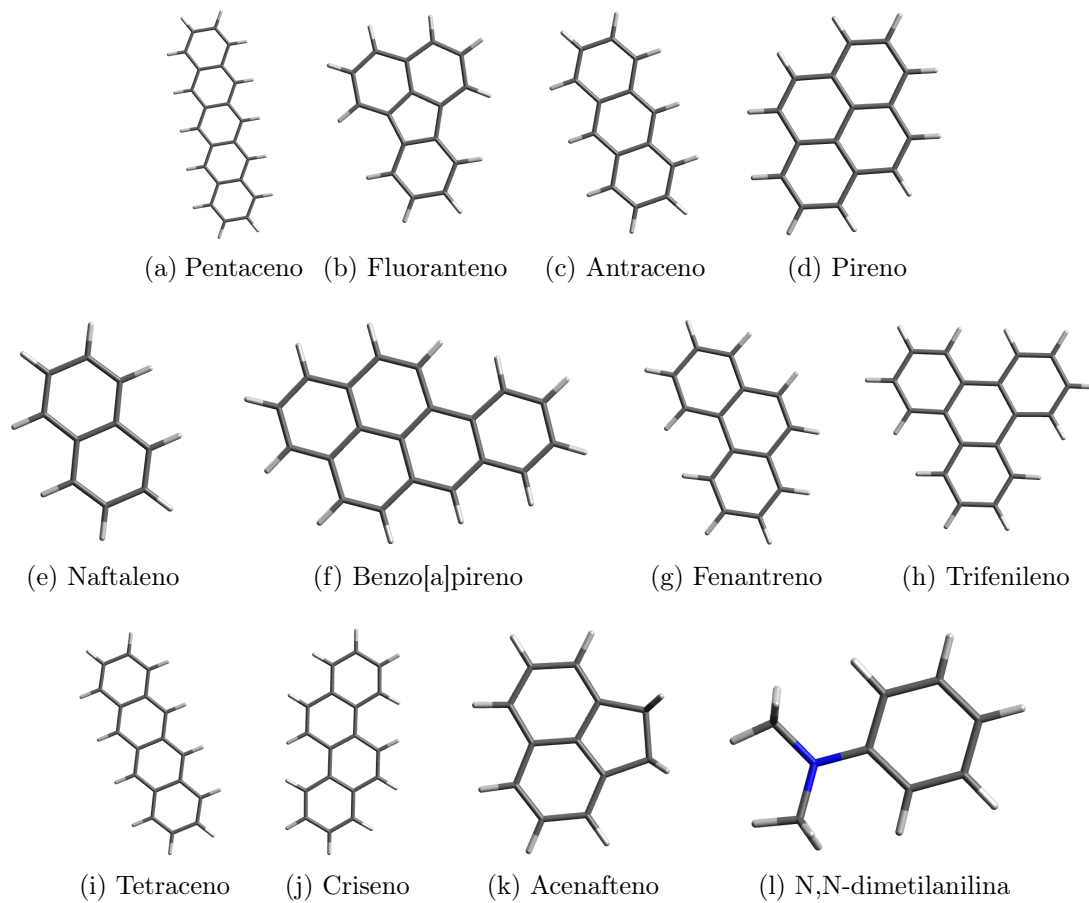
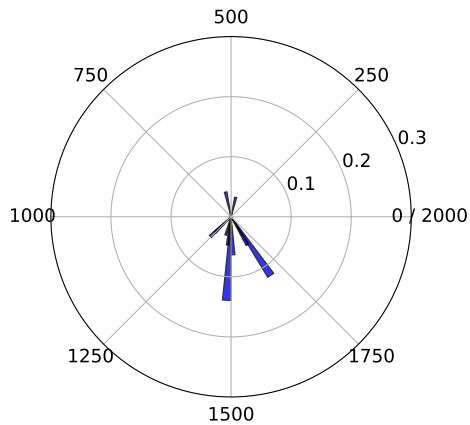
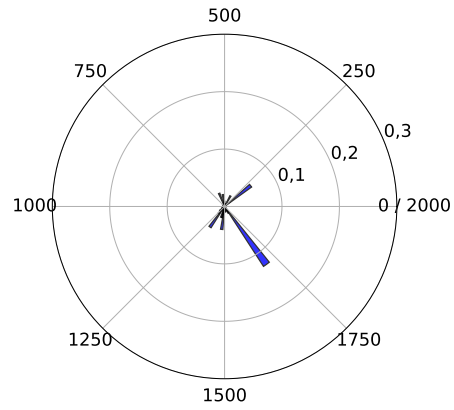


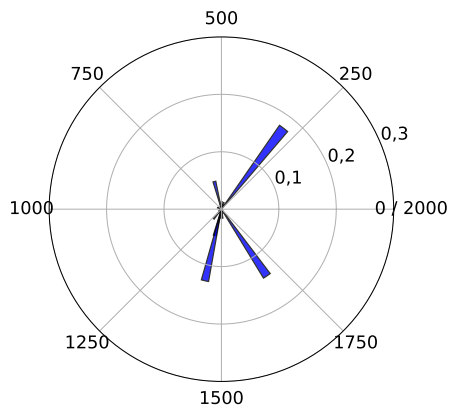
Figura A.1: Sistemas estudiados



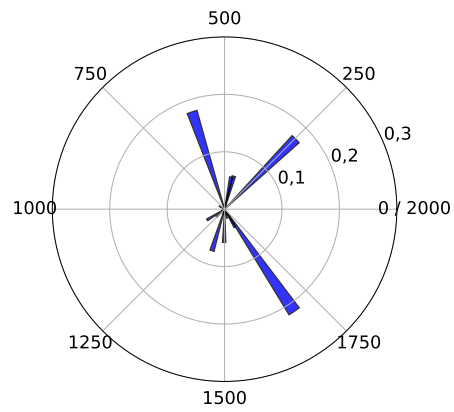
(a) Acenafteno



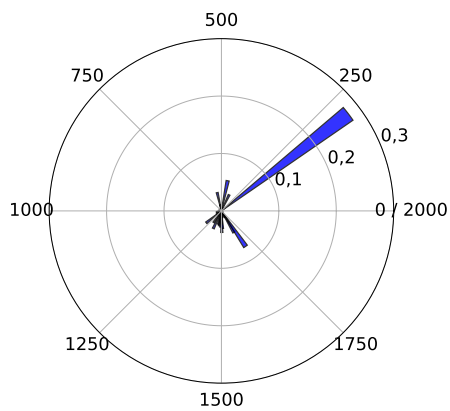
(b) Benzo[a]pireno



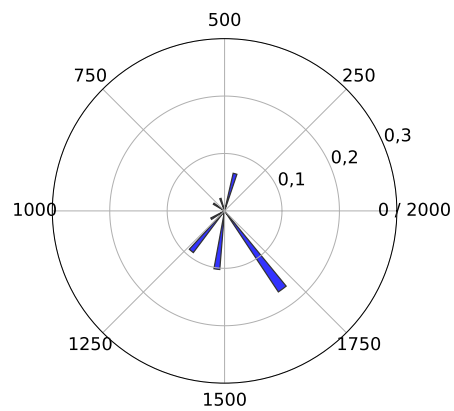
(c) Criseno



(d) Fenantreno



(e) Fluoranteno



(f) Pireno



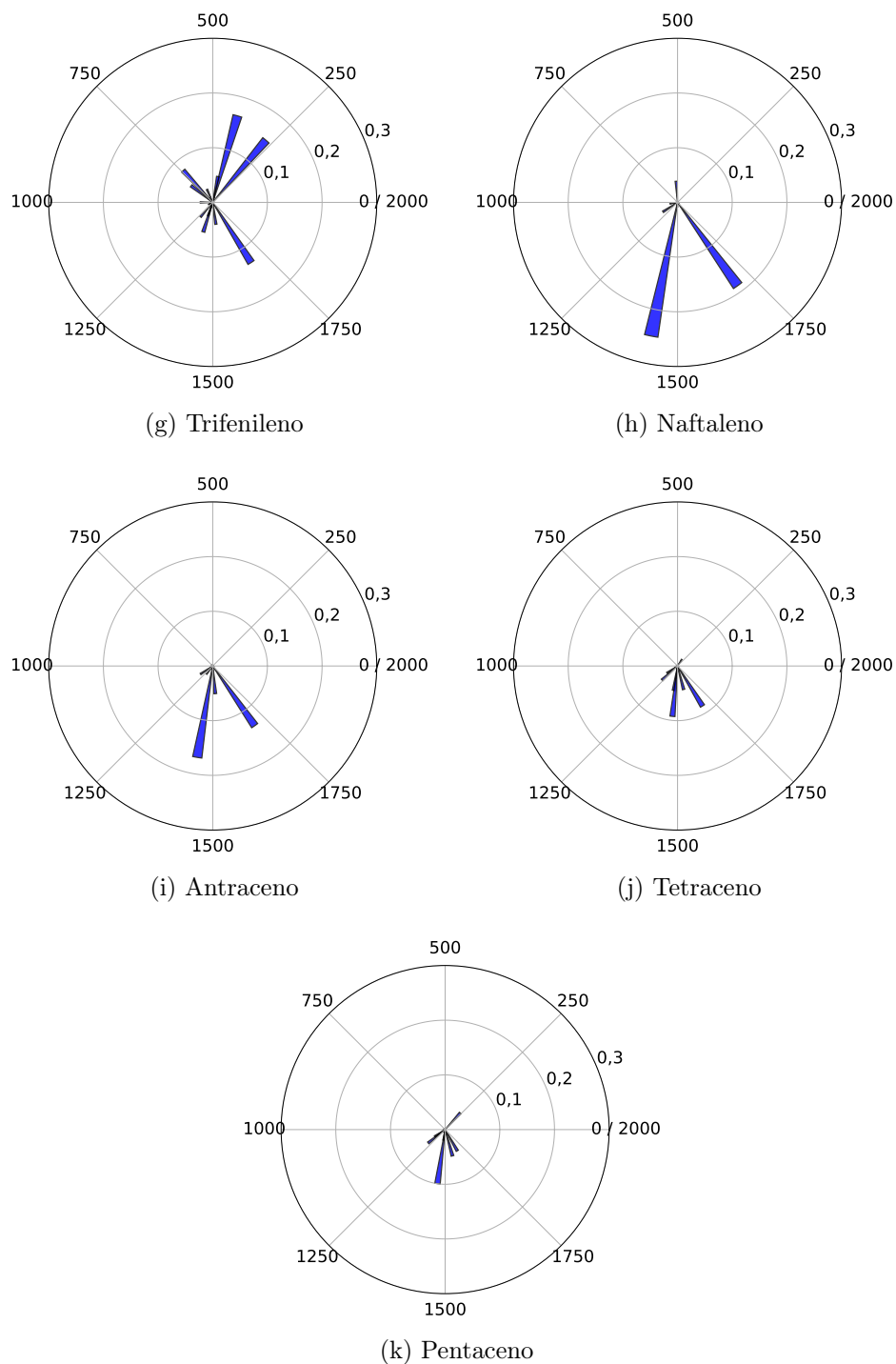
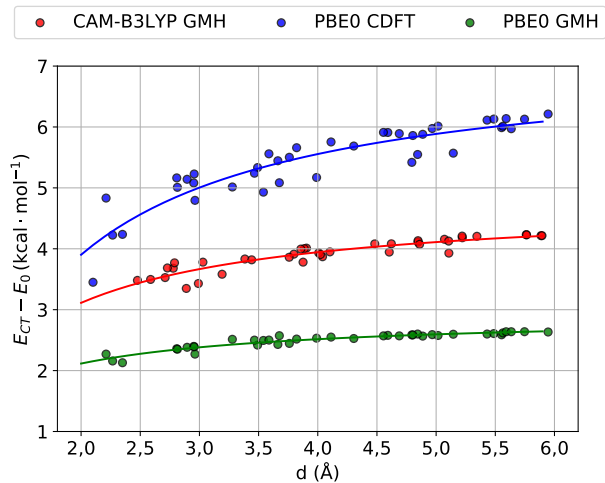
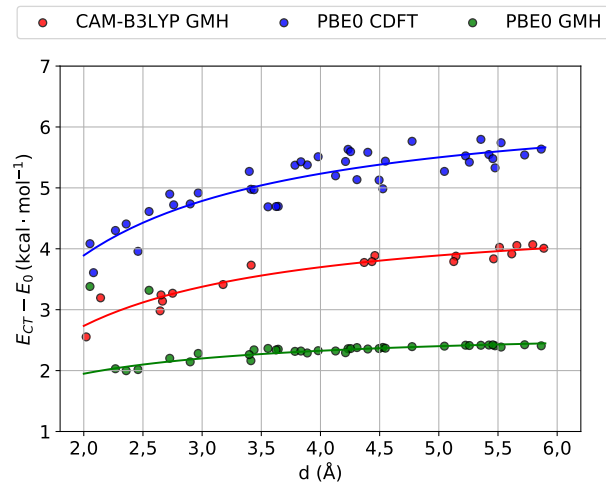


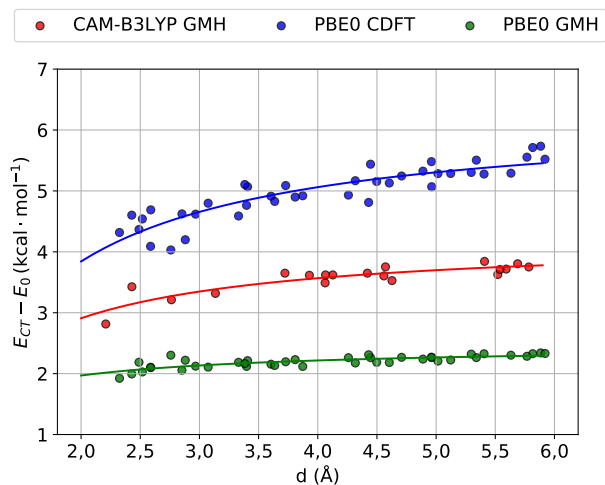
Figura A.1: Representação dos parâmetros de Huang-Rhys para cada molécula separadamente, em escala polar. A coordenada radial corresponde à intensidade do parâmetro de HR, e a coordenada angular à frequência do modo, em  $\text{cm}^{-1}$ .



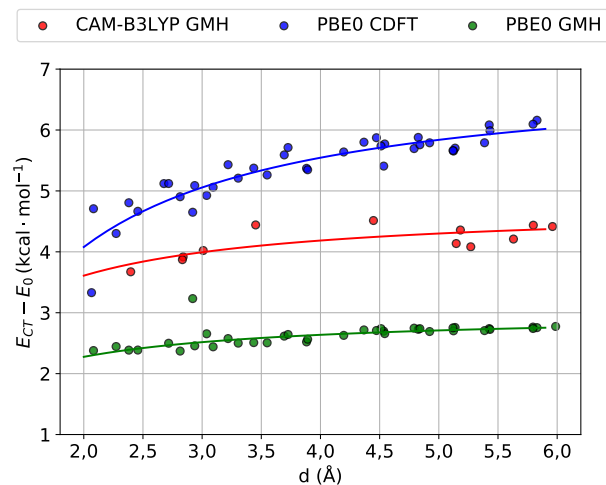
(a) Acenafteno



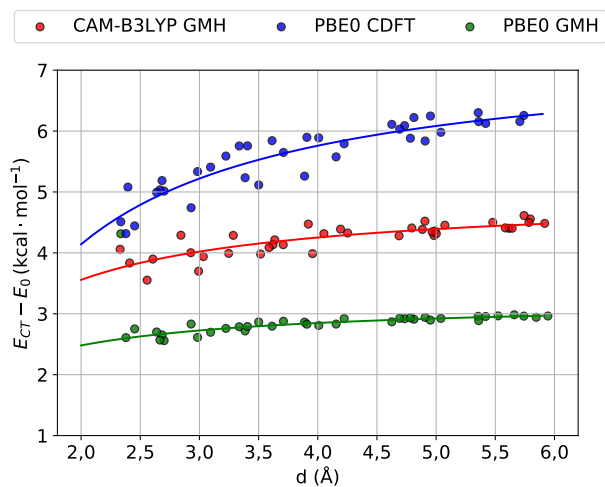
(b) Antraceno



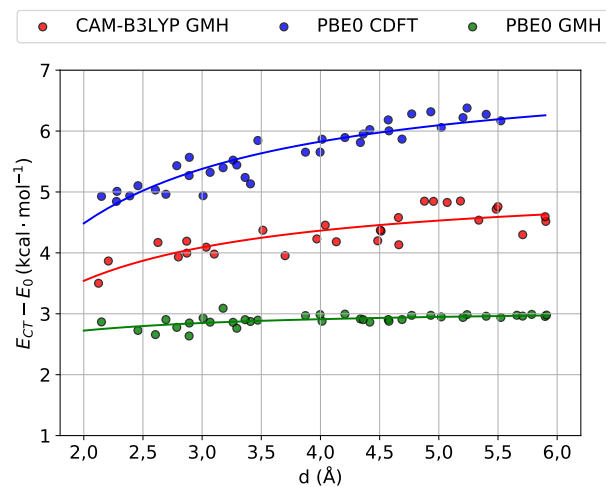
(c) Benzo[a]pireno



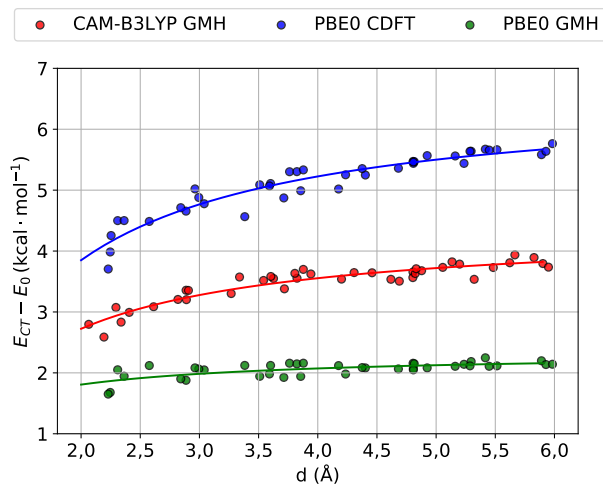
(d) Criseno



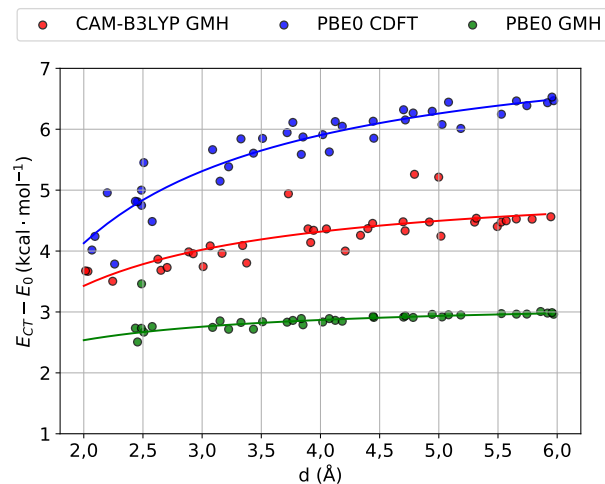
(e) Fenantreno



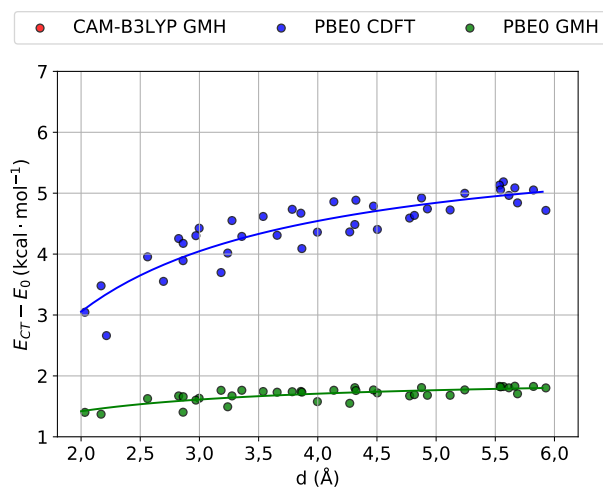
(f) Fluoranteno



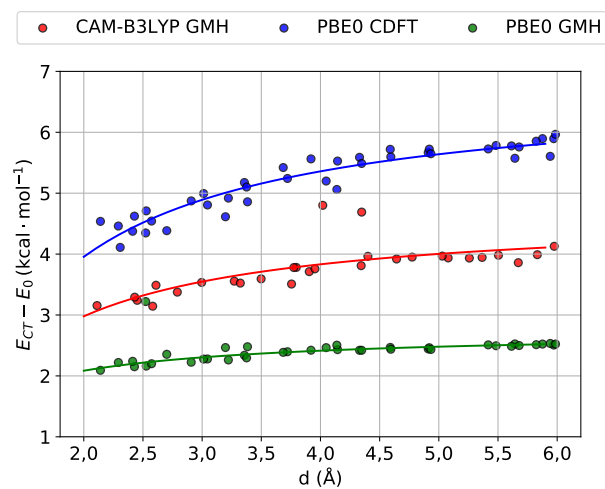
(g) N,N-Dimetilanilina



(h) Naftaleno



(i) Pentaceno



(j) Pireno

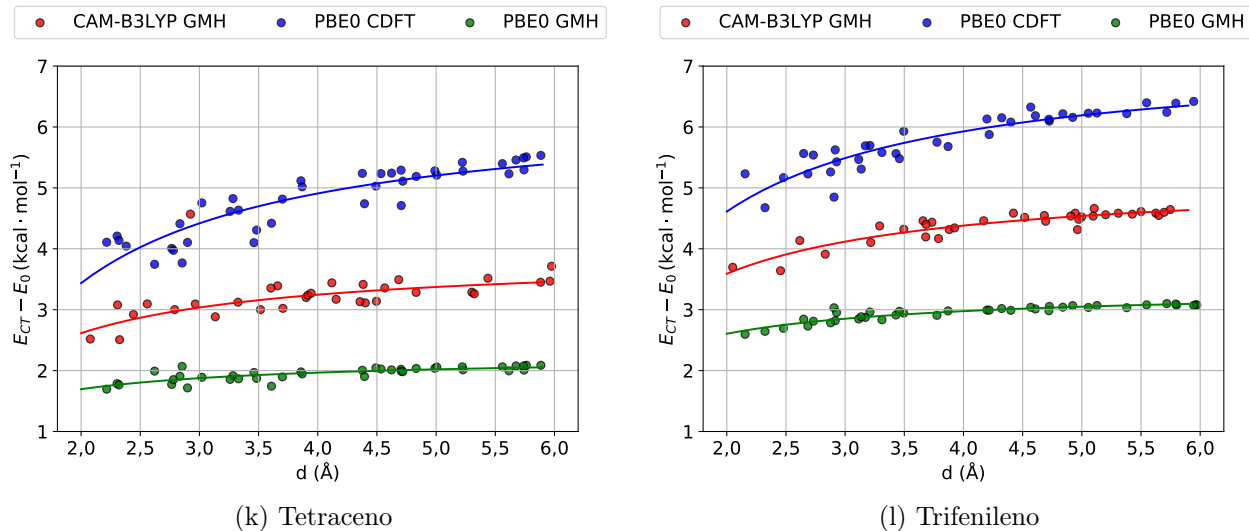
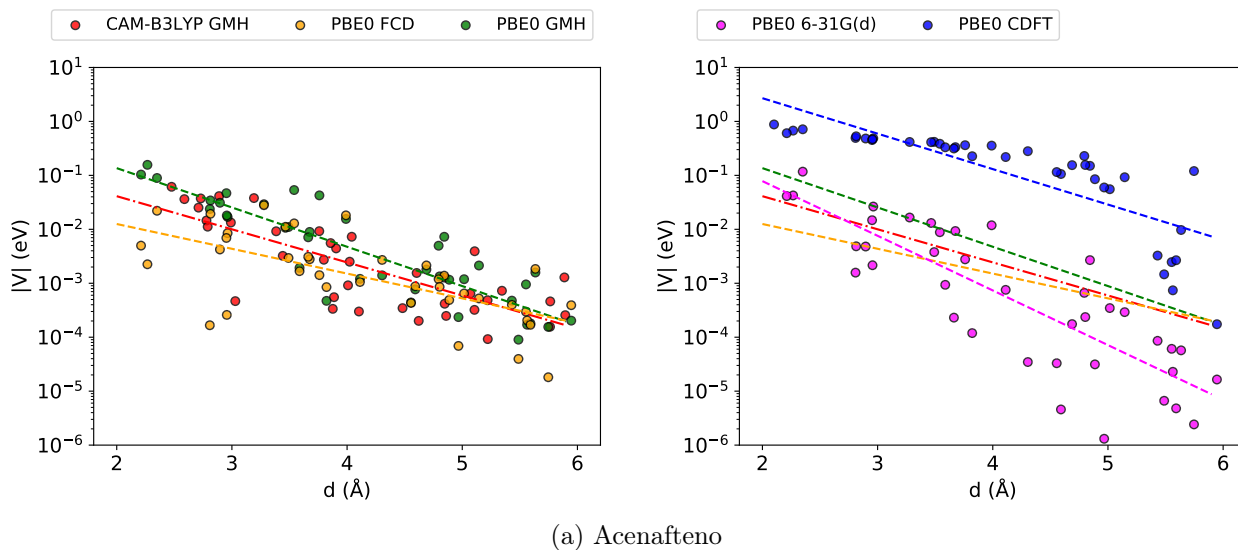
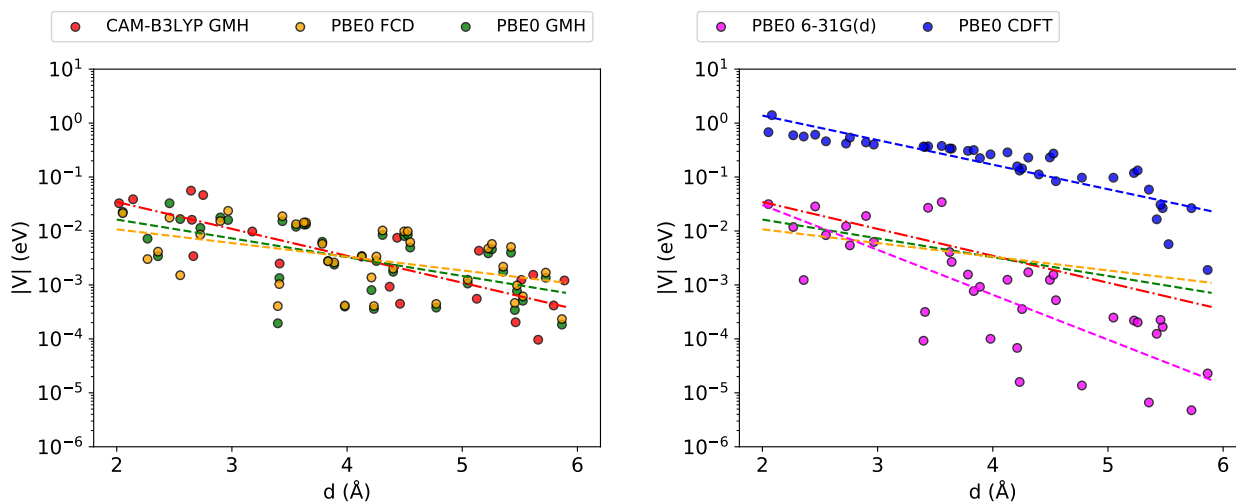
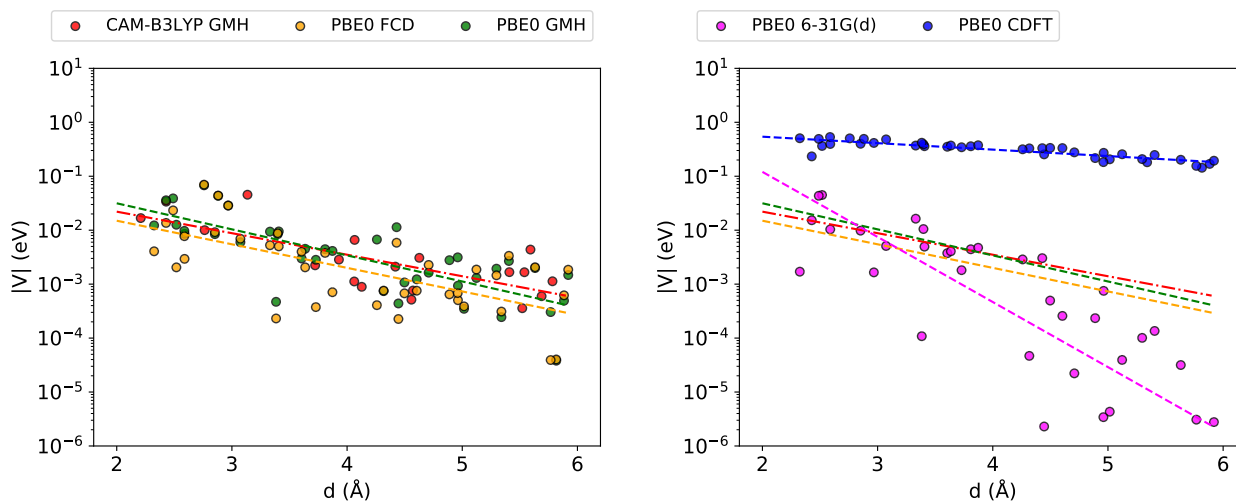


Figura A.7: Comparação da variação vertical de energia entre o estado fundamental, e o estado CT.

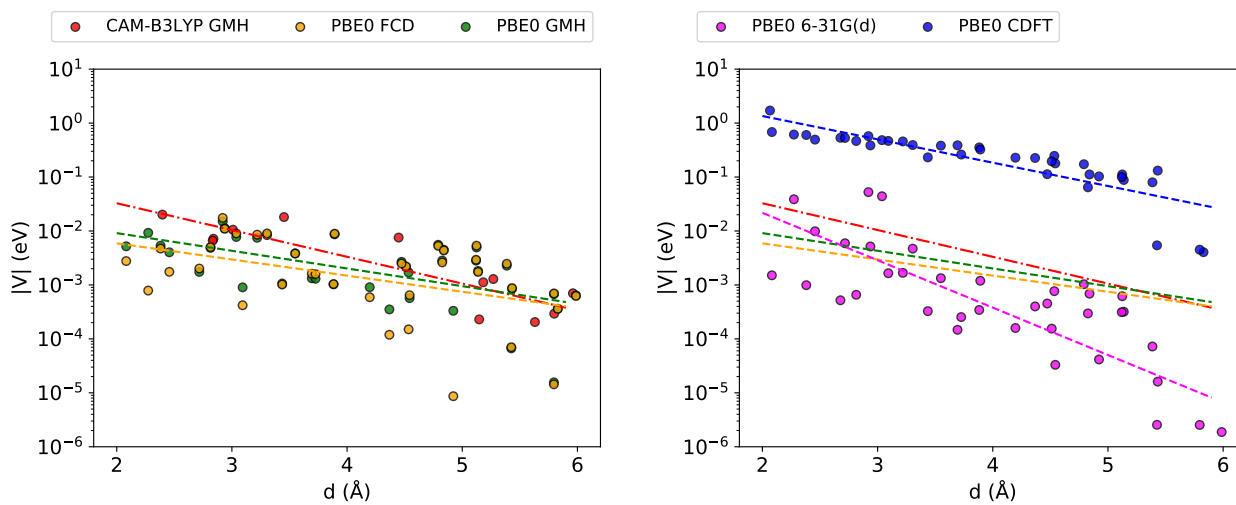




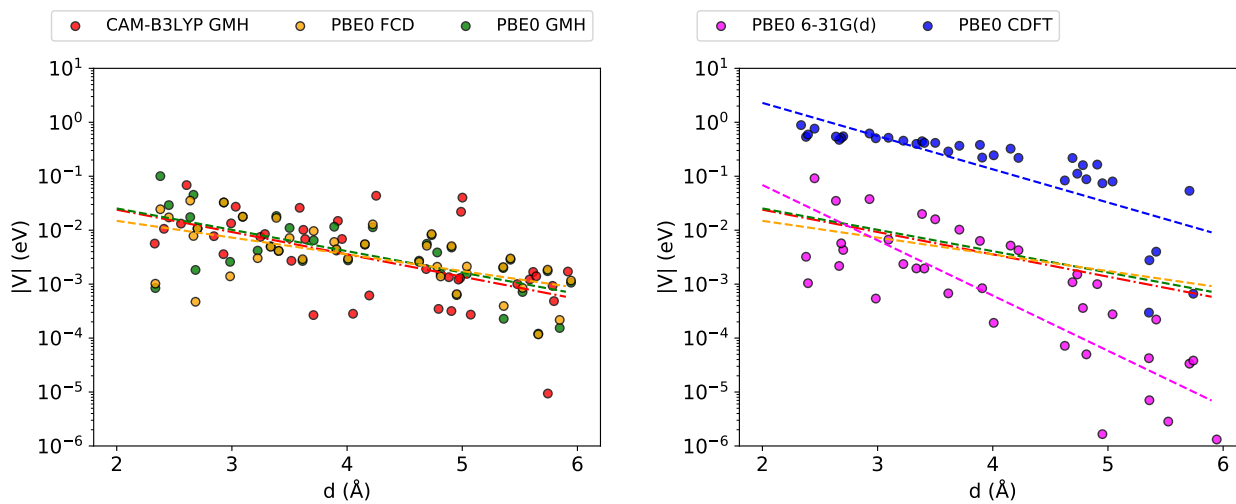
(b) Antraceno



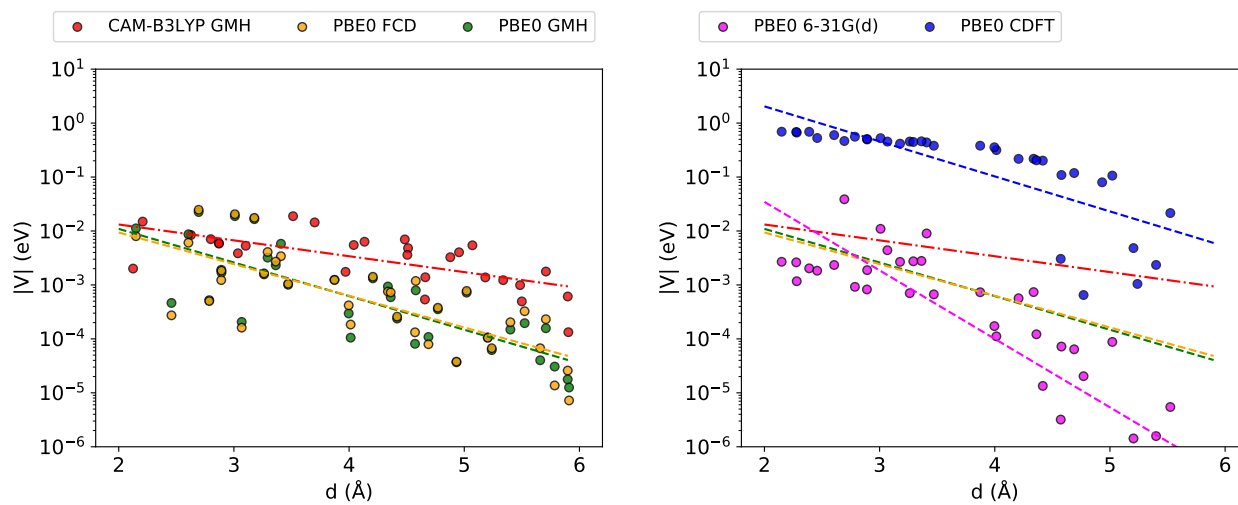
(c) Benzo[a]pireno



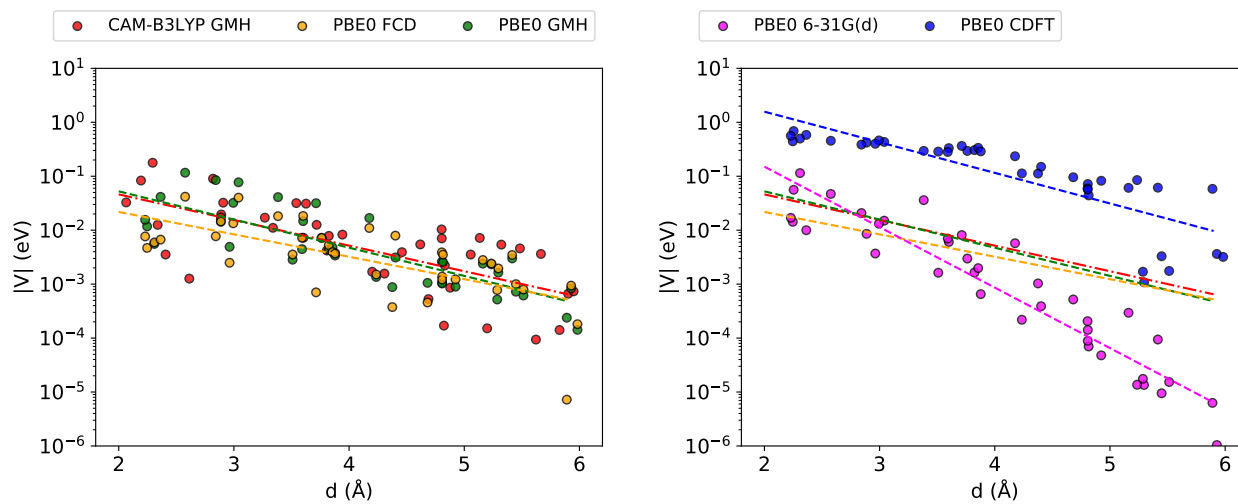
(d) Criseno



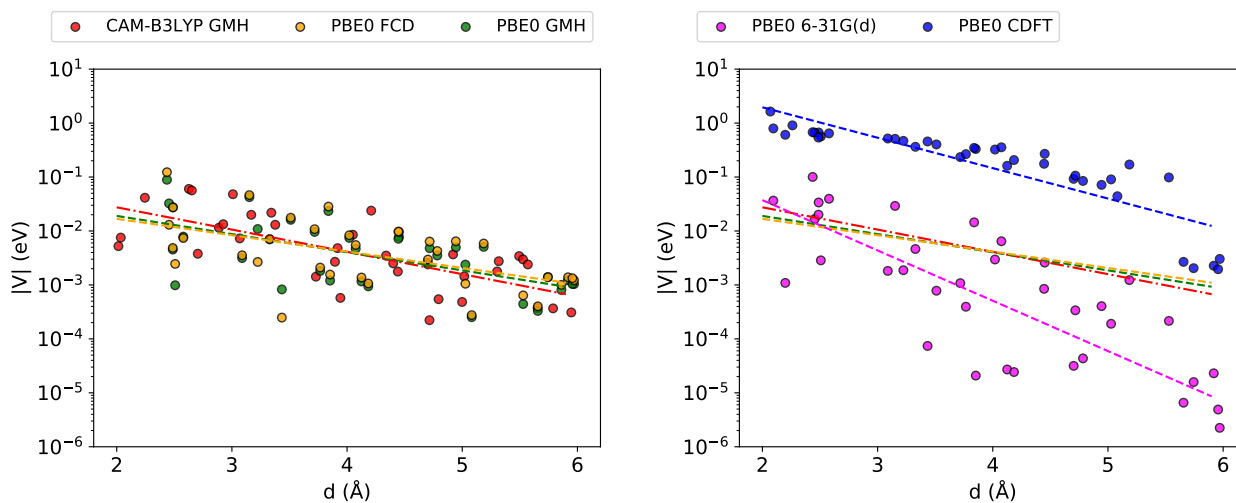
(e) Fenantreno



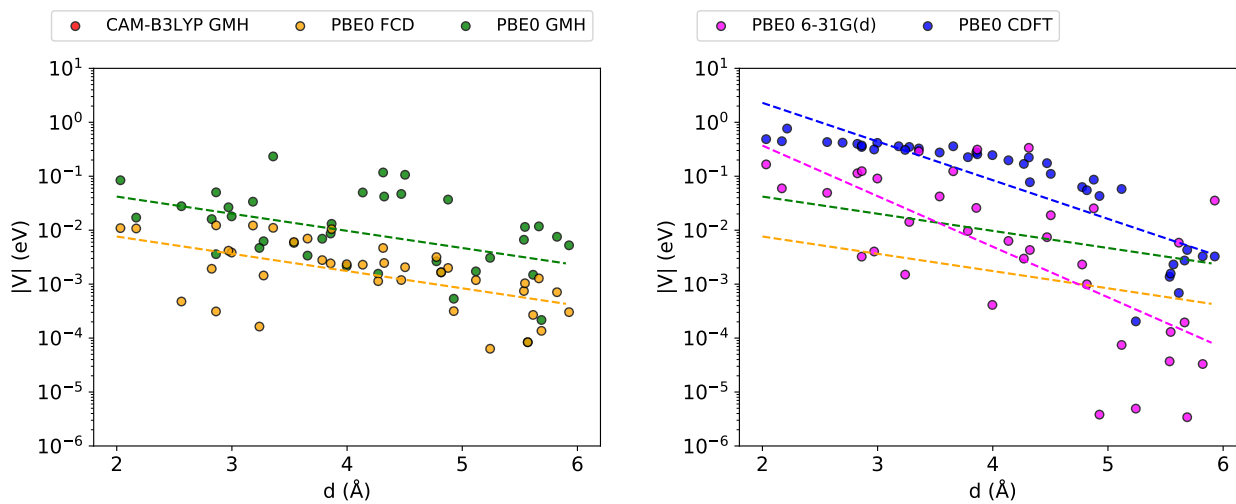
(f) Fluoranteno



(g) N,N-Dimetilanilina

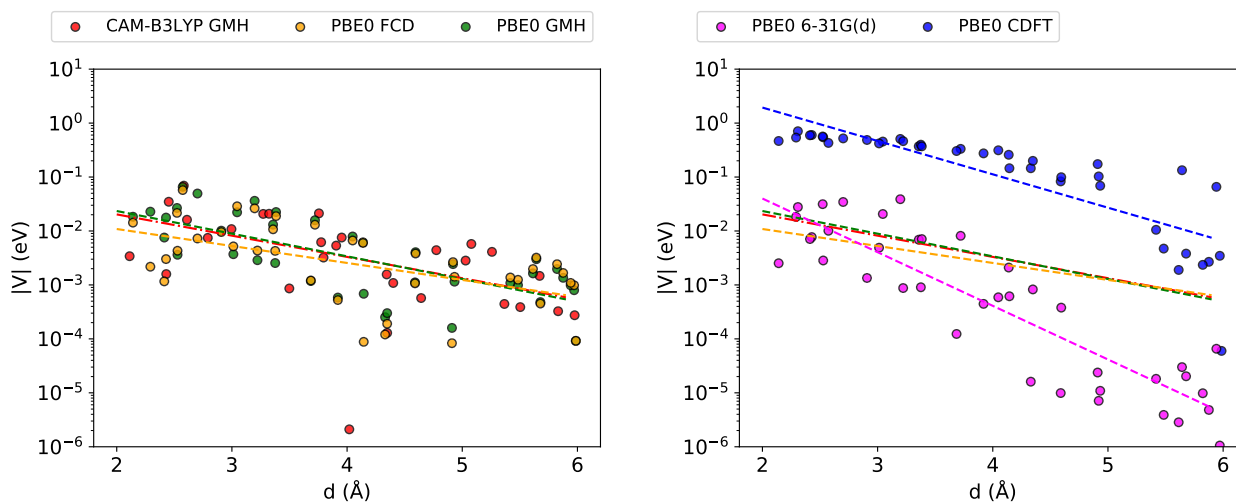


(h) Naftaleno

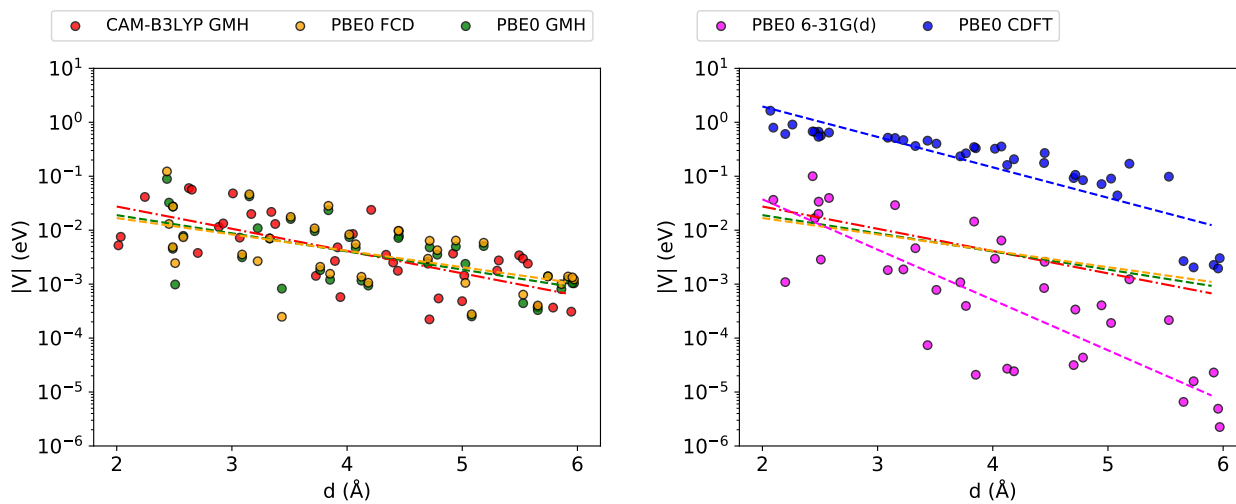


(i) Pentaceno

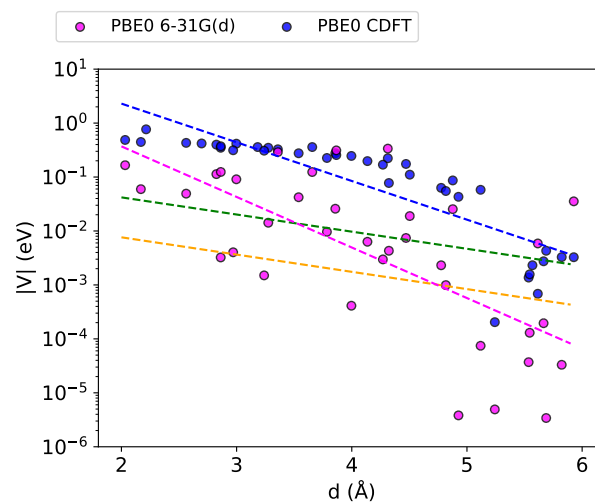
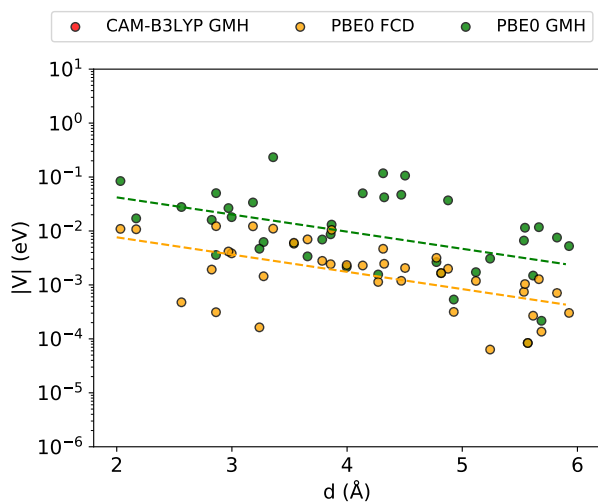




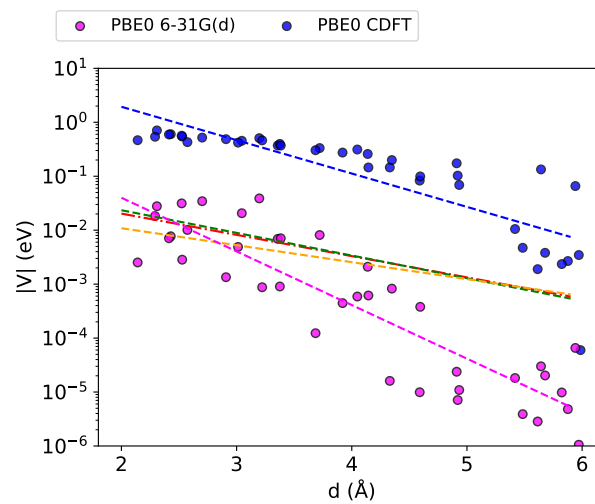
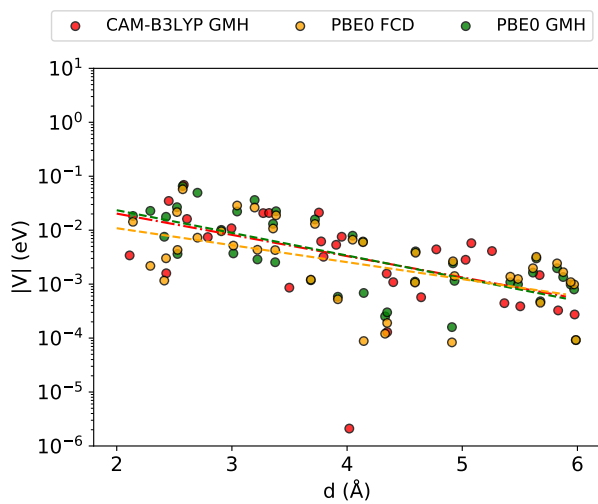
(j) Pireno



(k) Naftaleno



(l) Pentaceno



(m) Pireno

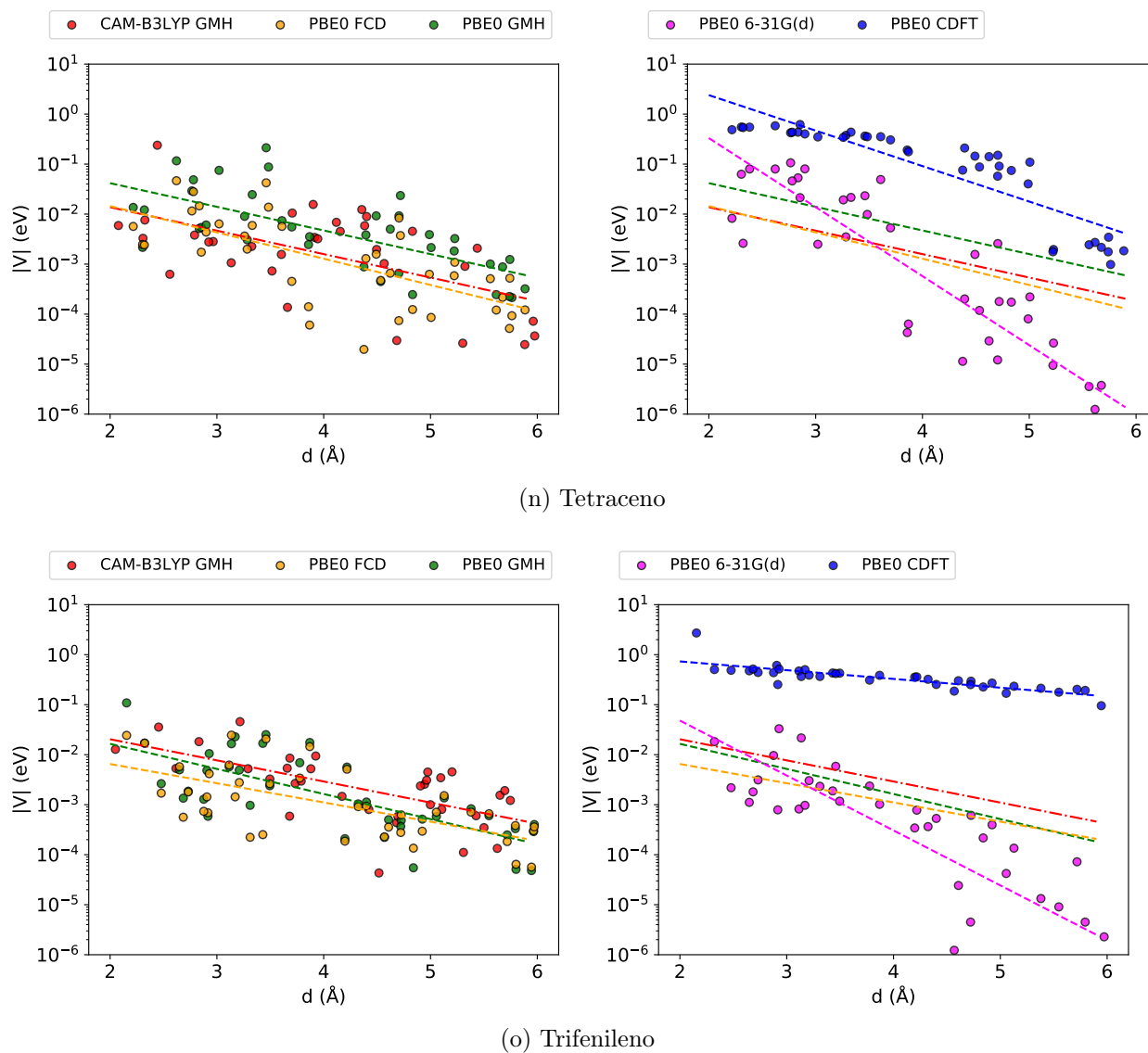
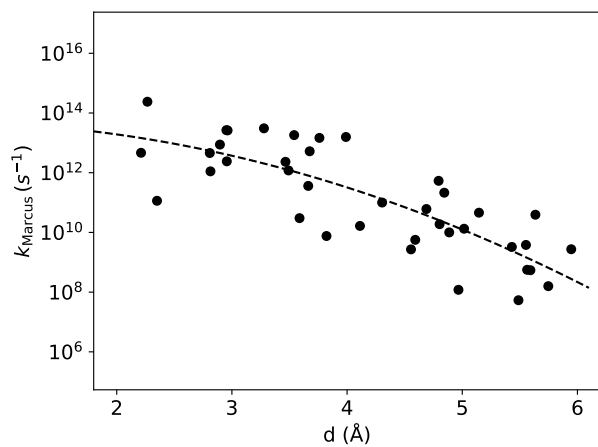
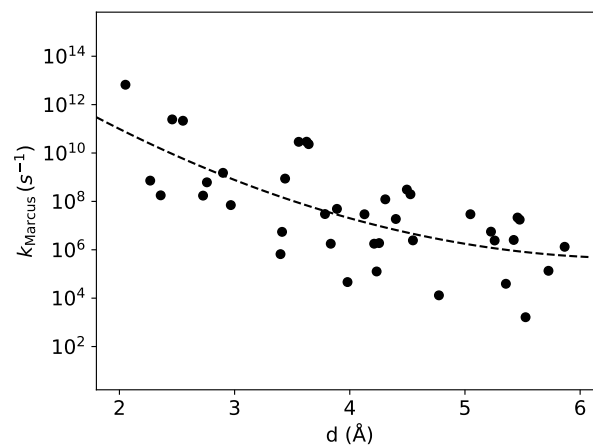


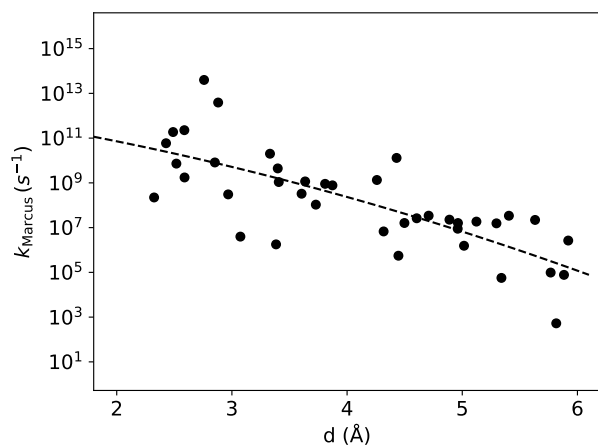
Figura A.3: Acoplamento eletrônico entre estado CT e estado LE dos dímeros doador / oxigênio.



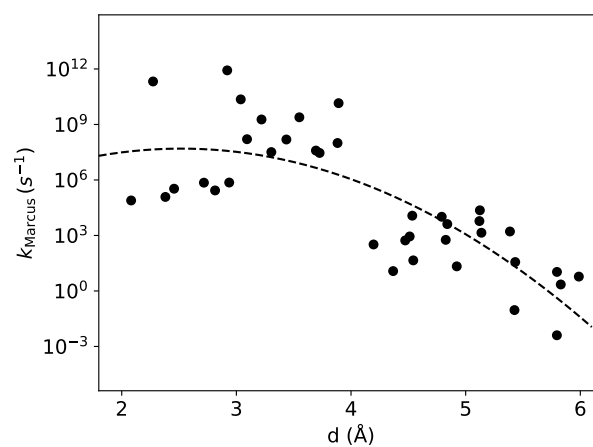
(a) Acenafteno



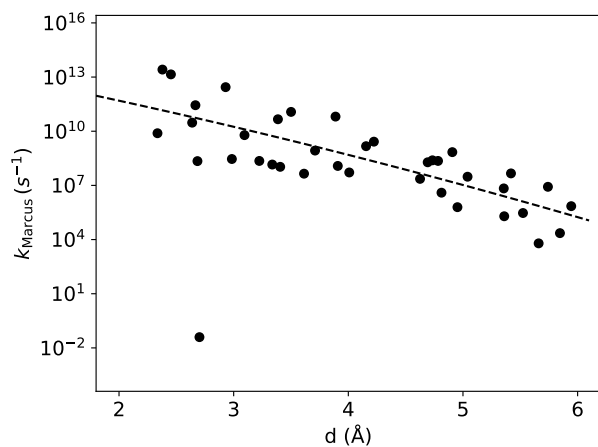
(b) Antraceno



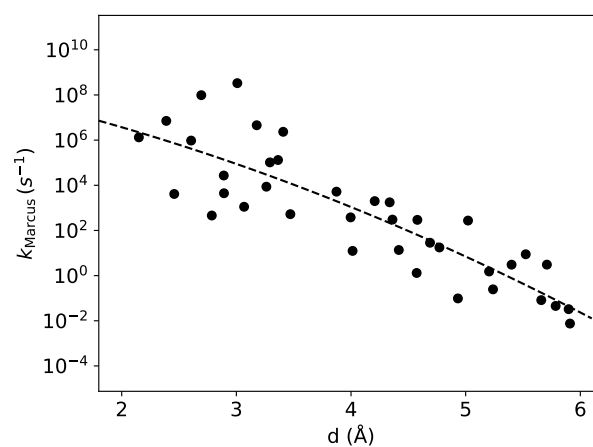
(c) Benzo[a]pireno



(d) Criseno



(e) Fenantreno



(f) Fluoranteno

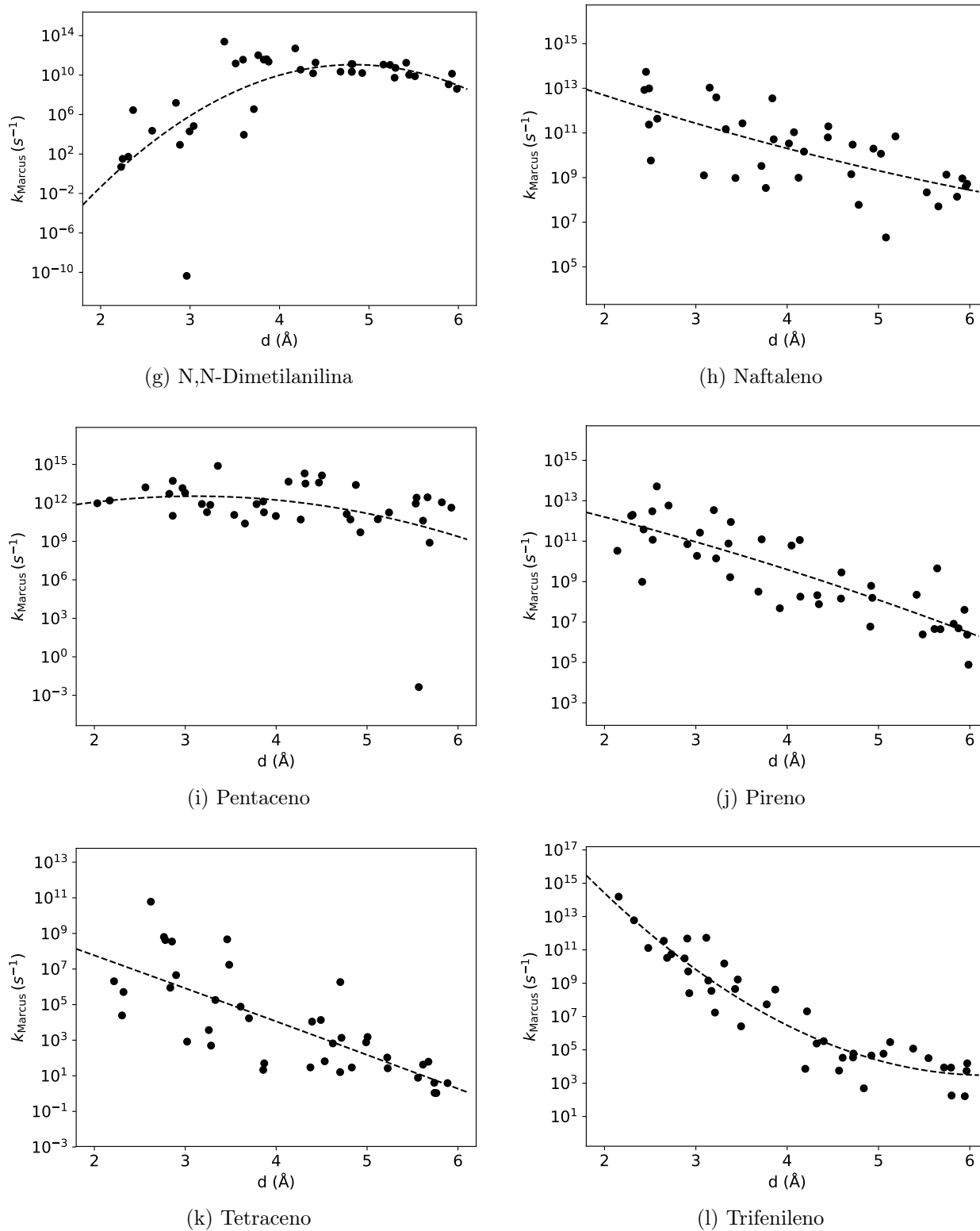


Figura A.5: Taxa de transferência eletrônica entre doador e oxigênio, com a inclusão de efeitos de solvente em alguns termos.

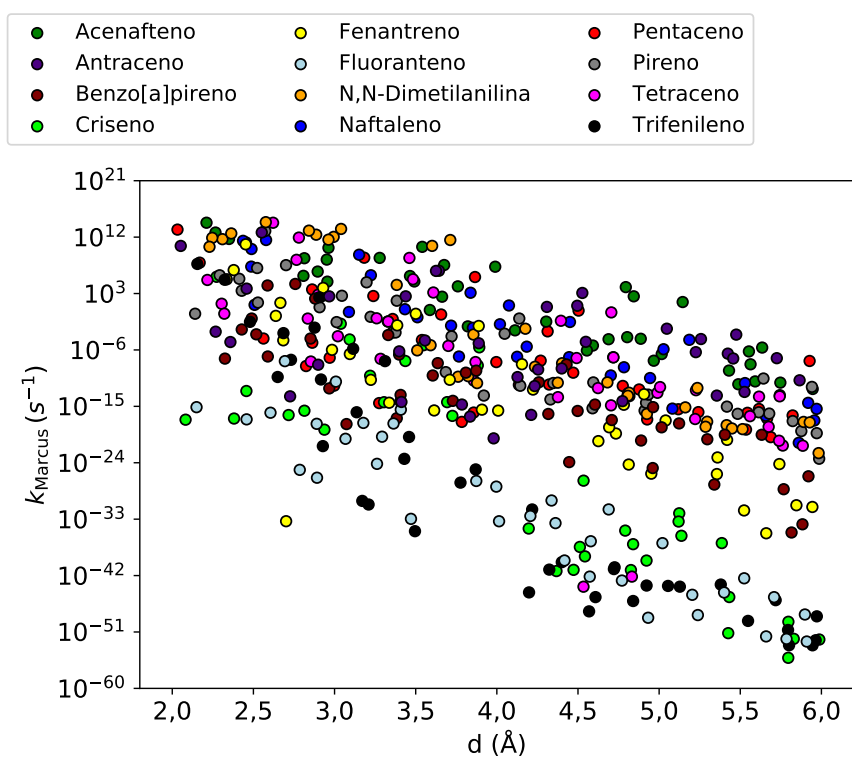


Figura A.6: Taxa de transferência eletrônica de Marcus, para as moléculas apresentadas em uma mesma Figura, considerando-se fase gasosa.

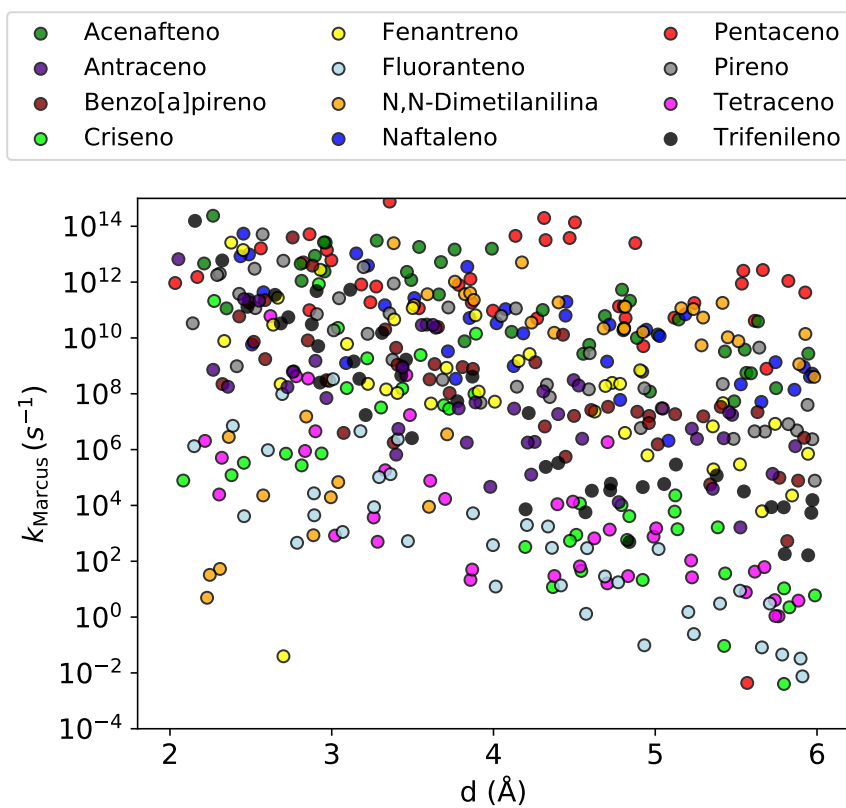
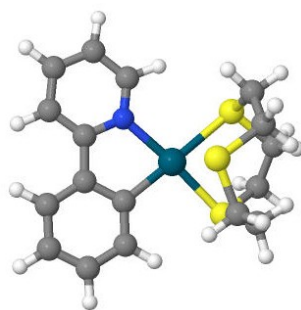
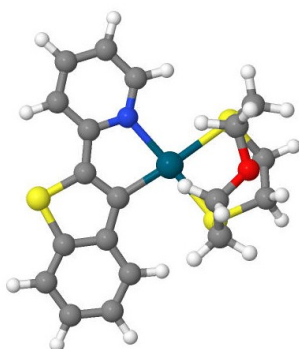


Figura A.7: Taxa de transferência eletrônica de Marcus, para as moléculas apresentadas em uma mesma Figura, considerando-se parcialmente efeitos de solvente.

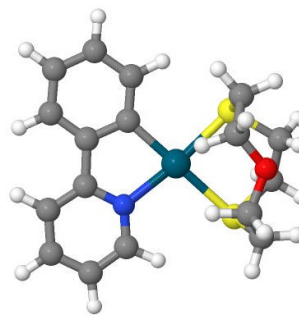
## A.2 Informações complementares referentes a organometálicos



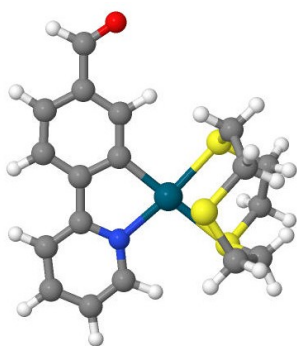
(a) Pdppy9S3



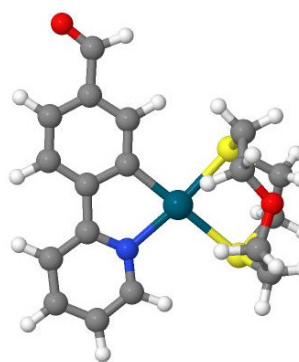
(b) Pd9S2ObtpNO2CH3



(c) Pdppy9S2O



(d) Pd9S3ppyCHO



(e) Pd9S2OppyCHO

Figura A.8: Moléculas adicionais estudadas.