



**Universidade de Brasília**

**Instituto de Física**

**Dissertação de Mestrado**

**Correções Vibracionais e de Longo Alcance na  
Energia de Reorganização em Moléculas  
Fotossintetizantes**

**Amanda Queiroz Sena**

**Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto**

---

# Agradecimentos

Agradeço à Universidade de Brasília pelo ensino de qualidade desde a minha graduação até aqui. Em especial, ao Programa de Pós-Graduação em física.

Também agradeço ao meu orientador, o professor Dr. Pedro Henrique Oliveira Neto. Aprendi muito com ele desde que o conheci na graduação. Esse processo de aprendizado se intensificou muito nos últimos anos e seu apoio foi essencial para o desenvolvimento desse trabalho.

Pelo desenvolvimento do LeoX, sem o qual não seria possível fazer esse trabalho, agradeço ao Dr. Leonardo Evaristo de Souza.

Por me tirar dúvidas e me ajudar com as análises dos resultados, sempre de boa vontade, agradeço ao meu amigo Tiago de Sousa Araújo Cassiano.

Agradeço também pelo apoio do meu marido, Israel Pinheiro de Siqueira. Foi você quem me deu forças todas as vezes que o desafio de fazer mestrado e trabalhar ao mesmo tempo me pareceu além do que eu era capaz de superar. Obrigada por acreditar em mim mais do que eu mesma acreditei.

Não posso deixar de agradecer também à minha mãe, Amélia. Ela chegou a se dedicar integralmente a cuidar de mim e a me educar durante a infância, algo que só hoje entendo o que significa. Obrigada por ter me incentivado durante toda a minha vida.

---

## Resumo

Organismos fotossintetizantes são responsáveis pela forma mais abundante da natureza de conversão de energia. Por isso, é importante entender como funciona o transporte de carga entre as moléculas que participam desse processo. Segundo a teoria de Marcus, esse transporte depende de algumas propriedades dessas moléculas, tais como energia de reorganização ( $\lambda$ ) e energia livre de Gibbs. Essas propriedades podem ser quantitativamente estimadas aplicando a teoria do funcional da densidade (DFT). No entanto, a maioria dos pigmentos na fotossíntese possuem ligações conjugadas. Sendo assim, a alternância de ligações simples e duplas aumenta o overlap dos orbitais eletrônicos. Por isso, a delocalização dos orbitais e os efeitos vibracionais são ainda mais relevantes para essas moléculas. Aqui, calculamos as energias de reorganização de 15 moléculas importantes para fotossíntese usando uma abordagem confiável baseada em DFT. O ajuste do parâmetro de longo alcance do funcional diminui os efeitos de delocalização dos orbitais, enquanto as vibrações moleculares são contabilizadas por meio do método dos ensembles nucleares. Os resultados mostram que o ajuste do funcional diminui a energia de reorganização, enquanto os efeitos vibracionais produzem distribuições dessa quantidade, afetando as taxas de transferência de carga entre as moléculas envolvidas em até uma ordem de grandeza.

---

## Abstract

Photosynthetic organisms are responsible for the most abundant form of energy conversion in nature. Therefore, it is important to understand how charge transport between the molecules involved in this process works. According to Marcus theory, this transport depends on certain properties of these molecules, such as reorganization energy ( $\lambda$ ) and Gibbs free energy. These properties can be quantitatively estimated by applying density functional theory (DFT). However, most pigments in photosynthesis have conjugated bonds. Thus, the alternation of single and double bonds increases the overlap of electronic orbitals. Therefore, orbital delocalization and vibrational effects are even more relevant for these molecules. Here, we calculated the reorganization energies of 15 important molecules for photosynthesis using a reliable DFT-based approach. The fitting of the long-range parameter of the functional reduces the effects of orbital delocalization, while molecular vibrations are accounted for by the method of nuclear ensembles. The results show that the functional fitting reduces the reorganization energy, while the vibrational effects produce distributions of this quantity, affecting charge transfer rates between the molecules involved by up to an order of magnitude.

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>12</b>
2.1	Problema molecular . . . . .	12
2.2	DFT . . . . .	18
2.3	Teorema de Koopmans . . . . .	22
2.4	Método dos ensembles . . . . .	25
2.5	Energia de reorganização . . . . .	26
2.6	Energia livre de Gibbs . . . . .	28
2.7	Transferência de Carga . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>33</b>

<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Apêndices</b>	<b>49</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>55</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### **Motivação**

A fotossíntese é a forma mais abundante de conversão de energia da natureza [1, 2]. Além disso, os organismos fotossintetizantes são a base de praticamente qualquer bioma. Por esses e outros motivos, há um esforço maciço direcionado para desvendar esse complexo processo, conferindo-lhe um papel nos campos teórico e aplicado como inspiração para o design de aplicações inovadoras [3, 4, 5, 6]. Além disso, também pode servir de inspiração para estudos de absorção de luz [7, 8], dinâmica de cargas [9, 10], dinâmica de proteínas [6, 11, 12], entre outros. Já no caso de trabalhos aplicados, a maioria dos esforços visa imitar a fotossíntese artificialmente usando compostos alternativos, potencialmente levando a fonte de energia limpa e irrestrita [13, 14, 15]. O mecanismo da fotossíntese consiste em reações consecutivas conduzidas por pigmentos altamente especializados que foram selecionados ao longo de 3,5 bilhões de anos de adaptação [16]. De maneira simplificada, esse mecanismo começa com a captação de luz. A energia luminosa é armazenada pela molécula — pigmento[7, 8] — na forma de

uma um estado eletrônico excitado, criando uma quasi-partícula conhecida como éxciton. Essa quasi-partícula é constituída por um elétron e um buraco, formando então um estado eletronicamente neutro responsável pelo transporte de energia em sistemas orgânicos. Após a criação dos éxcitons, esses portadores de energia se difundem pelas moléculas. De maneira geral durante a dinâmica destas quasipartículas podem ocorrer dois processos — a recombinação ou a separação de carga. A recombinação acontece quando o éxciton reemite o fóton, retornando ao estado fundamental. Por outro lado, quando o portador de energia atinge o centro de reação, pode ocorrer a separação de carga. Tipicamente os sistemas fotossintetizantes possuem centros de reação com moléculas de clorofila. No processo de separação de carga o estado quântico caracterizado pelo par elétron-buraco se separa gerando no sistema cargas livres de sinais opostos. Após a separação de cargas, uma série de reações químicas são desencadeadas. Essas reações poderão formar compostos que armazenam energia, como moléculas de trifosfato de adenosina (ATP) e fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH).

Os pigmentos dos organismos fotossintetizantes auxiliam o processo desempenhando funções específicas [17, 18]. Por exemplo, nos passos de absorção de luz, os cromóforos podem atuar como antenas, absorvendo luz em frequências complementares não compreendidas pela clorofila. Os éxcitons criados nesses pigmentos poderão eventualmente encontrar o mesmo caminho dos absorvidos pela clorofila. Outra função que pode ser desempenhada por moléculas fotossintetizantes é a fotoproteção. Os pigmentos foto-protetores evitam danos em caso de exposição excessiva à luz ou quando há éxcitons tripletos na clorofila. Em tais casos, os cromóforos podem afastar dos pigmentos primários a excitação potencialmente prejudicial e agente de envelhecimento [19, 20], dissipando-a por meio de decaimento não radiativo, emitindo energia



térmica.

Podemos separar as funções dos cromóforos em barradores ou transportadores de energia ou de carga e em centros de reação. Uma molécula pode exercer mais de uma dessas funções [17, 18]. Por exemplo, a Luteína pode agir como auxiliar na absorção de luz ou como fotoprotetora, dependendo de mudanças sutis na sua configuração causadas por proteínas próximas dentro do complexo coletor de luz II [21], uma proteína membrana especializada na captação de luz.

A dinâmica dos éxcitons pode ser entendida pelo mecanismo de transferência de energia de ressonância de Förster [22]. Este mecanismo depende, dentre outras quantidades, da distância intermolecular e dos espectros de absorção e emissão das moléculas envolvidas no processo. Neste sentido, o transporte de energia é direcional. Isso porque, a transferência do portador depende do espectro de emissão da molécula doadora de energia e da absorção da molécula aceitadora do éxciton. Precisamos entender também como se dá o transporte de carga entre essas moléculas para melhor compreender o processo da fotossíntese. A teoria de Marcus pode ser utilizada para descrever o transporte de carga [23]. Segundo essa teoria, o transporte de carga depende da energia de reorganização. Essa energia corresponde ao custo de mudar a geometria de uma molécula de neutra para carregada. Ao calcular a energia de reorganização via teoria do funcional da densidade (DFT), precisamos lidar com dois problemas: a delocalização dos orbitais e a vibração das moléculas. A delocalização dos orbitais moleculares é uma tendência bem conhecida de funcionais híbridos do DFT [24, 25, 26]. Esse efeito é ainda mais notável em moléculas grandes e conjugadas [27].

Para resolver o problema da deslocalização dos orbitais moleculares, utilizamos fun-

cionais com correção de longo alcance. Essa correção consiste em particionar o operador de Coulomb em uma componente de curto alcance e outra de longo alcance. Essa separação utiliza a função de erro gaussiana e a função de erro complementar, bem como um parâmetro de separação  $\omega$ . Otimizamos o parâmetro  $\omega$  desses funcionais para obter um resultado mais acurado. Para realizar essa otimização, forçamos o teorema de Koopmans. Já com o objetivo de resolver os efeitos de vibração, podemos utilizar o método dos ensembles, que considera diferentes conformações nucleares e modos normais de vibração.

Nos capítulos seguintes, faremos uma fundamentação teórica, descreveremos a metodologia e apresentaremos os resultados e conclusões. Na fundamentação teórica, introduziremos o problema molecular de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos. Também explicaremos o que é a aproximação de Born-Oppenheimer e discutiremos a teoria do funcional da densidade. Essa teoria é base para todos os cálculos realizados neste trabalho.

## Objetivos

Nesse trabalho, temos como objetivo geral estudar o impacto da energia de reorganização no transporte de carga em sistemas fotossintetizantes. Mais especificamente, como os efeitos de vibração podem alterar esse transporte. Para tanto, utilizamos a combinação da Teoria do Funcional Densidade e o métodos dos ensembles nucleares para estimar a energia de reorganização por meio do método dos quatro pontos. Podemos elencar como objetivos específicos desse trabalho: tratar o problema da deslocalização orbital por meio do ajuste do parâmetro de longo alcance  $\omega$  dos funcionais. Com esses resultados, comparar os resultados

com os valores experimentais da literatura, considerar as características vibracionais das moléculas empregando o método dos ensembles e estimar a energia livre de Gibbs para as reações de transmissão de elétrons e buracos entre essas moléculas.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Problema molecular

O problema molecular é descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo não relativística, conforme a equação 2.1

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (2.1)$$

Sendo  $\hat{H}$  o operador Hamiltoniano do sistema molecular que possui  $N$  elétrons e  $M$  núcleos,  $E$  o autovalor de energia do sistema cuja autofunção  $\Psi$  depende das coordenadas de todos os elétrons,  $\{\mathbf{r}\}$ , e de todos os núcleos,  $\{\mathbf{R}\}$ .

A Hamiltoniana desse sistema pode ser escrita como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{T}_n(\{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_n(\{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (2.2)$$

onde  $\hat{T}_e(\{\mathbf{r}\})$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_n(\{\mathbf{R}\})$  é a energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_e(\{\mathbf{r}\})$  é a energia potencial de interação entre elétrons,  $\hat{V}_n(\{\mathbf{R}\})$  é a energia potencial de interação entre os núcleos e  $\hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  é a energia potencial de interação entre núcleos e elétrons.

### 2.1.1 Unidades atômicas

Podemos reescrever essa equação abrindo a Hamiltoniana nas unidades SI conforme a equação

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \xi \phi, \quad (2.3)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  é a massa do elétron e  $e$  é a carga do elétron.

Se fizermos

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \xi_a \quad (2.4)$$

onde  $\xi_a$  é a unidade de energia atômica chamada de Hartree. Resolvendo a equação 2.4 para  $\lambda$  encontramos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (2.5)$$

Portanto,  $\lambda$  é o raio de Bohr  $a_0$ , que é a unidade atômica de um comprimento chamado Bohr.

Dessa forma, uma vez que

$$\xi_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \xi \phi' \quad (2.6)$$

Se fizermos  $\xi' = \xi/\xi_a$  obteremos a equação adimensional

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \xi' \phi' \quad (2.7)$$

que é a equação de Schrödinger em unidades atômicas. As transformações das unidades atômicas para as unidades do Sistema Internacional são dadas na tabela 2.1.

Quantidade física	Fator de conversão	Valor do fator de conversão (SI)
Comprimento	$a_0$	$5,291 \times 10^{-11} \text{ m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	$e$	$1,63 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energia	$\xi_a$	$4,35 \times 10^{-18} \text{ J}$
Momento angular	$\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Momento de dipolo elétrico	$ea_0$	$8,4784 \times 10^{-30} \text{ C m}$
Polarizibilidade elétrica	$e^2 a_0^2 \xi_a^{-1}$	$1,6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$
Campo elétrico	$\xi_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Função de onda	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \times 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$

Tabela 2.1: Tabela de conversão das unidades atômicas para as unidades SI.

Denotaremos os vetores de posição do A-ésimo núcleo e o i-ésimo elétrons por  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$ , respectivamente. A distância entre o elétron i e o núcleo A é dada por  $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ . A distância entre dois elétrons é dada por  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . A distância entre dois núcleos é dada por  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ . Em unidades atômicas, a Hamiltoniana para esta molécula é

dada por

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \nabla_A^2 \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Nessa equação,  $M_A$  é a razão da massa do núcleo  $A$  pela massa de um elétron,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . Os operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  envolvem diferenciações com respeito às coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e do  $A$ -ésimo núcleo. O primeiro termo na equação 2.8 é o operador da energia cinética dos elétrons, o segundo é o operador da energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração de Coulomb entre elétrons e núcleos, o quarto e o quinto representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

### 2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Por fim, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer desconsidera o movimento dos núcleos, pois a velocidade na qual os elétrons se movem é muito maior. Isso acontece porque os núcleos são muito mais massivos que os elétrons. Essa consideração nos permite desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, de forma que a autofunção  $\Psi$  pode ser reescrita como

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \eta(\{\mathbf{R}\}). \tag{2.9}$$

Dessa forma, a autofunção está dividida em uma função  $\psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$  que depende diretamente das coordenadas dos  $N$  elétrons e parametricamente das coordenadas do  $M$  núcleos e

de uma função  $\eta(\{\mathbf{R}\})$  que depende somente das coordenadas dos  $M$  núcleos. A Hamiltoniana eletrônica é então dada por

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Para a equação de Schrödinger envolvendo a Hamiltoniana eletrônica

$$H_{elec}\phi_{elec} = E_{elec}\phi_{elec}, \quad (2.11)$$

temos como solução a função de onda eletrônica

$$\phi_{elec} = \phi_{elec}(r_i, R_A). \quad (2.12)$$

E a energia eletrônica

$$\xi_{elec} = \xi_{elec}(R_A), \quad (2.13)$$

que depende parametricamente das coordenadas nucleares. Isso significa que para posicionamentos diferentes dos núcleos,  $\phi_{elec}$  será uma função diferentes das coordenadas eletrônicas. A energia total para núcleos fixos deve incluir também a repulsão nuclear constante

$$\xi_{tot} = \xi_{elec} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.14)$$



A Hamiltoniana nuclear é dada por

$$\begin{aligned}
H_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \xi_{elec}(\mathbf{R}_A) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \xi_{tot}(\mathbf{R}_A)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

As soluções para a equação de Schrödinger nuclear

$$H_{nucl} \phi_{nucl} = \xi \phi_{nucl}, \tag{2.16}$$

são

$$\phi_{nucl} = \phi_{nucl}(\mathbf{R}_A), \tag{2.17}$$

e descrevem a vibração e a rotação da molécula. Neste contexto,  $\xi$  é a energia total do sistema dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Essa quantidade inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A aproximação para a função de onda total é

$$\phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \phi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}). \tag{2.18}$$

### 2.1.3 Aproximação de Hartree-Fock

Segundo o princípio de exclusão de Pauli, em cada orbital molecular podem existir apenas dois elétrons, sendo um com spin up e outro com spin down. Por esse motivo, é neces-

sário que a função de onda seja antissimétrica. A função de onda mais simples que atende esse requisito e pode ser usada para descrever o estado fundamental e um sistema de  $N$  elétrons é um determinante de Slater, dado por

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle, \quad (2.19)$$

em que  $\chi_i$  é o spin orbital do  $i$ -ésimo elétron. De acordo com o princípio variacional, a melhor função de onda é aquela que retorna a menor energia possível

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle. \quad (2.20)$$

Dessa forma, podemos expandir os spin orbitais em um conjunto de funções de bases. Quanto maior e mais completo for o conjunto de funções de base, maior será o grau de flexibilidade na expansão para os spins orbitais e menor será o valor esperado  $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ .

## 2.2 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade é uma poderosa ferramenta utilizada no cálculo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Essa teoria simplifica o problema eletrônico e apresenta elevado grau de precisão. [28, 29]. Ao usarmos o DFT, encontramos a densidade eletrônica do sistema  $\rho(r)$ . O produto da densidade eletrônica  $\rho(r)d^3r$  fornece a probabilidade de encontrar qualquer elétron dentro de um volume  $d^3r$  ao redor de  $r$ . Essa densidade pode ser

expressa, em unidades atômicas, por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\zeta d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.21)$$

$$= \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a|^2 + \sum_{\bar{a}}^{N^\beta} |\psi_{\bar{a}}|^2. \quad (2.22)$$

Onde  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  é o determinante de Slater de  $4N$  variáveis que descreve o estado do sistema molecular a partir de orbitais de spin  $\chi(\mathbf{x})$ . Aqui  $\mathbf{x}$  representa a coordenada espacial e de spin do elétron. Dessa forma a densidade eletrônica do sistema pode ser calculada por meio da integral sobre todas as  $4N$  variáveis, com exceção de uma das coordenadas espaciais ( $\mathbf{r}$ ). O valor obtido pela integral deve então ser multiplicado pelo número de elétrons  $N$  para obter a densidade eletrônica do sistema. Podemos mostrar também que  $\rho(\mathbf{r})$  pode ser obtida pela soma dos quadrados dos módulos dos orbitais espaciais dos elétrons up,  $\psi_a$  e dos elétrons down,  $\psi_{\bar{a}}$  — equação 2.22.

A partir do Hamiltoniano eletrônico desse sistema, podemos caracterizar sua energia eletrônica. Esse Hamiltoniano pode ser separado em contribuições cinéticas, denominadas  $\hat{T}$ , em interações entre os pares de elétrons, denominadas  $\hat{U}$  e interações externas, denominadas  $\hat{V}$ . Essa contribuição externa é definida a partir do potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , que, por sua vez, caracteriza o sistema, diferenciando os sistemas com o mesmo número de elétrons. Sendo assim, podemos escrever que

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.23)$$

e definir essa energia a partir do funcional da densidade como

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

$$= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

$$= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

Em que o funcional  $F[\rho]$  é chamado de funcional universal. Este é dito universal pois não difere em sistemas que possuem o mesmo número de elétrons. Essa teoria se baseia em dois teoremas elaborados por Hohenberg e Kohn. O teorema da existência de Hohenberg-Kohn demonstra que o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  é um funcional particular da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , determinado univocamente por  $\rho(\mathbf{r})$ . Já no teorema variacional, afirma que a energia do estado fundamental do sistema é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata.

Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn assegurem que a densidade eletrônica de um sistema é suficiente para descrevê-lo e caracterizá-lo, eles não apresentam a metodologia de cálculo para obtenção dessa energia. Tal metodologia foi desenvolvida em 1965 por Kohn e Sham. Eles propuseram um conjunto de equações chamadas equações de Kohn-Sham. Nessas equações, consideramos um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial que reproduz as interações. Para isso, podemos reescrever a equação 2.25 como

$$E[\rho] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

Em que  $T_{ni}[\rho(\mathbf{r})]$  é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes,  $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$  é a interação Coulombiana núcleo-elétron,  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  é a interação clássica de repulsão elétron-elétron e  $\Delta T[\rho(\mathbf{r})]$  é o termo de correção da energia cinética a partir da interação dos elétrons e  $\Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  o termo que representa todas as correções não clássicas da energia de repulsão elétron-elétron. Esses últimos dois termos apresentados formam o funcional de energia de troca e correlação [30]. Kohn e Sham encontram uma equação de partícula única, submetida a um potencial  $V$ , tal que, resolvendo as  $N$  equações de Schrödinger de um elétron podemos encontrar os orbitais  $\beta_i(\mathbf{r})$ .

A equação de Kohn-Sham é dada por,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r})\right)\beta_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\beta_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$$\hat{K}_i\beta_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\beta_i(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

na qual  $\hat{K}_i$  é o operador de Kohn-Sham e  $\epsilon_i$  são as auto-energias dos orbitais  $\beta_i$  de Kohn-Sham.

A densidade eletrônica do sistema pode então ser definida como

$$\rho = \sum_i^N \langle \beta_i | \beta_i \rangle. \quad (2.30)$$

Podemos escrever os orbitais de Kohn-Sham como uma combinação linear de orbitais

atômicos  $\xi_j$ .

$$\beta_i = \sum_j c_{ij} \xi_j. \quad (2.31)$$

As funções de base são o conjunto dos  $j$  orbitais atômicos  $\xi_j$ . Esses geralmente dados por funções exponenciais ou gaussianas. Além de definir o conjunto de base, precisamos escolher um funcional de correlação e troca que será utilizado na equação de Kohn-Sham (2.29). Com isso, podemos construir as matrizes  $\rho$ , dos coeficientes  $c_{ij}$  e de overlap, dadas por  $\langle \xi_\nu | \xi_j \rangle$ . Podemos resolver a equação secular de Kohn-Sham utilizando essas matrizes. Com o resultado, construiremos uma nova matriz  $\rho_{nova}$ . Caso as matrizes  $\rho$  e  $\rho_{nova}$  convirjam dentro de um critério estipulado, obteremos a solução do problema e todas as propriedades. Caso contrário, todos os processos, desde a construção das matrizes devem ser repetidos até convergirem.

Para que o conjunto de orbitais  $\beta_i$  seja obtido, o potencial  $V_{ef}$  deve ser conhecido. Tal potencial, chamado de potencial de troca e correlação não apresenta forma analítica nem uma metodologia completa para encontrá-lo. Na literatura, há muitos funcionais propostos que possuem diferentes aproximações e propósitos [31, 32].

## 2.3 Teorema de Koopmans

O potencial de ionização molecular (PI) é a energia mínima necessária para remover um elétron da molécula. Por outro lado, a afinidade eletrônica (AE) é a energia liberada pela molécula ao receber um elétron. O teorema de Koopmans afirma que o PI de um sistema molecular é igual ao negativo da energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia, em

inglês, Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO). Segundo o mesmo teorema, a afinidade eletrônica (AE) é igual ao negativo da energia do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do sistema com  $N + 1$  elétrons. Podemos então expressar o potencial de ionização por

$$PI = {}^{N-1}E - {}^N E_0 = -\epsilon_H^\omega(N), \quad (2.32)$$

onde  ${}^{N-1}E$  é a energia da molécula com  $N - 1$  elétrons,  ${}^N E$  é a energia da molécula com  $N$  elétrons e  $\epsilon_H^\omega(N)$  é a energia do orbital molecular de mais alta energia na molécula com  $N$  elétrons. Já a afinidade eletrônica, podemos expressar por

$$AE = {}^N E_0 - {}^{N+1}E = -\epsilon_L^\omega(N) \quad (2.33)$$

onde  ${}^N E$  é a energia da molécula com  $N$  elétrons,  ${}^{N+1}E$  é a energia da molécula com  $N + 1$  elétrons e  $\epsilon_L^\omega(N)$  é a energia do orbital molecular não ocupado de menor energia da molécula com  $N$  elétrons, que pode ser aproximado como o orbital molecular ocupado de mais alta energia da molécula com  $N + 1$  elétrons, escrito como  $\epsilon_N^\omega(N + 1)$ .

Os funcionais com correções de longo alcance estimam melhor o operador de Coulomb ( $1/r$ ) reescrevendo-o em termos da função erro (erf) e de sua complementar (erfc), conforme a equação

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.34)$$

na qual os termos  $\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}$  e  $\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}$  correspondem, respectivamente aos termos de curto e longo alcance [33, 34].

A técnica de otimizar o  $\omega$  consiste em testar um conjunto de valores de  $\omega$  e escolher o melhor parâmetro para nos aproximarmos do Teorema de Koopmans. Definimos, então, as expressões para os desvios de energia entre a energia calculada e a energia do seu correspondente orbital molecular conforme o teorema de Koopmans para o potencial de ionização  $J_{PI}(\omega)$  e o mesmo desvio para a afinidade eletrônica  $J_{AE}(\omega)$  nas equações 2.35.

$$J_{PI}(\omega) = |\epsilon_H^\omega + E_{SCF}^\omega(N-1) - E_{SCF}^\omega(N)| \quad (2.35)$$

$$J_{AE}(\omega) = |\epsilon_H^\omega(N+1) + E_{SCF}^\omega(N) - E_{SCF}^\omega(N-1)|.$$

Em que  $\epsilon_H(N, \omega)$  é a energia do HOMO para a configuração neutra de  $N$  elétrons, calculada usando o termo de longo alcance  $\omega$ . Enquanto  $E_{SCF}^\omega(N)$  é a energia auto-consistente para a molécula neutra e  $E_{SCF}^\omega(N+1)$  é a mesma quantidade para o estado carregado negativamente. Escolhemos o  $\omega$  que minimiza a equação

$$J_{gap} = \sqrt{(J_{IP}(\omega))^2 + (J_{EA}(\omega))^2}, \quad (2.36)$$

que será o parâmetro ótimo que ajusta a balança entre as componentes de longo e de curto alcance no potencial de Coulomb. O valor otimizado exato depende do nível de teoria utilizado. O processo para obter esses dados não é universal e não se apoia em dados empíricos [24]. Resaltamos também que orbitais virtuais são intrinsecamente suscetíveis a serem menos acurados [35]. Por esse motivo, a expressão para a energia de ativação considera a energia do HOMO do



sistema com  $N + 1$  elétrons ao invés do LUMO com  $N$  elétrons. Essa escolha faz com que a otimização do parâmetro  $\omega$  empregue o teorema de Koopmans de forma aproximada.

## 2.4 Método dos ensembles

O Método dos Ensembles Nucleares consiste em obter um ensemble composto de diferentes conformações nucleares do sistema. Essas conformações são obtidas a partir dos diferentes modos normais da molécula. O movimento vibracional de uma molécula com  $N$  átomos pode ser descrito pela combinação linear dos  $3N - 6$  modos normais de vibração desse sistema. Nesse sentido, a molécula é equivalente a  $3N - 6$  osciladores harmônicos quânticos desacoplados representados no espaço dos modos normais. De acordo com a mecânica estatística quântica, a densidade de probabilidade normalizada de encontrar o  $i$ -ésimo oscilador harmônico quântico de modo normal, em uma temperatura  $T$ , deslocado de seu ponto de equilíbrio em  $R_i$  é [36]

$$\rho_i = \left( \frac{\eta_i \omega_i}{\pi \hbar} \tanh \left( \frac{\hbar \eta_i}{2 \kappa_b T} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{-\eta_i \omega_i}{\hbar} R_i^2 \tanh \left( \frac{\hbar \eta_i}{2 \kappa_b T} \right) \right) \quad (2.37)$$

onde  $\mu_i$  é a massa reduzida e  $\eta_i$  é a frequência angular do  $i$ -ésimo modo,  $\kappa_b$  é a constante de Boltzmann e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida [37].

Dessa forma, a densidade de probabilidade de encontrarmos a molécula deslocada por um deslocamento arbitrário  $R_i$  pode ser dada por:

$$\rho(\mathbf{R}, T) = \prod_{i=1}^{3N-6} \rho_i. \quad (2.38)$$

Sendo  $\mathbf{R}$  o vetor de deslocamento que desvia a molécula de seu equilíbrio.

A equação 2.38 dá a probabilidade de obter um ensemble de todas as geometrias de uma dada molécula em alguma temperatura determinada. Isso é feito tirando amostras de  $R_i$ s da distribuição gaussiana da equação 2.37 para cada  $i$ -ésimo modo normal [38]. Em seguida, podemos trazer esses deslocamentos para o espaço real, transformando para as mudanças conformais das moléculas. Esse processo é repetido até obtermos a quantidade desejada de geometrias. Por fim, tomar a média de alguma quantidade física sob o ensemble permite a estimativa da contribuição vibracional.

## 2.5 Energia de reorganização

A energia de reorganização é uma quantidade física que estima o custo de relaxamento associado à transferência de cargas em moléculas. A figura (a) 2.1 mostra como podemos calcular a energia de reorganização pelo método dos 4 pontos. Nela, temos as superfícies de energia potencial para cada geometria, que podem ser representadas como curvas parabólicas com a concavidade para cima. A curva da geometria neutra fica abaixo da curva da geometria carregada. Os quatro pontos necessários para calcular a energia de reorganização podem ser encontrados nessas curvas. Os pontos nos centros dessas parábolas representam as conformações otimizadas  $E_N^N$  e  $E_C^C$ . Verticalmente alinhados a eles, temos os pontos  $E_N^C$  e  $E_C^N$ , respectivamente.  $E_N^C$  é a energia da molécula carregada na geometria neutra e  $E_C^N$  é a energia da molécula neutra na geometria carregada. As geometrias iguais para estados diferentes representam mudança de carga de maneira adiabática, de forma que as coordenadas nucleares

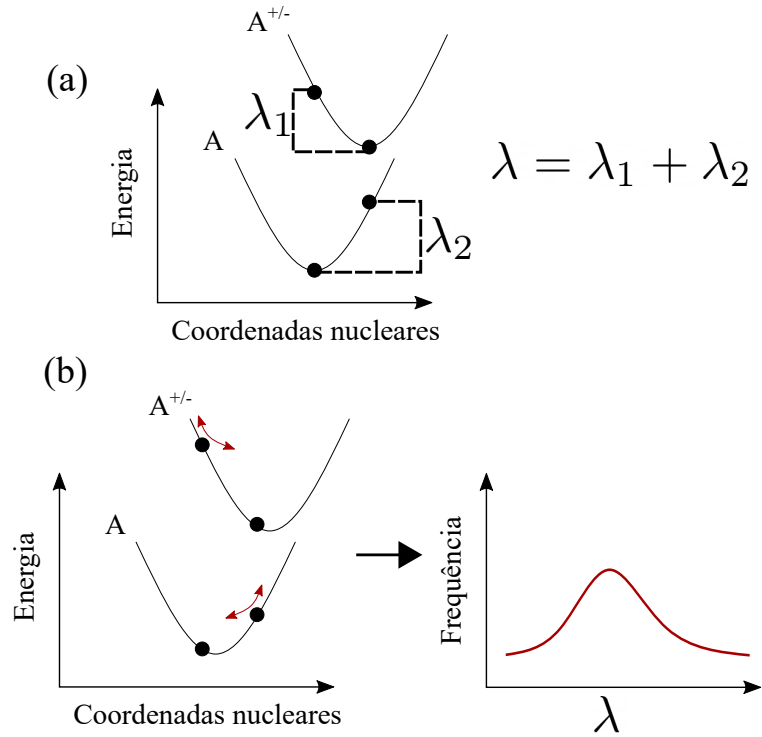


Figura 2.1: Em (a), temos o cálculo convencional da energia de reorganização pelo método dos quatro pontos. Em (b) consideramos configurações não adiabáticas dos estados  $E_N^C$  e  $E_C^N$ . Nas duas figuras, temos as curvas de energia potencial representadas por curvas parabólicas anotadas por A e A<sup>+/-</sup>. As variações não adiabáticas nos estados de  $E_N^C$  e  $E_C^N$  são representadas pelas setas vermelhas. Adaptado de "Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected Functionals". Acesso em março de 2023 [39]

permanecem estáticas. Dessa forma, a energia de reorganização é dada pela expressão 2.39.

$$\lambda = (E_C^N - E_N^N) + (E_N^C - E_C^C) \quad (2.39)$$

Essa equação pode ser separada em duas relaxações intermediárias

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= (E_N^C - E_C^C) \\ \lambda_2 &= (E_C^N - E_N^N) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ademais, a energia de reorganização pode ser de um estado carregado negativo ou positivo. Por isso, escolhemos representar a energia de reorganização do elétron por  $\lambda_e$  e, a do buraco, por  $\lambda_b$ .

Em 2.1 (b), temos o cálculo feito considerando os efeitos vibracionais e gerando uma distribuição de  $\lambda$ , resultando em uma distribuição de energias de reorganização. Esse cálculo utiliza o método dos ensembles para obter as diversas configurações da molécula e obter um conjunto de  $E_N^C$  e  $E_C^N$  próximos do equilíbrio.

## 2.6 Energia livre de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade da reação. Dessa forma, valores negativos de variação da energia livre de Gibbs indicam reações espontâneas. Ela pode ser usada para mostrar o caminho preferencial de uma reação. Na seção seguinte, veremos como a taxa de salto do buraco e do elétron segundo a teoria de Marcus se relacionam com essa grandeza.

Podemos dizer que  $\Delta G$  é a diferença entre as energias livres dos produtos e dos reagentes [40], ou seja,

$$\Delta G = \sum_{\text{produtos}} G - \sum_{\text{reagentes}} G. \quad (2.41)$$

Uma reação entre uma molécula Aceitadora (A) e uma doadora (D) sem agentes auxiliares é 2.42



onde  $+/-$  representam os portadores de carga buraco/elétron [41]. Para essa reação, temos que  $\Delta G$  é dado por 2.43

$$\Delta G = (G(D) + G(A^{-/+})) - (G(D^{+/-}) + G(A)). \quad (2.43)$$

Sendo  $G(A)$  e  $G(D)$  as energias livres de Gibbs do aceitador e do doador, respectivamente. Quando esses agentes são o mesmo composto,  $\Delta G = 0$  e podemos dizer que estamos no regime de auto-troca.

## 2.7 Taxa de transferência de carga

Após a reação de absorção de luz, criação dos éxcitons e a difusão dos portadores de energia até os centros de reação, o processo de transferência de carga pode ocorrer. Esse mecanismo de transporte pode ser descrito pela Teoria de Marcus [42, 43, 44, 45], em que a taxa de transferência de carga é dada por 2.44 [46].

$$k = I \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (2.44)$$

Aqui,  $I$  representa o termo de acoplamento eletrônico entre as moléculas,  $T$  é a temperatura do sistema,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\Delta G$  a energia livre de Gibbs de ativação entre os produtos e reagentes e  $\lambda$  a energia de reorganização. A diferença entre o transporte de elétrons e buracos se dá pela diferença nas energias de reorganização e a variação na energia livre de Gibbs. É importante ressaltar que é esperado variações significativas nos acoplamentos ele-

trônicos devido aos efeitos vibracionais [47, 48, 49]. No entanto, o estudo dessa quantidade, apesar de importante, está fora do escopo deste trabalho.

## CAPÍTULO 3

## METODOLOGIA

As moléculas estudadas neste trabalho foram desenhadas no software Avogadro [50]. Realizamos uma pré-otimização com o campo de força universal (UFF) já implementado no próprio software. Em todos os sistemas, realizamos os cálculos de otimização de geometria e de modos normais de vibração no pacote computacional Gaussian 16 [51]. Para isso, escolheu-se a teoria do DFT com o funcional  $\omega$ B97XD e base 6-31G(d,p). O funcional foi escolhido por apresentar termos de correção de longo alcance [52]. Também foi aplicado o Modelo do Contínuo Polarizável (PCM) para simular as contribuições do meio. O solvente escolhido foi um meio aquoso com uma constante dielétrica de 3.24. Essas escolhas representam bem um ambiente biológico típico [53, 54]. A análise de modos normais foi feita após todas as otimizações para garantir que as estruturas otimizadas correspondam ao mínimo da superfície de energia potencial.

Para a otimização do fator  $\omega$ , utilizamos software desenvolvido no grupo de Física

Atômica e Molecular da Universidade de Brasília *LeoX* [55]. Neste, foi implementado o procedimento já descrito na seção 2.3. Dessa forma, força-se o teorema de Koopman para encontrar o melhor  $\omega$ . Utilizou-se o mesmo software para a obtenção das geometrias dentro do método dos ensembles nucleares. Aqui foram geradas 150 geometrias a uma temperatura de 300 K. Depois de calcular o  $\omega$ , podemos calcular a energia de reorganização por meio do método dos quatro pontos.

Inicialmente, utilizou-se o método dos quatro pontos, negligenciando efeitos vibracionais. Para aplicar a fórmula 2.39, precisamos dos valores da energia em quatro estados. Posteriormente, o método dos quatro pontos é novamente aplicado. No entanto, deixamos de negligenciar os efeitos vibracionais, permitindo que as geometrias oscilem em torno da configuração otimizada. Isso é feito por meio do ensemble nuclear.

Para os estados  $E_N^C$  e  $E_C^N$ , foram considerados 150 conformações compondo o ensemble. Já para os estados  $E_N^N$  e  $E_C^C$  foi considerada a conformação mais estável. Dessa forma, obtivemos N valores independentes de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . As combinações possíveis então geraram  $N^2$  resultados possíveis para a energia de reorganização  $\lambda$ .

Por fim, destacamos que existe uma grande diversidade de organismos fotossintéticos. Sendo assim, a fotossíntese é concebível por meio de várias combinações diferentes de pigmentos. No entanto, está além do escopo deste trabalho investigar os mecanismos internos de cada uma dessas configurações. Ao invés disso, escolhemos uma abordagem mais ampla que considera alguns dos pigmentos mais relevantes sem restringir a análise a casos específicos para fornecer informações mais gerais sobre a fotossíntese.



## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

As moléculas estudadas nesse trabalho foram os carotenóides beta-caroteno, Neoxantina, Zeaxantina, Antheraxantina, Cantaxantina, Peridinina e Luteína, as clorofilas A, B e C1, a xantofila Violaxantina, além das enzimas Dihidrobiliverdina e 3-Hidroxiéquinenona.

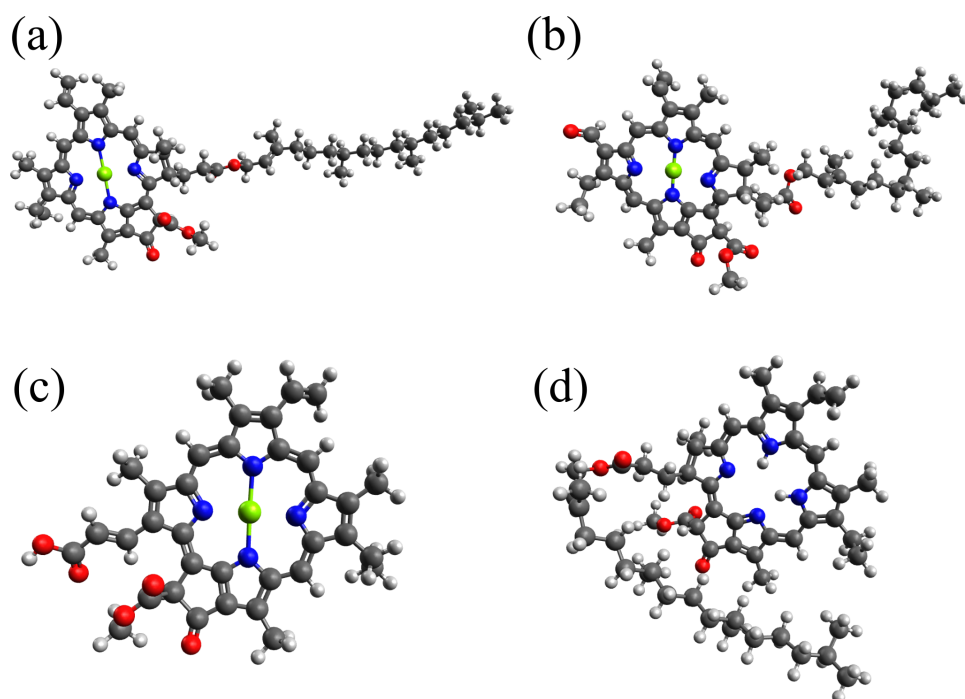


Figura 4.1: Estrutura das moléculas da clorofila A (a), clorofila B (b), clorofila C1 (c) e Feofitina.

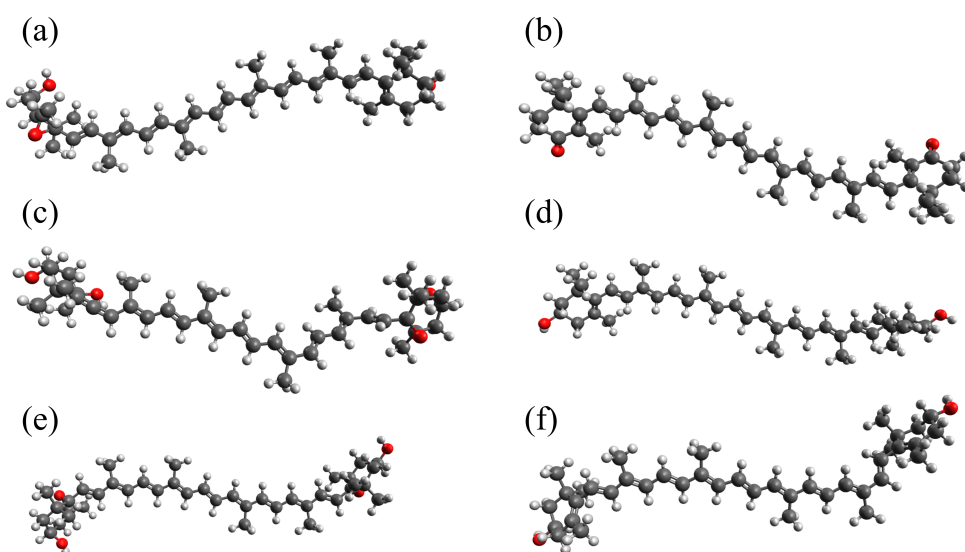


Figura 4.2: Anteraxantina, cantaxantina, neoxantina, luteína, violaxantina e zeaxantina.

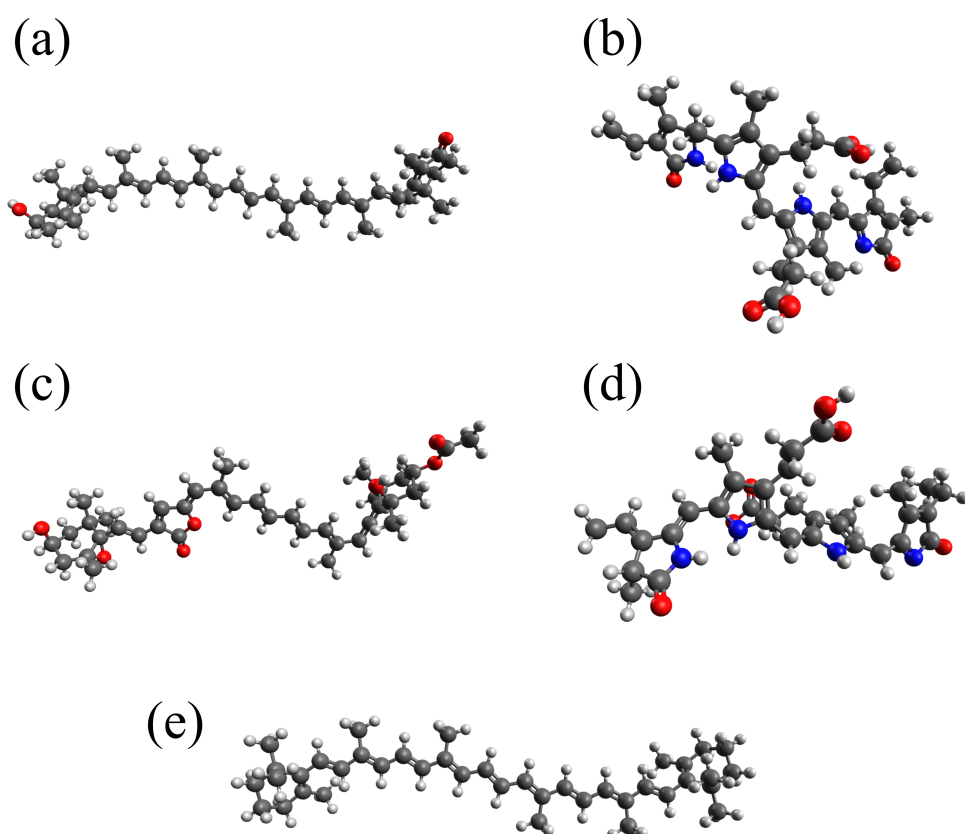


Figura 4.3: 3-Hidroxiéquinenona, Diidrobiliverdina, Peridinina, Ficocianobilina e  $\beta$ -caroteno.

#### 4.0.1 Energias de reorganização associadas à transmissão de buraco e de elétron

Iniciamos a análise pela energia de reorganização dos portadores de carga. Na tabela 4.1, temos as energias de reorganização de elétrons — duas primeiras colunas — e buracos — duas últimas colunas — para o conjunto de moléculas utilizadas neste trabalho. A primeira e a terceira colunas se referem aos resultados obtidos pelo método dos quatro pontos, no qual as moléculas estão em sua geometria de equilíbrio, ou seja, sem levar em consideração os efeitos de vibração. A segunda e a quarta colunas mostram a energia de reorganização com o termo de

Moléculas	$\lambda_e$ (eV)		$\lambda_b$ (eV)	
	não-otimizado	otimizado	não-otimizado	otimizado
Clorofila A	0,40	0,32	0,25	0,22
Clorofila B	0,37	0,30	0,34	0,30
Clorofila C1	0,34	0,30	0,33	0,28
Feofitina A	0,47	0,36		
Anteraxantina	0,70	0,53	0,70	0,53
Cantaxantina	0,87	0,69	0,65	0,44
Neoxantina	1,02	0,81	0,83	0,65
Luteína	0,70	0,52	0,68	0,50
Violaxantina	0,80	0,54	0,76	0,49
Zeaxantina	0,77	0,60	0,73	0,57
3-Hidroxi.	0,85	0,64	0,69	0,49
Dihidrobiliverdina	0,57	0,48	0,88	0,76
Peridinina	0,77	0,62	0,65	0,51
Ficocianobilina	1,10	0,90	1,14	0,88
$\beta$ -caroteno	0,69	0,52	0,73	0,56

Tabela 4.1: Energias de reorganização do buraco e do elétron ( $\lambda_{b/e}$ ) com e sem a otimização do parâmetro de longo alcance. Moléculas que pertencem ao grupo das clorofilas estão marcadas em verde claro, enquanto compostos de xantofila estão de azul claro. Adaptado de "Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected". Acesso em março de 2023 [39].

longo alcance otimizado. Esse termo foi obtido forçando, para cada molécula, o procedimento de ajuste do parâmetro  $\omega$ .

De maneira geral, observa-se que os valores de energia de reorganização variam entre 0,2 a 1,0 eV. É importante notar que o procedimento de otimização do parâmetro  $\omega$  reduz sistematicamente os valores de  $\lambda$ . Essa redução é bem significativa e gira em torno de 20%. Ao compararmos aos valores experimentais existentes na literatura podemos perceber que essa diminuição representa uma melhora na descrição teórica da quantidade física. O valor estimado experimentalmente para  $\lambda_b$  do  $\beta$ -Caroteno é  $0,4 \pm 0,03$  eV [56]. Nossos cálculos resultaram em 0,56 eV enquanto os funcionais padrão retornam 0,69 eV. Semelhantemente, a estimativa experimental de  $\lambda_b$  da zeaxantina é de  $0,39 \pm 0,04$  eV e nossos cálculos alcançaram

0,57 eV. Podemos notar que a delocalização não física das funções de onda podem resultar na superestimação de  $\lambda$ , o que pode ser corrigido por meio do procedimento de ajuste do  $\omega$ .

Verificamos, também, os efeitos do solvente na avaliação das energias de reorganização. Os  $\lambda$ s calculados usando PCM e as razões relativas entre o  $\omega$  ajustado e o valor padrão do funcional são apresentados na Tabela 6.1, no apêndice. A comparação com os resultados da Tabela 4.1 revelam que o PCM não altera significativamente a estimativa de  $\lambda$ . Ainda, em relação à correção de longo alcance, enquanto a maioria dos parâmetros otimizados estão próximos de  $0,12 a_0^{-1}$ , o valor padrão de  $\omega$  com WB97XD é  $0,2 a_0^{-1}$  [52]. É interessante notar que um trabalho teórico usando outro nível de teoria (funcional B3LYP com base 6-31G\*\*) encontrou valores de  $\lambda$  significativamente mais próximos dos valores experimentais que os calculados por meio do ajuste do  $\omega$  para o  $\beta$ -Caroteno e para as clorofilas A, B e C1 [57]. Para  $\lambda_b$  e  $\lambda_e$  da clorofila A, foram encontrados os valores 0,2 eV e 0,33 eV, respectivamente. Embora as estimativas via B3LYP concordem bem com os nossos resultados, lembramos que esse funcional carrega uma tendência não física bem conhecida de excesso de delocalização das funções de onda. Essa tendência faz com que subestimemos os potenciais de torção, as alternâncias de comprimento de ligação e superestima a conjugação [58, 59]. Além disso, as energias de estados de transferência de carga são muito subestimadas [58]. Essas limitações afetam severamente a descrição física de moléculas com ligações  $\pi$  conjugadas. Por outro lado, os funcionais com correção de longo alcance com  $\omega$  otimizado atenuam esse problema, proporcionando um melhor equilíbrio entre as contribuições de troca do DFT e de Hartree-Fock. Sendo assim, atribuímos a concordância alcançada pelos cálculos utilizando o funcional B3LYP ao resultado de cancelamento de erros.

Ainda, para os dois tipos de portador de carga, as moléculas de clorofila mostram um comportamento diferente dos outros pigmentos. Todas possuem uma energia de reorganização significativamente baixa, com valores próximos de 0,36 eV. Esse resultado pode ser entendido devido ao seu papel no centro de reação [60]. Durante a etapa de conversão de energia, as clorofilas podem atuar como centro de separação de carga e como um alvo para outros mecanismos de transferência de carga, tais como estados CTs (*Charge Transfer*). Portanto, pode-se esperar valores de  $\lambda$  menores.

Alternativamente, todas as xantofilas exibem valores mais altos de energia de reorganização para ambos os tipos de portador de carga. As energias de reorganização foram encontradas em torno de 0,6 eV, sugerindo que os pigmentos auxiliares podem ter o papel de oferecer uma barreira potencial que restringe a transferência de carga sobre eles. Esse resultado se relaciona às funções já conhecidas de tais compostos na fotoproteção e dissipação de energia [61]. Para desempenhar esse papel com eficiência, os pigmentos circundam o centro de reação, onde as cargas devem permanecer. Como seus  $\lambda$  são significativamente maiores, essa configuração espacial aprisiona os portadores, limitando seu movimento para regiões fora do centro de reação. Isso sugere que esses pigmentos podem ter um papel adicional na fotossíntese como barricadas de carga. A tendência de  $\lambda$  alto é válida tanto para portadores de buracos quanto para portadores de elétrons, embora  $\lambda$  possa variar significativamente, o que implica que o tipo de portador pode influenciar a eficiência da fotossíntese. Uma análise equivalente estende-se aos outros pigmentos não clorofilados.

É importante ressaltar que a análise que propomos neste trabalho não considera o termo de acoplamento eletrônico. É sabido que essa grandeza influencia significativamente a taxa de

transporte de carga. Porém, devemos enfatizar que não avaliamos o acoplamento eletrônico, uma vez esta quantidade está além do escopo deste trabalho. No entanto, os resultados das energias de reorganização fornecem uma visão geral do mecanismo de transporte de carga.

A seguir, passamos para os resultados da segunda melhora no cálculo da energia de reorganização, a consideração dos modos vibracionais. Por meio da abordagem do ensemble nuclear, obtivemos uma distribuição de  $\lambda$ . Para cada geometria do ensemble fora da geometria de equilíbrio, reavaliamos — por meio do método dos quatro pontos — um novo valor de energia de reorganização. A figura 4.4 mostra a distribuição de  $\lambda_b$  para Clorofila A (vermelho), B

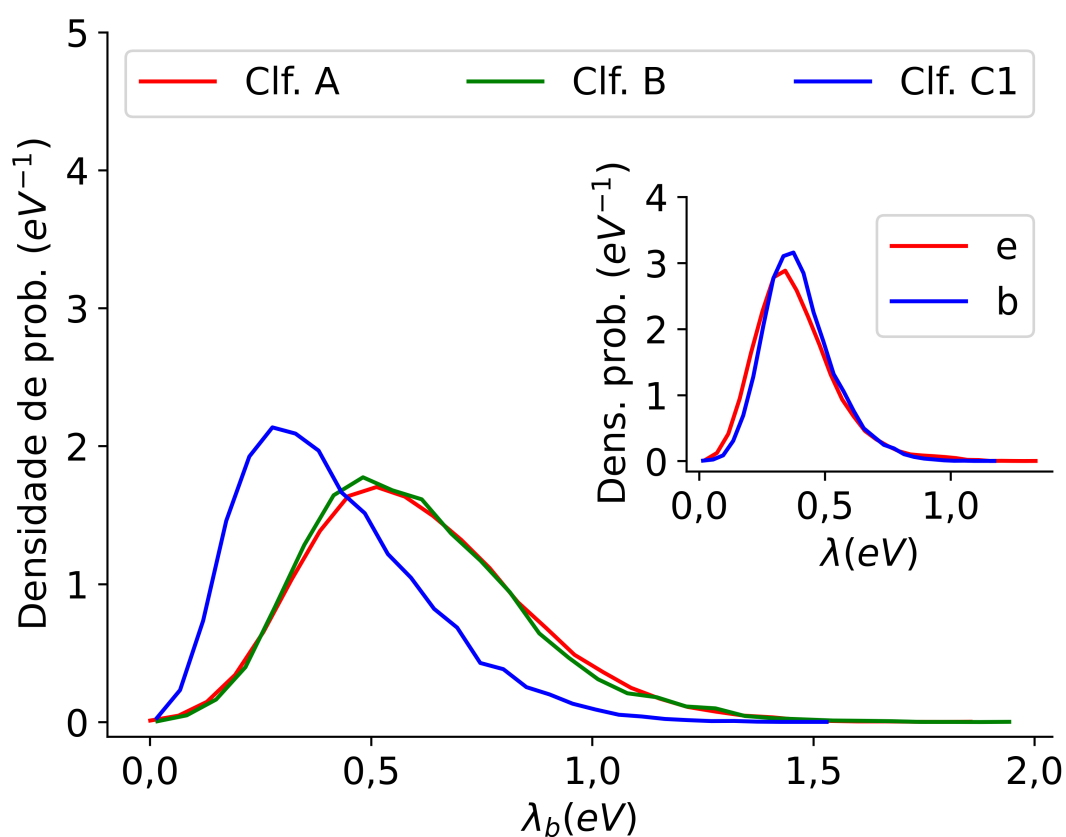


Figura 4.4: Distribuição da probabilidade para a energia de reorganização  $\lambda_b$  em moléculas de clorofila. Em vermelho, a clorofila A, em verde, a clorofila B e em azul, a clorofila C1. O inset mostra as distribuições de  $\lambda_b$  e  $\lambda_e$  da Anteraxantina.

(verde) e C1 (azul). Em todos os casos, as distribuições são semelhantes a gaussianas assimétricas. Especialmente as curvas para as clorofilas A e B são mais semelhantes, já que seus centros de dispersão são próximos. O pico da distribuição da Clorofila C1 é menor que das outras duas e apresenta uma dispersão também menor. O inset da figura 4.4 mostra as distribuições de  $\lambda$  da Anteraxantina. Essas distribuições também apresentam uma forma de gaussiana assimétrica. Além disso, o tipo de carga não alterou muito a forma da distribuição, pois as dispersões e picos das distribuições são quase as mesmas para os dois casos. Esse resultado concorda com o obtido na tabela 4.1, no qual não foi possível encontrar diferença significativa para  $\lambda_e$  e  $\lambda_b$  da Anteraxantina. A figura 6.1 — apêndice — mostra as mesmas distribuições de  $\lambda$  para as moléculas do grupo das xantofilas. Todas elas exibiram o mesmo comportamento, indicando que o transporte entre moléculas iguais é pouco sensível ao tipo de carga.

Moléculas	$\langle \lambda_e \rangle \pm \sigma_e$ (eV)	$\langle \lambda_b \rangle \pm \sigma_b$ (eV)
Clorofila A	$0,63 \pm 0,25$	$0,63 \pm 0,24$
Clorofila B	$0,70 \pm 0,3$	$0,63 \pm 0,24$
Clorofila C1	$0,59 \pm 0,28$	$0,44 \pm 0,20$
Feofitina A	$0,72 \pm 0,31$	— $\pm$ —
Anteraxantina	$0,41 \pm 0,16$	$0,42 \pm 0,13$
Cantaxantina	$0,44 \pm 0,16$	$0,46 \pm 0,16$
Neoxantina	$0,46 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,18$
Luteína	$0,43 \pm 0,12$	$0,41 \pm 0,16$
Violaxantina	$0,41 \pm 0,15$	$0,44 \pm 0,14$
Zeaxantina	$0,46 \pm 0,17$	$0,60 \pm 0,25$
3-Hidroxi.	$0,40 \pm 0,15$	$0,41 \pm 0,16$
Dihidrobiliverdina	$0,39 \pm 0,13$	$0,44 \pm 0,27$
Peridinina	$0,48 \pm 0,22$	$0,40 \pm 0,19$
Ficocianobilina	$0,48 \pm 0,20$	$0,49 \pm 0,21$
$\beta$ -caroteno	$0,36 \pm 0,13$	$0,38 \pm 0,14$

Tabela 4.2: Média e desvio padrão para as energias de reorganização do elétron ( $\langle \lambda_e \rangle, \sigma_e$ ) e do buraco ( $\langle \lambda_b \rangle, \sigma_b$ ). Moléculas que pertencem ao grupo da clorofila estão marcadas em verde, xantofilas em azul. Adaptado de "Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected Functionals". Acesso em março de 2023 [39].



A Tabela 4.2 reúne os dados das distribuições de  $\lambda$  para uma análise mais sistemática. A primeira coluna fornece a média no ensemble das energias de reorganização de elétrons  $\langle \lambda_e \rangle$  e seu desvio padrão  $\sigma_e$ . A coluna adjacente exhibe o mesmo para o portador de buraco, ou seja, a média do conjunto de energias de reorganização do buraco  $\langle \lambda_b \rangle$  e o correspondente desvio padrão  $\sigma_b$ . As moléculas de clorofila são destacadas na tabela em verde claro e as xantofilas estão em azul claro. Comparando os resultados das tabelas 4.1 e 4.2, podemos avaliar a contribuição dos efeitos vibracionais na energia de reorganização. Considerando primeiramente as clorofilas, podemos notar que as médias nos ensembles são consideravelmente maiores, independente do tipo de portador, se comparadas com os resultados do método de quatro pontos com  $\omega$  otimizado. Por exemplo, na tabela 4.1, para a Clorofila A,  $\lambda_b = 0,22$  eV, enquanto  $\langle \lambda_b \rangle = 0,63$  eV e  $\sigma_b = 0,24$  eV. A tendência é a mesma para outras clorofilas. As médias tendem a ser 50% maiores que os dos resultados obtidos pelo método dos quatro pontos. No entanto, as médias para as xantofilas tendem a ser menores que nas estimativas prévias. Cerca de 10% menores para os buracos e 28% para os elétrons. Os únicos casos nos quais foi encontrado um valor maior para  $\langle \lambda_b \rangle$  foram os da cantaxantina e da zeaxantina, com ambos tendo uma variação de aproximadamente 5%. Esses resultados sugerem que as clorofilas são mais sensíveis aos efeitos vibracionais. Além disso, os desvios padrão inserem variabilidade nas estimativas. Para todos os casos,  $\sigma$  possui um valor comparável a sua respectiva média. Isso significa que as variações nas geometrias podem alterar bastante as estimativas de  $\lambda$ . Nesse sentido, as metodologias baseadas apenas em conformações estacionárias podem ser demasiadamente simplificadas.

Levando em consideração a complexidade da fotossíntese, não é claro como essas

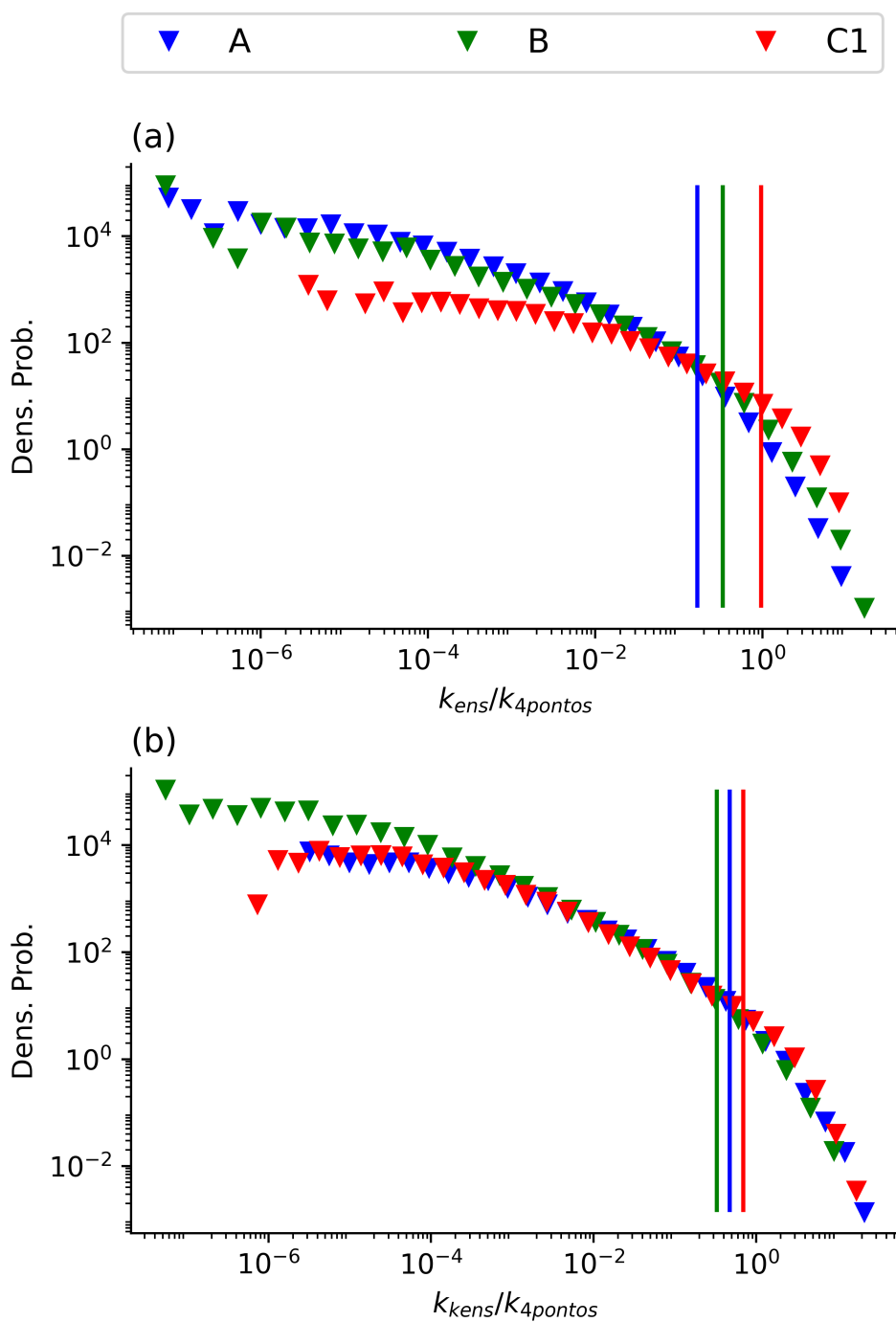


Figura 4.5: Distribuições de densidade de probabilidade das razões entre taxas de transferência de buraco (a) e elétron (b) geradas pelo conjunto ( $k_{ens}$ ) e aquelas calculadas pelo método de quatro geometrias ( $k_{4pontos}$ ). Os pontos azuis, verdes e vermelhos referem-se às clorofilas A, B e C1, respectivamente. As linhas verticais indicam a razão média das distribuições com as correspondentes cores.

grandes variações nas energias de reorganização podem influenciar o mecanismo de transporte como um todo. No entanto, podemos ganhar entendimento físico avaliando a razão entre a taxa de transferência de carga obtida utilizando a energia de reorganização média no ensemble pela aquela obtida via o método dos quatro pontos ( $k_{ens}/k_{4pontos}$ ). A figura 4.5 mostra a densidade de probabilidade — distribuição normalizada — dessas razões para a clorofilas A (em azul), B (em verde) e C1 (em vermelho), tanto para os elétrons (a), quanto para os buracos (b). As linhas verticais indicam o valor médio da quantidade para cada molécula. Podemos observar que, para as menores razões, temos as maiores densidades de probabilidades independentemente da molécula. Conforme a razão aumenta, a densidade de probabilidade decresce monotonicamente. Para distribuições normais, sabemos que um declínio mais intenso significa uma medida com menor variabilidade. As moléculas apresentam comportamentos similares para ambos os portadores de carga, de forma que o decaimento ocorre quase da mesma forma. Dessa forma, podemos inferir que os efeitos vibracionais geram variabilidades semelhantes na taxa de transferência de carga para todas as clorofilas. Esse resultado é esperado, uma vez que o desvio padrão da energia de reorganização nos três compostos é bem semelhante. Observa-se que o valor médio das razões são menores que um para as três moléculas. Isso indica que os efeitos de vibração tendem a diminuir a taxa de transferência de carga. Essa tendência é qualitativamente distinta entre as moléculas variando de 0,96 no caso de buracos da clorofila C1 até 0,16 para buracos na clorofila A. Nesse sentido é importante ressaltar que o efeito de vibração impõe uma variação de mais de uma ordem de grandeza nas taxas de transferência de carga, mudando consideravelmente a descrição física desses sistemas fotossintetizantes. Ainda, no caso das xantofilas — ver figura 6.4 no apêndice — é possível observar o mesmo padrão

de distribuição porém com um decaimento mais acentuado. Esse comportamento sugere que as xantofilas são menos sensíveis aos efeitos vibracionais do que as clorofilas. Por fim, no caso das xantofilas as razões médias são todas maiores que 1 indicando que a taxa de transferência de carga pode estar superestimada ao não considerarmos os efeitos vibracionais.

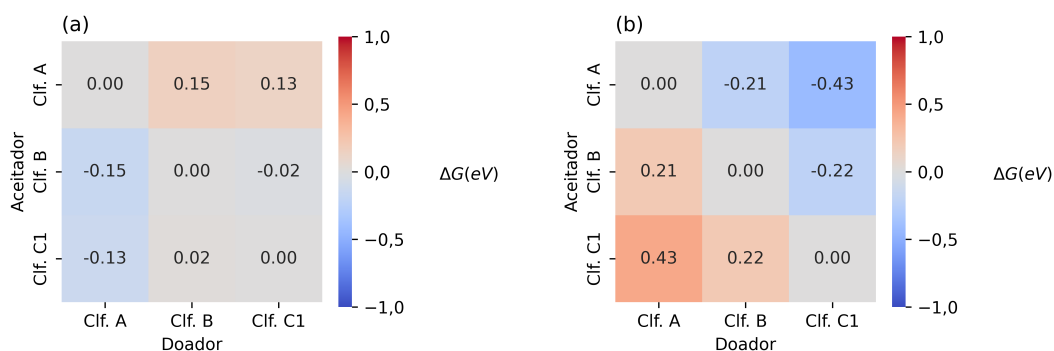


Figura 4.6: Mapas de calor para a variação da Energia livre de Gibbs  $\Delta G$  para moléculas de clorofila. Em (a) temos o caso do elétron e, em (b), do buraco. Os doadores estão identificados no eixo horizontal enquanto os aceitadores estão no eixo vertical. Cores mais próximas do vermelho representam uma variação positiva da energia livre de Gibbs para um dado par de reagentes, sugerindo que esse caminho de reação não deve ser espontâneo. Por outro lado, cores mais próximas do azul indicam uma variação negativa de  $\Delta G$ , o que indica um caminho preferencial.

Até aqui, a energia de reorganização dentro da mesma molécula tem sido a base da nossa análise. Por causa disso, algumas das percepções sobre a interação das moléculas estavam inevitavelmente escondidas. Nesse sentido, a variação de energia livre de Gibbs fornece uma imagem simplificada, mas intuitiva, do mecanismo geral. Por esta razão, calculamos  $\Delta G$  considerando todas as combinações possíveis de aceitador/doador entre as moléculas escolhidas.

As figuras 4.6 (a) e (b) mostram os mapas de calor da variação de energia de Gibbs para elétron e buraco, respectivamente. Cada clorofila exibe um comportamento diferente de

pendendo de com qual composto ela forma um par e qual tipo de carga está sendo trocada. Em (a), vemos que quando a clorofila C1 age como aceitador a variação da energia livre de Gibbs é positiva. Isso significa que esse pigmento não tende a receber o buraco de outras clorofilas a menos que exista uma força externa. Já a transferência de buraco da clorofila C1 para outras clorofilas tende a acontecer espontaneamente. Já a clorofila A aparentemente responde de maneira oposta, preferencialmente recebendo buraco, enquanto a clorofila B interage diferentemente dependendo da outra molécula.

Por outro lado, quando estamos tratando da carga negativa, algumas observações se invertem. O  $\Delta G$  da reação na qual a clorofila C1 é aceitadora e a Clorofila A é doadora é negativo. A transferência de carga entre as clorofilas tendem a separar fisicamente o par elétron buraco, uma vez que, conforme nossos resultados, a reação de transferência de uma carga com  $\Delta G$  negativo geralmente implica uma transferência espontânea pelo caminho inverso para a outra carga. O espalhamento de um par elétron-buraco dessa forma resulta na minimização das chances de recombinação. Dessa forma, menos energia é perdida na forma de éxcitons recombinados que eventualmente decairiam por processos não radiativos ou fluorescência.

As figuras do apêndice 6.2 e 6.3 mostram o mapa de calor de  $\Delta G$  para o caso do buraco e para o caso do elétron. Podemos observar que o valor é positivo em todos os casos quando a clorofila age como aceitadora de buracos e outros pigmentos como doadores. Esse comportamento se inverte quando estamos tratando de elétrons. Agora, quase todos os pareamentos com clorofilas aceitantes retornam um  $\Delta G$  negativo. Isso sugere que, sob tais configurações, as clorofilas são mais propensas a tirar os elétrons dos outros pigmentos, enquanto cede buraco para eles. Em última análise, os dois efeitos combinados devem aumentar a eficiência de separação

de carga, limitando o processo de recombinação da mesma forma observada entre as clorofilas.

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Em suma, foram calculadas as energias de reorganização de 15 pigmentos presentes em sistemas fotossintetizantes. Esse processo foi realizado com a correção da função de onda utilizada no DFT por meio do ajuste do parâmetro de longo alcance  $\omega$  e, conseqüentemente, reduzindo o problema de delocalização dos orbitais moleculares.

Para a maioria dos compostos, ao compararmos com os resultados obtidos por meio das metodologias padrão, obtivemos uma queda em  $\lambda$  de aproximadamente 22%. Isso significa que a descrição física do mecanismo de transferência de carga pode ser severamente afetado se não balancearmos apropriadamente as contribuições de troca do DFT. Já em relação ao PCM, não foi observado uma contribuição significativa nas estimativas.

As análises também mostram que as clorofilas possuem energias de reorganização consideravelmente menores quando comparados a outros compostos. Como essas moléculas cercam fisicamente o complexo coletor de luz, podemos supor a existência de uma barreira

energética responsável por impedir a evasão da carga para fora da região. Essa configuração pode ser um resultado evolutivo capaz de melhorar a eficiência da conversão de energia.

Em seguida, implementamos uma forma alternativa de calcular  $\lambda$  considerando os modos vibracionais da molécula. O resultado foi inesperado, pois as médias dos ensembles diferem significativamente dos resultados obtidos por meio da abordagem de quatro pontos usualmente utilizada. Para todos os casos, obtivemos um desvio padrão significativo, revelando uma variabilidade intrínseca na energia de reorganização dessas moléculas. Por esse motivo, podemos dizer que possivelmente algumas medidas experimentais e principalmente as estimativas teóricas baseadas em valores únicos são simplificações excessivas do problema. Por fim, moléculas de clorofila apresentaram maior sensibilidade vibracional que as xantofilas.



## CAPÍTULO 6

APÊNDICES

### **Dados adicionais para a estimativa de $\lambda$**

A segunda coluna da tabela 6.1 mostra dados de  $\lambda$  obtidos com o uso do PCM. A segunda indica os parâmetros ótimos e a proporção relativa se comparado com o valor padrão do  $\omega_0$  do  $\omega$ B97XD.

Moléculas	PCM $\lambda_{b/e}$ (eV)	$\omega(a_0^{-1})$ ( $\omega/\omega_0$ )
Clorofila A	0,21/0,30	0,1261 (0,63)
Clorofila B	0,27/0,27	0,1174 (0,59)
Clorofila C1	0,24/0,28	0,1261 (0,63)
Feofitina A	—/0,34	0,1261 (0,63)
Anteraxantina	0,50/0,51	0,1174 (0,59)
Cantaxantina	0,43/0,65	0,1087 (0,54)
Neoxantina	0,60/0,75	0,1174 (0,59)
Luteína	0,47/0,49	0,1125 (0,56)
Violaxantina	0,46/0,51	0,1174 (0,59)
Zeaxantina	0,53/0,55	0,1174 (0,59)
3-Hidroxi.	0,47/0,62	0,1087 (0,54)
Dihidrobiliverdina	0,63/0,41	0,1349 (0,67)
Peridinina	0,48/0,56	0,1262 (0,63)
Ficocianobilina	0,82/0,71	0,1350 (0,67)
$\beta$ -caroteno	0,52/0,49	0,1174 (0,59)

Tabela 6.1: Reorganização da auto-troca do pigmento com o uso do PCM. A última coluna contém o parâmetro  $\omega$  ajustado correspondente junto com, entre parênteses, a razão relativa do  $\omega$  ajustado e o valor padrão do  $\omega_0$  para o funcional. As moléculas pertencentes ao grupo da clorofila estão destacadas em verde claro, enquanto as compostos de xantofila estão em azul claro. Adaptado de "Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected Functionals". Acesso em março de 2023 [39].

## Distribuição da energia de reorganização para as xantofilas

Aqui temos a distribuição de probabilidade da energia de reorganização de 6 moléculas do grupo das xantofilas.

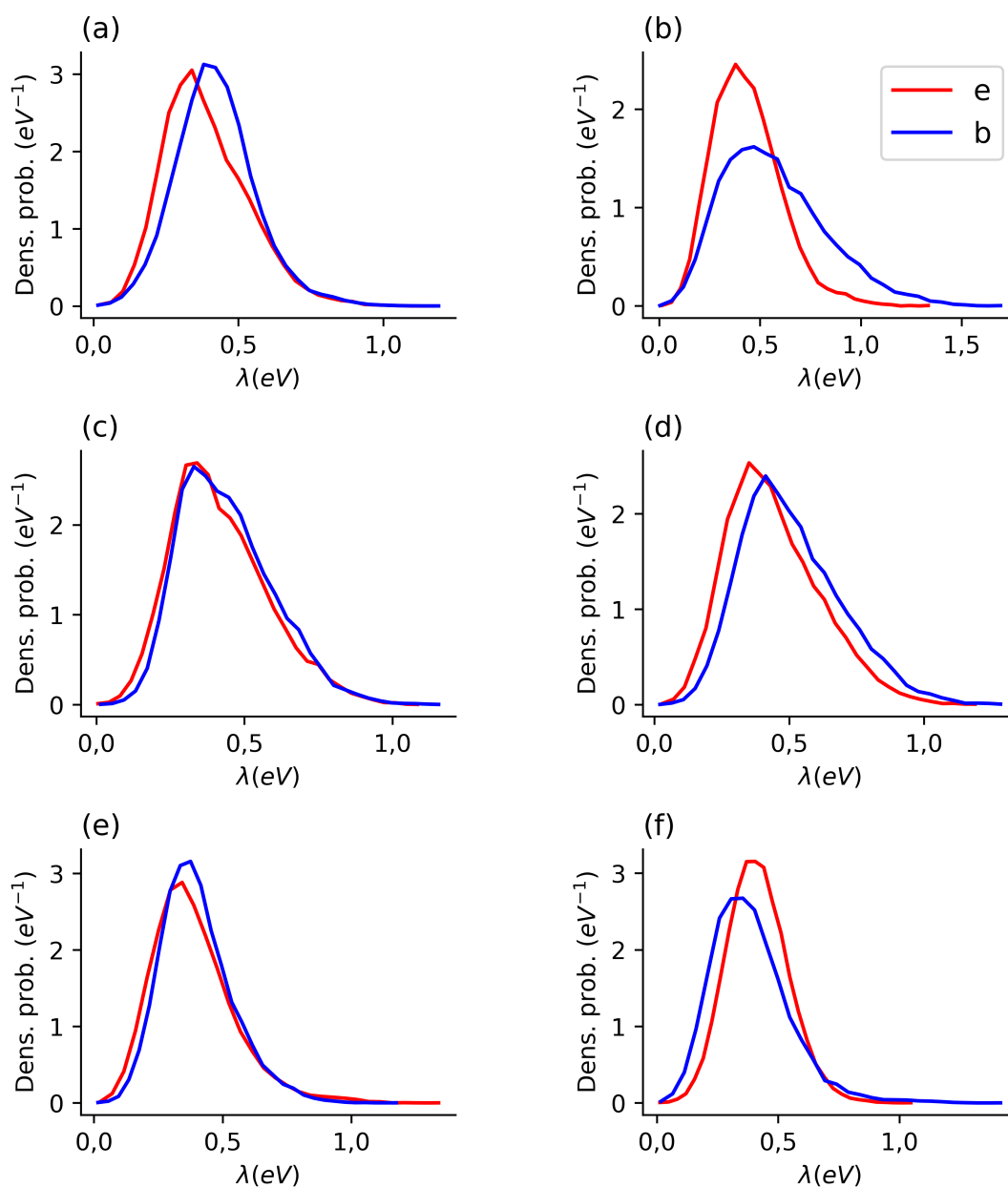


Figura 6.1: Distribuição de probabilidade Violaxantina, Zeaxantina, Cantaxantina, Neoxantina, Anteraxantina e Luteína. A distribuição em vermelho se refere ao caso do elétron enquanto a distribuição em azul se refere ao caso do buraco.

## Energia livre de Gibbs

Mapas de calor para energia livre de Gibbs. Aqui são consideradas as energias livres de Gibbs associadas às reações de transferência de buraco e de elétron entre todas as combinações possíveis entre duas das 15 moléculas. No primeiro gráfico, estamos tratando da transferência de carga positiva.

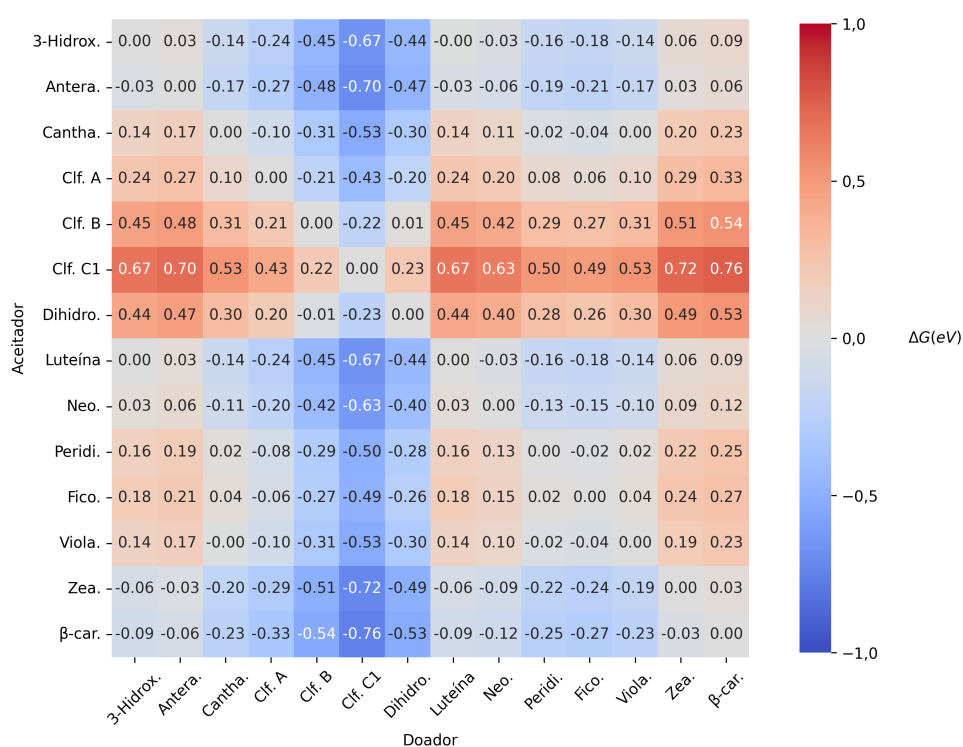


Figura 6.2: Energia livre de Gibbs para todas as moléculas estudadas nesse trabalho. Nesse gráfico, foi considerada a carga positiva (buraco).

Já no gráfico 6.3, consideramos a transferência de carga negativa.

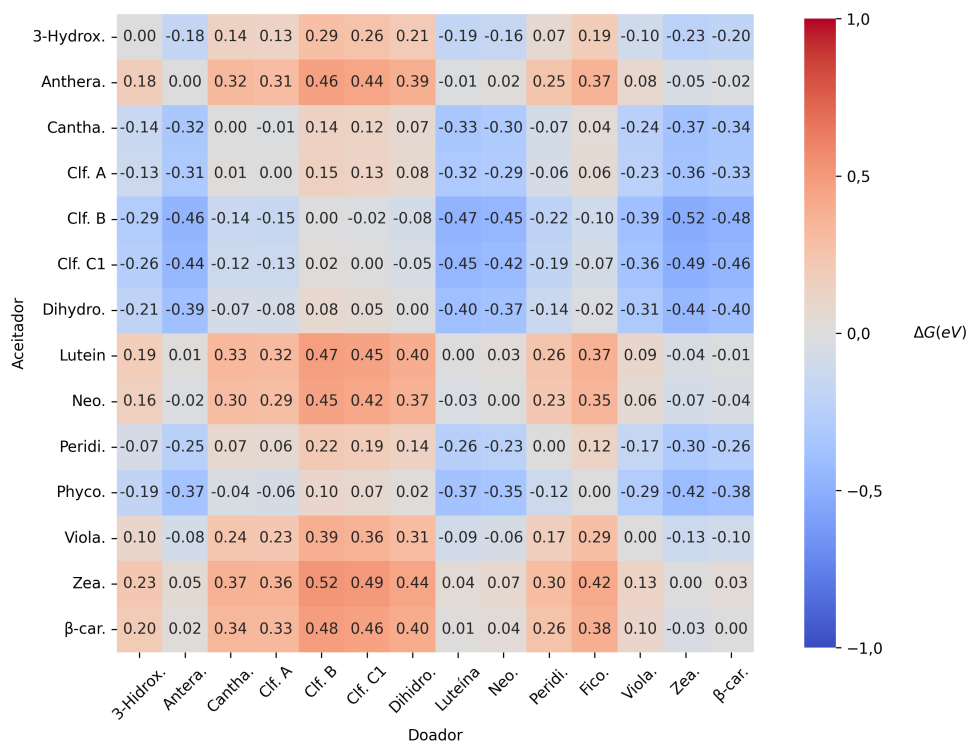


Figura 6.3: Energia livre de Gibbs para todas as moléculas estudadas nesse trabalho. Nesse gráfico, foi considerada a carga negativa (elétron).

## Distribuição da razão para xantofilas

Distribuição de probabilidade da razão da taxa  $k_{ens}$  calculada pelo método dos ensembles pela taxa  $k_{4pontos}$  calculada utilizando o método tradicional dos 4 pontos.

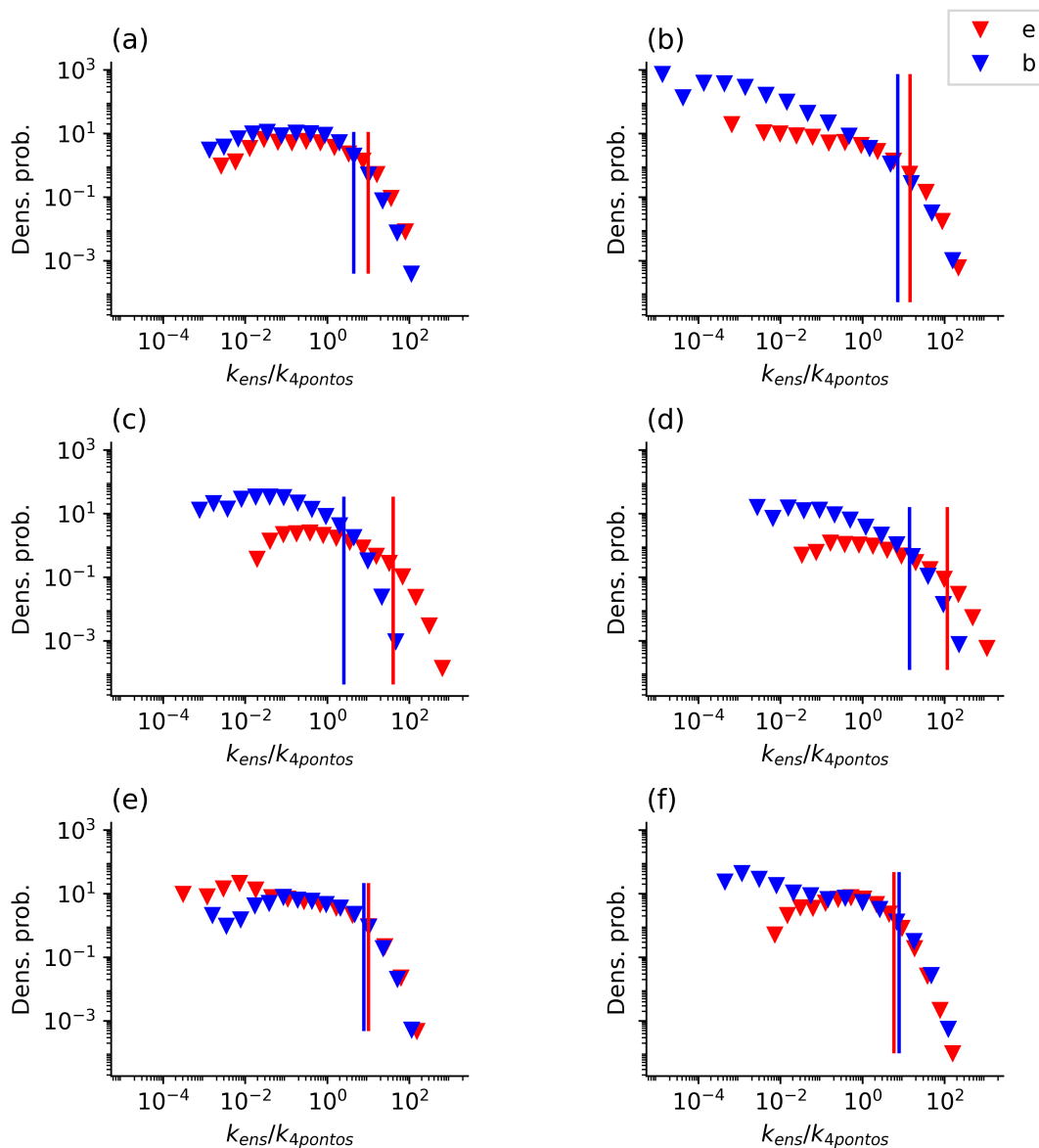


Figura 6.4: Distribuição da razão entre a taxa de transferência de carga dada pelo ensemble e a calculada pelo método padrão dos 4 pontos ( $k_{ens}/k_{4pontos}$ ). Essa distribuição é calculada para Violaxantina (a), Zeaxantina (b), Cantaxantina (c), Neoxantina (d), Anteraxantina (e) e Luteína (f). A distribuição em vermelho se refere ao caso do elétron e, em azul, ao caso do buraco.

## Referências Bibliográficas

- [1] Petra Fromme and Ingo Grotjohann. Overview of photosynthesis. *Photosynthetic Protein Complexes: A Structural Approach*, pages 1–22, 2008.
- [2] Chenglong Wang, Da Xing, and Qun Chen. A novel method for measuring photosynthesis using delayed fluorescence of chloroplast. *Biosensors & bioelectronics*, 20(3):454—459, October 2004.
- [3] Oluwaseun Adedokun, Olufunke Lydia Adedeji, Ismaila Taiwo Bello, Mojinyinola Kofoworola Awodele, and Ayodeji Oladiran Awodugba. Fruit peels pigment extracts as a photosensitizer in zno-based dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Impact*, 3:100039, 2021.
- [4] David O Hall, Sergei A Markov, Yoshitomo Watanabe, and K Krishna Rao. The potential applications of cyanobacterial photosynthesis for clean technologies. *Photosynthesis research*, 46(1):159–167, 1995.
- [5] Teera Butburee, Pongkarn Chakthranont, Chaiyasit Phawa, and Kajornsak Faungnawakij. Beyond artificial photosynthesis: prospects on photobiorefinery. *ChemCatChem*, 12(7):1873–1890, 2020.
- [6] Wenguang Tu, Yong Zhou, and Zhigang Zou. Photocatalytic conversion of co<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Advanced Materials*, 26(27):4607–4626, 2014.

- [7] Qingyuan Zhang, Xiangming Xiao, Bobby Braswell, Ernst Linder, Fred Baret, and Berrien Moore III. Estimating light absorption by chlorophyll, leaf and canopy in a deciduous broadleaf forest using modis data and a radiative transfer model. *Remote Sensing of Environment*, 99(3):357–371, 2005.
- [8] Souloke Sen, Vincenzo Mascoli, Nicoletta Liguori, Roberta Croce, and Lucas Visscher. Understanding the relation between structural and spectral properties of light-harvesting complex ii. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(20):4313–4322, 2021.
- [9] S Creighton, JK Hwang, A Warshel, WW Parson, and J Norris. Simulating the dynamics of the primary charge separation process in bacterial photosynthesis. *Biochemistry*, 27(2):774–781, 1988.
- [10] Sujith Puthiyaveetil, Bart Van Oort, and Helmut Kirchhoff. Surface charge dynamics in photosynthetic membranes and the structural consequences. *Nature Plants*, 3(4):1–9, 2017.
- [11] Nicoletta Liguori, Pengqi Xu, Ivo HM Van Stokkum, Bart Van Oort, Yinghong Lu, Daniel Karcher, Ralph Bock, and Roberta Croce. Different carotenoid conformations have distinct functions in light-harvesting regulation in plants. *Nature communications*, 8(1):1–9, 2017.
- [12] Sebastian Thallmair, Petteri A Vainikka, and Siewert J Marrink. Lipid fingerprints and cofactor dynamics of light-harvesting complex ii in different membranes. *Biophysical journal*, 116(8):1446–1455, 2019.



- [13] Biaobiao Zhang and Licheng Sun. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews*, 48(7):2216–2264, 2019.
- [14] Ben Hankamer, Florian Lehr, Jens Rupprecht, Jan H Mussgnug, Clemens Posten, and Olaf Kruse. Photosynthetic biomass and h<sub>2</sub> production by green algae: from bioengineering to bioreactor scale-up. *Physiologia plantarum*, 131(1):10–21, 2007.
- [15] Xu-Bing Li, Chen-Ho Tung, and Li-Zhu Wu. Semiconducting quantum dots for artificial photosynthesis. *Nature Reviews Chemistry*, 2(8):160–173, 2018.
- [16] Robert E Blankenship. Origin and early evolution of photosynthesis. *Photosynthesis research*, 33(2):91–111, 1992.
- [17] Nicoletta Liguori, Roberta Croce, Siewert J Marrink, and Sebastian Thallmair. Molecular dynamics simulations in photosynthesis. *Photosynthesis research*, 144(2):273–295, 2020.
- [18] Andreas Dreuw, Graham R Fleming, and Martin Head-Gordon. Chlorophyll fluorescence quenching by xanthophylls. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(15):3247–3256, 2003.
- [19] Jonathan M Morris and Graham R Fleming. Quantitative modeling of energy dissipation in arabidopsis thaliana. *Environmental and Experimental Botany*, 154:99–109, 2018.
- [20] Peter Heathcote, Paul K Fyfe, and Michael R Jones. Reaction centres: the structure and evolution of biological solar power. *Trends in biochemical sciences*, 27(2):79–87, 2002.
- [21] Minjung Son, Alberta Pinnola, Roberto Bassi, and Gabriela S Schlau-Cohen. The electro-

- nic structure of lutein 2 is optimized for light harvesting in plants. *Chem*, 5(3):575–584, 2019.
- [22] PG Wu and Ludwig Brand. Resonance energy transfer: methods and applications. *Analytical biochemistry*, 218(1):1–13, 1994.
- [23] Rudolph A Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *The Journal of chemical physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [24] Tamar Stein, Leeor Kronik, and Roi Baer. Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8):2818–2820, 2009.
- [25] Emil Proynov and Jing Kong. Correcting the charge delocalization error of density functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(8):4633–4638, 2021.
- [26] Heather J Kulik. Perspective: Treating electron over-delocalization with the dft+ u method. *The Journal of chemical physics*, 142(24):240901, 2015.
- [27] Paula Mori-Sánchez, Aron J Cohen, and Weitao Yang. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Physical review letters*, 100(14):146401, 2008.
- [28] Larissa dos Santos Born. Mecanismos de conversão de Éxcitons tripletos em dispositivos hiperfluorescentes. 2022.

- [29] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [30] FP Rosselli. Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de kohn-sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros. *São Carlos, São Paulo, Brasil*, 2006.
- [31] Miriam M Quintal, Amir Karton, Mark A Iron, A Daniel Boese, and Jan ML Martin. Benchmark study of dft functionals for late-transition-metal reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(2):709–716, 2006.
- [32] Raffaella Demichelis, Bartolomeo Civalleri, Matteo Ferrabone, and Roberto Dovesi. On the performance of eleven dft functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(2):406–415, 2010.
- [33] Igo T Lima, Andriele da S Prado, Joao BL Martins, Pedro Henrique de Oliveira Neto, Artemis M Ceschin, Wiliam F da Cunha, and Demetrio A da Silva Filho. Improving the description of the optical properties of carotenoids by tuning the long-range corrected functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):4944–4950, 2016.
- [34] Laxman Pandey, Curtis Doiron, John S Sears, and Jean-Luc Brédas. Lowest excited states and optical absorption spectra of donor–acceptor copolymers for organic photovoltaics: a new picture emerging from tuned long-range corrected density functionals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(41):14243–14248, 2012.

- [35] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [36] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. In *Marco Antonio Chaer Nascimento*, pages 89–102. Springer, 2014.
- [37] Richard P Feynman. *Statistical mechanics: a set of lectures*. CRC press, 2018.
- [38] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(9):5816–5824, 2021.
- [39] Tiago de Sousa Araújo Cassiano, Leonardo Evaristo de Sousa, Ricardo Gargano, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Electronic and vibrational contributions to the reorganization energy of photosynthetic pigments. *Chemical Physics Letters*, 815:140384, 2023.
- [40] Joseph W Ochterski. Thermochemistry in gaussian. *Gaussian Inc*, 1:1–19, 2000.
- [41] Anup Thomas, Ramesh Kumar Chitumalla, Avinash L Puyad, KV Mohan, and Joonkyung Jang. Computational studies of hole/electron transport in positional isomers of linear oligo-thienoacenes: Evaluation of internal reorganization energies using density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1089:59–67, 2016.
- [42] Rudolph A Marcus. On the theory of electron-transfer reactions. vi. unified treatment for homogeneous and electrode reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 43(2):679–701, 1965.

- [43] Muhammet Erkan Köse and Kirk S Schanze. Prediction of internal reorganization energy in photoinduced electron transfer processes of molecular dyads. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(45):9478–9486, 2020.
- [44] Jean-Luc Brédas, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu, and Jérôme Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chemical reviews*, 104(11):4971–5004, 2004.
- [45] David P McMahon and Alessandro Troisi. Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(6):941–946, 2010.
- [46] Rudolph A Marcus and Norman Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 811(3):265–322, 1985.
- [47] Nicolas G Martinelli, Yoann Olivier, Stavros Athanasopoulos, Mari-Carmen Ruiz Delgado, Kathryn R Pigg, Demétrio A da Silva Filho, Roel S Sánchez-Carrera, Elisabetta Venuti, Raffaele G Della Valle, Jean-Luc Brédas, et al. Influence of intermolecular vibrations on the electronic coupling in organic semiconductors: the case of anthracene and perfluoropentacene. *ChemPhysChem*, 10(13):2265–2273, 2009.
- [48] Sofia Canola and Fabrizia Negri. Anisotropy of the n-type charge transport and thermal effects in crystals of a fluoro-alkylated naphthalene diimide: a computational investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(39):21550–21558, 2014.
- [49] Simone Di Motta, Melania Siracusa, and Fabrizia Negri. Structural and thermal effects on

- the charge transport of core-twisted chlorinated perylene bisimide semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42):20754–20764, 2011.
- [50] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1):1–17, 2012.
- [51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [52] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615–6620, 2008.
- [53] Koji Hasegawa and Takumi Noguchi. Density functional theory calculations on the die-

- lectric constant dependence of the oxidation potential of chlorophyll: implication for the high potential of p680 in photosystem ii. *Biochemistry*, 44(24):8865–8872, 2005.
- [54] Sérgio Filipe Sousa, Pedro Alexandrino Fernandes, and Maria João Ramos. Gas-phase geometry optimization of biological molecules as a reasonable alternative to a continuum environment description: fact, myth, or fiction? *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(52):14231–14236, 2009.
- [55] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Geraldo Magela e Silva, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Fast predictions of exciton diffusion length in organic materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(14):4066–4071, 2019.
- [56] Hong Cheng, Rui-Min Han, Jian-Ping Zhang, and Leif H Skibsted. Electron transfer from plant phenolates to carotenoid radical cations. antioxidant interaction entering the marcus theory inverted region. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(4):942–949, 2014.
- [57] Farzaneh Zanjanchi and Javad Beheshtian. Natural pigments in dye-sensitized solar cell (dssc): a dft-tddft study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(4):795–805, 2019.
- [58] Thomas K<sup>́</sup>orzd<sup>́</sup>orfer and Jean-Luc Bredas. Organic electronic materials: recent advances in the dft description of the ground and excited states using tuned range-separated hybrid functionals. *Accounts of chemical research*, 47(11):3284–3291, 2014.
- [59] Jean-Luc Brédas. Organic electronics: does a plot of the homo–lumo wave functions provide useful information?, 2017.

- [60] Tanai Cardona, Arezki Sedoud, Nicholas Cox, and A William Rutherford. Charge separation in photosystem ii: a comparative and evolutionary overview. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1817(1):26–43, 2012.
- [61] Peter Jahns and Alfred R Holzwarth. The role of the xanthophyll cycle and of lutein in photoprotection of photosystem ii. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1817(1):182–193, 2012.