



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Desenvolvimento de Métodos e Aplicativos para o Estudo do Transporte de Elétrons em Sistemas-Modelo

Otávio Luís de Santana

Recife-PE Brasil

Fevereiro / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Desenvolvimento de Métodos e Aplicativos para o Estudo do Transporte de Elétrons em Sistemas-Modelo

Otávio Luís de Santana*

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química
da UFPE como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Fevereiro / 2004

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

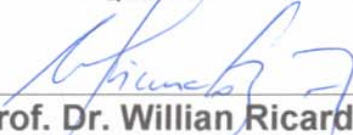
Aprovada:



Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Departamento de Física da UFPE



Prof. Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite
Departamento de Física da UNESP

***“Desenvolvimento de Métodos e Aplicativos para o Estudo do
Transporte de Elétrons em Sistemas-Modelo”***

por

OTÁVIO LUÍS DE SANTANA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
25 de outubro de 2004

*A meus pais,
pelo amor que, a mim, dedicaram.*

*A Helô,
pelo amor que, em mim, despertou.*

*A Henrique,
pelo amor que, por mim, floresceu.*

“Todas as ciências exatas são dominadas pela idéia da aproximação.”

Bertrand Russell

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã.”

Edward Teller

Agradecimentos

Vivemos um processo de contínuo aprendizado em todo o tempo decorrido na Pós-Graduação. Não apenas devido ao conhecimento científico adquirido, mas, também, pelos laços de amizade que criamos com professores, estudantes e funcionários do centro.

Agora, diante de um trabalho concluído, sinto-me com uma grande dívida de gratidão. Uma dívida que não pode ser paga e que nunca me foi cobrada. Dívida que foi sendo criada não apenas pelas incontáveis contribuições, muitas vezes dadas sem a percepção de sua importância, mas também pelas coisas que não podem ser descritas com palavras. Algo que vai ficar comigo, para sempre, e que não há como expressar.

Tenho tanto a agradecer e tão poucas palavras para descrever meu reconhecimento por todos os que me permitiram chegar aqui. No entanto, mesmo sabendo que não posso agradecer da maneira que, de fato, gostaria, quero mencionar algumas pessoas que tiveram especial participação na elaboração deste trabalho.

Agradeço a meus pais, por toda a dedicação, sem a qual, certamente, nenhuma de minhas conquistas seria possível. Em especial a *Jorge Santana*, meu pai, por tudo que representa para mim e pelo árduo e extenso trabalho de revisão do texto.

A minha esposa, *Heloyse Andrade*, pelo amor despertado em mim, por sua dedicação e compreensão, pela linda criança que colocou nesse mundo, por fazer parte de minha vida e por todo o apoio, em tantos momentos e de tantas formas, sem o qual muito pouco desse trabalho teria sido feito.

Ao meu orientador, *Prof. Arnóbio da Gama*, por sua orientação, pelas muitas e importantes sugestões que me fez e pelo tanto que me incentivou a desenvolver e a concluir este trabalho, sempre demonstrando total confiança na minha capacidade para realizar tudo o que aqui foi feito.

Ao *Prof. Ricardo Longo*, por sua co-orientação e suas oportunas e precisas sugestões, que, em especial, possibilitaram significativos avanços no tratamento de reações TE fotoinduzidas.

A meus amigos *Silmar do Monte* e *Elizete Ventura*, pelo apoio incondicional em momentos difíceis, particularmente para a conclusão deste trabalho.

A todos os *professores, amigos e funcionários* do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, que, de muitas formas, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao amigo *Carlos Lopes*, por tantas vezes e de tantas formas me apoiar, em especial por sua ajuda na atualização de meu computador, com o qual o presente trabalho foi quase totalmente realizado.

Finalmente, ao *CNPq*, pelo suporte financeiro durante o período do meu doutoramento em Química.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	10
ÍNDICE DE FIGURAS	12
RESUMO	16
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2 ABORDAGEM TEÓRICA	23
2.1 TEORIA QUÂNTICA DAS REAÇÕES TE.....	24
2.1.1 <i>Cálculo de Caminhos de Tunelamento</i>	25
2.1.1.1 <i>Cálculo de Fatores de Importância</i>	31
2.1.1.2 <i>Cálculo de Elementos $G_{ij}(E_{tun})$ da Ponte</i>	32
2.1.1.3 <i>Cálculo de Contribuições Totais</i>	33
2.1.1.4 <i>Cálculo de Importância dos Sítios da Ponte</i>	34
2.1.2 <i>Cálculo de Regiões “Quentes” e “Frias”</i>	34
2.1.3 <i>Cálculo de $\beta_{DA}^{ef}(E_{tun})$ com Grupos D-A Volumosos</i>	35
2.1.4 <i>Teste da Aproximação de Dois Níveis</i>	37
2.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	38
2.2.1 <i>Método HF e Funções de Base</i>	38
2.2.2 <i>Método CI e Funções de Configuração</i>	42
2.2.3 <i>Método AM1</i>	44
2.2.4 <i>Método CNDO/S</i>	44
2.2.5 <i>Método INDO/S</i>	45
CAPÍTULO 3 SISTEMAS ESTUDADOS E METODOLOGIA DE CÁLCULO.....	46
CAPÍTULO 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	52
4.1 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA COM O ÂNGULO.....	53
4.1.1 <i>Estudo das Conformações</i>	53
4.1.2 <i>Estudo da Probabilidade de Transição</i>	54
4.2 ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM METILENOS.....	63
4.2.1 <i>Estudo das Conformações</i>	63
4.2.2 <i>Estudo da Localização</i>	64
4.2.3 <i>Estudo da Probabilidade de Transição</i>	66
4.2.4 <i>Estudo da Energia de Tunelamento</i>	68
4.2.5 <i>Estudo do Acoplamento: Caminhos e Regiões</i>	71
4.3 ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS.....	97
4.3.1 <i>Estudo das Conformações</i>	97
4.3.2 <i>Estudo da Localização</i>	98
4.3.3 <i>Estudo da Probabilidade de Transição</i>	99
4.3.4 <i>Estudo da Energia de Tunelamento</i>	102
4.3.5 <i>Estudo do Acoplamento: Correlação entre Métodos</i>	102

4.4	ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA	106
4.4.1	<i>Estudo das Conformações</i>	106
4.4.2	<i>Estudo da Localização</i>	107
4.4.3	<i>Estudo da Probabilidade de Transição</i>	112
4.4.4	<i>Estudo da Energia de Tunelamento</i>	125
4.4.5	<i>Estudo do Acoplamento: Correlação entre Métodos</i>	127
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....		131
APÊNDICES		135
APÊNCIDE A: FOTOSSÍNTESE.....		136
A.1	UM BREVE HISTÓRICO DO ESTUDO DA FOTOSSÍNTESE	136
A.2	AS REAÇÕES DEPENDENTES DE LUZ.....	141
A.2.1	<i>Os Pigmentos Fotossintetizantes</i>	144
A.2.2	<i>O Cloroplasto</i>	146
A.2.3	<i>Os Fotossistemas</i>	148
A.2.4	<i>Modelo para as Reações Dependentes de Luz</i>	150
A.2.5	<i>Controle da Transferência Intramolecular</i>	164
A.3	AS REAÇÕES INDEPENDENTES DE LUZ	166
A.3.1	<i>A Via Fotossintética de 3 Carbonos: O Ciclo de Calvin</i> ..	166
A.3.2	<i>A Via Fotossintética de 4 Carbonos</i>	168
A.4	OS PRODUTOS DA FOTOSSÍNTESE.....	169
A.5	CONCLUSÃO.....	169
APÊNDICE B: EQUAÇÕES UTILIZADAS PELO PROGRAMA.....		171
B.1	EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA QUÂNTICA DAS REAÇÕES TE	171
B.2	MODELO DE UM ELÉTRON E MODELO DE DOIS ESTADOS	176
B.3	DETERMINAÇÃO DO FATOR ELETRÔNICO	178
B.4	PARTICIONAMENTO DE LÖWDIN	182
B.5	PARTICIONAMENTO DA FUNÇÃO DE GREEN E RENORMALIZAÇÃO.....	186
B.5.1	<i>Equivalência entre Particionamento PL e FG</i>	186
B.5.2	<i>Interação Efetiva e Energia de Tunelamento</i>	188
B.5.3	<i>Renormalização por Funções de Green</i>	190
B.6	TRATAMENTO DE SISTEMAS COM GRUPOS D-A VOLUMOSOS	193
B.7	GENERALIZAÇÃO DO MODELO DE CAMINHOS DE TUNELAMENTO	196
B.8	PROPAGADOR NO TEMPO E PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO	198
B.9	CÁLCULO DO ERRO NA APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS	204
APÊNDICE C: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA		206
C.1	RECURSOS E LIMITAÇÕES DO PROGRAMA PROPAG	206
C.2	UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA PROPAG	208
C.2.1	<i>Programa Auxiliar de Manipulação de Saídas</i>	208
C.2.2	<i>Programa de Cálculo do Acoplamento Eletrônico</i>	212
C.2.3	<i>Interface Gráfica</i>	214
C.3	ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA PROPAG.....	216
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		226

LISTA DE ABREVIATURAS

AM1	–	<i>Austin Model 1</i> (Modelo de Austin 1)
CI	–	<i>Configuration Interaction</i> (Interação de Configuração)
CNDO/S	–	<i>Complete Neglect of Differential Overlap —Spectroscopic Version</i> (Negligência Completa do Recobrimento Diferencial — Versão Espectroscópica)
DE	–	Diferença de Energia dos Estados de Interesse
INDO/S	–	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap —Spectroscopic Version</i> (Negligência Intermediária do Recobrimento Diferencial — Versão Espectroscópica)
FFT	–	<i>Fast Fourier Transform</i> (Transformada Rápida de Fourier)
FG	–	Funções de Green
HOMO	–	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto)
LUMO	–	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo)
NBO	–	<i>Natural Bond Orbitals</i> (Orbitais Naturais de Ligação)
PCE	–	Ponto de Cruzamento Evitado
PL	–	Particionamento de Löwdin
STO	–	<i>Slater Type Orbitals</i> (Orbitais do Tipo Slater)
TE	–	Transferência de Elétrons
TK	–	Teorema de Koopmans'

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - ERROS CALCULADOS, SEM SINAL, PARA A APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS, RELATIVOS AOS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDOS COM O MÉTODO AM1 E BASES STO-3G, 4-31G, 6-31G E D95.	61
TABELA 2 - ERROS CALCULADOS, COM SINAL, PARA A APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS, RELATIVOS AOS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDOS COM O MÉTODO AM1 E BASES STO-3G, 4-31G, 6-31G E D95.	61
TABELA 3 - COEFICIENTES DOS ORBITAIS MOLECULARES DE INTERESSE, REFERENTES AOS SÍTIOS DOADOR E ACEITADOR DE ELÉTRONS, PARA AS ESTRUTURAS COM METILENOS, OBTIDOS COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	65
TABELA 4 - ERROS CALCULADOS, SEM SINAL, PARA A APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS, OBTIDOS COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	68
TABELA 5 - ERROS CALCULADOS, COM SINAL, PARA A APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS, OBTIDOS COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	68
TABELA 6 - HOMO E LUMO DA PONTE E ENERGIAS DE TUNELAMENTO, PARA AS ESTRUTURAS COM METILENOS, CALCULADAS COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95 ^A .	70
TABELA 7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RENORMALIZAÇÃO E O DE CAMINHOS, PARA AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	84
TABELA 8 - RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE CAMINHOS, PARA AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	84
TABELA 9 - FATORES DE IMPORTÂNCIA SIMETRIZADOS PARA UMA ESTRUTURA COM BENZENO.	96
TABELA 10 - COEFICIENTES DOS ORBITAIS MOLECULARES DE INTERESSE, REFERENTES AOS SÍTIOS DOADOR E ACEITADOR DE ELÉTRONS, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	99
TABELA 11 - HOMO E LUMO DA PONTE E ENERGIAS DE TUNELAMENTO, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS, CALCULADAS COM O MÉTODO CNDO/S.	102
TABELA 12 - VALORES DO FATOR ELETRÔNICO, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS, COM O USO DO TK E FG, OBTIDOS COM O MÉTODO CNDO/S.	103
TABELA 13 - DADOS DO ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS TK E FG, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS, COM O USO DO CNDO/S.	105
TABELA 14 - DADOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DO PCE, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	109
TABELA 15 - DADOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DO PCE, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	109

TABELA 16 - COEFICIENTES DOS ESTADOS EXCITADOS DE INTERESSE, REFERENTES AS CONFIGURAÇÕES DE EXCITAÇÃO LOCAL E DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	110
TABELA 17 - COEFICIENTES DOS ESTADOS EXCITADOS DE INTERESSE, REFERENTES AS CONFIGURAÇÕES DE EXCITAÇÃO LOCAL E DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	111
TABELA 18 - ERROS CALCULADOS, SEM E COM SINAL, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	125
TABELA 19 - ERROS CALCULADOS, SEM E COM SINAL, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	125
TABELA 20 - 1º E 2º ESTADOS EXCITADOS E ENERGIAS DE TUNELAMENTO, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, CALCULADAS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	126
TABELA 21 - 1º E 2º ESTADOS EXCITADOS E ENERGIAS DE TUNELAMENTO, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, CALCULADAS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	126
TABELA 22 - VALORES DO FATOR ELETRÔNICO, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, COM O USO DO DE E FG, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	128
TABELA 23- VALORES DO FATOR ELETRÔNICO, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, COM O USO DO DE E FG, OBTIDOS COM OS MÉTODOS CNDO/S E INDO/1.	129
TABELA 24 - DADOS DO ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE E FG, PARA AS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA, COM O USO DO CNDO/S E INDO/1.	130
TABELA 25 - DADOS DO ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE E FG, PARA AS ESTRUTURAS COM ZN-PORFIRINA E QUINONA, COM O USO DO CNDO/S E INDO/1.	130

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA LINEAR DOADOR-PONTE-ACEITADOR.	27
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE QUATRO POSSÍVEIS TIPOS DE CAMINHOS EM UM SISTEMA LINEAR DOADOR-PONTE-ACEITADOR.	27
FIGURA 3 - ESTRUTURA COM GRUPOS DE METILENO E PONTE DE BENZENO, UTILIZADA NO ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO ACOPLAMENTO COM O ÂNGULO.	48
FIGURA 4 - ESTRUTURAS ESTUDADAS COM GRUPOS DE METILENO E PONTES DE (N = 1–3): (A) BENZENO, (B) BICICLO-PENTANO E (C) BICICLO-OCTANO.	49
FIGURA 5 - ESTRUTURAS ESTUDADAS COM GRUPOS D-A PORFIRÍNICOS E PONTES DE (N = 1–3): (A) BENZENO E (B) BICICLO-PENTANO.	50
FIGURA 6 - ESTRUTURAS ESTUDADAS COM GRUPOS D-A, PORFIRINA (SEM E COM ZN) E QUINONA, E PONTES DE: (A) BENZENO (N = 1–2), (B) MISTAS DE BENZENO E BICICLO-OCTANO (N = 1–2) E (C) BICICLO-PENTANO (N = 1–3).	51
FIGURA 7 - ESTRUTURAS COM METILENOS E PONTES DE BENZENO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	53
FIGURA 8 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDAS COM O MÉTODO AM1. PONTOS EM PRETO CORRESPONDEM À PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO CALCULADA, E OS EM VERMELHO, À CURVA DE REFERÊNCIA.	54
FIGURA 9 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDAS COM A BASE STO–3G.	55
FIGURA 10 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDAS COM A BASE 4–31G.	55
FIGURA 11 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDAS COM A BASE 6–31G.	56
FIGURA 12 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, OBTIDAS COM A BASE D95.	56
FIGURA 13 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ENTRE OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, PARA OS SISTEMAS MB1M1-XX, OBTIDAS COM A BASE STO–3G.	57
FIGURA 14 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ENTRE OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, PARA OS SISTEMAS MB1M2-XX, OBTIDAS COM A BASE STO–3G.	58
FIGURA 15 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ENTRE OS ÂNGULOS DE 60° E 90°, PARA OS SISTEMAS MB1M1-XX, OBTIDAS COM A BASE D95.	59

FIGURA 16 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ENTRE OS ÂNGULOS DE 60° E 90° , PARA OS SISTEMAS MB1M2-XX, OBTIDAS COM A BASE D95.	60
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DO PERÍODO, ACOPLAMENTO E LOCALIZAÇÃO MÉDIA COM O ÂNGULO ENTRE OS METILENOS E O ANEL BENZÊNICO, OBTIDAS COM A BASE STO-3G.	62
FIGURA 18 - VARIAÇÃO DO PERÍODO, ACOPLAMENTO E LOCALIZAÇÃO MÉDIA COM O ÂNGULO ENTRE OS METILENOS E O ANEL BENZÊNICO, OBTIDAS COM A BASE D95.	62
FIGURA 19 - ESTRUTURAS COM METILENOS E PONTES DE BENZENO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	63
FIGURA 20 - ESTRUTURAS COM METILENOS E PONTES DE BICICLO-PENTANO E BICICLO-OCTANO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	64
FIGURA 21 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM METILENOS, OBTIDAS COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	67
FIGURA 22 - VARIAÇÃO DAS ENERGIAS E INTERAÇÃO EFETIVAS EM FUNÇÃO DA ENERGIA, PARA OS SISTEMAS COM METILENOS, OBTIDAS COM A BASE D95.	69
FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO PERCENTUAL CUMULATIVA DAS CONTRIBUIÇÕES TOTAIS DOS CAMINHOS DE DIVERSAS ORDENS PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BICICLO-PENTANO, OBTIDA COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	71
FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO PERCENTUAL CUMULATIVA DAS CONTRIBUIÇÕES TOTAIS DOS CAMINHOS DE DIVERSAS ORDENS PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BICICLO-OCTANO, OBTIDA COM AS BASES STO-3G, 4-31G E D95.	72
FIGURA 25 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO) E “FRIAS” (EM AZUL), CALCULADAS PELO MÉTODO DE RENORMALIZAÇÃO, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BENZENO (BASES STO-3G, 4-31G E D95), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	73
FIGURA 26 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO), “FRIAS” (EM AZUL) E “NEUTRAS” (EM BRANCO), OBTIDAS PELO MÉTODO DE RENORMALIZAÇÃO, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BICICLO-PENTANO (BASES STO-3G, 4-31G E D95) E BICICLO-OCTANO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	74
FIGURA 27 - DENSIDADES DE CARGA DOS ORBITAIS MOLECULARES DE INTERESSE HOMO E HOMO-1 PARA AS ESTRUTURAS COM UNIDADES DE BICICLO-PENTANO, OBTIDAS COM A BASE STO-3G.	76
FIGURA 28 - DENSIDADES DE CARGA DOS ORBITAIS MOLECULARES DE INTERESSE HOMO E HOMO-1 PARA AS ESTRUTURAS COM UNIDADES DE BICICLO-OCTANO, OBTIDAS COM A BASE STO-3G.	77
FIGURA 29 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO) E “FRIAS” (EM AZUL), OBTIDAS PELO MÉTODO DE CAMINHOS, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BENZENO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	78

FIGURA 30 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO), “FRIAS” (EM AZUL) E “NEUTRAS” (EM BRANCO), OBTIDAS PELO MÉTODO DE CAMINHOS, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BICICLO-PENTANO E BICICLO-OCTANO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	79
FIGURA 31 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO) E “FRIAS” (EM AZUL), OBTIDAS PELO MÉTODO DE CAMINHOS EFETIVOS, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BENZENO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	80
FIGURA 32 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO), “FRIAS” (EM AZUL) E “NEUTRAS” (EM BRANCO), OBTIDAS PELO MÉTODO DE CAMINHOS EFETIVOS, PARA AS PONTES COM UNIDADES DE BICICLO-PENTANO E BICICLO-OCTANO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	81
FIGURA 33 - REGIÕES “QUENTES” (EM VERMELHO), “FRIAS” (EM AZUL) E “NEUTRAS” (EM BRANCO), OBTIDAS PELO MÉTODO DE CAMINHOS, PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE CÁLCULO (BASE STO-3G), COM CORTE DE 10% PARA FATORES DE IMPORTÂNCIA.	83
FIGURA 34 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MB1M1.	85
FIGURA 35 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MB2M1.	86
FIGURA 36 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MB3M1.	87
FIGURA 37 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCP1M.	88
FIGURA 38 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCP2M.	89
FIGURA 39 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCP3M.	90
FIGURA 40 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCO1M.	91
FIGURA 41 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCO2M.	92
FIGURA 42 - RESULTADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%) E TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE STO-3G, PARA A ESTRUTURA MBCO3M.	93
FIGURA 43 - RESULTADOS SIMETRIZADOS DO CÁLCULO DE REGIÕES DE IMPORTÂNCIA (CORTE: 10%), OBTIDOS COM A BASE D95, PARA AS ESTRUTURAS COM PONTES DE BENZENO.	95

FIGURA 44 - RESULTADOS SIMETRIZADOS DO CÁLCULO DE TEMPERATURA, OBTIDOS COM A BASE D95, PARA AS ESTRUTURAS COM PONTES DE BENZENO.	95
FIGURA 45 - ESTRUTURAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BENZENO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	97
FIGURA 46 - ESTRUTURAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BICICLO-PENTANO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	98
FIGURA 47 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BENZENO, OBTIDAS COM O MÉTODO CNDO/S.	100
FIGURA 48 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BICICLO-PENTANO, OBTIDAS COM O MÉTODO CNDO/S.	100
FIGURA 49 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BENZENO, OBTIDAS COM O MÉTODO INDO/1.	101
FIGURA 50 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINAS E PONTES DE BICICLO-PENTANO, OBTIDAS COM O MÉTODO INDO/1.	101
FIGURA 51 - ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE $\Delta(EV)$ CALCULADOS COM O USO DO TK E DE FG PARA AS PONTES DE BENZENO, OBTIDO COM O MÉTODO CNDO/S.	104
FIGURA 52 - ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE $\Delta(EV)$ CALCULADOS COM O USO DO TK E DE FG PARA AS PONTES DE BICICLO-PENTANO, OBTIDO COM O MÉTODO CNDO/S (UNIDADES: EV).	104
FIGURA 53 - ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA COM PONTES DE BENZENO E BICICLO-OCTANO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	106
FIGURA 54 - ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA COM PONTES DE BICICLO-PENTANO E SUAS RESPECTIVAS NOMENCLATURAS.	107
FIGURA 55 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINA-QUINONA, ANTES E DEPOIS DA DETERMINAÇÃO DO PCE, OBTIDAS COM O MÉTODO CNDO/S.	113
FIGURA 56 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM PORFIRINA-QUINONA, ANTES E DEPOIS DA DETERMINAÇÃO DO PCE, OBTIDAS COM O MÉTODO INDO/1.	116
FIGURA 57 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM ZN-PORFIRINA-QUINONA, ANTES E DEPOIS DA DETERMINAÇÃO DO PCE, OBTIDAS COM O MÉTODO CNDO/S.	119
FIGURA 58 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA OS SISTEMAS COM ZN-PORFIRINA-QUINONA, ANTES E DEPOIS DA DETERMINAÇÃO DO PCE, OBTIDAS COM O MÉTODO INDO/1.	122

RESUMO

Neste trabalho, utiliza-se o *modelo de caminhos de tunelamento eletrônico* para *reações térmicas de transferência de elétrons*, no estudo de sistemas do tipo doador-ponte-aceitador. Esse modelo permite uma descrição pormenorizada da importância de cada sítio orbital da ponte molecular na propagação da interação, que constitui uma quantidade fundamental no controle da velocidade de reação da transferência de elétrons. Com essa finalidade, empregam-se, com os devidos ajustes, duas metodologias, de modo a estender a sua aplicação. A primeira, de cálculo de *fatores de importância*, permite descrever quantitativamente a relevância de sítios orbitais e atômicos do sistema molecular. A segunda, de *particionamento dos grupos doador, aceitador e ponte*, possibilita o uso do método de *renormalização*, em sistemas contendo *grupos doador e aceitador volumosos*. Aplica-se, também, o formalismo de *funções de Green*, no cálculo da *probabilidade de transição* para *reações fotoinduzidas de transferência de elétrons*, o que permite testar a validade do *modelo de dois estados*, freqüentemente empregado no cálculo do *acoplamento eletrônico*. Para isso, desenvolveu-se um algoritmo de automatização para a determinação do *ponto de cruzamento*, baseado na metodologia de cargas pontuais. O procedimento de cálculo de fatores de importância permitiu quantificar a contribuição do sistema π para a propagação da interação em sistemas contendo pontes de benzeno. A metodologia de particionamento de grupos doador e aceitador volumosos possibilitou tratar sistemas contendo porfirinas. Além disso, o cálculo da probabilidade de transição, em sistemas de transferência fotoinduzida, contendo porfirina e quinona, permitiu mostrar que o ponto de mínimo para o *fator eletrônico*, detectado a partir do ajuste de cargas em um processo iterativo automatizado, corresponde à condição de dois estados para a reação de transferência.

ABSTRACT

The *electronic tunneling pathways model* for *thermal reactions of electron transfer* is used to study model systems of donor-bridge-acceptor type. This model allows to a detailed description of the importance of each orbital site of the molecular bridge in the interaction propagation, that constitutes a fundamental quantity in the control of the electron transfer reaction rate. With this purpose, they are used, with the due adjustments, two methodologies, in order to extend its application. The first one, of *importance factors* calculation, allows quantitatively describing the relevance of orbital and atomic sites of the molecular system. Second, of *partitioning of the donor, acceptor and bridge groups*, it makes possible the use of the *renormalization* method, in systems that contain bulky donor and acceptor groups. It is applied, also, the formalism of *Green's functions* in the calculation of the *transition probability* for *photoinduced electron transfer reactions*, that allows to test the validity of the *two states model*, frequently used in the *electronic coupling* calculation. For this, an algorithm of automatization for the determination of the crossing point, based on the point charges methodology was developed. The procedure of calculation of importance factors allowed to quantify the contribution of the π system for the interaction propagation in systems contends benzene bridges. The partitioning methodology of bulky donor and acceptor groups made possible to treat systems containing porphyrins. Moreover, the calculation of the transition probability, in systems of photoinduced transfer, containing porphyrins and quinones, allowed to show that the point of minimum for the *electronic factor*, detected from the charges adjustment in an automatized iterative process, corresponds to the condition of two states for the transfer reaction.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Reações de *transferência de elétrons* (TE) desempenham um papel importante em processos biológicos, como ocorre em etapas da fotossíntese¹, envolvendo o transporte de um elétron (ou buraco) entre dois estados de carga localizada (estados reagente e produto). O entendimento do mecanismo microscópico de funcionamento desses sistemas é relevante, porque torna possível o desenvolvimento de análogos artificiais eficientes na conversão de luz [1, 2].

A existência de reações TE a longas distâncias, em meios biológicos, foi inicialmente citada por Szent-Györgyi, em 1941 [3]. Desde então, determinações de estruturas cristalográficas e medidas de velocidade de transferência têm permitido mostrar que etapas de reações TE, em proteínas naturais [4] e artificiais [5, 6], apresentam um decaimento aproximadamente exponencial com a distância, um comportamento típico de *tunelamento eletrônico* [7, 8].

O decaimento exponencial da velocidade da reação TE não-adiabática é atribuído à dependência do *acoplamento eletrônico* em relação à distância. Na ausência de meio protéico, o acoplamento decresce exponencialmente com a distância doador-aceitador, decorrência direta do decaimento da função de onda atômica. No entanto, na presença de proteína, o decaimento da função de onda com a distância ocorre mais rapidamente, do que o observado para o acoplamento eletrônico, levando à conclusão de que a proteína desempenha um papel fundamental no controle da reação TE. Devido às grandes distâncias em geral envolvidas (tipicamente da ordem de 10–30 Å) [4], a interação direta é desprezível e a transferência é facilitada por estados intermediários providos pelo meio, que atua como ponte.

¹ A propósito, ver Apêndice A.

Essas observações levaram a um debate, no meio científico, sobre se a proteína provê um meio uniforme de barreira de tunelamento, como mencionado por Dutton [4], ou se existem *caminhos* [9, 10] por onde a transferência ocorre preferencialmente, como defendido por Gray [5].

O conceito de caminhos, que se baseia no fenômeno de tunelamento eletrônico, através da proteína, tem-se mostrado bem atraente, em particular devido ao trabalho de Beratan [10], cujo modelo sugere haver, no meio protéico, regiões “quentes” e “frias”, que promovem ou prejudicam, respectivamente, a propagação da interação na reação TE. Bons resultados vêm sendo obtidos por esse modelo, na previsão e reprodução de dados experimentais [11, 12]. Ele se tem revelado especialmente útil em sistemas grandes, como em moléculas biológicas, onde as previsões são efetuadas a partir de cálculos simples, com parâmetros obtidos do método Huckel estendido ou de cálculos semi-empíricos, constituindo uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de novos sistemas supramoleculares sintéticos. Recentes contribuições ao modelo têm sido propostas, levando ao conceito de tubos de transferência de elétrons [13]. No entanto, esse modelo demanda muitos recursos computacionais, devido ao elevado número de seqüências orbitais a serem testadas, além de não ser um método formalmente exato.

O acoplamento eletrônico, que é uma quantidade importante no controle da velocidade da reação TE, pode ser obtido sob a forma de uma interação efetiva entre dois estados, através de um processo de renormalização, com o uso do método de *funções de Green* (FG) [14]. O método FG foi incorporado ao modelo de caminhos, substituindo a abordagem inicial pela teoria da perturbação [15].

No Departamento de Química Fundamental (DQF), do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), vem-se estruturando um grupo de trabalho voltado para a investigação de reações TE, já tendo produzido uma série de

pesquisas [16, 17, 18, 19]. É nesse âmbito que se insere o presente estudo.

Este trabalho tem três objetivos. O primeiro é estudar a propagação da interação eletrônica em sistemas de transferência de elétrons do tipo doador-ponte-aceitador, preservando a interpretação simples do modelo de caminhos de tunelamento, incorporando o formalismo de funções de Green e empregando cálculos mais rigorosos de química quântica. Do ponto de vista puramente eletrônico, as energias e interações dos estados da ponte desempenham um papel fundamental no controle da velocidade da reação TE. Dessa forma, a condutividade depende de fatores como a seqüência de elementos, a presença de pares isolados, bem como a natureza e a orientação de ligações, grupos e cadeias laterais [14]. A procura de caminhos para a propagação da interação eletrônica, entre grupos doador e aceitador de elétrons, através da ponte, é uma estratégia extremamente útil, para que se possa prever como os detalhes da estrutura molecular controlam a condutividade da ponte. As aplicações do método vão desde o estudo de sistemas biológicos de transferência de elétrons [11, 12] à engenharia molecular de sistemas que, inspirados em analogias biológicas [20], se revelem úteis, no desenvolvimento de novos dispositivos nanoeletrônicos [21].

O segundo objetivo consiste na adaptação do modelo de renormalização de interações, visando incluir o caso de grupos volumosos de doação e aceitação de elétrons. De fato, como salientado em trabalhos anteriores [19], o método de renormalização é utilizado para obter o acoplamento eletrônico sob a forma de uma interação efetiva, a partir da redução do sistema a dois níveis. Para que tal redução possa ocorrer, os estados envolvidos na transferência devem ter grande localização nas funções de base utilizadas para representar o sistema efetivo. Essa condição não é diretamente satisfeita, no caso de sistemas onde doador e aceitador de elétrons contêm grande número de átomos, embora os estados de interesse sejam bem localizados nesses grupos.

O terceiro objetivo é estender a aplicação do método de renormalização, de modo a incluir o caso da transferência fotoinduzida, permitindo utilizar-se o formalismo de funções de Green para avaliar a qualidade da aproximação de dois níveis, geralmente assumida, implicitamente, como válida, no cálculo do acoplamento.

As diversas metodologias aqui utilizadas, para o cálculo do *acoplamento eletrônico*, já são bem estabelecidas, com previsões que se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais [10, 11, 18, 19], razão por que este trabalho se volta, exclusivamente, ao estudo teórico do fenômeno da transferência eletrônica intramolecular.

CAPÍTULO 2

ABORDAGEM TEÓRICA

2 ABORDAGEM TEÓRICA

Neste capítulo, faz-se uma breve descrição do formalismo empregado no presente trabalho.

2.1 TEORIA QUÂNTICA DAS REAÇÕES TE

A equação fundamental da teoria quântica das reações de transferência de elétrons (TE), obtida a partir da *regra de ouro de Fermi* e da *distribuição de Boltzmann* para os níveis vibrônicos do reagente, é, em geral, escrita na forma [22]²:

$$k_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{rp}|^2 FC, \quad (1)$$

onde FC é o chamado *fator de Franck-Condon* e V_{rp} , o *acoplamento eletrônico*. Este último é considerado o fator mais importante, no controle quântico da velocidade das reações TE [22].

Algumas aproximações adicionais são frequentemente utilizadas no cálculo do acoplamento eletrônico. Constan do *modelo de um elétron* e do *modelo de dois estados*. E é graças a elas que se obtêm, no instante da reação, as seguintes equações [22]:

$$\begin{aligned} V_{rp} &= \langle \psi_r | V | \psi_p \rangle \approx \langle \phi_D | V | \phi_A \rangle = V_{DA} \\ \Delta &= |\varepsilon_+ - \varepsilon_-| \approx 2|V_{rp}| \approx 2|V_{DA}| \end{aligned} \quad (2)$$

Dessa forma, considera-se que a perturbação V , que acopla as funções do reagente ψ_r e do produto ψ_p (estados multieletrônicos), também acopla os orbitais moleculares ϕ_D e ϕ_A (estados monoelétrônicos). Nessa aproximação, assume-se que o elétron está bem localizado nos estados

² A propósito, ver Apêndice B.

ψ_r e ψ_p , bem como nos orbitais moleculares φ_D e φ_A , e que a quantidade Δ , denominada *fator eletrônico*, que representa a separação entre as curvas dos estados reagente e produto, no ponto de reação, é relacionada à quantidade de interesse V_{rp} . Assumem-se tais aproximações, implicitamente, no método que utiliza o *teorema de Koopmans'* e no de *renormalização por funções de Green*. No primeiro caso, o *fator eletrônico* pode ser aproximado por [22, 23]:

$$\Delta \approx |\varepsilon_D - \varepsilon_A|, \quad (3)$$

em que ε_i corresponde à energia do orbital molecular φ_i . E no segundo, obtém-se o acoplamento eletrônico sob a forma de uma interação efetiva [14, 16, 19]:

$$V_{DA} \approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}), \quad (4)$$

em função da *energia de tunelamento* (E_{tun}), que corresponde à energia do elétron durante a transferência, caracterizando um processo ressonante, de acordo com o princípio de Franck-Condon, sendo determinada em um processo iterativo [17, 24].

2.1.1 Cálculo de Caminhos de Tunelamento

O acoplamento eletrônico, dentro do *modelo de um elétron e dois níveis*, e com o uso do formalismo de *particionamento* [19, 25, 26], pode ser aproximado da seguinte forma³:

$$\begin{aligned} V_{DA} &\approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) = \beta_{DA} + T_{DA}(E_{tun}) \\ \therefore T_{DA}(E_{tun}) &= \sum_{ij} \beta_{Di} G_{ij}(E_{tun}) \beta_{jA}, \quad G_{ij}(E_{tun}) = \left[(E_{tun} \mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij}, \end{aligned} \quad (5)$$

em que β_{ij} corresponde às interações entre sítios i e j , G_{ij} ao elemento de matriz da função de

³ As expressões apresentadas aqui, envolvendo funções de Green, são válidas para bases ortonormais. No entanto, no caso geral, utilizando-se a notação transformada, definida no Apêndice B, as expressões correspondentes possuem a mesma forma.

Green da ponte e $\mathbf{H}$ à matriz de energias e interações do sistema, onde o índice P corresponde ao subespaço de funções da ponte. Os fatores β_{ij} são obtidos a partir da matriz de interações do sistema. Essa matriz pode ser parametrizada [15], no caso de sistemas muito grandes, ou corresponder a qualquer hamiltoniano utilizado em cálculos quânticos [22], como a matriz de Fock (geralmente útil no caso da TE térmica) ou a matriz CI (quando se necessita calcular estados excitados, como na TE fotoinduzida). Essa universalidade da matriz de interações permite a utilização do método em sistemas muito grandes, como proteínas e hélices de DNA [27].

Os elementos de matriz $G_{ij}(E_{tun})$, que representam o efeito da ponte na propagação da interação, contêm a informação de *todos* os caminhos que conectam os sítios i e j da ponte, a partir dos quais se pode obter a expressão generalizada do *modelo de Caminhos de Tunelamento Eletrônico*:

$$\therefore \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) \approx \beta_{DA}^{paths}(E_{tun}) = \beta_{DA} + \sum_i \frac{\beta_{Di}\beta_{iA}}{E_{tun} - \alpha_i} + \sum_{ij} \frac{\beta_{Di}\beta_{ij}\beta_{jA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)} + \sum_{ijk} \frac{\beta_{Di}\beta_{ij}\beta_{jk}\beta_{kA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)(E_{tun} - \alpha_k)} + \dots \quad (6)$$

A Equação 6 define o conceito de *caminho* [5, 9, 10], ao conectar os sítios D e A , através de interações de sítios intermediários da ponte. Cada somatório agrupa caminhos de uma determinada ordem, correspondente ao número de índices no somatório, onde ela é definida como o número de sítios na ponte, “visitados” em um dado caminho. Nessa equação, podem-se identificar os chamados *fatores de decaimento*:

$$t_{ij}(E_{tun}) = \frac{\beta_{ij}}{E_{tun} - \alpha_j},$$

que descrevem a diminuição da interação entre pares de sítios intermediários i e j da ponte.

O conceito de *caminho* pode ser mais bem compreendido por meio da Figura 1 e Figura 2. Nelas, linhas cheias correspondem a sítios atômicos; linhas pontilhadas, a sítios orbitais (funções de base); e linhas curvas, a interações entre orbitais, com as setas indicando o sentido do caminho considerado.

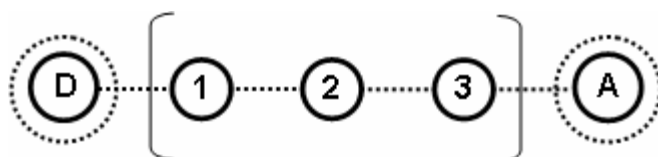


Figura 1 - Representação esquemática de um sistema linear doador-ponte-aceitador.

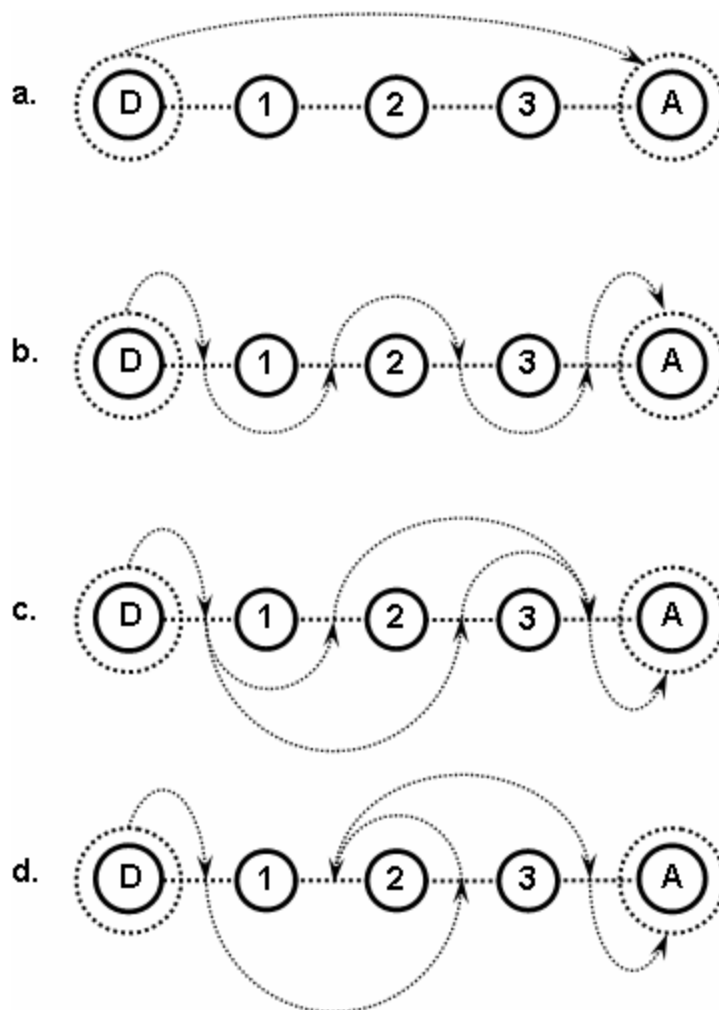


Figura 2 - Representação esquemática de quatro possíveis tipos de caminhos em um sistema linear doador-ponte-aceitador.

A Figura 1 representa um sistema linear do tipo doador-ponte-aceitador, no qual a ponte, mostrada em destaque, é representada por 3 sítios atômicos. Ressalte-se a existência de dois orbitais localizados em D e A , respectivamente. A Figura 2 representa quatro possíveis tipos de caminho, no sistema considerado: o primeiro (a) representa o único caminho direto de ordem zero, correspondendo à interação via espaço β_{DA} ; o segundo caso (b) representa um caminho direto, de ordem 4; o terceiro (c) representa dois possíveis caminhos diretos com saltos, de ordem 3; o quarto caso (d) representa um caminho com retorno e saltos, de ordem 4.

É importante salientar que, apesar da terminologia empregada no modelo de caminhos, o formalismo *não* afirma que o elétron salta de um orbital para outro. No entanto, o método permite identificar as regiões que promovem ou prejudicam a transferência de carga, a partir da determinação das interações de maior contribuição para o *acoplamento eletrônico*, para uma dada representação da estrutura eletrônica, como indicado pela Equação 6.

Cada termo dos somatórios da Equação 6 tem a forma da expressão de McConnell [28], obtida a partir da *teoria de perturbação* para uma cadeia unidimensional, em que se prevê um decaimento exponencial do acoplamento em relação à distância [29]. Pode-se entender que, na Equação 5, vários desses caminhos contribuem para a parte do acoplamento eletrônico devido às ligações, em cada termo $\beta_{Di}G_{ij}(E_{tun})\beta_{jA}$. Dessa forma, é possível estudar quais os sítios que mais contribuem para o acoplamento eletrônico, determinando-se os termos $\beta_{Di}G_{ij}(E_{tun})\beta_{jA}$ mais relevantes e procurando-se os caminhos que maximizam o produto dos fatores de decaimento para um dado par i e j .

Embora a Equação 6 seja válida, em princípio, para qualquer tipo de base, tem-se afirmado que a base de *orbitais atômicos* não oferece uma boa descrição para o cálculo de *caminhos* [30, 31]. Isso ocorre porque E_{tun} assume valores próximos das energias dos orbitais atômicos, o que faz com que os fatores $t_{ij} = \beta_{ij}/(E_{tun} - \alpha_j)$ sejam grandes. Dessa forma, os

somatórios da Equação 6 não convergem. Para a convergência é necessário que:

$$|\beta_{ij}| \ll |E_{tun} - \alpha_j|,$$

o que implica em valores de energias dos orbitais distantes da energia de tunelamento E_{tun} , garantindo fatores de decaimento pequenos. Sugere-se, então, o uso de orbitais naturais de ligação (NBO, *Natural Bond Orbitals*) [32] ou orbitais localizados (ou de ligação) [33, 34, 35] para a solução desse problema.

Expressões semelhantes à da Equação 6 têm sido utilizadas no cálculo de acoplamentos em metalo-proteínas [15], no qual se usam parâmetros, para descrever as diversas interações. Nesses trabalhos, o principal mérito tem sido a distinção entre as contribuições das diversas interações: ligações covalentes, pontes de hidrogênio e interações de van der Waals.

Um aspecto importante da Equação 6 reside na determinação da chamada *Regra de Paridade* [22, 36, 37], que prevê uma mudança de sinal no valor da contribuição para o acoplamento, de acordo com a *ordem do caminho* (o número de sítios i presentes em cada somatório), tendo sido utilizada no desenvolvimento de “*superpontes*” [38].

O modelo de caminhos envolve a procura de um conjunto de fatores de decaimento t_{ij} , que maximizem as contribuições para o acoplamento. Tais fatores são fixos, uma vez que se possua a matriz de interações e seja determinada a energia de tunelamento [19, 24]. Calculados os fatores de decaimento, têm-se dois problemas a resolver. O primeiro consiste no desenvolvimento de um algoritmo de procura. O segundo, no número de possibilidades, que se torna crítico, mesmo no caso de sistemas-modelo. Por exemplo: para uma ponte com N sítios orbitais (dos quais nem todos são necessariamente relevantes para o decaimento da interação), considerando-se caminhos de ordem n , sem espalhamentos (ou seja, cada sítio “visitado” é

incluído no caminho uma única vez), o número de possibilidades é de $N!n!/(N-n)!$ ⁴. No caso de caminhos com espalhamentos, o número é $n!$. Dessa forma, o número de possibilidades cresce muito rapidamente com o número de sítios na ponte e a ordem de caminhos a considerar. Vale salientar que é preciso considerar caminhos de diversas ordens, o que torna o número deles infinito, porque não há, a princípio, nenhuma restrição quanto à ordem dos caminhos, devido à possibilidade de espalhamentos. No entanto, pode-se supor que nem todos os sítios da ponte sejam relevantes ao acoplamento eletrônico e que caminhos que incluam retornos e espalhamentos tenham pequenas contribuições. Portanto, é bastante útil o planejamento de estratégias que tornem possível a redução prévia do tamanho do sistema e um direcionamento na procura a ser efetuada.

Com essa finalidade, três estratégias podem ser utilizadas em conjunto, duas das quais permitem a redução do sistema e o direcionamento na procura de caminhos mais relevantes. São elas: o *cálculo dos elementos de matriz da função de Green da ponte* [19] (que permite identificar os sítios mais eficientes de “entrada” e “saída” da ponte, podendo ser utilizados como os pontos de “início” e “fim”, respectivamente, no processo de procura, e evitando-se os pares de pequenas contribuições) e o *cálculo de fatores de importância dos sítios orbitais da ponte* [39] (que fornece um critério para a identificação da importância relativa de cada sítio, facultando separar os que tenham pequenas contribuições)⁵. A terceira estratégia consiste no *cálculo das contribuições totais de diversas ordens* [40], correspondente a cada somatório da Equação 6. Isso torna possível testar se caminhos com retornos e espalhamentos contribuem pouco para o acoplamento eletrônico, além de aplicar-se nos casos de caminhos que incluem saltos. Uma vez efetuada a procura de caminhos, é possível determinar a *importância dos sítios da ponte*,

⁴ Nesta expressão, $n < N$.

executando uma análise dos caminhos calculados.

2.1.1.1 Cálculo de Fatores de Importância

Obtêm-se os fatores de importância $f(i)$, a partir de diversas reduções do sistema a dois níveis efetivos, mediante a técnica de renormalização [14, 16, 19], determinando-se o valor do acoplamento para o sistema com o sítio correspondente removido [39], de acordo com a equação:

$$f(i) = \frac{V_{DA} - V_{DA}(i)}{V_{DA}} \approx \frac{\beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) - \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}, i)}{\beta_{DA}^{ef}(E_{tun})}, \quad (7)$$

onde $V_{DA}(i)$ se refere ao acoplamento eletrônico do sistema com o sítio i removido.

O número de fatores a serem calculados é igual ao número de sítios na ponte, crescendo, portanto, de maneira suave com o tamanho do sistema considerado. O tempo de cálculo de cada fator, no entanto, cresce com o quadrado do número de orbitais no sistema.

Um fator pequeno indica que a remoção do sítio i não altera significativamente o valor do acoplamento eletrônico, sendo, assim, um sítio que contribui pouco em sua composição. Um fator significativo de sinal positivo indica que o acoplamento piora com a remoção do sítio i , o que significa que o sítio é favorável na composição do acoplamento⁶. Um fator de sinal negativo indica o oposto.

Uma vez identificados os orbitais com fatores de importância pequenos, renormaliza-se o sistema com tais sítios removidos, mantendo-se os de valor significativo, tanto positivos quanto

⁵ No artigo citado, os fatores de importância são obtidos para unidades de aminoácidos.

⁶ Essa interpretação é certamente válida, na hipótese de não haver inversão de sinal entre V_{DA} e $V_{DA}(i)$. Com efeito, uma inversão de sinal poderia indicar uma instabilidade numérica.

negativos, o que pode reduzir consideravelmente o tamanho do sistema e, conseqüentemente, o número de caminhos a considerar.

Espera-se que o número de sítios a separar seja proporcionalmente maior, em relação aos sítios remanescentes, no caso de sistemas grandes, pois, nesse caso, deverá haver muitas interações pequenas, cujos sítios contribuem pouco para o acoplamento eletrônico. Em outras palavras: a redução deve ser tanto mais significativa, quanto maior o sistema em estudo.

2.1.1.2 Cálculo de Elementos $G_{ij}(E_{tun})$ da Ponte

A interação efetiva (Equação 5) pode ser escrita na forma:

$$\beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) = \beta_{DA} + \sum_{ij} \beta_{Di} G_{ij}(E_{tun}) \beta_{jA}, \quad (8)$$

onde $G_{ij}(E_{tun})$ representa o elemento de matriz da função de Green da ponte. Tais elementos de matriz levam em conta (de maneira implícita e exata, para uma dada matriz de interações) todos os caminhos (diretos, com retornos ou espalhamentos e de todas as ordens) entre os sítios identificados pelos índices do elemento de matriz aos quais eles se referem. Portanto, o cálculo desses elementos permite evitar os pares que levarão a caminhos pouco eficientes.

O número de elementos a serem calculados cresce com o quadrado do número de sítios na ponte. Nem todos, porém, precisam ser calculados, pois a matriz $\mathbf{G}$ é hermitiana, ou seja: $G_{ij} = G_{ji}^*$. Portanto, para N sítios orbitais na ponte, há N elementos diagonais e $N(N-1)/2$ elementos de matriz não-diagonais únicos, em um total de $N(N+1)/2$ elementos a serem calculados. Esse número, por sua vez, também pode ser reduzido, separando-se os sítios que tenham pequenas contribuições na composição do acoplamento, determinados a partir do cálculo dos fatores de importância orbitais, renormalizando os sítios remanescentes. Dessa forma, os “caminhos efetivos”, calculados posteriormente, levam em conta os sítios que foram separados.

2.1.1.3 Cálculo de Contribuições Totais

Um terceiro método bastante útil consiste no cálculo das contribuições totais de diversas ordens, associado à técnica de *particionamento*, que pode auxiliar na verificação da suposição de que caminhos que envolvam retornos e espalhamentos tenham pequenas contribuições. Desse modo, apenas caminhos diretos, que se afastam do ponto “inicial” e se aproximam do ponto “final”, são considerados, e testa-se a suposição de que eles sejam os mais relevantes⁷.

Para executar o cálculo de caminhos, é necessário especificar um valor máximo para as ordens a considerar. Um valor limite natural, a partir do qual não se podem determinar caminhos sem retornos e espalhamentos, é o número de átomos na ponte. Quanto maior a ordem, maior a proporção de caminhos com retornos e espalhamentos. Portanto, quanto mais rápida a convergência, em termos da ordem da contribuição total, maior a composição de caminhos diretos no acoplamento. Se a composição das contribuições totais convergir rapidamente para o valor da interação efetiva, significa que os caminhos diretos são, de fato, os mais relevantes.

De acordo com a Equação 6, a contribuição total de cada ordem de caminhos é dada pelo somatório com o número de índices correspondentes. Ou seja, o primeiro termo β_{DA} está associado ao caminho de ordem zero (salto direto); o primeiro somatório, ao conjunto de caminhos de ordem um (um único sítio da ponte visitado); o segundo, ao conjunto de ordem dois (dois sítios visitados), e assim por diante (Equação 9).

⁷ Caso seja necessário, pode-se facilmente evitar a restrição de “caminhos diretos”.

$$\begin{aligned}
& \sum_i \frac{\beta_{Di} \beta_{iA}}{E_{tun} - \alpha_i} && \rightarrow \text{Contrib. Total de } 1^a \text{ Ordem} \\
& \sum_{ij} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)} && \rightarrow \text{Contrib. Total de } 2^a \text{ Ordem} \\
& \sum_{ijk} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jk} \beta_{kA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)(E_{tun} - \alpha_k)} && \rightarrow \text{Contrib. Total de } 3^a \text{ Ordem} \\
& \vdots
\end{aligned} \tag{9}$$

2.1.1.4 Cálculo de Importância dos Sítios da Ponte

A importância de cada sítio da ponte, atômico ou orbital, pode ser determinada, a partir do método de caminhos, comparando-se a contribuição de todos os caminhos calculados com a contribuição daqueles que não incluem o sítio correspondente, de maneira semelhante ao efetuado na Equação 7. Dessa forma, calcula-se a importância $g(i)$ pela equação:

$$g(i) = \frac{V_{DA} - V_{DA}(i)}{V_{DA}} \approx \frac{\beta_{DA}^{paths}(E_{tun}) - \beta_{DA}^{paths}(E_{tun}, i)}{\beta_{DA}^{paths}(E_{tun})} \tag{10}$$

2.1.2 Cálculo de Regiões “Quentes” e “Frias”

Em geral, mesmo com todos os procedimentos realizados para a redução do sistema e obtenção dos caminhos mais relevantes, o número destes continua sendo elevado, o que dificulta a interpretação dos resultados. Diante desse fato, o *cálculo de fatores de importância* [39], que é uma etapa anterior à do cálculo de caminhos, torna-se mais informativo. Uma variação no método apresentado anteriormente, para o *cálculo de fatores de importância orbitais*, pode ser realizada: trata-se do *cálculo de fatores de importância atômicos*, que possibilita a determinação de regiões “quentes” e “frias” para a propagação da interação [41]. A vantagem desse procedimento consiste no fato de que nenhuma aproximação adicional é efetuada, de modo que todos os caminhos, de todas as ordens, são implicitamente considerados nos fatores de importância, o que torna o procedimento formalmente exato.

Para o cálculo de cada fator $f(i)$, calcula-se o acoplamento $V_{DA}(i)$, a partir da remoção de todos os orbitais da ponte, que façam parte do centro i , renormalizando-se o sistema obtido para dois níveis efetivos. Dessa forma, é possível identificar os sítios que contribuem pouco para a propagação da interação (nos quais o fator correspondente é pequeno, segundo critério de corte previamente definido — regiões “neutras” de propagação), sítios que são favoráveis à propagação (nos quais o fator é positivo — regiões “quentes”) e sítios desfavoráveis (de interferência destrutiva, nos quais o fator é negativo — regiões “frias”).

2.1.3 Cálculo de $\beta_{DA}^{ef}(E_{tun})$ com Grupos D-A Volumosos

Uma restrição no cálculo do acoplamento eletrônico está associada à questão da localização. Em sistemas de transferência de elétrons, os estados eletrônicos de interesse (geralmente orbitais moleculares de fronteira, no caso da TE térmica, ou estados excitados, no caso da TE fotoinduzida) devem estar bem localizados nos grupos doador e aceitador de elétrons. Em sistemas-modelo, esses grupos podem ser pequenos, de modo que os estados de interesse estejam bem localizados em apenas duas funções da base (orbitais atômicos ou de ligação, no caso da TE térmica, ou configurações puras do CI, no caso da TE fotoinduzida), cada uma centrada em um dos grupos. Em sistemas de interesse, nem sempre os grupos doador e aceitador de elétrons são pequenos, como é o caso de porfirinas (grupos doadores) e quinonas (grupos aceptadores). Nesses casos, a condição de localização em duas funções da base não é, em geral, satisfeita, embora a localização dos estados de interesse nos grupos D-A possa ser.

A estratégia de particionamento dos grupos doador e aceitador de elétrons separadamente permite uma transformação da base, contornando-se o problema da localização nas funções de base originais, e obtendo-se um novo conjunto de funções onde a condição de localização seja satisfeita. Com isso, as novas matrizes de interações **H** e coeficientes dos estados **C** possuem a seguinte forma:

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1_D}^D & \dots & 0 & \beta'_{1_D 1_P} & \dots & \beta'_{1_D N_P} & \beta'_{1_D 1_A} & \dots & \beta'_{1_D N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \varepsilon_{N_D}^D & \beta'_{N_D 1_P} & \dots & \beta'_{N_D N_P} & \beta'_{N_D 1_A} & \dots & \beta'_{N_D N_A} \\ \hline \beta'_{1_P 1_D} & \dots & \beta'_{1_P N_D} & \alpha_{1_P 1_P}^P & \dots & \beta'_{1_P N_P} & \beta'_{1_P 1_A} & \dots & \beta'_{1_P N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta'_{N_P 1_D} & \dots & \beta'_{N_P N_D} & \beta_{N_P 1_P}^P & \dots & \alpha_{N_P N_P}^P & \beta'_{N_P 1_A} & \dots & \beta'_{N_P N_A} \\ \hline \beta'_{1_A 1_D} & \dots & \beta'_{1_A N_D} & \beta'_{1_A 1_P} & \dots & \beta'_{1_A N_P} & \varepsilon_{1_A}^A & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta'_{N_A 1_D} & \dots & \beta'_{N_A N_D} & \beta'_{N_A 1_P} & \dots & \beta'_{N_A N_P} & 0 & \dots & \varepsilon_{N_A}^A \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} c'_{1_D 1_D} & \dots & c'_{1_D N_D} & c'_{1_D 1_P} & \dots & c'_{1_D N_P} & c'_{1_D 1_A} & \dots & c'_{1_D N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c'_{N_D 1_D} & \dots & c'_{N_D N_D} & c'_{N_D 1_P} & \dots & c'_{N_D N_P} & c'_{N_D 1_A} & \dots & c'_{N_D N_A} \\ \hline c_{1_P 1_D} & \dots & c_{1_P N_D} & c_{1_P 1_P} & \dots & c_{1_P N_P} & c_{1_P 1_A} & \dots & c_{1_P N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{N_P 1_D} & \dots & c_{N_P N_D} & c_{N_P 1_P} & \dots & c_{N_P N_P} & c_{N_P 1_A} & \dots & c_{N_P N_A} \\ \hline c'_{1_A 1_D} & \dots & c'_{1_A N_D} & c'_{1_A 1_P} & \dots & c'_{1_A N_P} & c'_{1_A 1_A} & \dots & c'_{1_A N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c'_{N_A 1_D} & \dots & c'_{N_A N_D} & c'_{N_A 1_P} & \dots & c'_{N_A N_P} & c'_{N_A 1_A} & \dots & c'_{N_A N_A} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Para obter a condição de localização nos grupos doador e aceitador, não há necessidade de se diagonalizar o bloco da ponte, como mostram as Equações 11 e 12. Obtém-se, com essa estratégia, um conjunto de estados eletrônicos do doador (de autovalores ε_i^D , não interagentes entre si, porém interagentes com os do aceitador e com as funções de base da ponte) e do aceitador (de autovalores ε_i^A , não interagentes entre si, porém interagentes com os do doador e com as funções de base da ponte). No caso de sistemas de transferência de elétrons, tal procedimento deve conduzir, no *ponto de cruzamento evitado* (PCE, ou simplesmente *ponto de cruzamento*, correspondente ao estado de transição da reação TE), a uma descrição de estados eletrônicos, do sistema completo, bem localizados em duas funções da nova base, centradas nos grupos doador e aceitador de elétrons.

2.1.4 Teste da Aproximação de Dois Níveis

O formalismo de funções de Green fornece informações a respeito da evolução temporal dos estados [42], proporcionando um critério para testar a validade da *aproximação de dois níveis* [43]. A aproximação pode ser testada, a partir da *transformada inversa de Fourier* de $G_{DA}(E)$, que está associada com a probabilidade de transição do elétron entre estados eletrônicos localizados no doador e no aceitador [42]:

$$\begin{aligned} P_{DA}(t, t_0) &= |G_{DA}(t, t_0)|^2 \\ G_{DA}(t, t_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{DA}(E) \exp[-iE(t - t_0)/\hbar] dE \end{aligned} \quad (13)$$

Na *teoria de perturbação dependente do tempo* [44], a probabilidade de transição entre dois estados, acoplados por uma perturbação constante, possui uma dependência senoidal em relação ao tempo:

$$P_{if}(t, t_0) = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\text{sen}[\omega_{if}(t - t_0)/2]}{\omega_{if}/2} \right\}^2,$$

onde V_{if} é a interação entre os estados i e f , e ω_{if} a frequência angular associada a transição entre os estados correspondentes (*frequência de Bohr*).

O período T de uma função senoidal ao quadrado é a metade do período T' de uma função senoidal de mesmo argumento. Dessa forma, é possível estabelecer a seguinte relação:

$$\begin{aligned} P_{if}(t, t_0) &\propto \left\{ \text{sen} \left[\frac{\omega_{if}}{2} (t - t_0) \right] \right\}^2 = \left\{ \text{sen} \left[\frac{2\pi}{T'} (t - t_0) \right] \right\}^2 \\ 2T &= T', \quad \frac{2\pi}{T'} = \frac{\omega_{if}}{2}, \quad 2|V_{if}| \approx \Delta_{if} = \hbar \omega_{if} \Rightarrow |V_{if}| \approx \frac{\pi \hbar}{T} \propto \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Ou seja, o período de transição entre dois estados é inversamente proporcional ao acoplamento entre os estados envolvidos na transferência.

Quando a probabilidade de transição, calculada a partir da Equação 13, tiver um comportamento senoidal, a aproximação de dois níveis é considerada satisfatória⁸. Essa condição, que fornece um critério para o cálculo do erro, na aproximação de dois níveis⁹, corresponde à situação em que os estados envolvidos na transferência de elétrons estão suficientemente distantes dos demais estados, ou seja, quando as diferenças de energia entre o estado doador/aceitador ($\alpha_{D(A)}$) e os estados da ponte (α_i 's) são grandes, comparadas com os valores de acoplamento doador/aceitador com a ponte ($\beta_{D(A)i}$). Nesse caso, os estados do doador e do aceitador pouco se misturam com os estados da ponte [45] e tem-se, no ponto de cruzamento:

$$|\phi_{D(A)}\rangle \approx \frac{\sqrt{2}}{2}|D\rangle \pm \frac{\sqrt{2}}{2}|A\rangle \quad (\text{estados igualmente localizados}).$$

2.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Podem-se empregar métodos *ab initio* ou semi-empíricos para o cálculo do *acoplamento eletrônico*. No caso de cálculos *ab initio*, em nível de Hartree-Fock, a escolha da base constitui uma etapa importante. Cálculos semi-empíricos exigem a prévia escolha do método adequado, de acordo com o tipo de parametrização empregada.

A seguir, apresentam-se os principais aspectos a respeito dos métodos empregados no cálculo de estrutura eletrônica e utilizados neste trabalho.

2.2.1 Método HF e Funções de Base

O método *Hartree-Fock* (HF), equivalente à *aproximação de orbitais moleculares*,

⁸ Nesse caso, a carga oscila entre os grupos doador e aceitador, com frequência dada pelo acoplamento.

⁹ A propósito, ver Apêndice B.

fornece, como solução, a *melhor* função de onda eletrônica para o estado fundamental, descrita por um único determinante de Slater (função de onda antissimétrica, satisfazendo o *princípio de exclusão de Pauli*). É freqüentemente utilizado para descrever a distribuição de elétrons em um determinado sistema molecular e constitui o ponto de partida para diversos métodos mais precisos.

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores para a função de onda eletrônica. No método HF, o hamiltoniano de N -elétrons é aproximado por N hamiltonianos efetivos de um elétron. Os hamiltonianos efetivos satisfazem a equação de Hartree-Fock, que tem a forma:

$$\hat{f}_n |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle, \quad \hat{f} \equiv \text{operador de Fock}, \quad |n\rangle \equiv \text{spin-orbital}.$$

A equação de Hartree-Fock é, na realidade, uma pseudo-equação de autovalores, com spin-orbitais¹⁰ como autofunções e energias ε_i como autovalores. Isso ocorre porque o operador de Fock possui uma dependência funcional com os spin-orbitais, que são as soluções da equação. O operador tem a forma:

$$\hat{f}_n = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(n),$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética do elétron n ; o segundo, ao potencial atrativo elétron-núcleo; e o terceiro, ao potencial *médio* experimentado pelo elétron n , devido à presença dos outros elétrons. O potencial de Hartree-Fock, $v^{HF}(n)$, função dos demais spin-orbitais, torna a equação não-linear. O procedimento para a obtenção das soluções é denominado *campo auto-consistente* (SCF, *Self-Consistent-Field*). Nesse procedimento, utiliza-se um conjunto inicial como soluções aproximadas, para a determinação dos potenciais médios,

¹⁰*Spin-Orbital*: função de um elétron, que descreve o spin e a distribuição espacial (*orbital molecular*).

obtendo-se um novo conjunto de soluções para a equação de autovalor, que é empregado para determinar novos potenciais médios, e assim sucessivamente, até obter-se a convergência, ou seja, até que os potenciais médios não mudem significativamente.

As soluções exatas para o operador aproximado são possíveis apenas para átomos. No caso de moléculas, utiliza-se um conjunto de funções de base para descrever a parte espacial dos spin-orbitais: os orbitais moleculares. Levando-se em consideração o fato de moléculas serem formadas por átomos, o método LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) descreve o conjunto de orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos [46, 47, 48]. Dessa forma, os orbitais atômicos, de uma determinada estrutura molecular, constituem um conjunto de funções de base $\{\chi_i\}$, para descrever o conjunto de orbitais moleculares $\{\varphi_n\}$ do sistema, na forma:

$$|\varphi_n\rangle = \sum_i c_{in} |\chi_i\rangle,$$

em que o número de orbitais moleculares calculados, todos linearmente independentes, é igual ao número de funções de base.

Os orbitais atômicos podem ser bem representados por funções STO (*Slater Type Orbitals*), as quais levam em conta a carga nuclear efetiva de átomos polieletrônicos [46]. Embora descrevam razoavelmente bem a forma da densidade eletrônica, essas funções não se mostram convenientes para o cálculo analítico das integrais de três e quatro centros, que aparecem nas equações de Hartree-Fock [47]. No caso de moléculas com mais de dois átomos, utilizam-se, em geral, as funções GTO (*Gaussian Type Orbitals*), que permitem solucionar o problema, a partir de combinações lineares (*contrações*) de funções gaussianas, para substituir as STO [49]. As funções GTO são menos satisfatórias que as STO, como representações de orbitais atômicos, principalmente a pequenas e grandes distâncias do núcleo, mas tornam os cálculos de estrutura eletrônica mais rápidos.

Uma única função STO não é uma representação exata de um orbital atômico. Buscando-se uma flexibilidade variacional maior, costuma-se desdobrar os orbitais atômicos da base, utilizando várias funções por orbital, diferenciadas em seus expoentes orbitais ζ (*bases estendidas* do tipo *n-zeta*) [47], das quais as mais freqüentes correspondem a duas (*duplo zeta*) ou três (*triplo zeta*) funções por orbital. Outros tipos de funções de base muito empregados são o de *valência desdobrada* e os que incluem *funções de polarização* e *funções difusas* [47, 50]. Utilizam-se *funções de polarização* (dos tipos *d* e *f*, para átomos pesados, e do tipo *p*, para leves), visando à melhor descrição das ligações químicas, e *funções difusas* (do tipo *s*), para levar em conta a expansão da densidade eletrônica provocada pela presença de pares isolados ou cargas negativas¹¹.

Funções de base bastante úteis na descrição de problemas de transferência de elétrons, particularmente no cálculo de *caminhos de tunelamento*, são as dos *orbitais naturais de ligação* (NBO) [32]. Este último tipo surgiu como técnica para o estudo de hibridização e efeitos covalentes (ligações) e não-covalentes (anti-ligações), em funções de onda poliatômicas, e está intimamente relacionado ao conceito de pares isolados e ligações químicas. Obtêm-se os orbitais NBO da combinação linear de funções híbridas ortonormais (NHO, *Natural Hybrid Orbitals*), formadas por orbitais atômicos efetivos da camada de valência (NAO, *Natural Atomic Orbitals*), otimizados para uma dada função de onda. Assim, para um dado conjunto de base, chega-se aos orbitais moleculares canônicos (MO, *Molecular Orbitals*) e, numa etapa posterior, determinam-se os orbitais NAO, NHO e NBO, seqüencialmente. Depois, podem-se escrever os orbitais moleculares canônicos, como combinações dos orbitais NBO. A vantagem deste último procedimento está na possibilidade de se determinarem os orbitais moleculares de interesse ($|\varphi_D\rangle$

¹¹Essas funções de base não são empregadas neste trabalho.

e $|\varphi_A\rangle$ e os respectivos elementos da base obtida ($|\chi_D\rangle$ e $|\chi_A\rangle$), renormalizados, a seu tempo, no processo de *redução a dois níveis efetivos*.

Em geral, efeitos de base revelam-se mais importantes do que efeitos de correlação [51]. Segundo estudos anteriores [52], bases do tipo *duplo zeta*, particularmente a de Dunning (D95) [47, 53], têm-se mostrado satisfatórias para o estudo da interação através das ligações. Cálculos com STO-3G e CNDO/S são similares e não muito bons, quando comparados com resultados obtidos com bases mais extensas [51].

2.2.2 Método CI e Funções de Configuração

Com o objetivo de contornar algumas deficiências do método HF–SCF, como a ausência de correlação eletrônica, pode-se introduzir o método de *interação de configuração* (CI, do inglês *Configuration Interaction*) [54]. Um cálculo CI começa com a escolha de um conjunto de *funções de base* $\{\chi_i\}$, a ser utilizado em um cálculo HF–SCF, para a determinação do conjunto de *orbitais moleculares* $\{\varphi_n\}$, ocupados e virtuais. Esses orbitais são utilizados para formar um conjunto de *funções de configuração* (ou *configurações puras*) $\{\phi_i\}$, com o qual se descreve o conjunto de *funções de onda dos estados eletrônicos* $\{\psi_n\}$, na forma:

$$|\psi_n\rangle = \sum_i c_{in} |\phi_i\rangle,$$

onde o número de estados eletrônicos possíveis a serem calculados, todos linearmente independentes, é igual ao número de funções de configuração. No entanto, como o número de configurações é, em geral, elevado, apenas os primeiros estados (o fundamental e os primeiros excitados, de energia mais baixa) são calculados.

Funções de configuração correspondem a determinantes de Slater. A primeira configuração é a função de onda do método HF–SCF. As demais correspondem a determinantes

excitados, onde spin-orbitais, inicialmente ocupados, são substituídos por spin-orbitais virtuais. As configurações são classificadas como de “excitação simples”, “excitação dupla” etc., de acordo com o número de elétrons excitados, de orbitais moleculares ocupados para virtuais.

Apenas as funções de configuração de mesma simetria do estado a ser determinado são incluídas na expansão. O número de configurações, com a simetria apropriada, cresce muito rapidamente em função do número de elétrons e de funções de base. Para N elétrons e p funções de base, o número de configurações é da ordem de p^N [47]. Um cálculo CI que inclua todas as configurações apropriadas, chamado *CI completo* (do inglês *full CI*), somente é computacionalmente possível para sistemas pequenos (N pequeno) e pequenos conjuntos de funções de base (p pequeno). Portanto, é preciso estabelecer que tipos de configuração terão maiores contribuições para a função de onda eletrônica.

Espera-se que a configuração não-excitada (função de onda HF–SCF) tenha a maior contribuição para a função de onda do estado fundamental. Apenas propriedades de 1–elétron, como momento de dipolo, sofrem correções em cálculos CI que incluam somente excitações simples (CI–S). Devido ao *teorema de Brillouin*, sabe-se que a correção de 1ª ordem para a função de onda eletrônica não-perturbada, para um estado fundamental de camada fechada, contém apenas excitações duplas (CI–D). Excitações simples podem dar contribuições indiretas, através de elementos de matriz que acoplem excitações simples e duplas. Dessa forma, comumente se incluem excitações simples e duplas (CI–SD).

A convergência de cálculos CI é bastante lenta, especialmente em cálculos apurados, que necessitam de um número elevado de configurações (10^3 – 10^7 , dependendo do tamanho da molécula). No caso de moléculas grandes, mesmo o uso de muitas configurações (10^7 – 10^8) pode não ser suficiente, e elevar ainda mais o número de configurações é impraticável. Alguns métodos visam reduzir o número de configurações necessárias para a convergência [47].

Um outro problema está na resolução da equação secular, para a obtenção das energias e coeficientes dos estados eletrônicos (fundamental e excitados). Em geral, procura-se determinar apenas os primeiros estados de energia mais baixa, embora se possua um determinante secular de dimensão elevada. A diagonalização direta da matriz CI pode não ser um procedimento computacionalmente viável, sendo necessário o uso de técnicas especiais para a obtenção dos estados de interesse [47].

2.2.3 Método AM1

Desenvolveu-se o método AM1 (*Austin Model I*)¹² [55] com o intuito de corrigir alguns erros do MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [56], como, por exemplo, a falha na reprodução de ligações por pontes de hidrogênio e energias de ativação, que tendem a ser altas. O AM1, assim como o MNDO, utiliza a aproximação NDDO [47] (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), na qual as integrais de *recobrimento* se anulam apenas para orbitais atômicos centrados em diferentes átomos, ortonormalizados durante o cálculo. O método (que desconsidera as integrais de 3 e 4 centros e se restringe apenas aos elétrons da camada de valência), foi parametrizado para reproduzir calor de formação, geometria molecular, momento dipolar e energias de ionização. Tem-se mostrado bastante satisfatório, no que diz respeito à reprodução de geometrias moleculares.

2.2.4 Método CNDO/S

O método CNDO/S [57] constitui a versão espectroscópica do método CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) [46, 58, 59], e foi desenvolvido com o principal intuito de estudar o espectro eletrônico de moléculas orgânicas. A versão original do CNDO é chamada

¹²O método AM1 foi desenvolvido na Universidade do Texas, em Austin.

CNDO/1. Uma outra versão, com parâmetros melhorados, é chamada CNDO/2. O CNDO baseia-se na aproximação ZDO [47] (*Zero Differential Overlap*), na qual as integrais de *recobrimento* se anulam para todos os pares de orbitais atômicos. No CNDO/S, fazem-se aproximações para as integrais de 1 [60] e 2 [61] centros, e desconsideram-se todas as integrais de 3 e 4 centros. Apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente (base mínima de valência).

2.2.5 Método INDO/S

O método INDO/S constitui a versão espectroscópica do método INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [62], que inclui integrais de troca de 1-centro, não incluídas no método CNDO. Outras versões do INDO, com parâmetros modificados, são chamadas INDO/1 e INDO/2. Integrais de recobrimento entre orbitais atômicos do mesmo centro não são negligenciadas, permanecendo nulas as integrais entre dois centros. Transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, para *singlete* e *triplete*, são degeneradas no método CNDO, o que não ocorre com o INDO. Apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente.

CAPÍTULO 3

SISTEMAS ESTUDADOS E METODOLOGIA DE CÁLCULO

3 SISTEMAS ESTUDADOS E METODOLOGIA DE CÁLCULO

Para o estudo de reações TE térmicas em sistemas-modelo do tipo doador-ponte-aceitador, em que seja útil a determinação da importância dos sítios da estrutura molecular, faz-se necessário descrever a estrutura eletrônica por meio de orbitais naturais de ligação (NBO¹³, *Natural Bond Orbitals*). Essa descrição pode ser obtida pela sub-rotina *NBO* [32]. Diante disso, o autor do presente trabalho executou as seguintes etapas:

- 1^a. Implementação da sub-rotina *NBO* no programa *MOPAC*;
- 2^a. Implementação da sub-rotina *NBO* no programa *CNDOS*, cujo código original foi reescrito, para executar alocação dinâmica de matrizes, visando otimizar seu funcionamento e permitir sua aplicação em sistemas com elevado número de átomos;
- 3^a. Criação do programa *SAIDA*¹⁴, para a criação de arquivos de entrada (com as configurações adequadas ao cálculo da estrutura eletrônica) e extração de informações (necessárias ao cálculo do *acoplamento eletrônico*) dos arquivos de saída de diversos programas, como o *GenNBO*, *CNDOS*, *ZINDO*, *MOPAC*, *GAMESS* e *Gaussian* [63];
- 4^a. Criação do programa *PROPAG*¹⁴, para a determinação automatizada do PCE, quando necessária, e cálculo das seguintes propriedades: *acoplamento eletrônico*, *energia de tunelamento*, *orbitais moleculares particionados*, *contribuições totais de diversas ordens*, *elementos de matriz $G_{ij}(E_{tun})$ da ponte*, *fatores de importância*, *regiões de importância*, *caminhos e probabilidade de transição $P_{DA}(t)$* .

¹³Esses orbitais são ortonormalizados, de modo que não há problemas com a integral de sobreposição.

¹⁴A propósito, ver Apêndice C.

O programa *PROPAG*, implementado em *Fortran*, utiliza os índices dos mais relevantes elementos de matriz da *função de Green da ponte*, na procura de caminhos, após redução do sistema. Tal redução parte do cálculo de *fatores de importância orbitais*, de acordo com um critério de corte previamente escolhido. Executa-se a procura de caminhos até uma ordem limite, definida pelo cálculo de *contribuições totais*. Para a interpretação dos resultados, o programa faz uso do cálculo de *fatores de importância atômicos*, determinados por intermédio dos métodos de renormalização e de caminhos. Isso possibilita uma análise visual, a partir de programas como o *RasMol*, que utiliza arquivos no formato PDB. Os fatores permitem uma descrição tanto qualitativa (regiões “quentes” e “frias”, definidas em função de um critério de corte), quanto quantitativa (tratando os fatores como medidas de “temperatura”). No programa *RasMol*, isso é feito por meio do menu “Colours”, visualizando-se regiões e temperaturas nas opções “Group” e “Temperature”, respectivamente.

Para o estudo da dependência do acoplamento eletrônico em relação ao ângulo, calculado pelo método de *renormalização por FG (redução a dois níveis efetivos)*, analisou-se o sistema mostrado na Figura 3, com carga total -2 , para o caso da TE térmica. As geometrias para os diversos ângulos estudados foram otimizadas em nível *semi-empírico* AM1 e *ab initio*, com bases STO-3G, 4-31G, 6-31G e D95, enquanto se obteve a estrutura eletrônica pelos métodos de otimização correspondentes. Os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO.

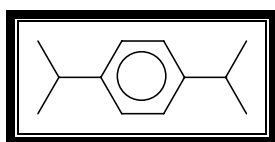


Figura 3 - Estrutura com grupos de metileno e ponte de benzeno, utilizada no estudo da dependência do acoplamento com o ângulo.

No caso do estudo de regiões “quentes” e “frias”, para a propagação da interação, calculadas pelo método de *fatores de importância atômicos*, analisaram-se os sistemas mostrados na Figura 4, com carga total -2 , onde n varia de 1 a 3, para o caso da TE térmica. As geometrias foram otimizadas em nível *ab initio*, com bases STO-3G, 4-31G e D95, e a estrutura eletrônica obtida pelos métodos de otimização correspondentes. Os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO.

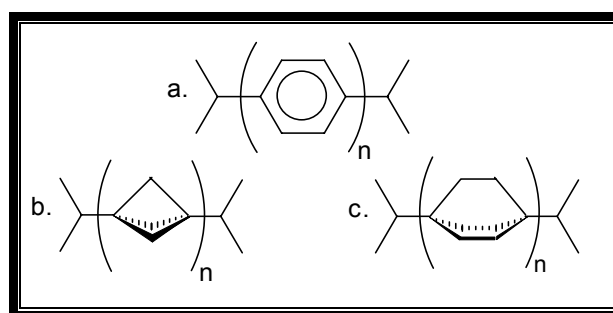


Figura 4 - Estruturas estudadas com grupos de metileno e pontes de ($n = 1-3$):
(a) benzeno, (b) biciclopentano e (c) biciclo-octano.

Para o estudo do acoplamento eletrônico, em sistemas contendo grupos D-A volumosos, calculado pelo método de *renormalização por FG*, em conjunto com a técnica de *particionamento de Löwdin*, analisaram-se os sistemas mostrados na Figura 5, com carga total zero, onde n varia de 1 a 3, para o caso da TE térmica. As geometrias foram obtidas em nível semi-empírico AM1, e a estrutura eletrônica determinada pelos métodos semi-empíricos CNDO/S e INDO/1. Os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO. A intenção era estudar os sistemas equivalentes da Figura 4, com unidades de porfirina no lugar dos metilenos. Entretanto, não foi possível otimizar as estruturas com pontes de biciclo-octano, devido a efeitos estéricos.

Os sistemas da Figura 4 (com metilenos e carga total -2) são modelos para os da Figura 5 (com porfirinas e carga total zero). As conformações estudadas nos dois casos foram obtidas, levando-se em conta as seguintes restrições: o ângulo entre o plano da porfirina e o plano do

benzeno ligado a ela é de cerca de 60° , e entre os planos de benzenos adjacentes é de, aproximadamente, 40° . Considerando-se essas duas restrições, para os sistemas com pontes de benzeno, totalizaram-se 11 conformações possíveis (para $n = 1$, há duas conformações; para $n = 2$, há três; e, para $n = 3$, há seis), todas estudadas. Nos sistemas com pontes de biciclopentano e biciclo-octano, foram estudadas as conformações nas quais as porfirinas estão paralelas.

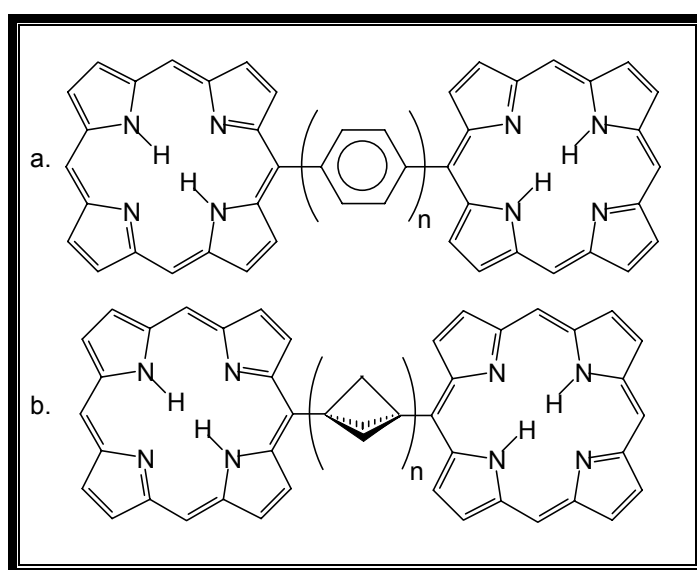


Figura 5 - Estruturas estudadas com grupos D-A porfirínicos e pontes de ($n = 1-3$): (a) benzeno e (b) biciclo-pentano.

Para o estudo do acoplamento eletrônico, no caso da TE fotoinduzida, em sistemas com grupos D-A volumosos, contendo porfirina (sem e com Zinco) e quinona, analisaram-se os casos mostrados na Figura 6, com carga total zero, a partir do tratamento de estados excitados, calculados pelo método CI. As geometrias foram obtidas em nível semi-empírico AM1, e a estrutura eletrônica pelos métodos semi-empíricos CNDO/S e INDO/1. Os estados de transferência de carga correspondem aos dois primeiros estados excitados. Devido à assimetria desses sistemas, tornou-se necessária a determinação prévia do PCE, executada pelo programa *PROPAG*, mediante rotinas de posicionamento e ajustamento de cargas, utilizando-se duas cargas, de valores opostos, próximas a cada grupo. Devido à necessidade de executar diversos

cálculos na obtenção do PCE, um para cada valor e distância das cargas, para várias estruturas, todas com um elevado número de átomos, utilizou-se o CI com excitações simples apenas (CIS), com uma janela para 25 orbitais moleculares ocupados e 25 orbitais virtuais.

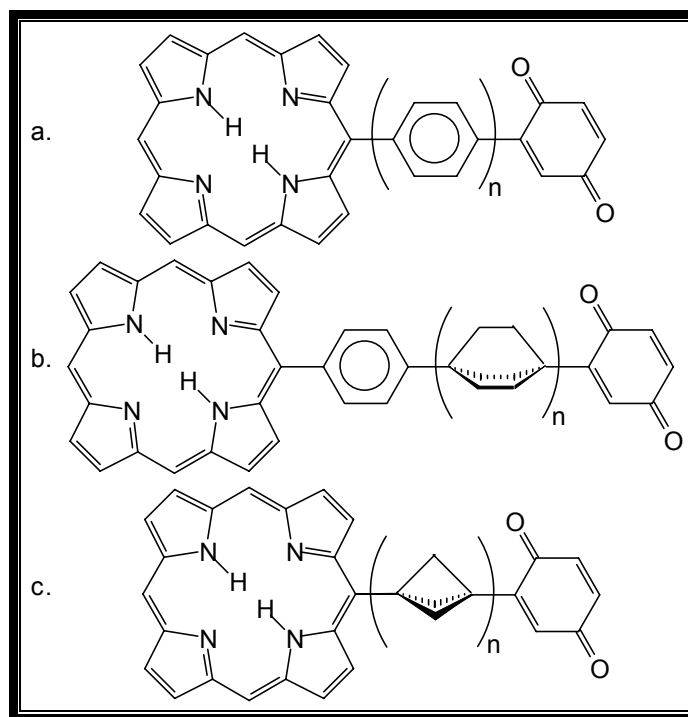


Figura 6 - Estruturas estudadas com grupos D-A, porfirina (sem e com Zn) e quinona, e pontes de: (a) benzeno ($n = 1-2$), (b) mistas de benzeno e biciclo-octano ($n = 1-2$) e (c) biciclo-pentano ($n = 1-3$).

Os métodos de cálculo do *fator eletrônico*, baseados na procura de caminhos [10, 11, 12], bem como os métodos de renormalização por *funções de Green* (FG) [16, 17, 18, 19] e diferença de energia (DE) dos estados de transferência de carga [22, 23] são bem estabelecidos. Por essa razão, determinou-se a correlação entre tais métodos, não tendo sido efetuadas comparações com dados experimentais, neste trabalho, como procedido em estudos anteriores [18, 19].

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, apresentam-se os estudos realizados com os sistemas expostos no capítulo anterior e o que se obteve deles.

4.1 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA COM O ÂNGULO

4.1.1 Estudo das Conformações

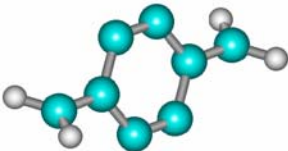
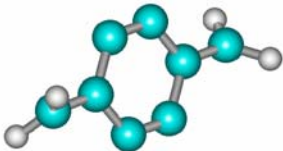
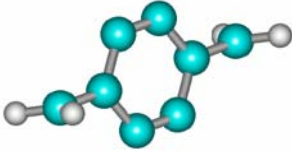
Estrutura	Conformação	Estrutura	Conformação
<i>mb1m1-60</i>		<i>mb1m2-60</i>	
<i>mb1mX-90</i>			

Figura 7 - Estruturas com metilenos e pontes de benzeno e suas respectivas nomenclaturas.

As estruturas com pontes de benzenos têm os ângulos entre os metilenos e o anel benzênico variando de 60 até 90 graus, em intervalos de 5 graus. As estruturas *mb1m1-XX* têm os metilenos variando paralelamente, enquanto nas *mb1m2-XX* a variação é anti-paralela, com *XX* identificando o ângulo entre os metilenos e o anel benzênico. A carga total dos sistemas é -2, e os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO.

4.1.2 Estudo da Probabilidade de Transição

Os resultados do cálculo da probabilidade de transição, para a descrição da TE térmica, nos sistemas da Figura 7, constam da Figura 8 à Figura 12, obtidos com diversos métodos em apenas dois pontos, e da Figura 13 à Figura 16, obtidos em diversos pontos, com o uso de duas bases: STO-3G e D95. Os pontos em preto correspondem à probabilidade de transição calculada, considerando-se todos os estados do sistema, e os pontos em vermelho, à curva de referência, utilizada no cálculo do erro, e obtida a partir dos pólos dos dois estados de interesse. Em todas as estruturas estudadas, evidencia-se o comportamento periódico, caracterizando a validade da aproximação de dois níveis, particularmente a 90° . Os resultados sugerem que, ao se passar de 60° para 90° , a representação em dois níveis torna-se mais bem definida. Isso está de acordo com os resultados obtidos (e esperados) para a localização, pois, a 90° , quebra-se o estado de ressonância entre o sistema π da ponte e os pares isolados nos metilenos, aumentando-se a localização dos orbitais moleculares de interesse nos pares isolados.

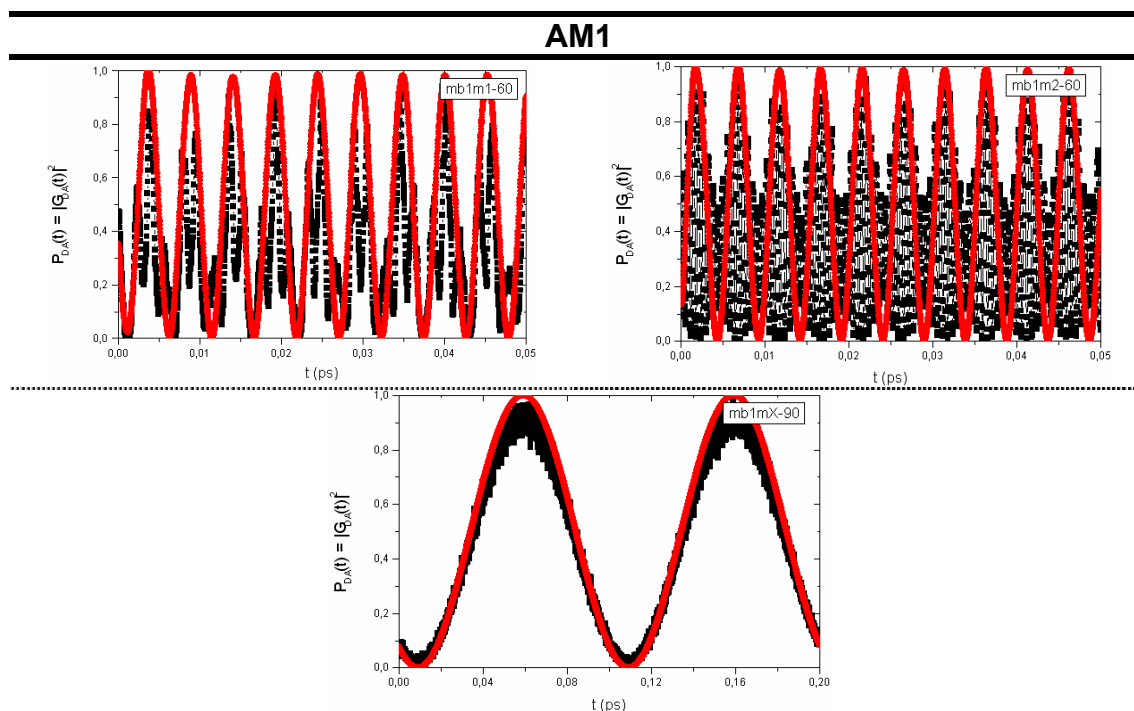


Figura 8 - Probabilidades de transição para os ângulos de 60° e 90° , obtidas com o método AM1. Pontos em preto correspondem à probabilidade de transição calculada, e os em vermelho, à curva de referência.

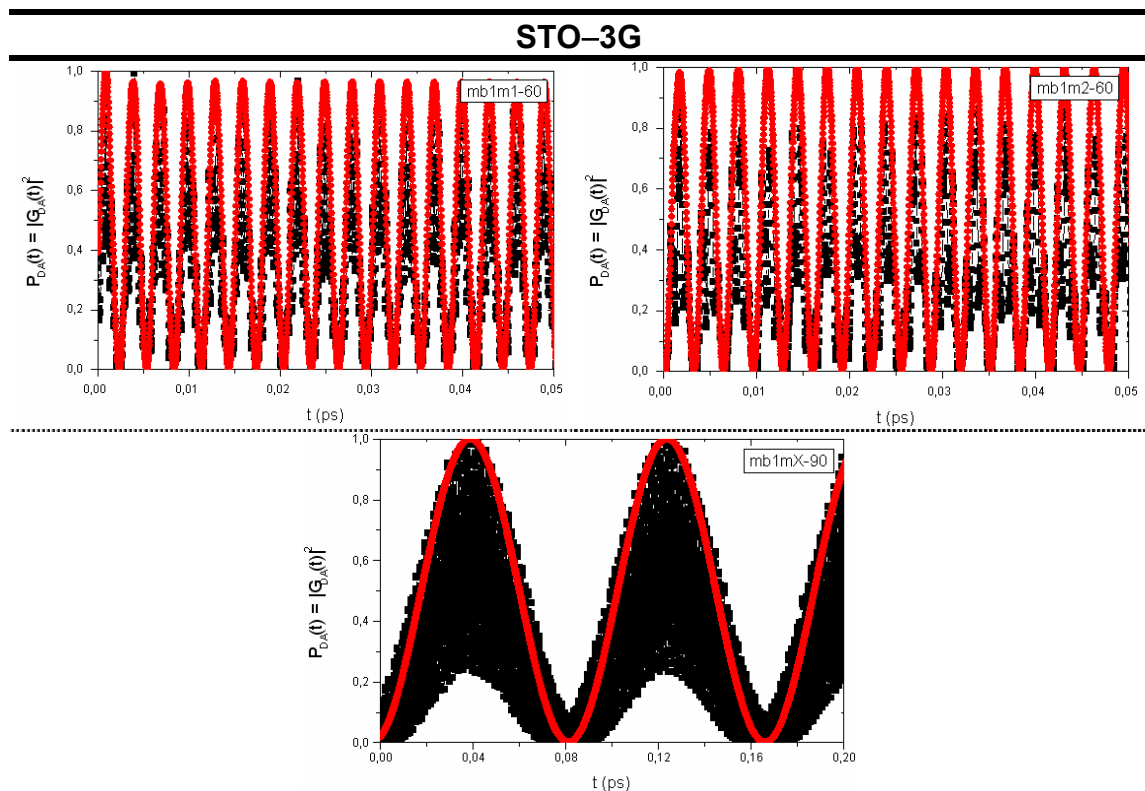


Figura 9 - Probabilidades de transição para os ângulos de 60° e 90°, obtidas com a base STO-3G.

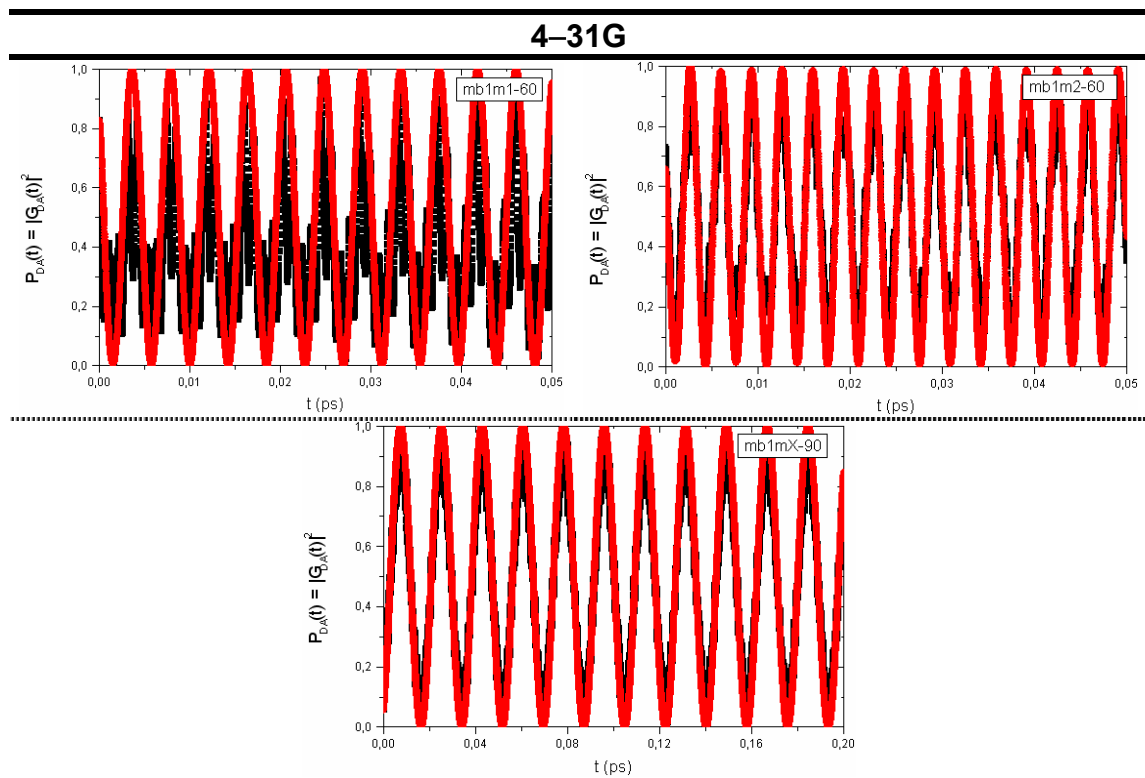


Figura 10 - Probabilidades de transição para os ângulos de 60° e 90°, obtidas com a base 4-31G.

6-31G

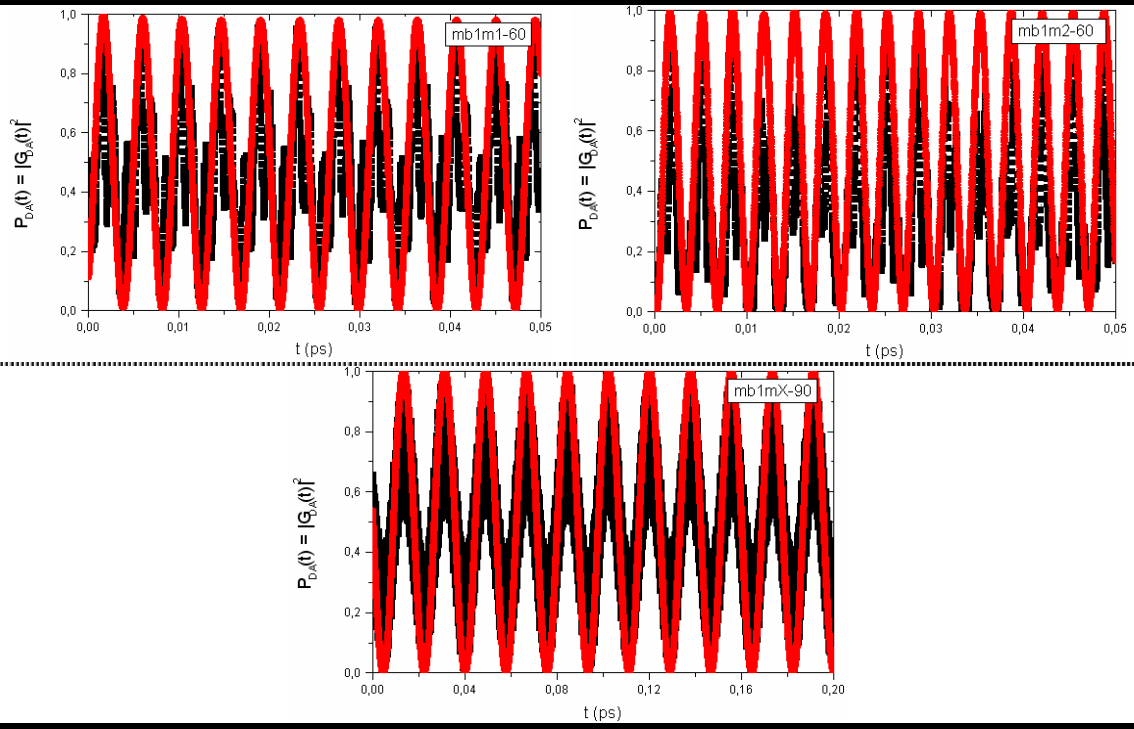


Figura 11 - Probabilidades de transição para os ângulos de 60° e 90° , obtidas com a base 6-31G.

D95

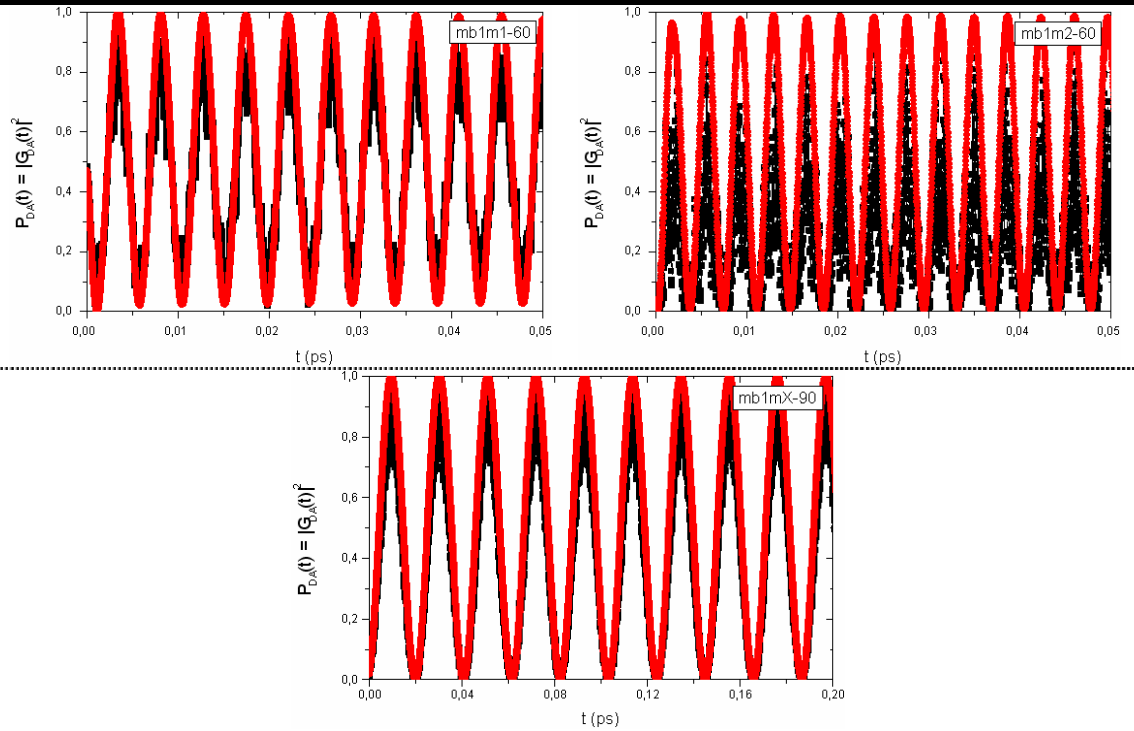


Figura 12 - Probabilidades de transição para os ângulos de 60° e 90° , obtidas com a base D95.

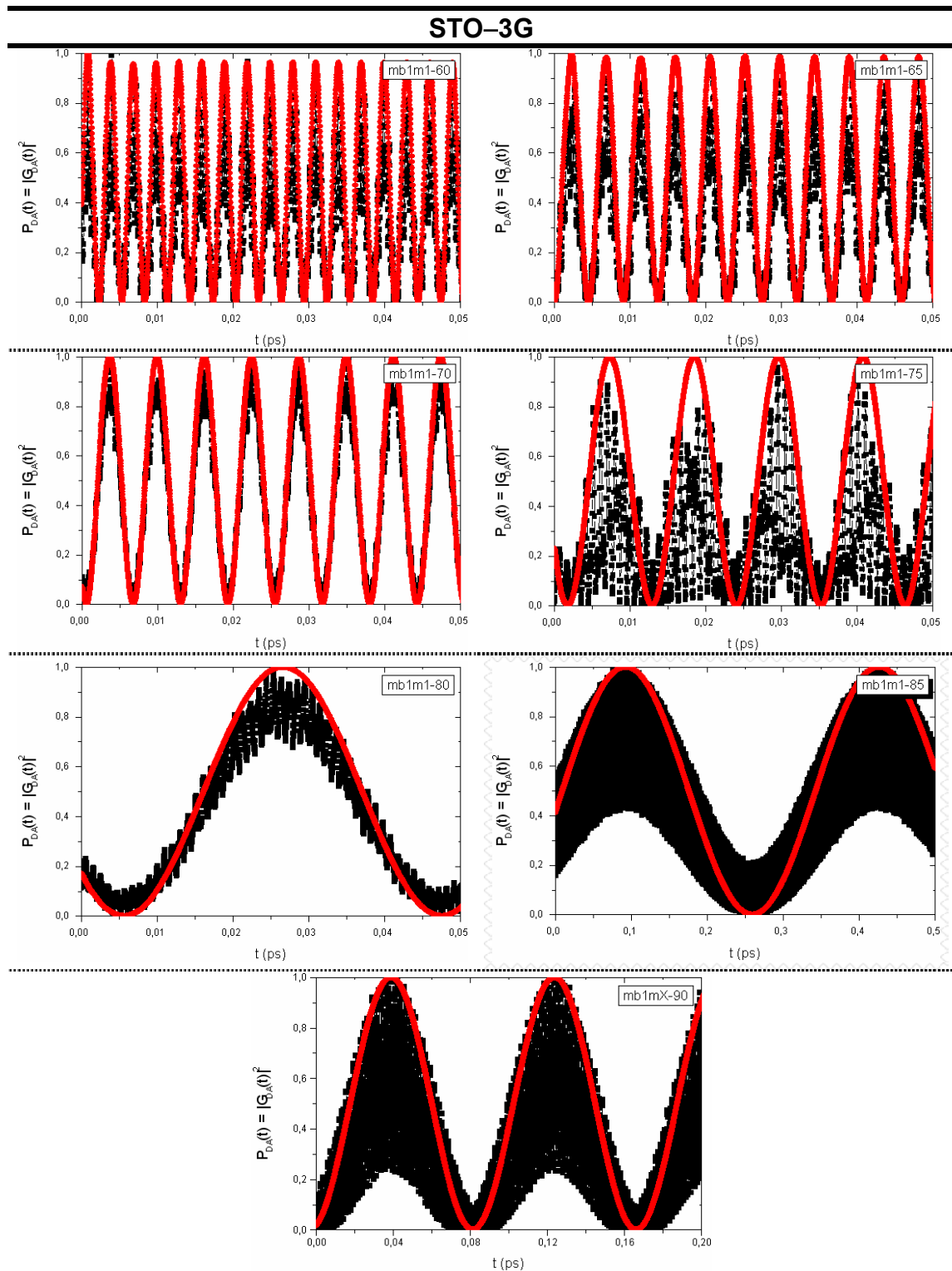


Figura 13 - Probabilidades de transição entre os ângulos de 60° e 90° , para os sistemas mb1m1-XX, obtidas com a base STO-3G.

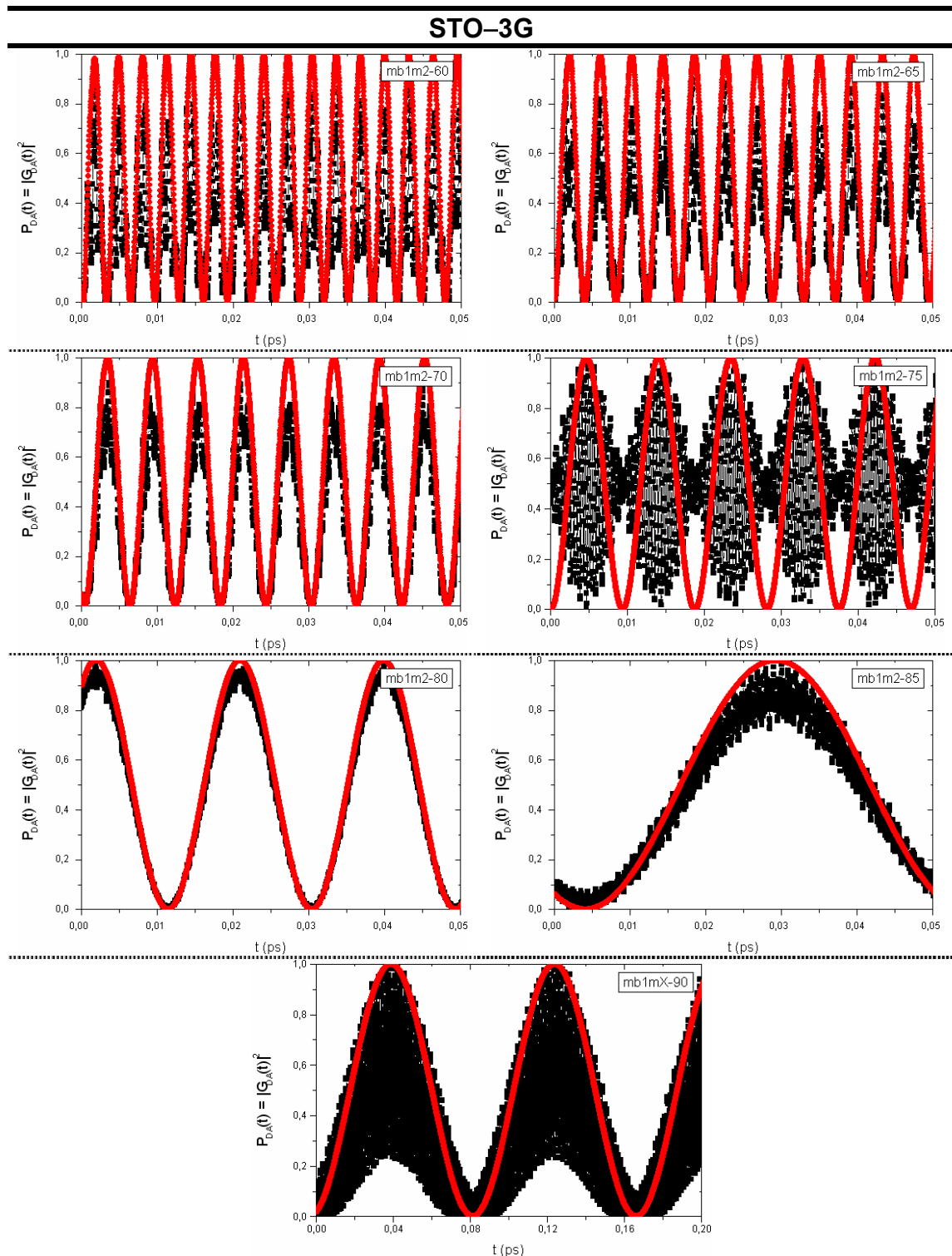


Figura 14 - Probabilidades de transição entre os ângulos de 60° e 90° , para os sistemas mb1m2-XX, obtidas com a base STO-3G.

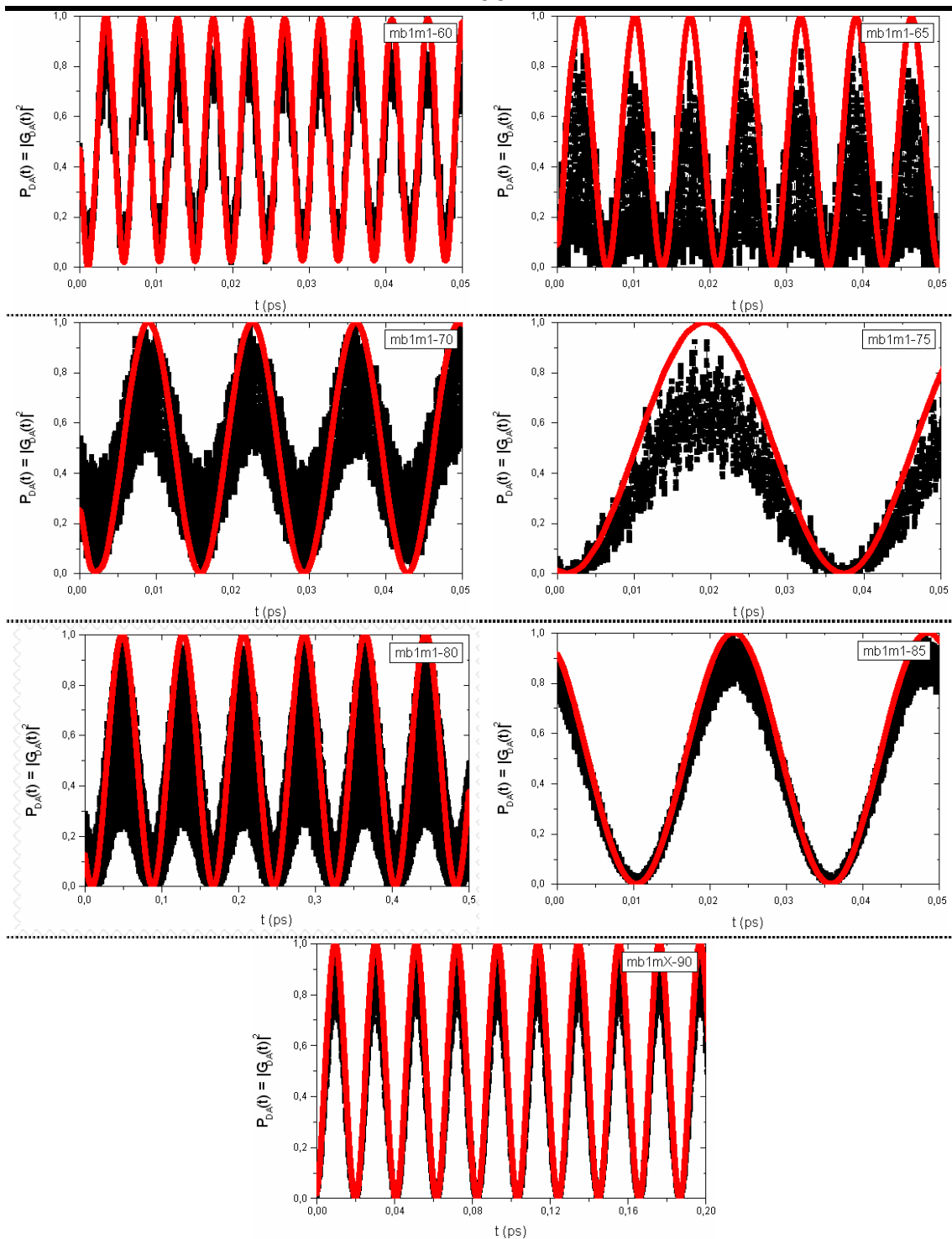


Figura 15 - Probabilidades de transição entre os ângulos de 60° e 90° , para os sistemas $mb1m1-XX$, obtidas com a base D95.

D95

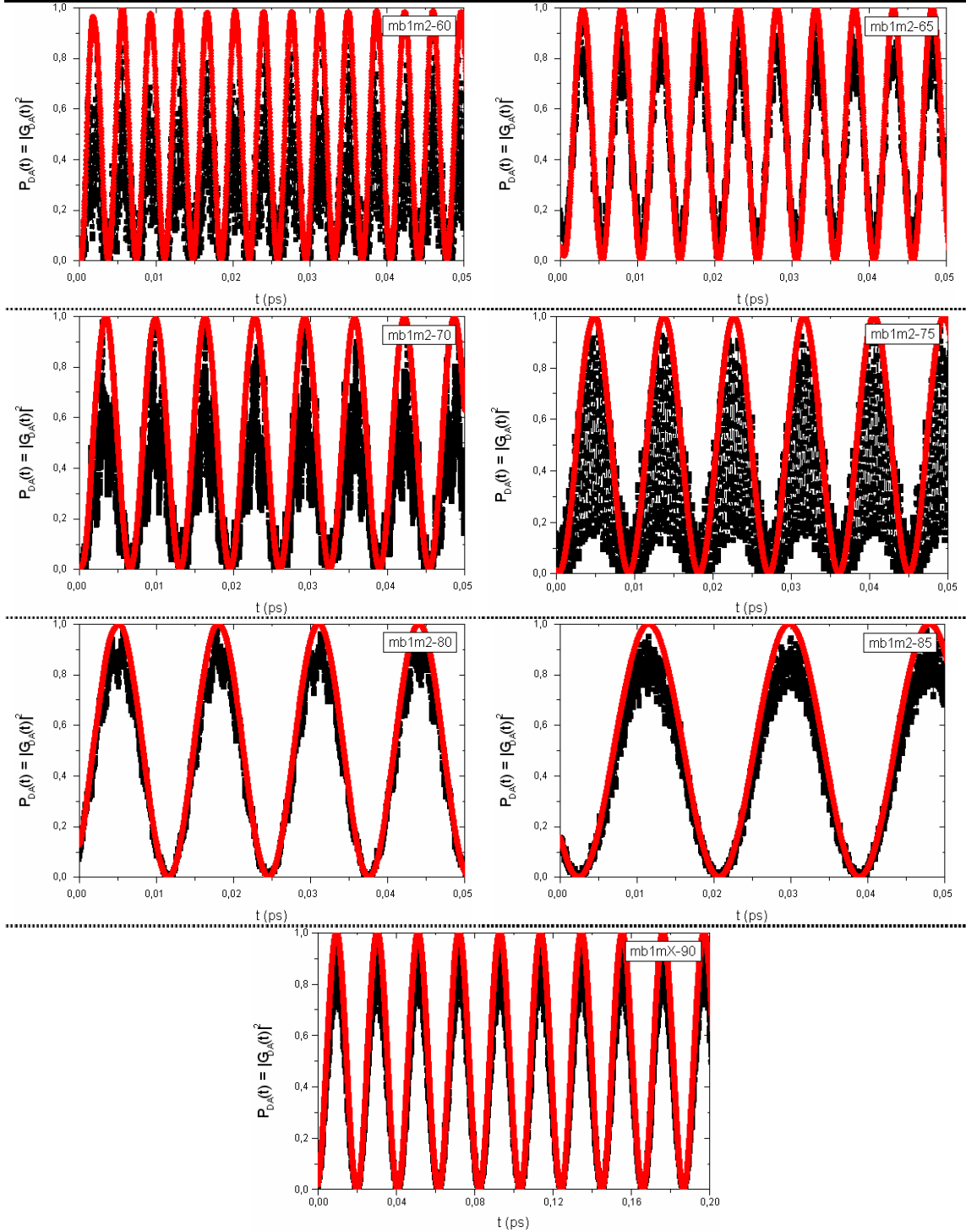


Figura 16 - Probabilidades de transição entre os ângulos de 60° e 90° , para os sistemas mb1m2-XX, obtidas com a base D95.

Os dados da Tabela 1 e Tabela 2 mostram os erros calculados para a aproximação de dois níveis. Exceto no caso da base STO–3G, observa-se que os erros absolutos, calculados sem sinal, são menores no ângulo de 90°, confirmando que a condição de dois estados melhora, quando se passa de 60° para 90°. Os erros sistemáticos, calculados com sinal, com exceção das bases 4–31G e D95, também tendem a ser menores, em módulo, na condição em que os metilenos estão perpendiculares em relação ao anel benzênico.

Tabela 1 - Erros calculados, sem sinal, para a aproximação de dois níveis, relativos aos ângulos de 60° e 90°, obtidos com o método AM1 e bases STO–3G, 4–31G, 6–31G e D95.

Estrutura	AM1	STO–3G	4–31G	6–31G	D95
<i>mb1m1-60</i>	23,4006	17,9048	21,8888	23,3701	10,2367
<i>mb1m2-60</i>	31,6351	23,2392	10,1585	21,9189	26,6949
<i>mb1mX-90</i>	4,2140	21,1657	6,4032	17,0858	7,5984

Tabela 2 - Erros calculados, com sinal, para a aproximação de dois níveis, relativos aos ângulos de 60° e 90°, obtidos com o método AM1 e bases STO–3G, 4–31G, 6–31G e D95.

Estrutura	AM1	STO–3G	4–31G	6–31G	D95
<i>mb1m1-60</i>	-16,8431	-15,3840	-10,6728	-4,1851	-4,4771
<i>mb1m2-60</i>	-11,0959	-21,3211	0,5302	-19,8988	-24,9605
<i>mb1mX-90</i>	-3,1893	-18,7806	-1,2992	-1,7995	-7,4444

Observa-se, nas estruturas *mb1m1-XX*, nas quais os metilenos variam paralelamente, um comportamento anômalo em torno de um ângulo específico: 85°, para STO–3G (Figura 13), e 80°, para D95 (Figura 15). Os dados da Figura 17 e Figura 18 mostram o comportamento do período da probabilidade de transição, do módulo do acoplamento eletrônico e da localização (média, entre o HOMO-1 e HOMO) com o ângulo entre os metilenos e o anel benzênico para as estruturas *mb1m1* e *mb1m2* (em uma escala arbitrária).

STO-3G

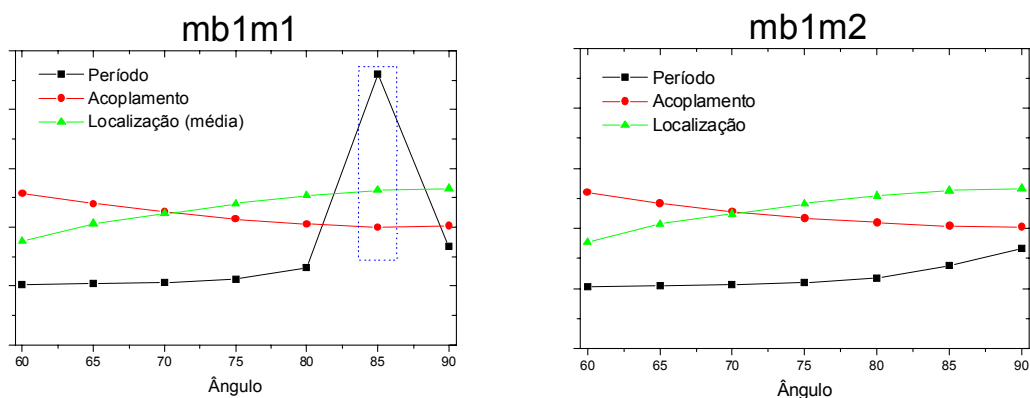


Figura 17 - Variação do período, acoplamento e localização média com o ângulo entre os metilenos e o anel benzênico, obtidas com a base STO-3G.

D95

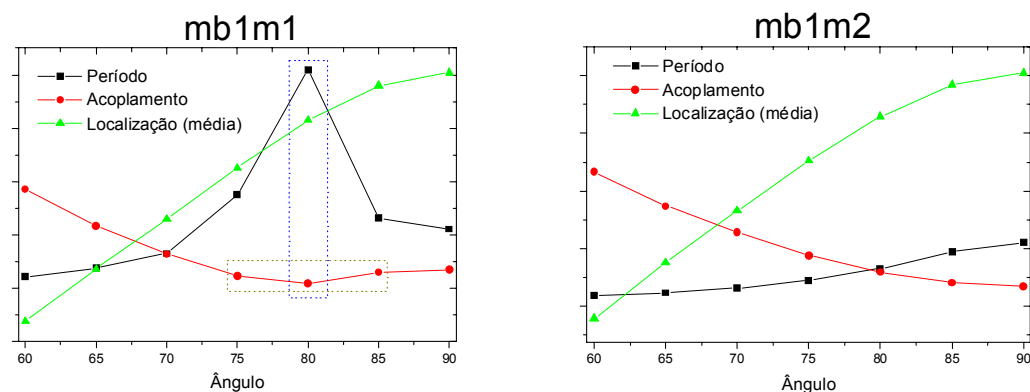


Figura 18 - Variação do período, acoplamento e localização média com o ângulo entre os metilenos e o anel benzênico, obtidas com a base D95.

Os dados mostram um aumento no período com o aumento da localização, como esperado, exceto nos ângulos indicados para as estruturas *mb1m1* (metilenos paralelos). No entanto, observa-se que, nos ângulos em que o comportamento para o período é anômalo, ocorre também uma anomalia com o módulo do acoplamento eletrônico. Nos ângulos indicados, o acoplamento atinge o valor mínimo, o que está de acordo com o aumento do período.

4.2 ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM METILENOS

4.2.1 Estudo das Conformações

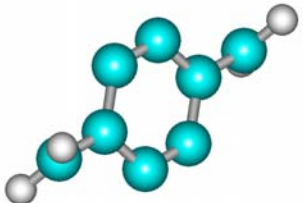
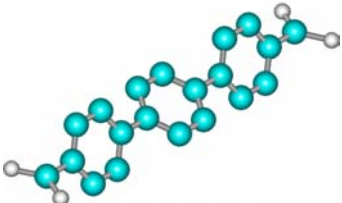
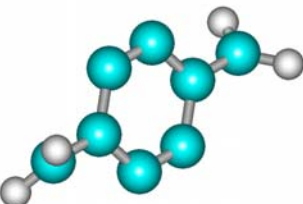
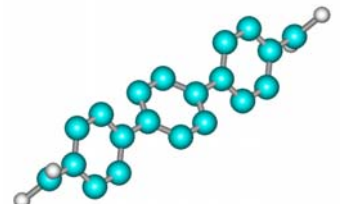
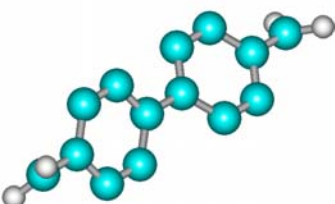
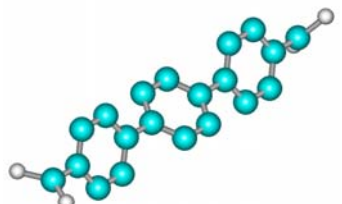
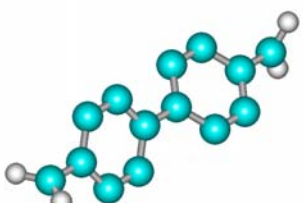
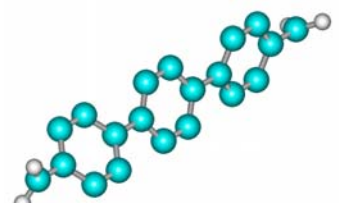
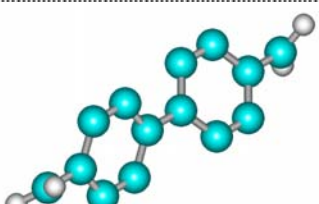
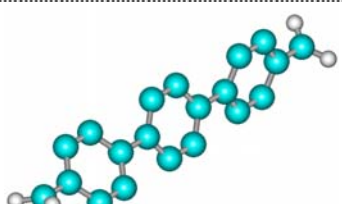
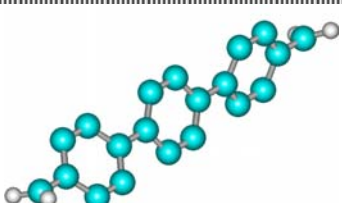
Estrutura	Conformação	Estrutura	Conformação
<i>mb1m1</i>		<i>mb3m1</i>	
<i>mb1m2</i>		<i>mb3m2</i>	
<i>mb2m1</i>		<i>mb3m3</i>	
<i>mb2m2</i>		<i>mb3m4</i>	
<i>mb2m3</i>		<i>mb3m5</i>	
		<i>mb3m6</i>	

Figura 19 -Estruturas com metilenos e pontes de benzeno e suas respectivas nomenclaturas.

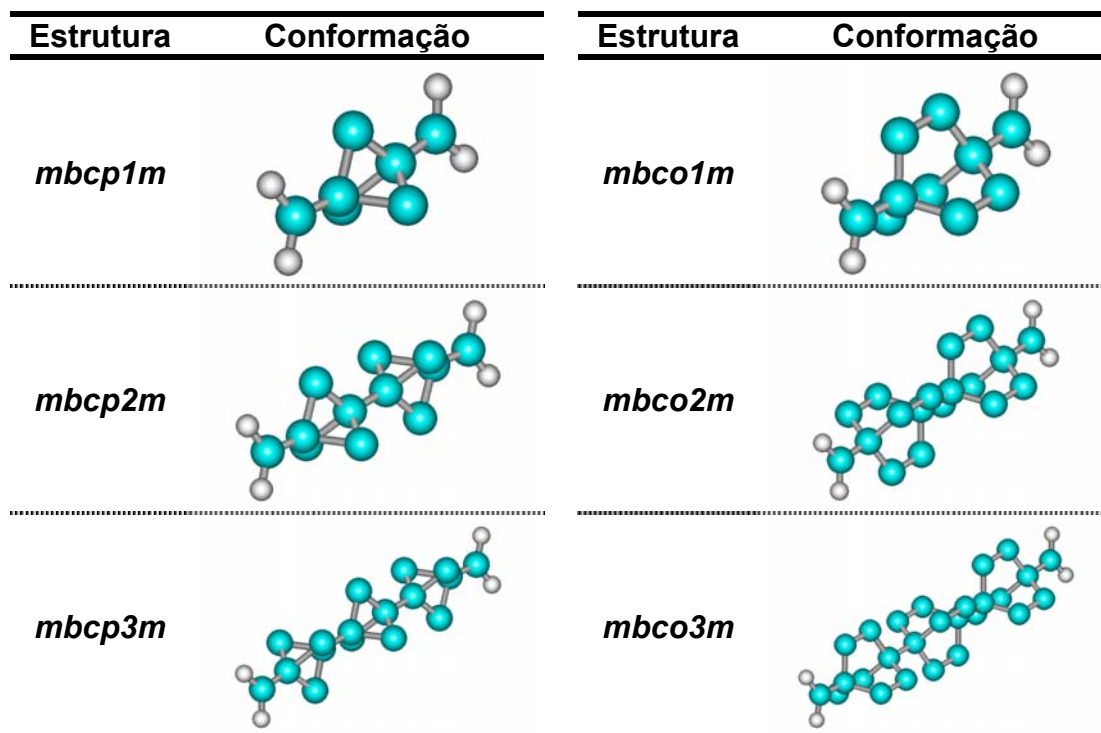


Figura 20 -Estruturas com metilenos e pontes de biciclo-pentano e biciclo-octano e suas respectivas nomenclaturas.

Os sistemas da Figura 19 e Figura 20, com carga total -2 , possuem estruturas equivalentes com unidades de porfirina no lugar dos metilenos (exceto para as estruturas com biciclo-octano, que não foram estudadas, à conta de efeitos estéricos que impediram a otimização da geometria), com carga total zero. Os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO.

4.2.2 Estudo da Localização

Os dados da Tabela 3 mostram os coeficientes dos orbitais moleculares de interesse, na base de orbitais NBO, obtidos a partir de cálculos SCF-HF, para a descrição da TE térmica, nos sistemas com metilenos, descritos na Figura 19 e Figura 20. Os índices D e A se referem aos orbitais da base de melhor localização, identificados, arbitrariamente, como os grupos doador e aceitador de elétrons, correspondentes a pares isolados nos metilenos. O valor limite para a localização nos orbitais moleculares de interesse $\varphi_{D(A)}$, assumindo igual composição e coeficientes não-nulos apenas nos sítios de interesse, é de $c_{D(A)} \approx 0,7$.

Tabela 3 - Coeficientes dos orbitais moleculares de interesse, referentes aos sítios doador e aceitador de elétrons, para as estruturas com metilenos, obtidos com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Estrutura		STO-3G		4-31G		D95	
		HOMO-1	HOMO	HOMO-1	HOMO	HOMO-1	HOMO
mb1m1	D	0,642800	0,621300	0,659500	0,613300	0,664400	-,618700
	A	0,642800	-,621300	0,659500	-,613300	0,664400	0,618700
mb1m2	D	-,640700	0,623100	-,659000	0,622300	0,663300	0,628000
	A	0,640700	0,623100	0,659000	0,622300	-,663300	0,628000
mb2m1	D	0,602700	0,573300	-,630000	0,607300	0,640000	0,613000
	A	-,589700	0,590400	0,630000	0,607500	-,640000	0,615100
mb2m2	D	0,603900	-,571600	0,630000	-,603800	0,640000	-,610300
	A	0,588100	0,592800	0,630000	0,611800	0,630000	0,619200
mb2m3	D	0,599800	0,576200	-,630000	0,610300	-,630000	0,616500
	A	-,593300	0,588500	0,640000	0,606100	0,640000	0,613400
mb3m1	D	0,577000	0,573500	0,607800	-,596400	0,632800	0,622100
	A	0,580200	-,570500	0,606300	0,597900	0,633500	-,621300
mb3m2	D	0,571200	0,579900	0,608800	-,594200	0,611900	0,600600
	A	0,586000	-,563400	0,605300	0,598000	0,612300	-,600300
mb3m3	D	-,568600	0,580600	-,602800	0,599200	-,606800	0,604800
	A	0,587600	0,561700	0,611300	0,594200	0,617500	0,597400
mb3m4	D	0,588300	0,562400	0,638800	0,564100	0,653900	-,600600
	A	-,570200	0,582400	-,576500	0,629600	0,614200	0,642300
mb3m5	D	-,571500	0,579100	0,607200	-,594700	-,627300	0,624500
	A	0,585900	0,564600	0,609000	0,599600	0,640400	0,616700
mb3m6	D	0,596400	0,553500	0,629500	0,572100	0,648700	0,603000
	A	-,565700	0,596000	-,586300	0,621400	-,619100	0,637800
mbcp1m	D	0,664100	-,645200	0,662300	-,643500	0,667200	0,656000
	A	0,664100	0,645200	0,662300	0,643500	0,667200	-,656000
mbcp2m	D	0,647200	-,643700	0,645900	0,640200	0,656100	0,651700
	A	0,647200	0,643700	0,645900	-,640200	0,656100	-,651700
mbcp3m	D	0,643000	-,642600	0,641000	0,640000	0,652300	-,651400
	A	0,643000	0,642600	0,641000	-,640000	0,652300	0,651400
mbco1m	D	0,673300	-,670900	0,671000	0,675500	0,675500	0,680000
	A	0,673300	0,670900	-,671000	0,675500	-,675500	0,680000
mbco2m	D	0,670600	-,670300	0,674000	0,673100	0,677600	-,677000
	A	0,670600	0,670300	0,674000	-,673100	0,677600	0,677000
mbco3m	D	0,669700	-,669700	0,673200	-,673200	0,676900	0,677000
	A	0,669700	0,669700	0,673200	0,673200	0,676900	-,677000

Os orbitais escolhidos para a redução a dois níveis efetivos são mostrados na Tabela 3. Observa-se que, mesmo com um aumento no número de unidades nas pontes, os coeficientes não se alteram muito, indicando melhor localização com o aumento do tamanho das pontes.

Os resultados apresentados mostram que as melhores localizações ocorrem para as estruturas com biciclo-pentano e biciclo-octano, cujos coeficientes estão mais próximos do valor máximo esperado ($\sim 0,7$). Os menores coeficientes, relativos às pontes com benzeno, são atribuídos ao sistema π (delocalizado).

4.2.3 Estudo da Probabilidade de Transição

Os resultados do cálculo da probabilidade de transição, para as estruturas com metilenos, constam da Figura 21. Os pontos em preto correspondem à probabilidade de transição calculada, e os em vermelho, à curva de referência. Diferentemente do observado em cálculos anteriores [19], em que foram utilizados os métodos AM1 e CNDO/S, os resultados indicam que a aproximação de dois níveis não é satisfatória em todos os casos. Onde a aproximação pode ser considerada satisfatória, evidencia-se um aumento característico do período com o aumento do tamanho da ponte.

Os dados da Tabela 4 e Tabela 5 mostram os erros calculados, sem e com sinal, para avaliar a aproximação de dois níveis. Os casos em que os erros absolutos superam 20% são identificados na Figura 21 e na Tabela 4.

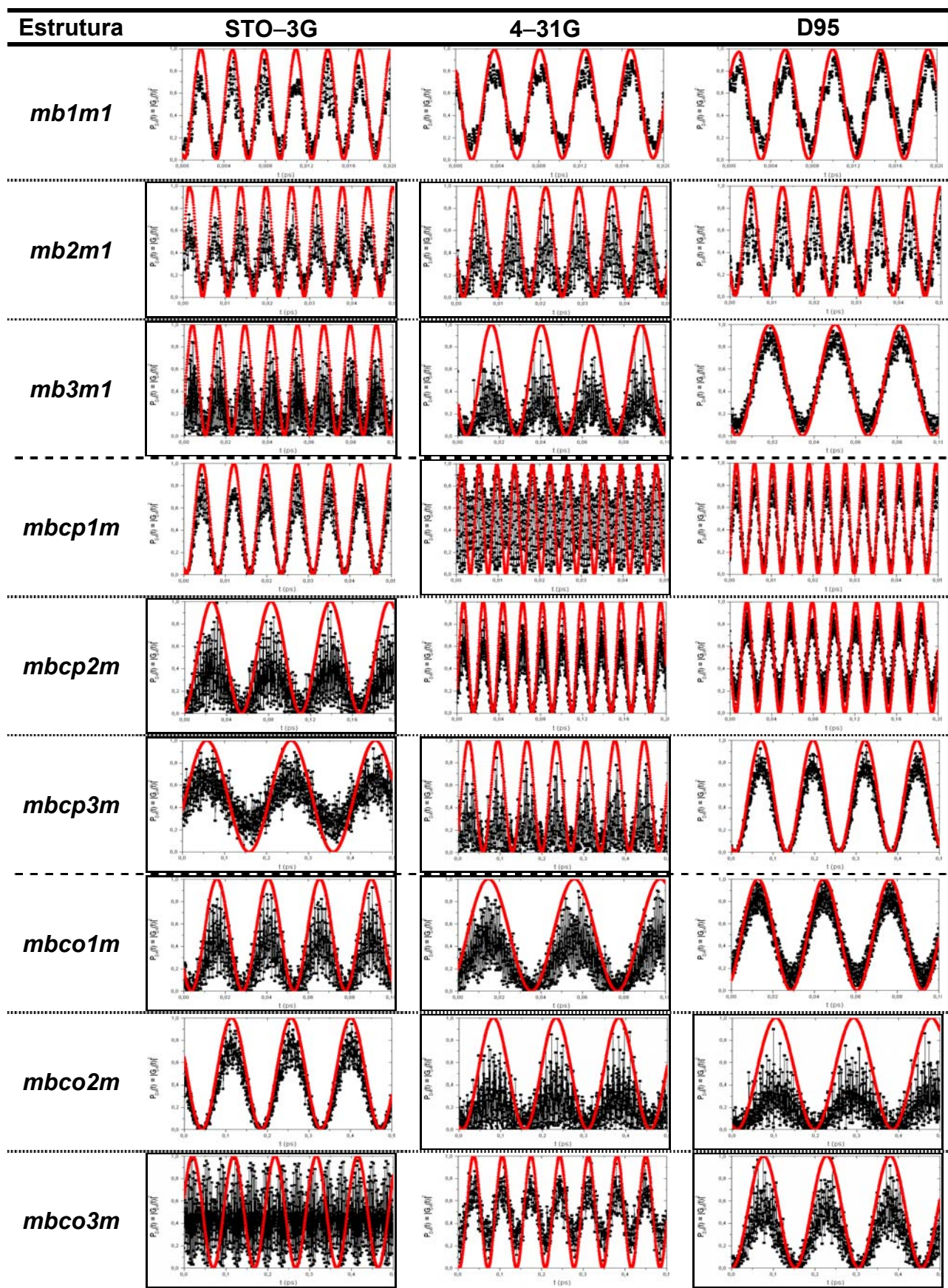


Figura 21 - Probabilidades de transição para os sistemas com metilenos, obtidas com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Tabela 4 - Erros calculados, sem sinal, para a aproximação de dois níveis, obtidos com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Estrutura	STO-3G	4-31G	D95
<i>mb1m1</i>	15,2582	11,2955	12,2073
<i>mb2m1</i>	22,4594	26,4380	19,9525
<i>mb3m1</i>	31,4020	32,8898	8,7207
<i>mbcp1m</i>	13,8882	35,1693	11,5312
<i>mbcp2m</i>	30,1034	18,9551	13,8848
<i>mbcp3m</i>	21,4497	35,1681	11,6735
<i>mbco1m</i>	26,2329	26,9600	10,7062
<i>mbco2m</i>	13,2769	33,7180	33,2788
<i>mbco3m</i>	36,8803	19,8578	23,6113

Tabela 5 - Erros calculados, com sinal, para a aproximação de dois níveis, obtidos com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Estrutura	STO-3G	4-31G	D95
<i>mb1m1</i>	-10,8360	3,6080	1,7786
<i>mb2m1</i>	-16,8963	22,7841	14,3100
<i>mb3m1</i>	-26,1154	30,8560	2,1166
<i>mbcp1m</i>	13,2758	1,9475	8,0788
<i>mbcp2m</i>	26,6751	18,4006	0,8456
<i>mbcp3m</i>	6,1529	31,1769	11,4978
<i>mbco1m</i>	23,7558	24,4528	1,9912
<i>mbco2m</i>	12,8275	29,6440	31,3311
<i>mbco3m</i>	8,4721	2,0469	22,6399

4.2.4 Estudo da Energia de Tunelamento

Os resultados referentes à energia de tunelamento, para as estruturas com metilenos, constam da Tabela 6. Em todas as estruturas estudadas, a energia de tunelamento *calculada* está entre o HOMO e o LUMO dos *orbitais moleculares da ponte*, obtidos a partir da diagonalização das funções de base da ponte (*particionamento de Löwdin*). Esses resultados são coerentes com a energia geralmente *escolhida* na descrição de um mecanismo de transferência de elétrons [24, 64], e são conseqüentes da convergência suave da energia de tunelamento. Significa isso que as energias e interações efetivas variam pouco na região definida para a energia de tunelamento, apesar de possuírem pólos nos autovalores dos estados da ponte, entre dois dos quais foi definida, como mostra a Figura 22.

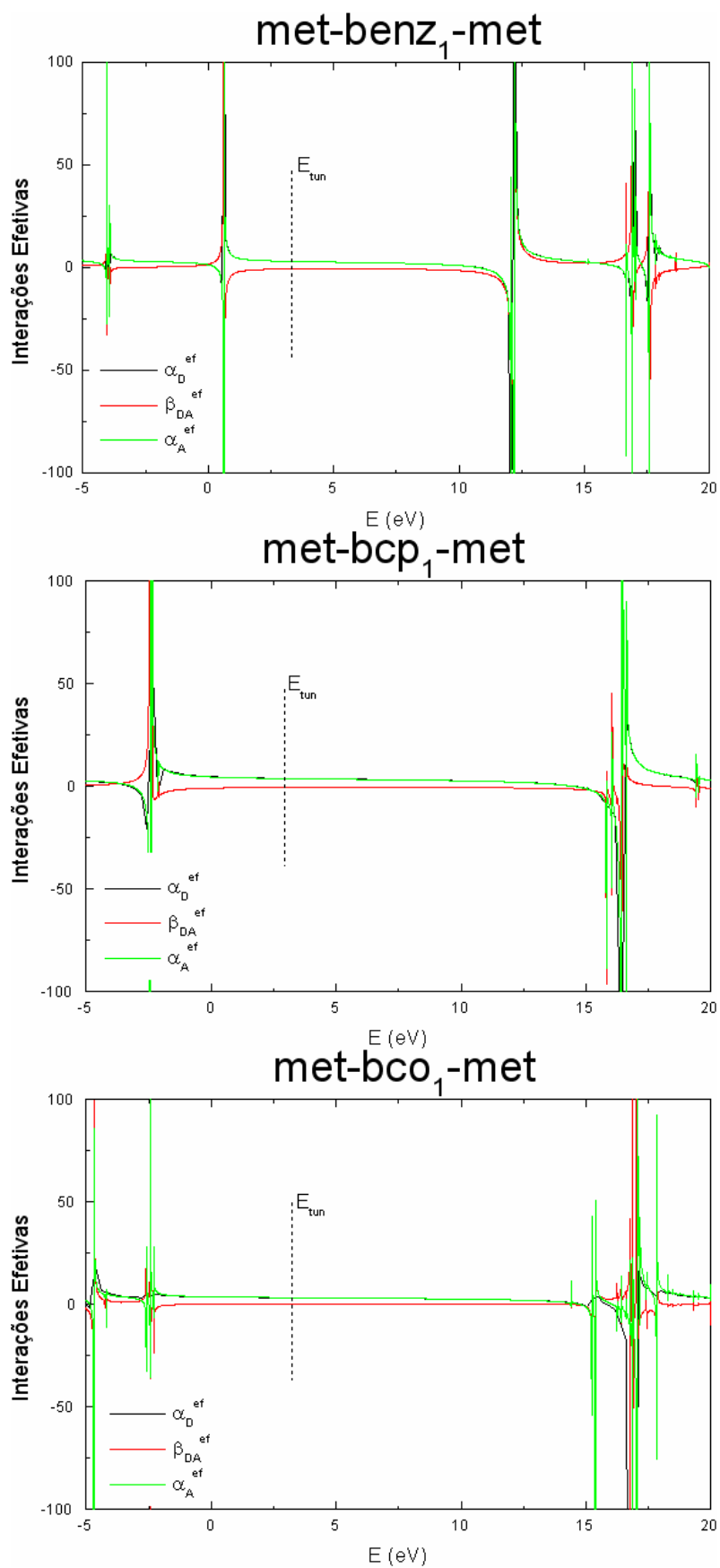


Figura 22 - Variação das energias e interação efetivas em função da energia, para os sistemas com metilenos, obtidas com a base D95.

Tabela 6 - HOMO e LUMO da ponte e energias de tunelamento, para as estruturas com metilenos, calculadas com as bases STO-3G, 4-31G e D95^a.

Estrutura	STO-3G		4-31G		D95	
	HOMO/ LUMO (eV)	E_{tun} (eV)	HOMO/ LUMO (eV)	E_{tun} (eV)	HOMO/ LUMO (eV)	E_{tun} (eV)
mb1m1	4,022302/ 17,204935	7,704684	1,001563/ 13,067836	3,775146	0,615896/ 12,062588	3,182561
mb1m2	4,013238/ 17,098918	7,738538	0,899386/ 13,077945	3,755514	0,434998/ 12,067926	3,150658
mb2m1	2,382010/ 13,158641	5,643491	-0,309991/ 9,978703	2,181324	-0,669700/ 9,167079	1,621566
mb2m2	2,393800/ 13,159249	5,638007	-0,295214/ 9,927739	2,144493	-0,668906/ 9,181168	1,571767
mb2m3	2,383303/ 13,164645	5,640505	-0,308873/ 9,931345	2,178361	-0,684010/ 9,174971	1,584363
mb3m1	1,426216/ 11,005780	4,601664	-1,189506/ 8,127138	1,338282	-1,652723/ 7,369447	0,839732
mb3m2	1,422073/ 11,002330	4,606089	-1,210826/ 8,129076	1,349005	-1,668889/ 7,489477	0,879353
mb3m3	1,429868/ 11,001566	4,598866	-1,207418/ 8,131453	1,340801	-1,662044/ 7,500837	0,873714
mb3m4	1,416035/ 11,007828	4,604451	-1,211832/ 8,138024	1,351818	-1,658249/ 7,450414	0,854476
mb3m5	1,413034/ 11,008582	4,602265	-1,213135/ 8,132421	1,341466	-1,629376/ 7,356351	0,850504
mb3m6	1,397826/ 11,012554	4,607466	-1,221665/ 8,139673	1,354875	-1,636028/ 7,355841	0,860874
mbcp1m	1,681380/ 25,510072	8,162369	-1,331228/ 15,425064	4,243737	-1,839818/ 15,161084	3,680772
mbcp2m	-0,358113/ 22,180108	6,206000	-2,926132/ 13,491805	2,720782	-3,312463/ 12,870059	2,285327
mbcp3m	-1,644003/ 19,967778	5,355176	-3,947149/ 12,081086	1,958456	-4,307284/ 11,417469	1,576009
mbco1m	0,559915/ 24,126020	7,763832	-1,850813/ 13,700290	3,742892	-2,277995/ 14,247653	3,251894
mbco2m	-1,556759/ 21,218448	6,272214	-3,571063/ 11,826693	2,423105	-3,853809/ 12,045025	2,016883
mbco3m	-2,387535/ 19,369376	5,644783	-4,495882/ 10,476157	1,811473	-4,755631/ 10,612439	1,435861

^a Em muitos casos, as energias do HOMO dos orbitais moleculares da ponte possuem valores positivos, o mesmo ocorrendo com os orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO do sistema completo. Significa isso que os elétrons ocupantes desses orbitais não estão ligados, consequência da carga total de tais sistemas, que é -2. Os metilenos são utilizados como modelo para representar sistemas com grupos doador e aceitador volumosos e carga total zero, para os quais os orbitais moleculares ocupados de fronteira possuem energias negativas. Como o objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da ponte na propagação eletrônica e todas as demais condições para a utilização da metodologia são satisfeitas, esse fato não causa problemas na interpretação dos resultados.

4.2.5 Estudo do Acoplamento: Caminhos e Regiões

Os dados obtidos do estudo da *contribuição total de caminhos de diversas ordens* constam da Figura 23 à Figura 24. Os resultados obtidos com as pontes de benzeno não são mostrados porque, para essas estruturas, nenhum dos cálculos atingiu a convergência.

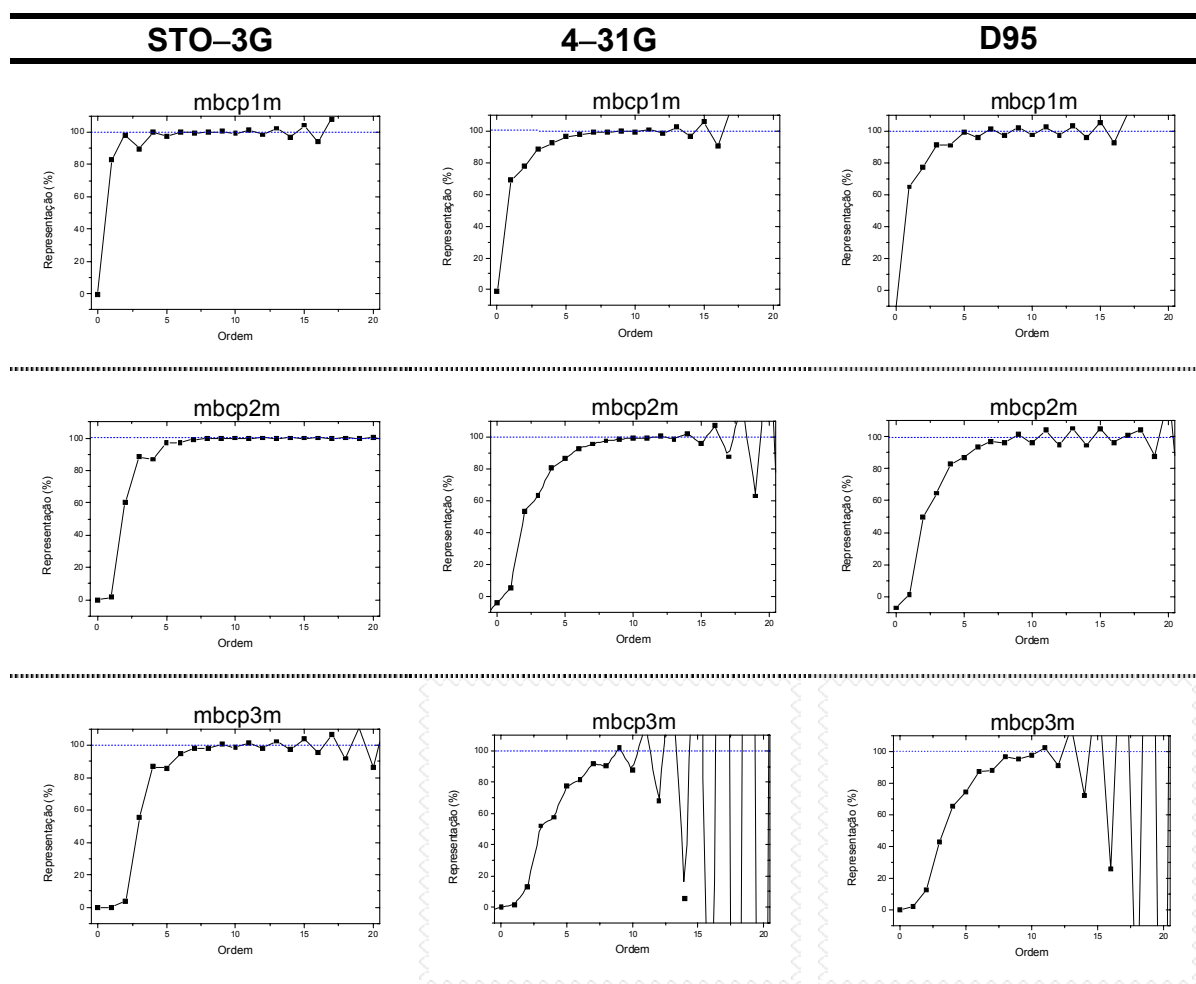


Figura 23 - Representação percentual cumulativa das contribuições totais dos caminhos de diversas ordens para as pontes com unidades de biciclopentano, obtida com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Em diversos casos, a convergência não é atingida e, na maioria deles, após uma determinada ordem, começa a ocorrer instabilidade numérica. Em todos os casos, no entanto, observa-se que a contribuição de caminhos de ordem mais baixa não é pequena. Para as estruturas de biciclo-pentano, a contribuição total de ordem 1, para a ponte com uma unidade, está em torno de 75%; a contribuição cumulativa até ordem 3, para a ponte com duas unidades,

está em torno de 80%; e, para a ponte com três unidades, a contribuição cumulativa até ordem 4 está em torno de 80%. Isso indica que, nestes sistemas, caminhos que incluem saltos são os mais relevantes para a composição do acoplamento eletrônico.

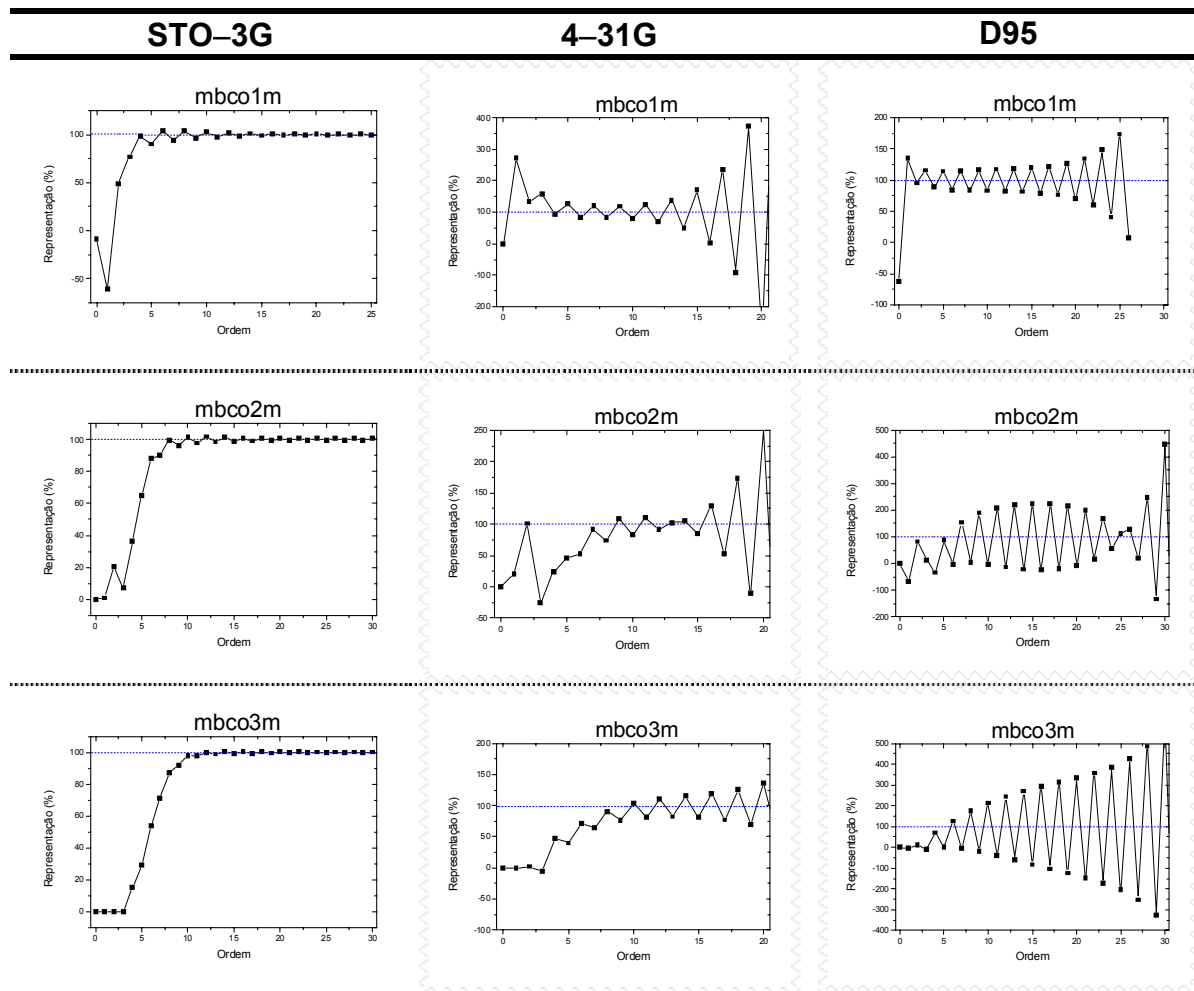


Figura 24 - Representação percentual cumulativa das contribuições totais dos caminhos de diversas ordens para as pontes com unidades de biciclo-octano, obtida com as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Embora a convergência do cálculo de contribuições totais não seja atingida em todos os casos, os sistemas estudados satisfazem à condição de representação em dois níveis. Levando isso em consideração, realizou-se o cálculo de fatores de importância atômicos, na determinação de regiões “quentes” e “frias”, para a propagação da interação. Os dados apresentados da Figura 25 à Figura 32 resumem os resultados desses cálculos.

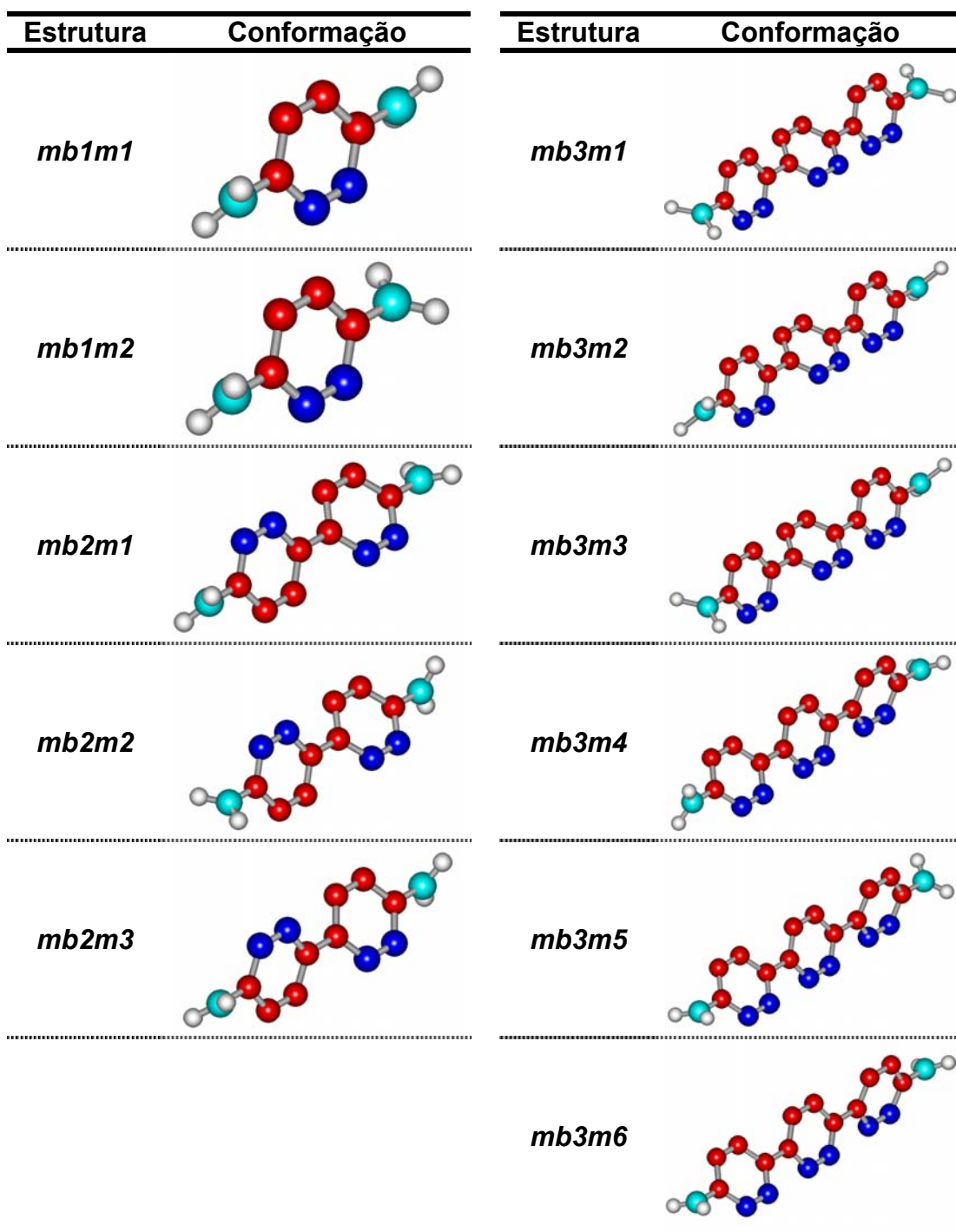


Figura 25 - Regiões “quentes” (em vermelho) e “frias” (em azul), calculadas pelo método de renormalização, para as pontes com unidades de benzeno (bases STO-3G, 4-31G e D95), com corte de 10% para fatores de importância.

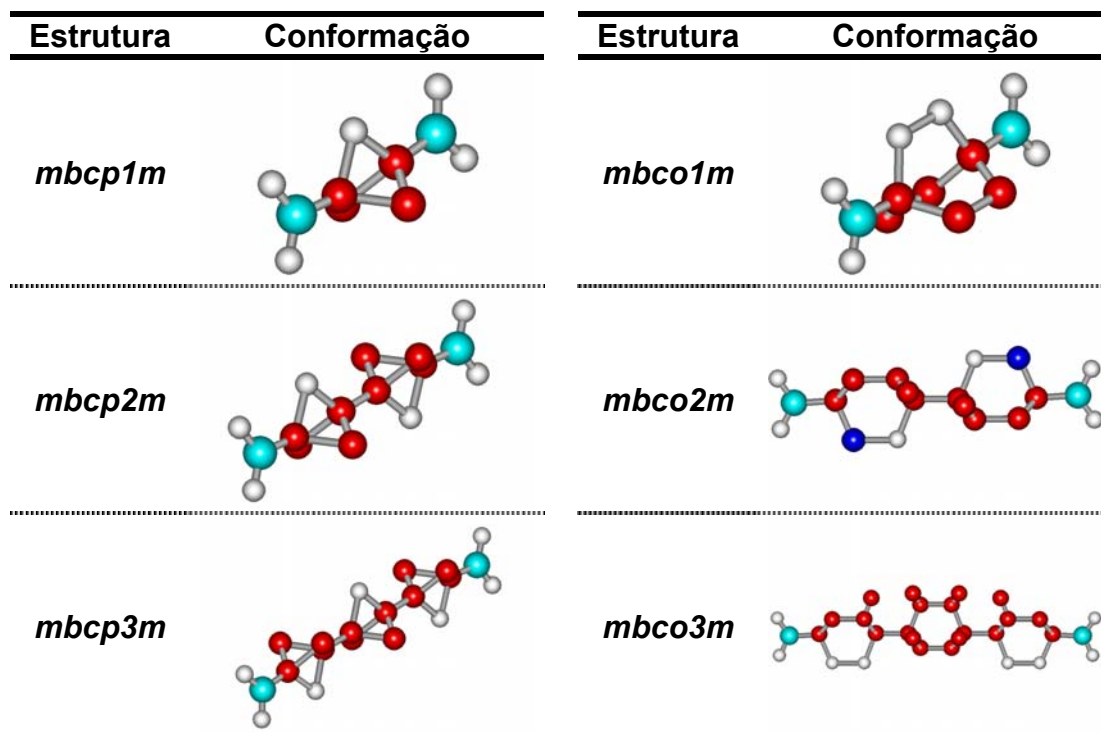


Figura 26 - Regiões “quentes” (em vermelho), “frias” (em azul) e “neutras” (em branco), obtidas pelo método de renormalização, para as pontes com unidades de biciclo-pentano (bases STO-3G, 4-31G e D95) e biciclo-octano (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

Os resultados apresentados na Figura 25 e na Figura 26, determinados pelo método de renormalização, foram obtidos para um corte de 10%, de modo que fatores de importância atômicos superiores a 10% representam regiões “quentes”, inferiores a -10% representam regiões “frias”, e na faixa de -10% a 10% representam regiões “neutras”.

Para as pontes de benzeno, Figura 25, a análise dos fatores de importância atômicos não foi suficiente para interpretar a aparente falta de simetria observada. A análise dos fatores de importância orbitais, no entanto, confirmou o resultado previsto. No cálculo de orbitais NBO, a estrutura eletrônica obtida não representa uma estrutura de ressonância, mas sim uma estrutura com ligações simples e duplas alternadas. Os fatores orbitais indicam que ligações do tipo π contribuem para a propagação da interação (fatores positivos), enquanto as ligações do tipo σ prejudicam a composição do acoplamento eletrônico. As regiões “frias” apresentadas são decorrência do fato de que, nestas, o número de ligações duplas é menor. Em outros termos: a

propagação se dá através do sistema π das unidades de benzeno, ocorrendo interferência destrutiva através das ligações σ . Os hidrogênios laterais das unidades de benzeno (não mostrados) constituem regiões “neutras” para a propagação.

Nos sistemas com pontes de biciclo-pentano, Figura 26, os resultados indicam que a propagação se dá preferencialmente através das ramificações laterais (em relação ao plano dos metilenos) das unidades da ponte. Os hidrogênios ligados às unidades de biciclo-pentano (não mostrados) constituem regiões “neutras” para a propagação. Esse resultado está de acordo com os cálculos da densidade de carga dos orbitais moleculares de interesse^{15, 16}, obtidos com a base STO-3G, como mostrado na Figura 27.

Os resultados obtidos com as pontes de biciclo-octano apresentaram problemas em relação à simetria das interações, devido a instabilidades numéricas, problema que se agravou com o aumento da base. Por essa razão, na Figura 26 é apresentado apenas o resultado obtido com a base STO-3G. A análise dos resultados indica que a propagação se dá preferencialmente pelas ramificações laterais da ponte, o que está de acordo com os resultados do cálculo de densidade de carga, mostrados na Figura 28.

O mesmo procedimento de cálculo de regiões de importância foi efetuado com o método de caminhos e caminhos efetivos, como mostrado da Figura 29 à Figura 32.

¹⁵Cálculos realizados com o programa *HyperChem Pro 6.0*.

¹⁶O método não distingue elétrons de buracos. Os coeficientes da função de onda são relacionados com os resíduos da *função de Green* e, por isso, valores elevados de ambos determinam a máxima densidade eletrônica, correspondendo às regiões mais favoráveis para a propagação.

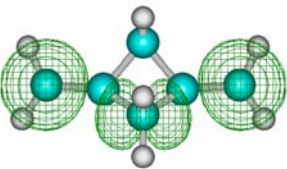
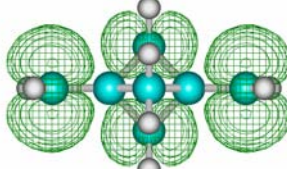
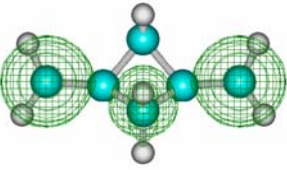
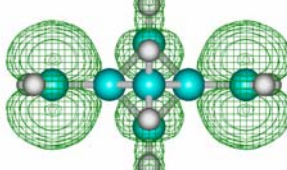
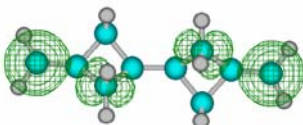
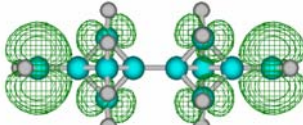
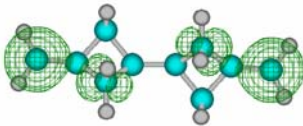
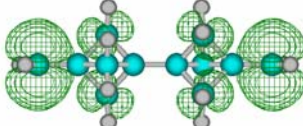
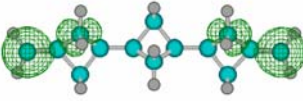
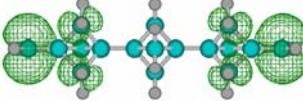
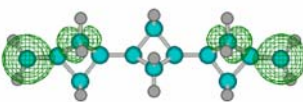
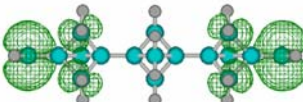
Estrutura	Conformação	
<i>mbcp1m</i> HOMO		
<i>mbcp1m</i> HOMO-1		
<i>mbcp2m</i> HOMO		
<i>mbcp2m</i> HOMO-1		
<i>mbcp3m</i> HOMO		
<i>mbcp3m</i> HOMO-1		

Figura 27 -Densidades de carga dos orbitais moleculares de interesse HOMO e HOMO-1 para as estruturas com unidades de biciclo-pentano, obtidas com a base STO-3G.

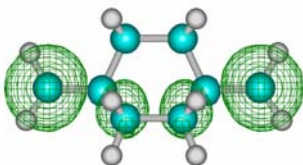
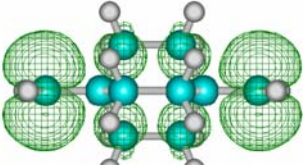
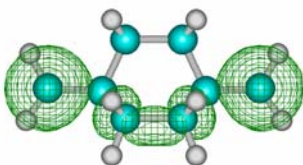
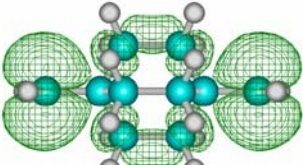
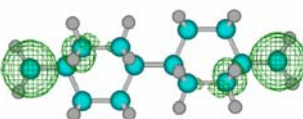
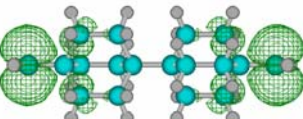
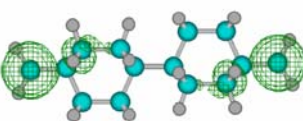
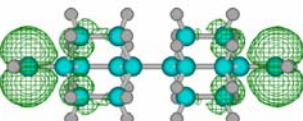
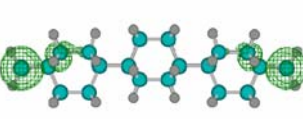
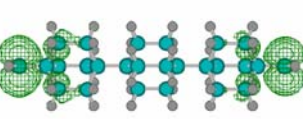
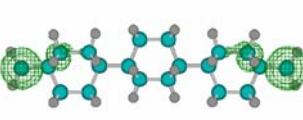
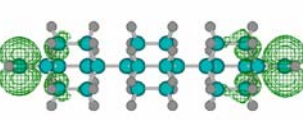
Estrutura	Conformação	
<i>mbco1m</i> HOMO		
<i>mbco1m</i> HOMO-1		
<i>mbco2m</i> HOMO		
<i>mbco2m</i> HOMO-1		
<i>mbco3m</i> HOMO		
<i>mbco3m</i> HOMO-1		

Figura 28 - Densidades de carga dos orbitais moleculares de interesse HOMO e HOMO-1 para as estruturas com unidades de biciclo-octano, obtidas com a base STO-3G.

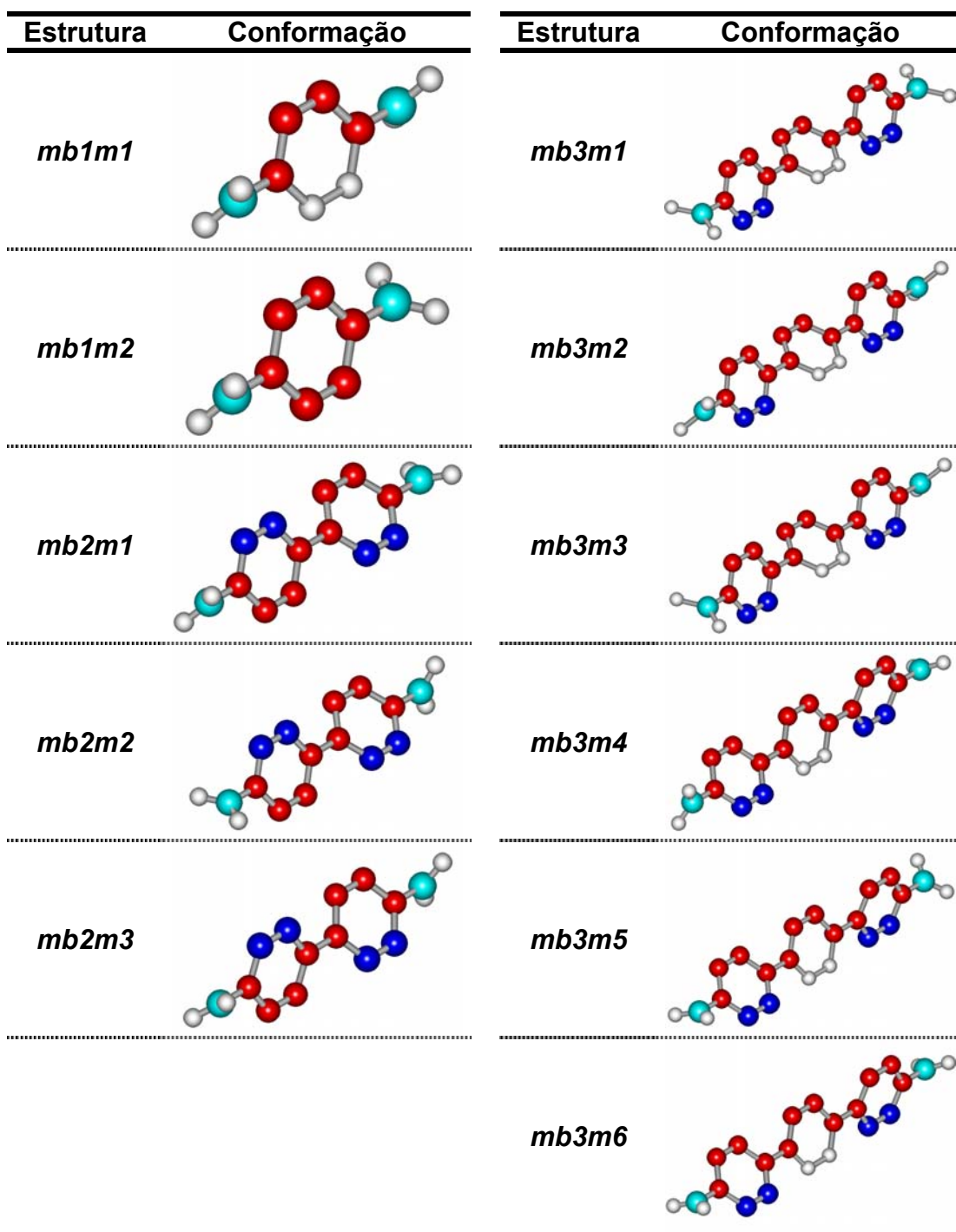


Figura 29 - Regiões “quentes” (em vermelho) e “frias” (em azul), obtidas pelo método de caminhos, para as pontes com unidades de benzeno (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

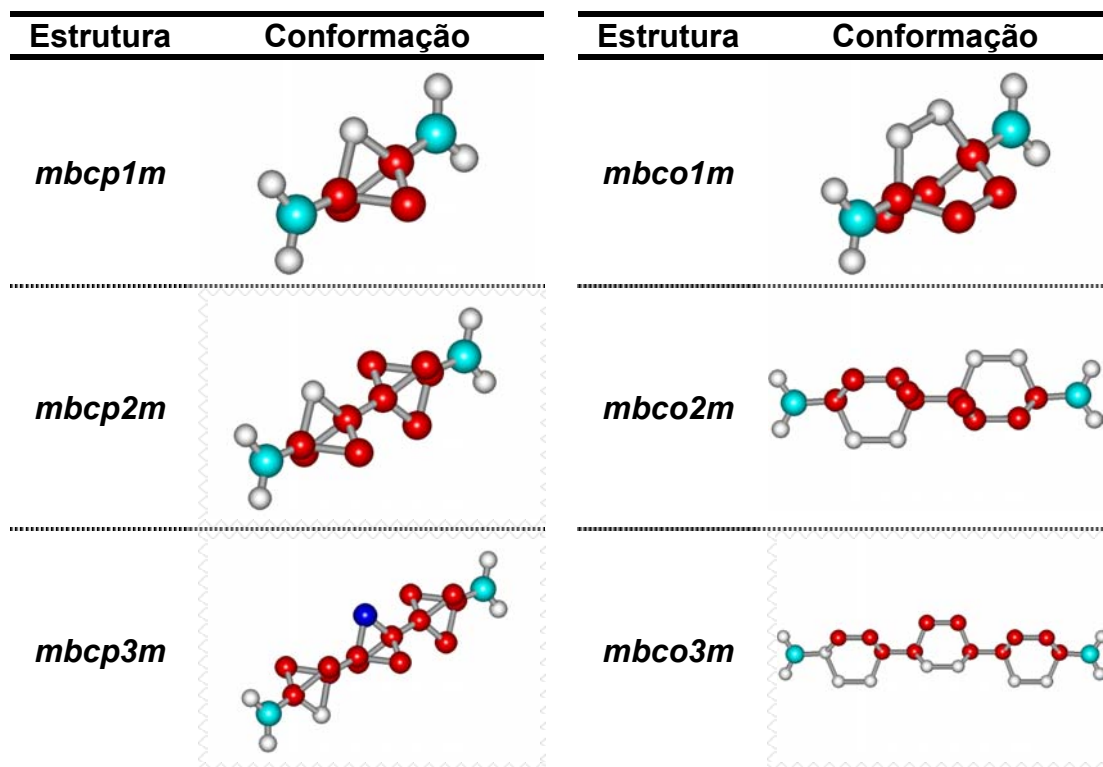


Figura 30 - Regiões “quentes” (em vermelho), “frias” (em azul) e “neutras” (em branco), obtidas pelo método de caminhos, para as pontes com unidades de biciclo-pentano e biciclo-octano (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

Os resultados do método de caminhos foram obtidos com um corte de 10% para fatores de importância atômicos e 1% para caminhos. Assim, os termos de contribuições, do tipo $\beta_{Di}G_{ij}(E_{tun})\beta_{jA}$, equivalentes a pelo menos 1%, em relação ao valor do acoplamento eletrônico, são utilizados para orientar a procura de caminhos, em função dos elementos de matriz $G_{ij}(E_{tun})$ mais relevantes determinados. Para os pares de índices da ponte, i e j , utilizados como “entrada” e “saída”, correspondentes ao “início” e “fim” no processo de procura, determinou-se um conjunto de caminhos diretos e analisaram-se aqueles com contribuição de pelo menos 1%, em relação ao termo correspondente.

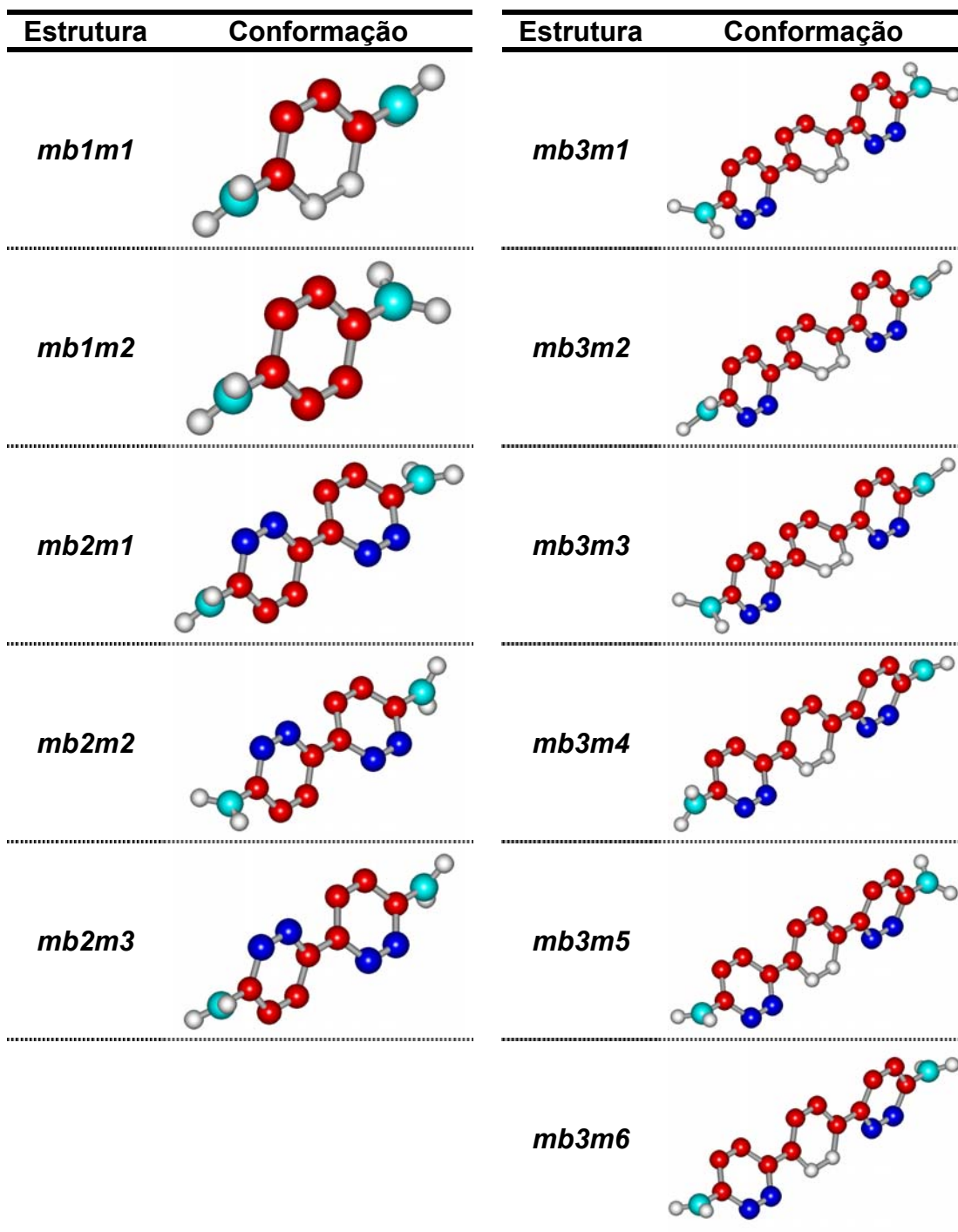


Figura 31 - Regiões “quentes” (em vermelho) e “frias” (em azul), obtidas pelo método de caminhos efetivos, para as pontes com unidades de benzeno (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

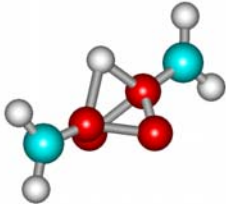
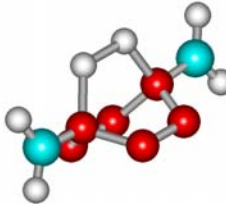
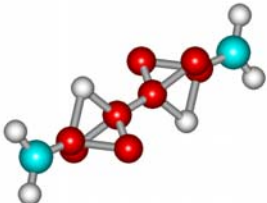
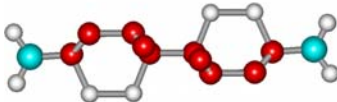
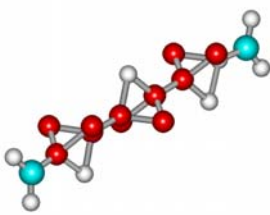
Estrutura	Conformação	Estrutura	Conformação
<i>mbcp1m</i>		<i>mbco1m</i>	
<i>mbcp2m</i>		<i>mbco2m</i>	
<i>mbcp3m</i>		<i>mbco3m</i>	Nenhum conjunto de caminhos determinado

Figura 32 - Regiões “quentes” (em vermelho), “frias” (em azul) e “neutras” (em branco), obtidas pelo método de caminhos efetivos, para as pontes com unidades de biciclo-pentano e biciclo-octano (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

Os resultados do método de caminhos efetivos foram obtidos com um corte de 1% para caminhos, 10% para fatores de importância atômicos e 10% para fatores de importância orbitais. Com isso, sítios orbitais com contribuições de importância na faixa de -10% a 10% , considerados sítios “neutros” para a propagação, são removidos do sistema, renormalizando-se o sistema remanescente. Assim como no método de renormalização e caminhos, os sítios com fatores de importância atômicos superiores a 10% são considerados regiões “quentes”, os sítios com fatores inferiores a -10% correspondem a regiões “frias” e, na faixa de -10% a 10% , classificam-se como regiões “neutras”.

Os métodos de caminhos e de caminhos efetivos fornecem resultados semelhantes aos obtidos pelo método de renormalização. As pequenas diferenças observadas são atribuídas ao número finito de caminhos analisados. A principal diferença corresponde à perda de simetria, em alguns casos particulares, identificados na Figura 30 e Figura 32. As demais diferenças são: a

ausência dos sítios “frios”, nas pontes com uma e três unidades de benzeno; o carbono central “frio”, no plano dos metilenos, na ponte com três unidades de biciclo-pentano; a ausência dos sítios “frios”, na ponte com duas unidades de biciclo-octano, no plano dos metilenos e próxima a estes; e a ausência dos hidrogênios e carbonos laterais “quentes”, na ponte com três unidades de biciclo-octano. Além dessas diferenças, destaca-se, também, a ausência de caminhos, no método de caminhos efetivos, na estrutura com três unidades de biciclo-octano. As diferenças tendem a ser maiores, na medida em que se aumenta o tamanho da base.

Em geral, os resultados obtidos pelo método de renormalização podem ser reproduzidos pelo método de caminhos, reduzindo-se os critérios de corte, de modo a considerar-se um número maior de caminhos. No entanto, nem sempre a redução dos critérios de corte tem como resultado essa equivalência, como pode ser visto na Figura 33. Esse resultado talvez se deva ao fato de poder-se incluir um número elevado de caminhos diretos, sem a contraparte de caminhos com espalhamentos e retornos, cujo número é também elevado, com o que as contribuições devem sofrer interferência destrutiva.

Em particular, na Figura 33, para a estrutura *mb1m1*, utilizou-se um corte de 0% na determinação de caminhos, e o resultado voltou a coincidir com o obtido para 1% de corte. O custo desse cálculo, mesmo para essa ponte pequena, é bastante elevado: 772 termos, fornecendo 4.915.516 caminhos, o que corresponde a todos os caminhos diretos para esse sistema, consumindo mais de 1,5GB de espaço em disco, em pouco mais de 16 minutos de cálculo. No entanto, na maioria dos casos estudados não se atinge um número tão elevado de caminhos, como pode ser visto na Tabela 7 e Tabela 8.

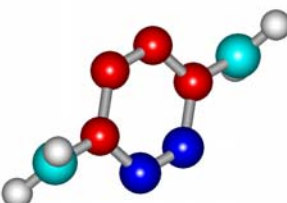
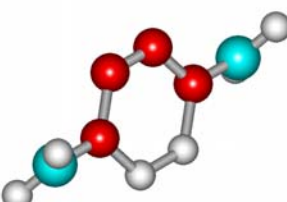
Estrutura	Conformação	Configuração
<i>mb1m1</i>		Caminhos com corte de 0,1%.
<i>mb1m1</i>		Caminhos com corte de 0%.
<i>mbco3m</i>		Caminhos efetivos com corte de 1% (/p caminhos e fatores).

Figura 33 - Regiões “quentes” (em vermelho), “frias” (em azul) e “neutras” (em branco), obtidas pelo método de caminhos, para diferentes configurações de cálculo (base STO-3G), com corte de 10% para fatores de importância.

O cálculo de fatores de importância, pelo método de renormalização, é um procedimento computacionalmente estável, como pode ser visto da Figura 34 à Figura 42. Mesmo em um intervalo extremo de variação para a energia de tunelamento (muito maior do que o ocorrido na etapa de determinação), quando o valor do acoplamento calculado se distancia do valor correto, os fatores mantêm relação com os calculados para a energia de tunelamento ajustada. Esse resultado é importante, uma vez que se pode esperar que, mesmo nos casos em que o valor do acoplamento eletrônico determinado não é satisfatório, as regiões de importância, determinadas a partir do cálculo de fatores, mantêm a sua aplicabilidade.

Tabela 7 - Comparação entre os resultados obtidos pelo método de renormalização e o de caminhos, para as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Estrutura	Renormalização						Caminhos					
	Espaço em disco (KB)			Tempo de CPU (s)			Espaço em disco (KB)			Tempo de CPU (s)		
	STO	431	D95	STO	431	D95	STO	431	D95	STO	431	D95
mb1m1	13	17	18	0,1	0,5	0,7	53	118	77	0,2	0,3	0,3
mb1m2	13	17	18	0,1	0,5	0,7	46	72	77	0,3	0,3	0,3
mb2m1	19	27	29	0,5	4,9	7,4	754	592	949	1,3	1,9	2,9
mb2m2	19	27	29	0,5	4,9	7,4	542	594	2.329	0,9	1,7	8,0
mb2m3	19	27	29	0,5	4,9	7,4	632	524	1.827	1,0	1,5	6,7
mb3m1	25	37	39	2,1	22,6	36,5	4.196	8.733	20.638	5,6	28,9	2:10,6
mb3m2	25	37	39	2,1	22,6	36,5	5.907	6.370	20.418	9,1	16,4	2:49,1
mb3m3	25	37	39	2,1	22,5	36,6	4.163	7.353	19.430	5,0	25,2	1:30,5
mb3m4	25	37	39	2,1	22,7	36,5	5.961	6.258	13.414	9,6	15,8	59,1
mb3m5	25	37	39	2,1	22,5	36,5	4.853	6.254	12.521	5,6	15,8	34,5
mb3m6	25	37	39	2,1	22,5	35,4	7.278	5.901	12.211	11,2	15,1	39,4
mbcp1m	12	17	18	0,1	0,4	0,5	124	67	50	0,1	0,2	0,2
mbcp2m	19	26	27	0,4	3,6	5,0	1.217	1.459	1.231	3,3	6,9	6,9
mbcp3m	25	35	37	1,6	15,3	22,8	6.059	2.877	3.496	1:0,3	1:46,8	1:48,5
mbco1m	16	23	24	0,2	2,1	3,0	451	1.275	910	0,6	3,2	2,5
mbco2m	26	38	41	2,2	26,1	42,1	2.091	8.291	19.375	17,4	3:50,5	8:3,5
mbco3m	36	54	57	10,7	2:38,5	4:6,0	2.401	1.935	8.982	6:38,4	21:7,1	51:27,7

Tabela 8 - Resultados obtidos pelo método de caminhos, para as bases STO-3G, 4-31G e D95.

Estrutura	Caminhos					
	Termos Calculados / Relevantes			Caminhos Relevantes		
	STO-3G	4-31G	D95	STO-3G	4-31G	D95
mb1m1	1.296 / 22	4.096 / 23	4.900 / 28	136	389	217
mb1m2	1.296 / 20	4.096 / 23	4.900 / 28	106	193	216
mb2m1	4.700 / 38	15.871 / 24	19.044 / 27	2.731	2.016	3.389
mb2m2	4.700 / 35	15.871 / 25	19.044 / 38	1.945	2.034	8.301
mb2m3	4.700 / 36	15.871 / 23	19.044 / 32	2.285	1.777	6.463
mb3m1	6.839 / 39	32.855 / 42	42.336 / 53	13.147	27.002	62.993
mb3m2	6.839 / 41	32.855 / 38	42.336 / 44	18.117	19.939	62.287
mb3m3	6.839 / 38	32.855 / 42	42.336 / 45	13.047	22.857	59.210
mb3m4	6.839 / 41	32.855 / 39	42.336 / 42	18.274	19.618	41.408
mb3m5	6.839 / 41	32.855 / 39	42.336 / 42	15.086	19.613	38.665
mb3m6	6.839 / 44	32.855 / 37	42.336 / 40	22.150	18.471	37.667
mbcp1m	1.089 / 24	3.481 / 29	4.096 / 22	444	173	95
mbcp2m	1.288 / 22	13.455 / 37	15.876 / 40	5.115	5.497	4.683
mbcp3m	1.348 / 30	29.519 / 31	35.331 / 40	15.636	10.468	12.823
mbco1m	2.916 / 76	9.604 / 178	11.236 / 138	1.807	5.116	3.605
mbco2m	3.974 / 66	37.611 / 301	44.100 / 510	8.148	32.023	75.485
mbco3m	4.608 / 42	83.036 / 43	98.415 / 100	7.425	7.160	34.144

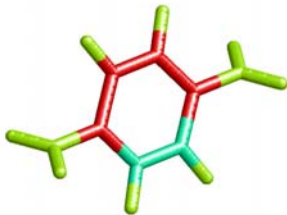
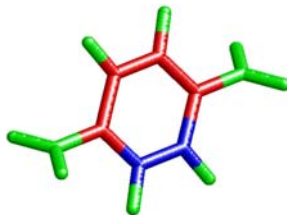
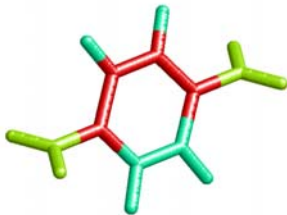
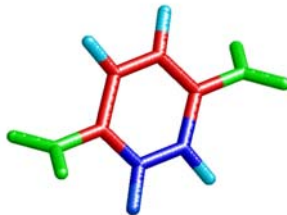
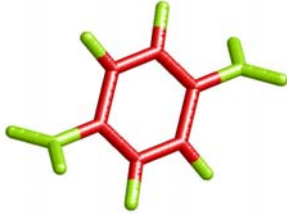
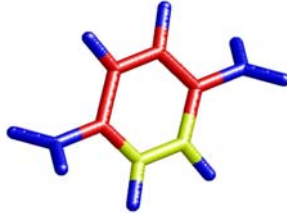
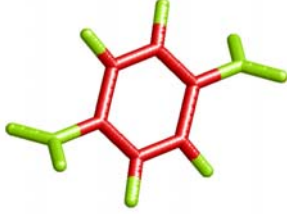
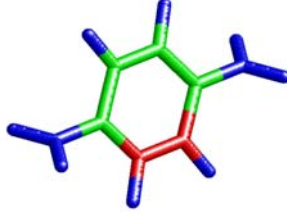
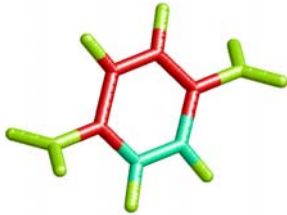
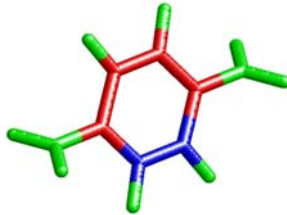
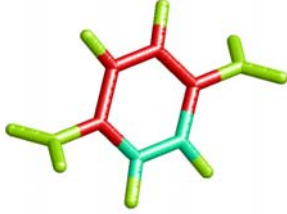
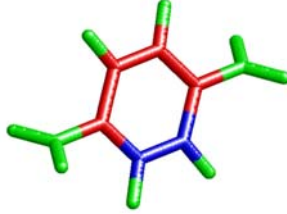
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
7,704684	0,859184		
1,000000	0,221833		
3,000000	1,622614		
5,000000	2,122243		
7,000000	0,935980		
9,000000	0,827374		

Figura 34 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mb1m1.

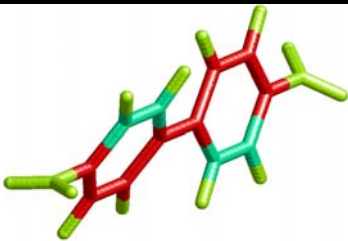
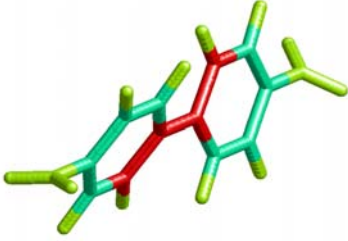
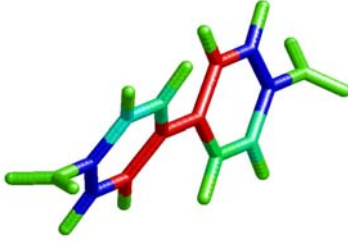
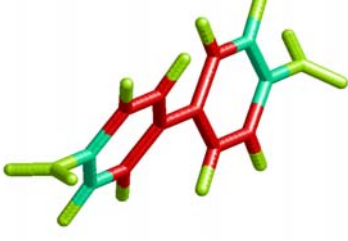
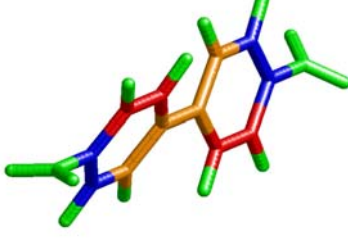
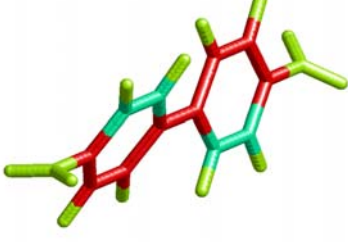
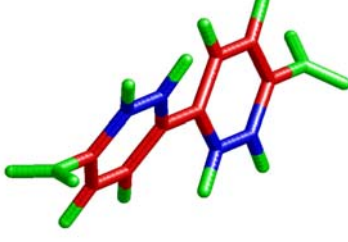
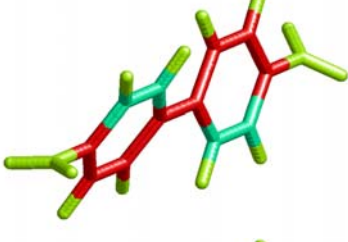
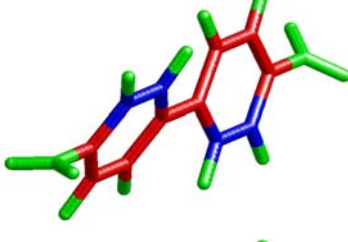
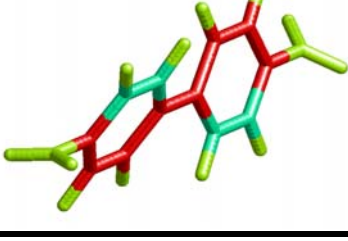
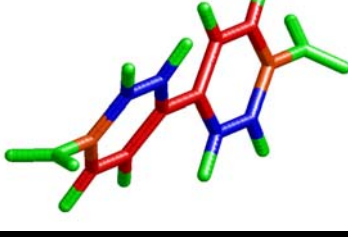
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
5,643491	0,476465		
1,000000	2,168940		
3,000000	2,088690		
5,000000	0,532902		
7,000000	0,464804		
9,000000	0,653849		

Figura 35 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mb2m1.

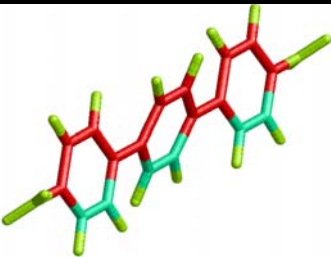
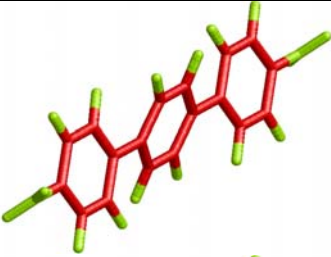
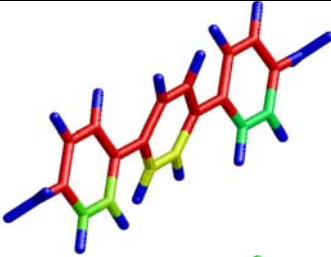
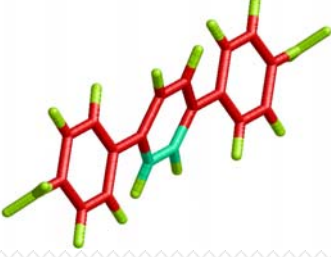
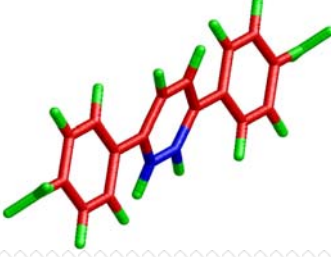
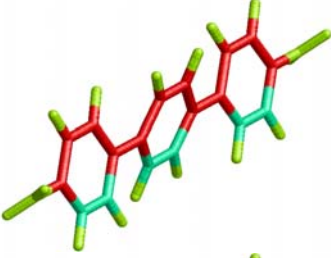
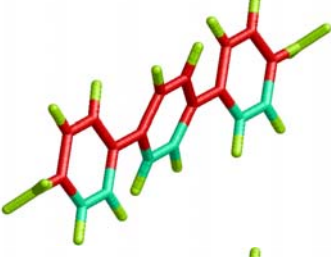
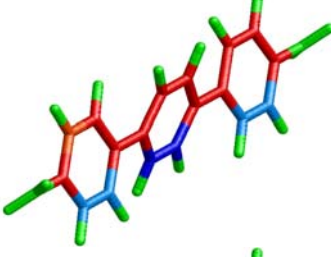
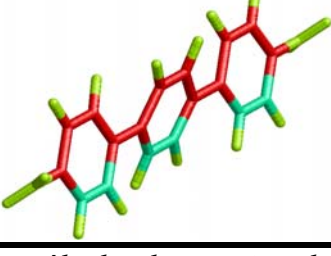
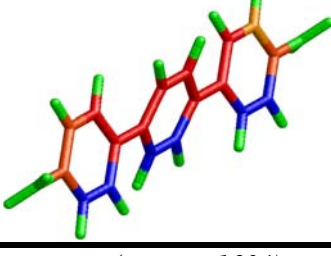
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
4,601664	0,234945		
1,000000	3,983818		
3,000000	0,432396		
5,000000	0,226541		
7,000000	0,290924		
9,000000	0,763738		

Figura 36 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mb3m1.

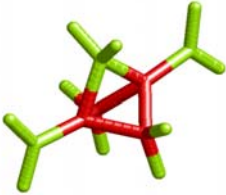
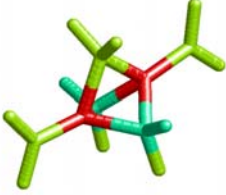
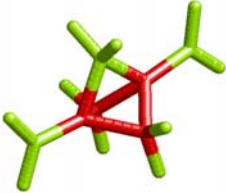
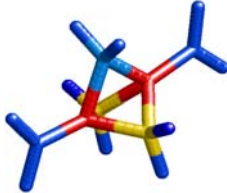
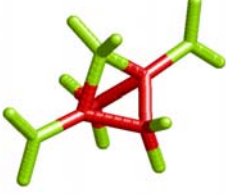
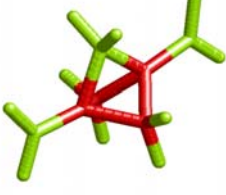
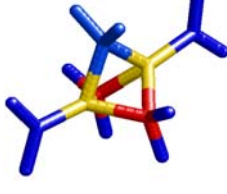
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
8,162369	0,364710		
1,000000	8,890281		
3,000000	1,057335		
5,000000	0,583973		
7,000000	0,418691		
9,000000	0,335368		

Figura 37 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbcplm.

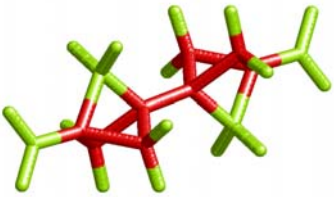
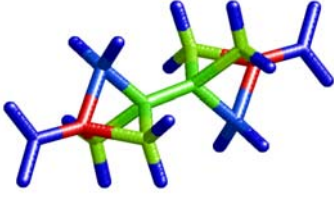
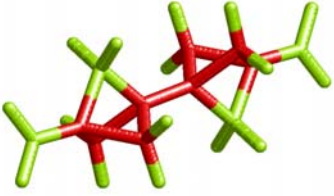
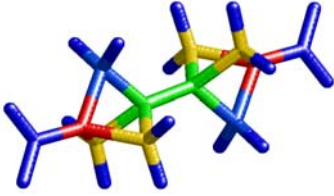
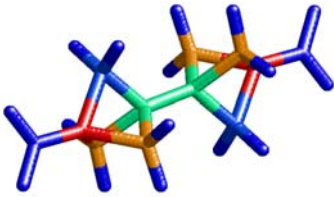
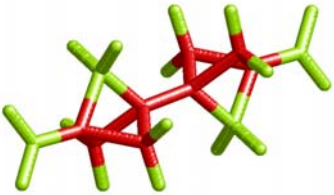
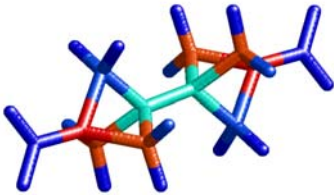
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
6,206000	0,044020		
1,000000	0,241608		
3,000000	0,093506		
5,000000	0,054904		
7,000000	0,039111		
9,000000	0,031048		

Figura 38 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbcp2m.

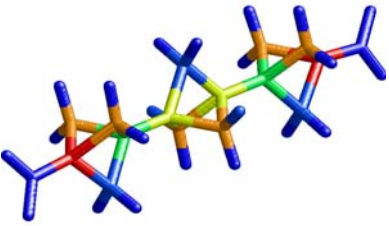
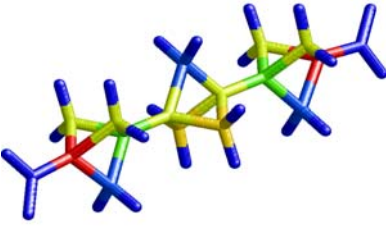
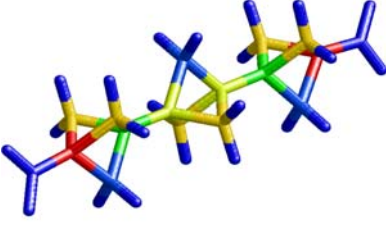
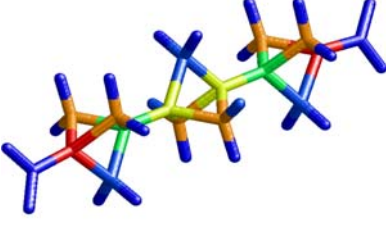
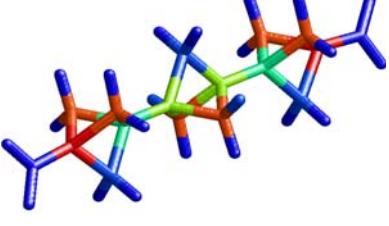
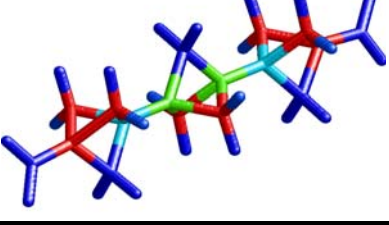
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
5,355176	0,003787		
1,000000	0,017018		
3,000000	0,007001		
5,000000	0,004076		
7,000000	0,002874		
9,000000	0,002274		

Figura 39 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbcp3m.

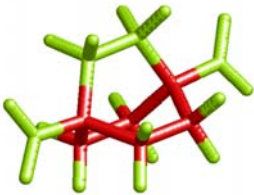
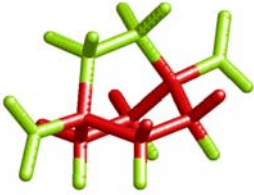
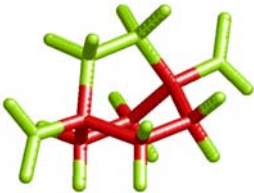
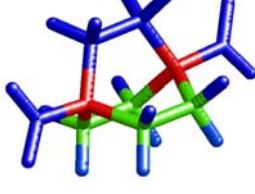
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
7,763832	0,083516		
1,000000	1,441198		
3,000000	0,253615		
5,000000	0,122478		
7,000000	0,088300		
9,000000	0,081037		

Figura 40 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbco1m.

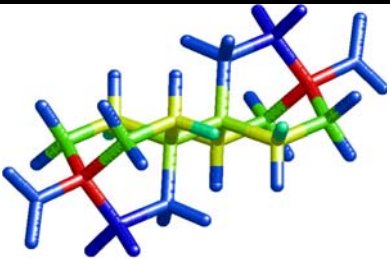
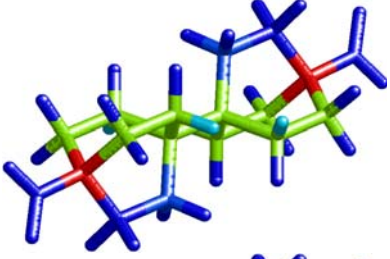
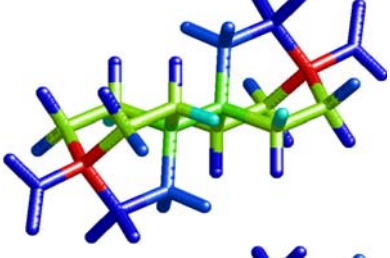
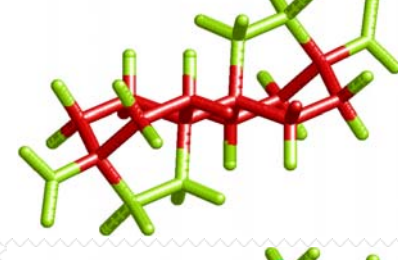
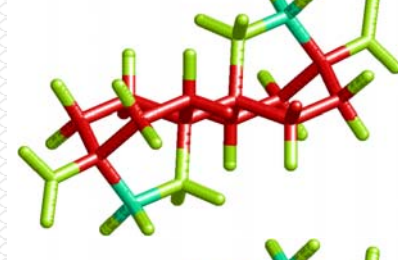
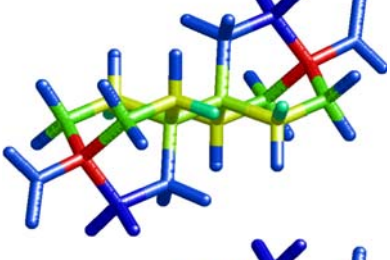
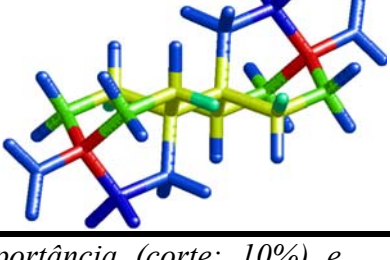
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
6,272214	0,006834		
1,000000	0,033223		
3,000000	0,013005		
5,000000	0,008031		
7,000000	0,006484		
9,000000	0,006389		

Figura 41 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbco2m.

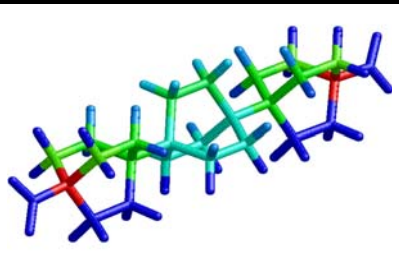
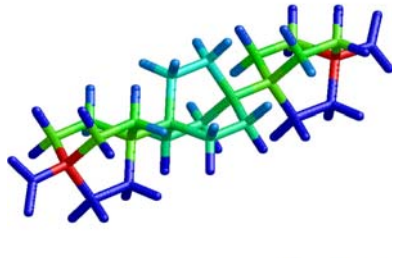
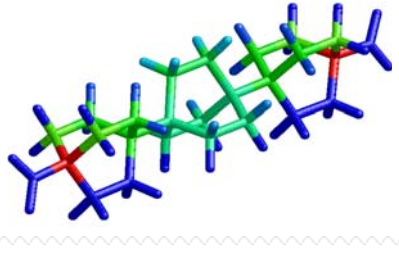
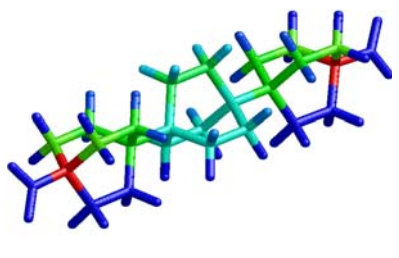
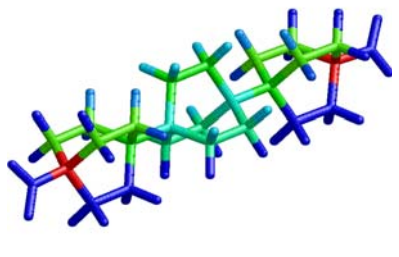
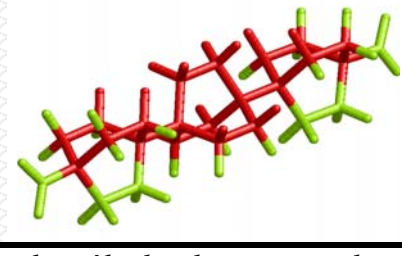
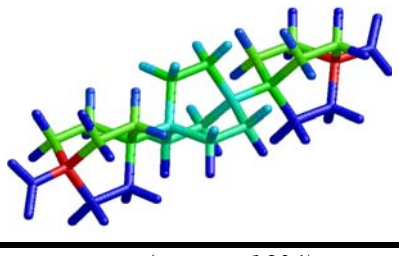
E_{tun} (eV)	$ V_{\text{DA}} $ (eV)	Regiões	Temperaturas
5,644783	0,000512		
1,000000	0,001450		
3,000000	0,000714		
5,000000	0,000531		
7,000000	0,000509		
9,000000	0,000594		

Figura 42 - Resultados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%) e temperatura, obtidos com a base STO-3G, para a estrutura mbco3m.

Na interpretação dos resultados apresentados da Figura 34 à Figura 42, é importante ter em mente o fato de que “quente” e “frio” são conceitos relativos. Os grupos doador e aceitador de elétrons não entram no cálculo de fatores, possuindo “temperatura” zero, de modo que devem ser tomados como referência na escala de cores. Isso explica o fato de, em diversos casos, regiões “quentes” (em vermelho) aparecerem com “temperaturas” baixas (em azul), e vice versa.

Alguns dos hidrogênios, por exemplo, do grupo biciclo-octano central, da estrutura *mbco3m*, bem como os carbonos do mesmo grupo, considerados regiões “quentes” (fatores superiores a 10%), aparecem azuis na escala de “temperatura”. No entanto, aparecem com uma tonalidade mais clara de azul, indicando que possuem uma “temperatura” ligeiramente superior à dos grupos doador e aceitador, que são os grupos mais “frios” da estrutura. Em síntese, observa-se que todos os centros possuem “temperatura” positiva ou nula, e as regiões mais “quentes” correspondem aos átomos de carbono diretamente ligados aos grupos de metileno.

Por outro lado, nas estruturas com unidades de benzeno, os grupos doador e aceitador de elétrons aparecem com uma coloração esverdeada, na escala de “temperatura”, indicando que há sítios mais “frios” que eles, com “temperaturas” negativas.

Conforme salientado anteriormente, a perda de simetria observada nos sistemas com pontes de benzeno é apenas aparente. A simetria pode ser recuperada, a partir da média dos resultados obtidos de dois cálculos da estrutura eletrônica, na base NBO, especificando-se a posição das ligações simples e duplas, e utilizando-se uma distribuição diferente para as ligações em cada caso¹⁷. A Figura 43 e Figura 44 mostram os resultados simetrizados para tais sistemas, obtidos com a base D95.

¹⁷Esse procedimento é realizado pelo programa NBO, utilizando-se a palavra-chave CHOOSE.

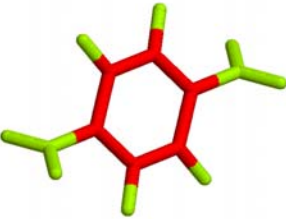
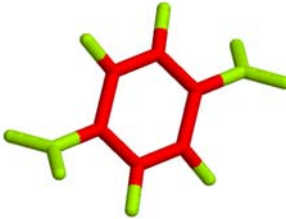
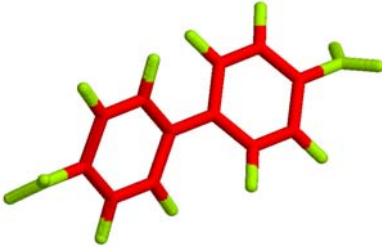
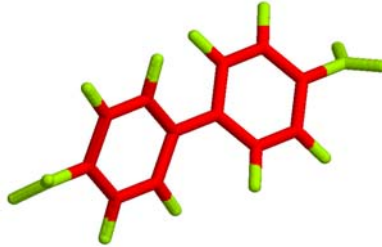
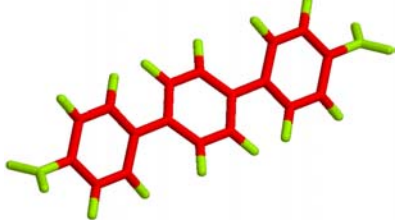
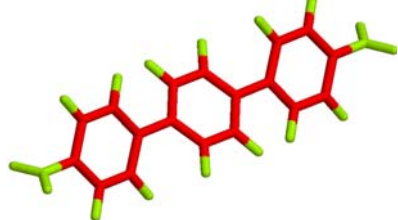
Estrutura	Renormalização	Caminhos
<i>mb1m</i>		
<i>mb2m</i>		
<i>mb3m</i>		

Figura 43 - Resultados simetrizados do cálculo de regiões de importância (corte: 10%), obtidos com a base D95, para as estruturas com pontes de benzeno.

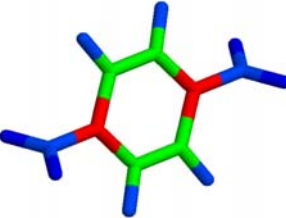
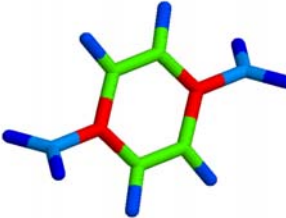
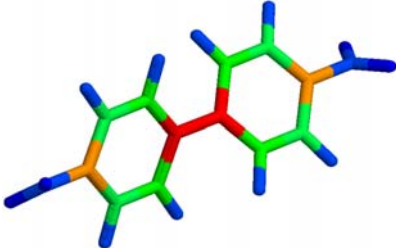
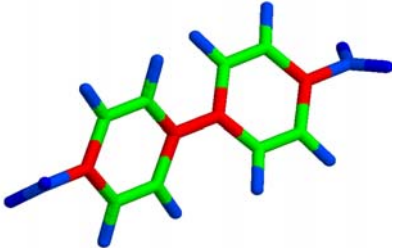
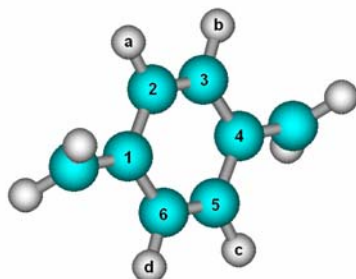
Estrutura	Renormalização	Caminhos
<i>mb1m</i>		
<i>mb2m</i>		
<i>mb3m</i>		

Figura 44 - Resultados simetrizados do cálculo de temperatura, obtidos com a base D95, para as estruturas com pontes de benzeno.

Como se pode verificar na Tabela 9, em todas as bases testadas esse procedimento fornece resultados com a simetria esperada.

Tabela 9 - Fatores de importância simetrizados para uma estrutura com benzeno.



Átomo	STO-3G	4-31G	D95
1, 4	66,75	52,84	52,26
2, 3, 5, 6	28,94	23,43	23,20
a, b, c, d	0,40	-0,05	-0,47

4.3 ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM PORFIRINAS

4.3.1 Estudo das Conformações

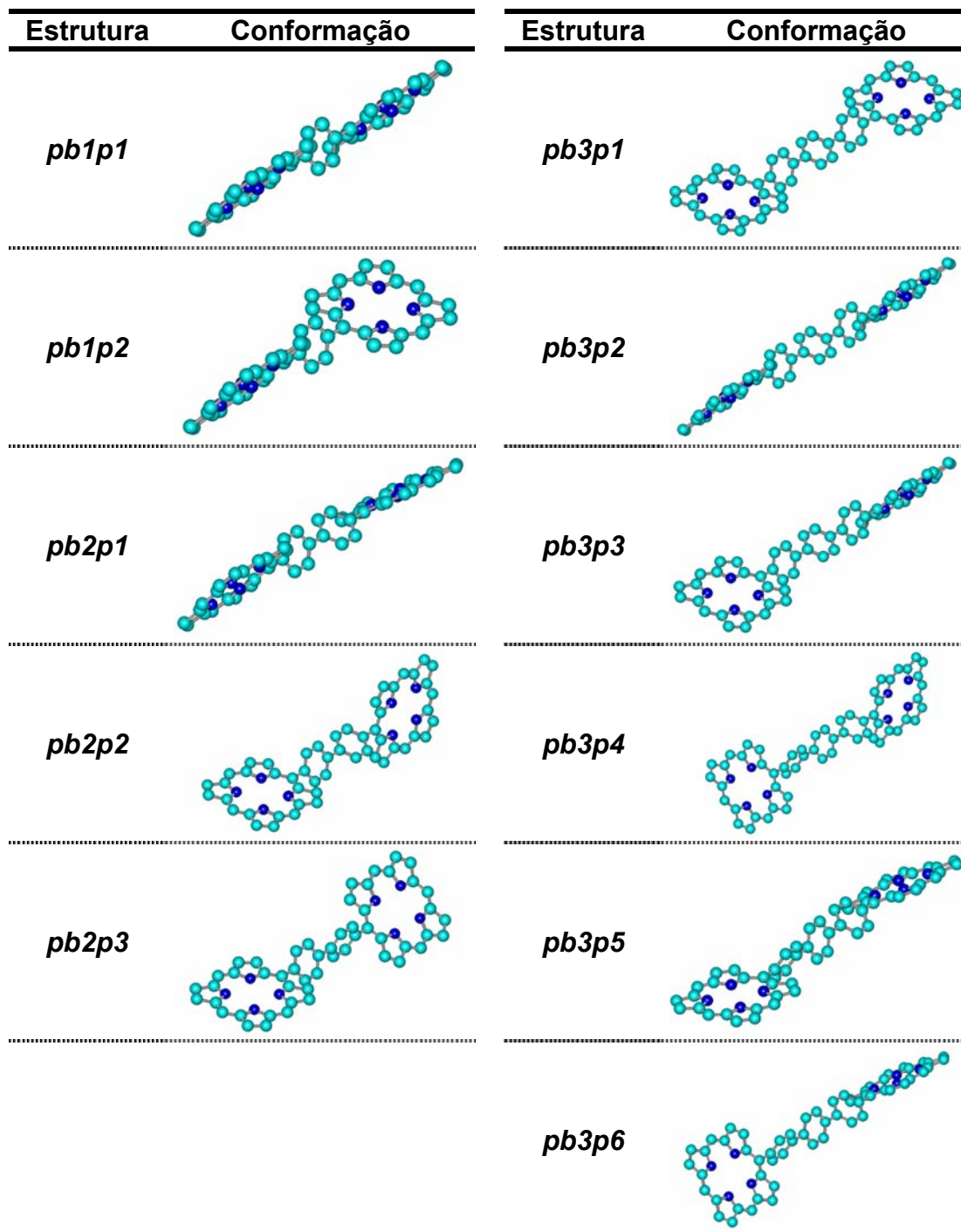


Figura 45 -Estruturas com porfirinas e pontes de benzeno e suas respectivas nomenclaturas.

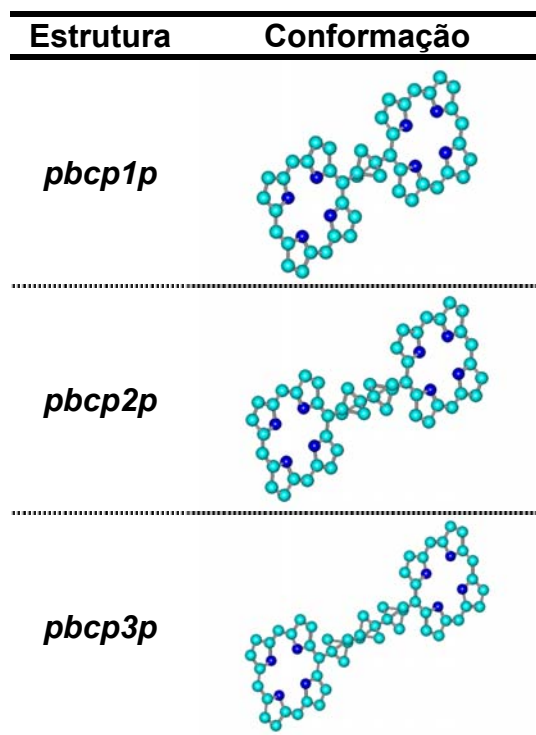


Figura 46 -Estruturas com porfirinas e pontes de biciclo-pentano e suas respectivas nomenclaturas.

Os sistemas da Figura 45 e Figura 46, com carga total zero, possuem estruturas equivalentes, com unidades de metileno no lugar das porfirinas, com carga total -2 . Os estados de transferência de carga correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1 e HOMO.

4.3.2 Estudo da Localização

Os dados da Tabela 10 mostram os coeficientes dos orbitais moleculares de interesse, obtidos a partir de cálculos SCF-HF, para a descrição da TE térmica, nos sistemas da Figura 45 e Figura 46. Tais coeficientes são relativos aos orbitais moleculares das porfirinas, obtidos por meio do particionamento das funções de base originais. Os índices *D* e *A* referem-se, arbitrariamente, aos orbitais da base transformada de melhor localização nas porfirinas, correspondentes ao HOMO das porfirinas, identificados como os grupos doador e aceitador de elétrons.

Tabela 10 - Coeficientes dos orbitais moleculares de interesse, referentes aos sítios doador e aceitador de elétrons, para as estruturas com porfirinas, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	Doador/ Aceitador	CNDO/S		INDO/1	
		HOMO-1	HOMO	HOMO-1	HOMO
<i>pb1p1</i>	D-HOMO	0,701840	-,682730	0,653900	0,499140
	A-HOMO	0,701840	0,682730	-,653900	0,499140
<i>pb1p2</i>	D-HOMO	-,703190	0,677830	-,638860	-,492540
	A-HOMO	0,703190	0,677830	-,638860	0,492540
<i>pb2p1</i>	D-HOMO	0,699100	0,683660	-,582190	-,513450
	A-HOMO	-,699100	0,683660	-,582190	0,513450
<i>pb2p2</i>	D-HOMO	-,698150	-,687100	-,587170	-,513640
	A-HOMO	0,698150	-,687100	-,587170	0,513640
<i>pb2p3</i>	D-HOMO	-,066080	-,972110	-,636670	0,548580
	A-HOMO	-,996850	0,064390	0,475120	0,22056
<i>pbcp1p</i>	D-HOMO	0,705770	0,706910	0,705910	0,205350
	A-HOMO	0,705770	-,706910	0,705910	-,205350
<i>pbcp2p</i>	D-HOMO	-,704670	0,704490	-,583840	-,577300
	A-HOMO	-,704630	-,704540	-,583840	0,577300
<i>pbcp3p</i>	D-HOMO	0,694990	-,694750	-,554040	0,552980
	A-HOMO	-,694990	-,694750	0,553580	0,553440

Os orbitais escolhidos para a redução a dois níveis efetivos são mostrados na Tabela 10. Os coeficientes não se alteram muito, mesmo com um aumento no número de unidades, indicando melhor localização com o aumento das pontes, à exceção dos casos indicados. Todos os sistemas com três unidades de benzeno e a estrutura *pb2p3* apresentaram problemas com a localização dos orbitais moleculares de interesse, tanto no método CNDO/S, quanto no INDO/1, assim como a estrutura *pbcp1p*, no método INDO/1.

4.3.3 Estudo da Probabilidade de Transição

Os resultados do cálculo da probabilidade de transição, para as estruturas com porfirinas, constam da Figura 47 e da Figura 48. Os pontos em preto correspondem à probabilidade de transição calculada, e os em vermelho, à curva de referência. Evidencia-se a periodicidade, na maioria dos casos, caracterizando a validade da aproximação de dois níveis.

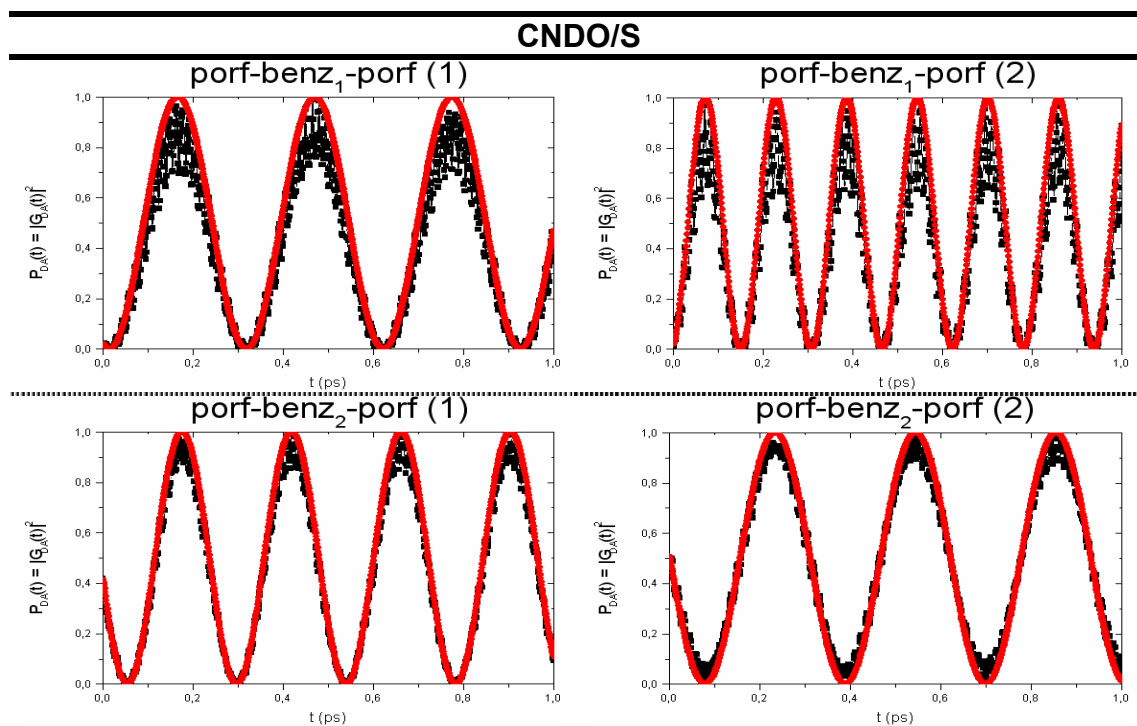


Figura 47 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirinas e pontes de benzeno, obtidas com o método CNDO/S.

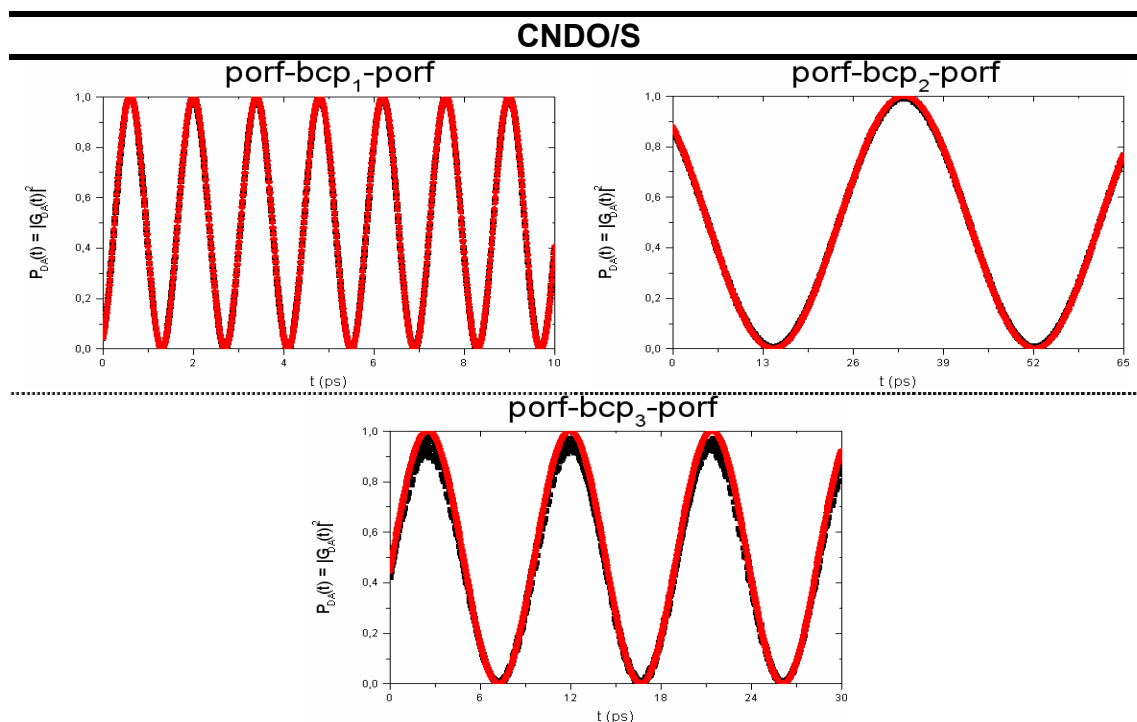


Figura 48 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirinas e pontes de biciclo-pentano, obtidas com o método CNDO/S.

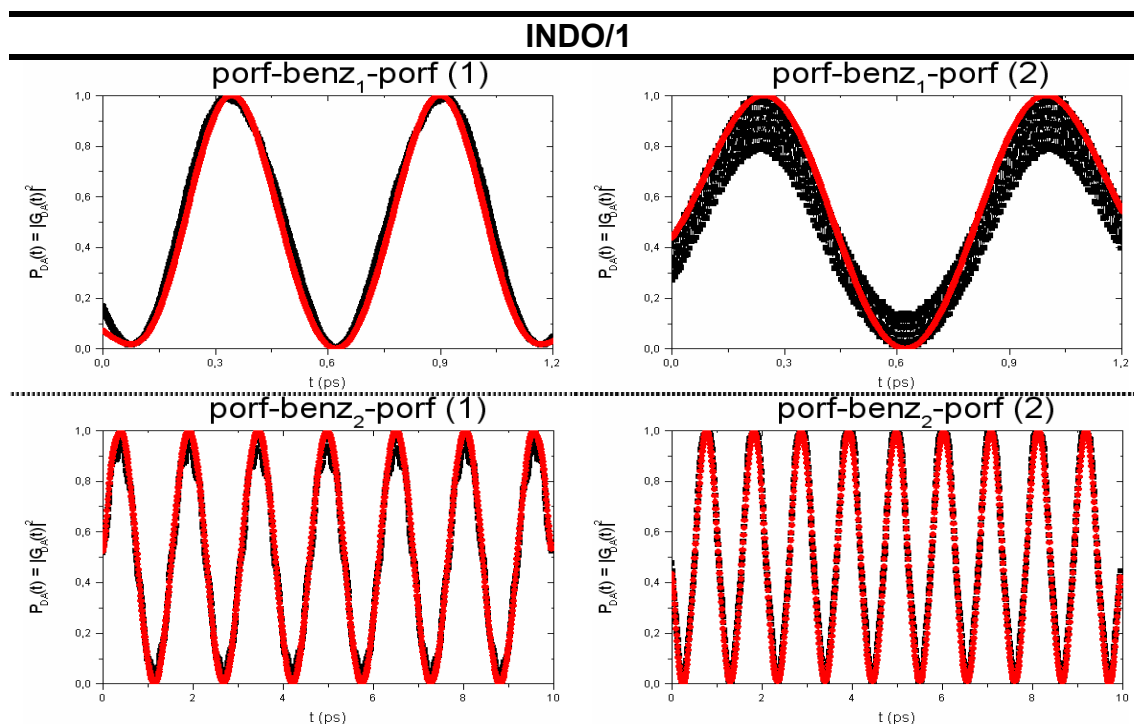


Figura 49 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirinas e pontes de benzeno, obtidas com o método INDO/1.

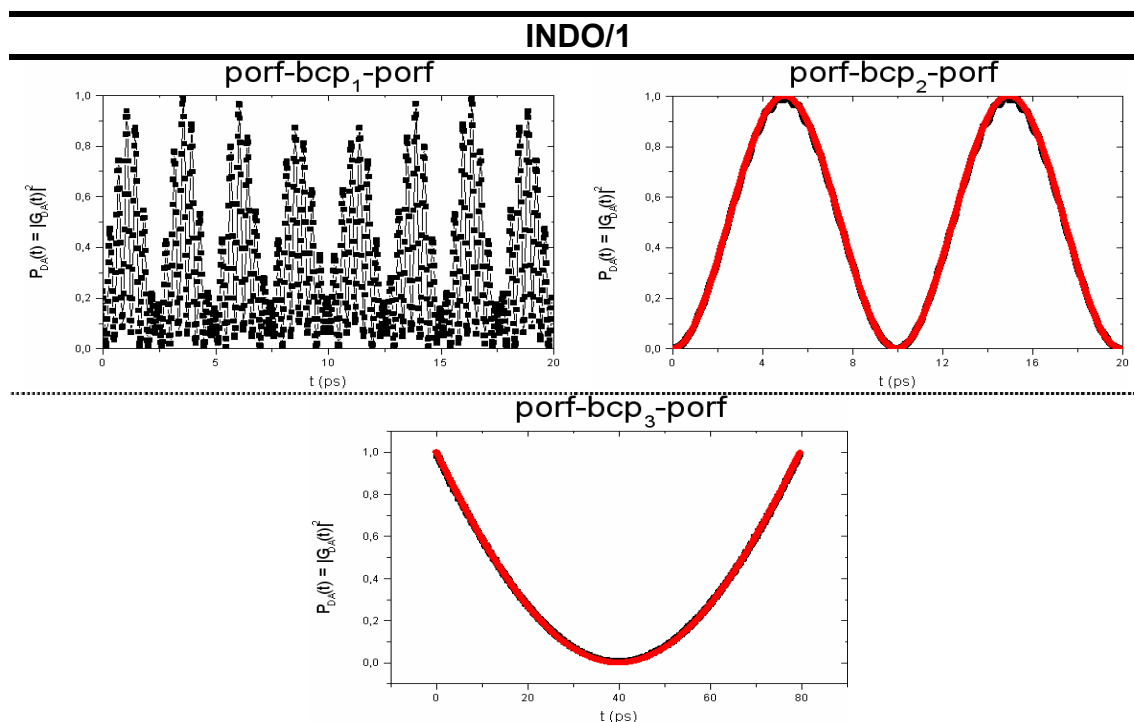


Figura 50 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirinas e pontes de biciclo-pentano, obtidas com o método INDO/1.

As probabilidades de transição, calculadas pelo do método INDO/1, para os sistemas com pontes de benzeno, apresentam um comportamento periódico, embora não do tipo senoidal, sugerindo que a aproximação de dois níveis não é muito boa, nesses casos. Para a estrutura *pbcp1p*, a probabilidade de transição, obtida com o método INDO/1, não apresenta um comportamento periódico, como esperado, devido ao problema na localização dos orbitais moleculares de interesse, de acordo com os coeficientes mostrados na Tabela 10. Por essa razão, os demais resultados são relativos apenas ao método CNDO/S.

4.3.4 Estudo da Energia de Tunelamento

Os resultados referentes à energia de tunelamento, para as estruturas com porfirinas, obtidas com o método CNDO/S, constam da Tabela 11. Nos casos estudados, a energia de tunelamento está entre o HOMO e o LUMO dos orbitais moleculares da ponte. Esse mesmo comportamento foi observado nos cálculos realizados com o método INDO/1.

Tabela 11 - HOMO e LUMO da ponte e energias de tunelamento, para as estruturas com porfirinas, calculadas com o método CNDO/S.

Estrutura	CNDO/S		
	HOMO (eV)	E_{tun} (eV)	LUMO (eV)
<i>pb1p1</i>	-7,681701	-7,464935	-2,458223
<i>pb1p2</i>	-7,665840	-7,462377	-2,467355
<i>pb2p1</i>	-7,676531	-7,459323	-2,447296
<i>pb2p2</i>	-7,686098	-7,459592	-2,444928
<i>pbcp1p</i>	-7,652211	-7,468751	-2,481170
<i>pbcp2p</i>	-7,726329	-7,484497	-2,414578
<i>pbcp3p</i>	-7,707598	-7,444854	-2,436580

4.3.5 Estudo do Acoplamento: Correlação entre Métodos

Os dados obtidos do estudo do acoplamento eletrônico constam da Tabela 12, relativos ao *fator eletrônico*. O procedimento visa comparar os resultados obtidos com o uso do *teorema de*

Koopmans' (TK) e o de *renormalização por funções de Green* (FG), relativos ao método semi-empírico CNDO/S.

Tabela 12 - Valores do fator eletrônico, para as estruturas com porfirinas, com o uso do TK e FG, obtidos com o método CNDO/S.

Estrutura	CNDO/S	
	TK (eV)	FG (eV)
<i>pb1p1</i>	0,011140	0,011523
<i>pb1p2</i>	0,021190	0,022319
<i>pb2p1</i>	0,013750	0,014432
<i>pb2p2</i>	0,010760	0,011127
<i>pbcp1p</i>	0,002390	0,002664
<i>pbcp2p</i>	0,000090	0,000001
<i>pbcp3p</i>	0,000350	0,000366

Observa-se que o Δ não sofre o decaimento esperado em relação à distância, para os resultados obtidos com o método CNDO/S, o que sugere problemas na etapa de cálculo da estrutura eletrônica. No entanto, a comparação entre os resultados obtidos com os métodos TK e FG mostra que eles estão bem correlacionados, como indica a Figura 51 e Figura 52. Essa correlação não é observada nos cálculos com o método INDO/1, o que é atribuído à localização dos estados de interesse.

Os dados da Tabela 13, que resumem os resultados dos ajustes, mostram uma boa correlação entre os métodos TK e FG, com o método CNDO/S, tanto para as pontes com benzenos quanto para as de biciclo-pentano. Obtiveram-se bons ajustes (coeficiente r), com pequenos erros nos coeficientes angulares (B, com valores próximos de 1), e coeficientes lineares (A) desprezíveis, o que significa que os dois métodos coincidem nos extremos do intervalo.

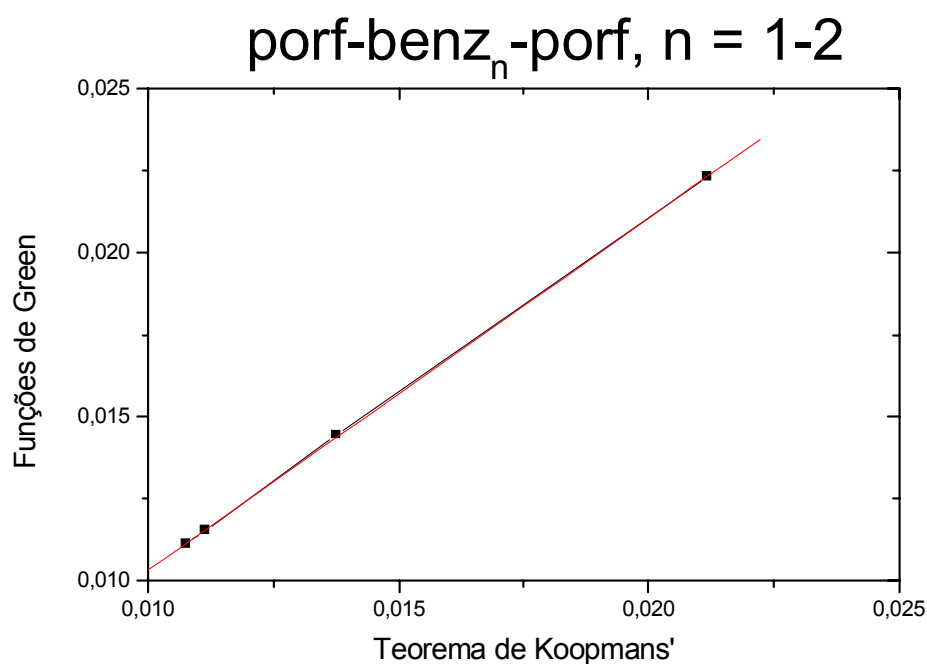


Figura 51 - Estudo da correlação entre os valores de $\Delta(eV)$ calculados com o uso do TK e de FG para as pontes de benzeno, obtido com o método CNDO/S.

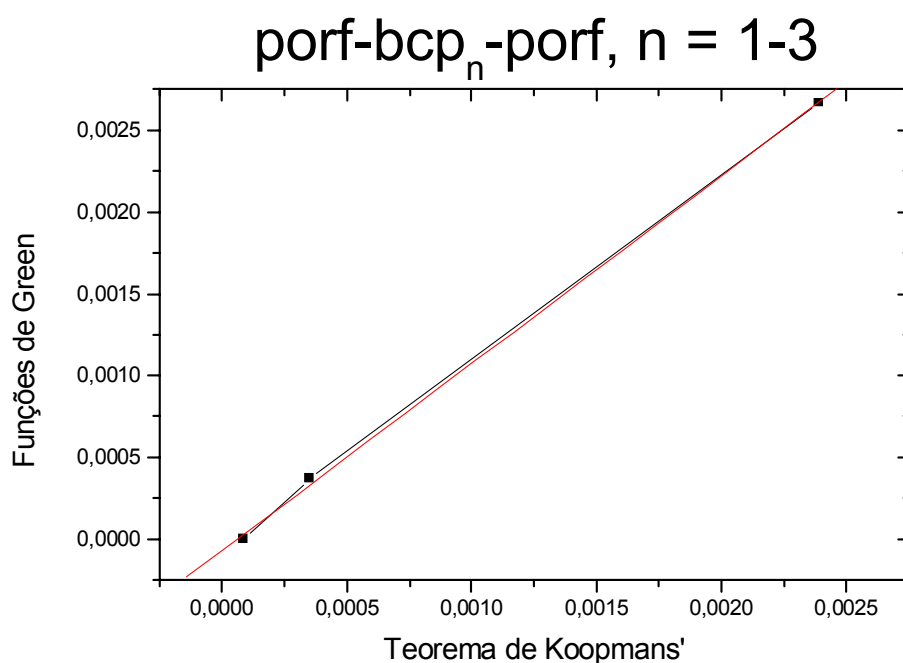


Figura 52 - Estudo da correlação entre os valores de $\Delta(eV)$ calculados com o uso do TK e de FG para as pontes de biciclo-pentano, obtido com o método CNDO/S (unidades: eV).

Tabela 13 - Dados do estudo da correlação entre os métodos TK e FG, para as estruturas com porfirinas, com o uso do CNDO/S.

Estrutura	$y = B \cdot x + A$				
	B	Erro(B)	A	Erro(A)	r^2
<i>pbNp</i>	1,07294	0,00738	-3,962E-4	1,094E-4	0,99990
<i>pbcNp</i>	1,14587	0,02677	-7,060E-5	3,736E-5	0,99946

Embora os resultados obtidos com as estruturas simétricas de porfirinas tenham apresentado uma série de problemas, os resultados válidos serviram para mostrar a aplicabilidade do método de particionamento dos grupos doador e aceitador volumosos, para a transformação da base, de modo a permitir o cálculo do acoplamento, pelo método FG, o que não é possível na base original.

4.4 ESTUDO DAS ESTRUTURAS COM PORFIRINA E QUINONA

4.4.1 Estudo das Conformações

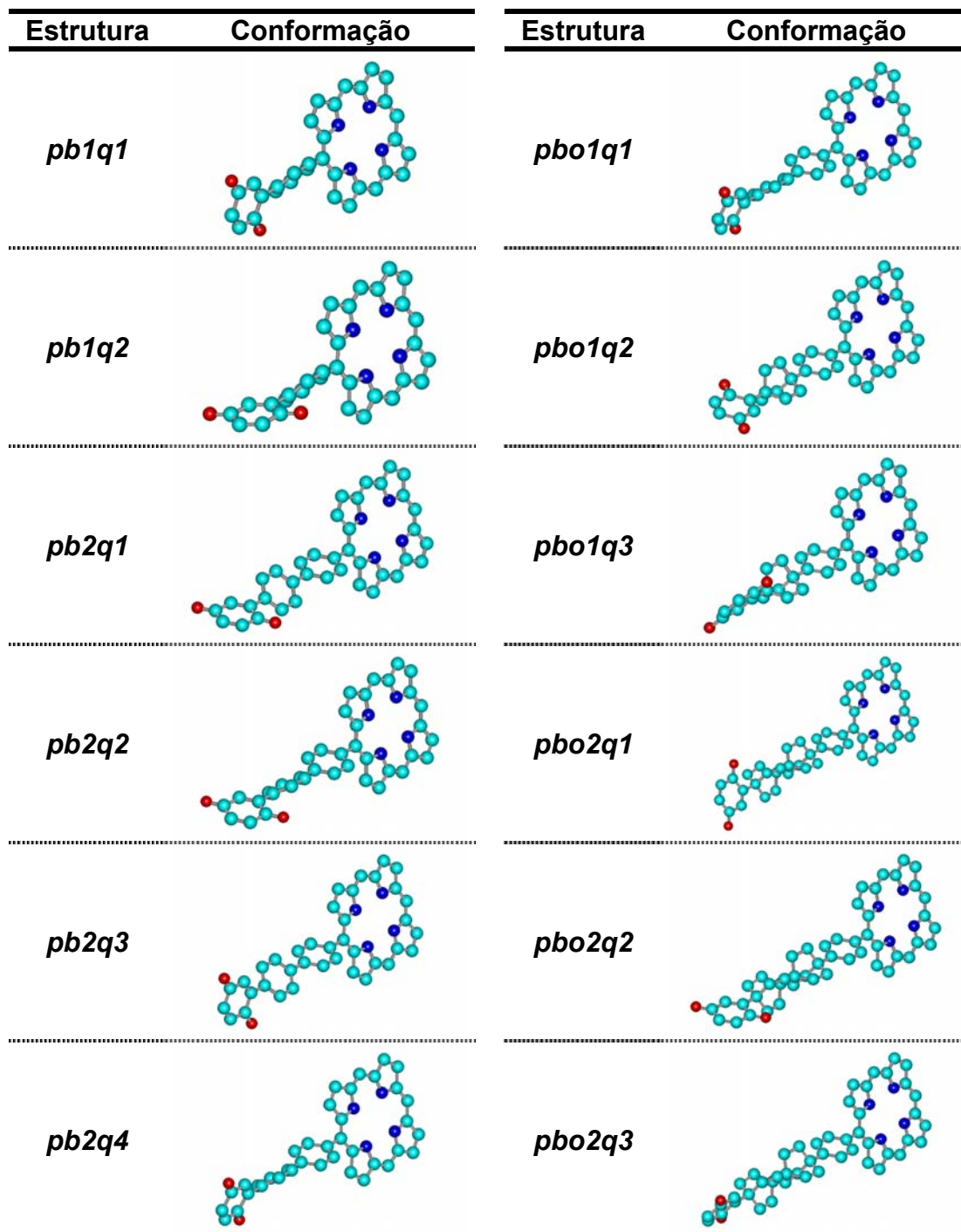


Figura 53 -Estruturas com porfirina e quinona com pontes de benzeno e biciclo-octano e suas respectivas nomenclaturas.

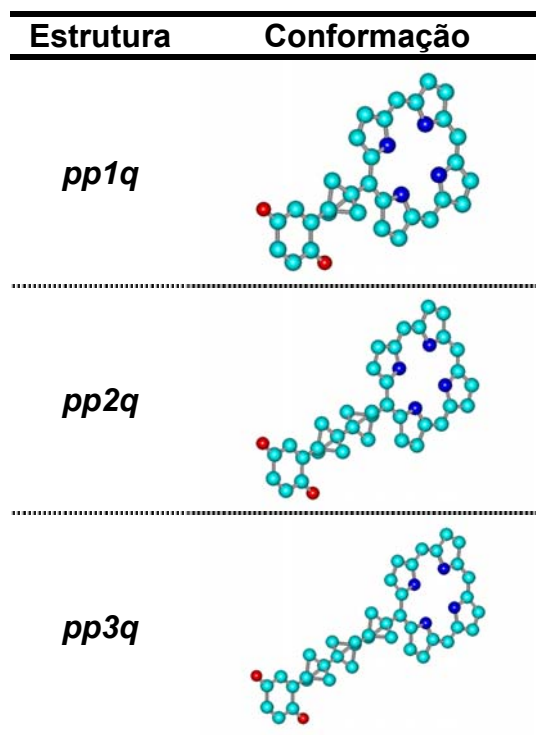


Figura 54 -Estruturas com porfirina e quinona com pontes de biciclo-pentano e suas respectivas nomenclaturas.

Os sistemas da Figura 53 e Figura 54, contendo porfirina (sem e com Zinco) e quinona, possuem pontes com unidades de benzeno, biciclo-pentano, e pontes mistas de benzeno e biciclo-octano, com carga total zero. Os estados de transferência de carga correspondem aos dois primeiros estados excitados.

4.4.2 Estudo da Localização

Por tratar-se de sistemas não-simétricos, todos os cálculos relativos ao acoplamento eletrônico e probabilidade de transição devem ser efetuados após a obtenção do PCE, determinado a partir do ajuste de cargas elétricas pontuais, colocadas próximas aos grupos doador e aceitador de elétrons, visando minimizar o valor do Δ . A Tabela 14 e Tabela 15 contêm dados importantes relativos à determinação do PCE. Foram realizados diversos ajustes, para várias distâncias entre as cargas e os grupos D e A. As distâncias (em Å) testadas foram: 1, 2, 3, 4, 5 e 10, para o método CNDO/S, e 2 e 5, para o método INDO/1. A distância considerada é relativa à condição em que os coeficientes obtidos são os maiores. Os valores entre parêntesis

representam o número de pontos calculados, para a distância correspondente.

Os dados da Tabela 16 e da Tabela 17 mostram os coeficientes dos estados excitados, obtidos de cálculos CIS, envolvidos na descrição da TE fotoinduzida nos sistemas da Figura 53 e Figura 54, relativos às configurações de excitação local (D) e de transferência de carga (A).

O corte é obtido, a partir do valor absoluto do menor coeficiente relativo às duas funções de base dominantes, nos estados de interesse, a serem utilizados para a redução a dois níveis efetivos. Dessa forma, o corte é útil no acompanhamento da localização, em função de um coeficiente único, ao longo do ajuste de cargas. Em alguns casos, identificados na Tabela 14 e Tabela 15, as duas configurações do 1º estado excitado não coincidem com as do 2º, possuem corte nulo (apenas uma configuração domina), ou não correspondem às configurações de excitação local e de transferência de carga. Isso pode ser verificado na comparação dos valores de corte com os coeficientes da Tabela 16 e da Tabela 17.

Tabela 14 - Dados sobre a determinação do PCE, para as estruturas com porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S			INDO/1		
	Distância (Å)	Carga (e)	Corte	Distância (Å)	Carga (e)	Corte
pb1q1	4,0 (30)	0,7854	0,537897	5,0 (40)	0,8864	0,451330
pb1q2	3,0 (34)	0,6378	0,538208	5,0 (40)	0,8944	0,449450
pb2q1	10,0 (54)	2,0344	0,503986	5,0 (40)	0,9934	0,426280
pb2q2	10,0 (51)	2,0389	0,515417	5,0 (39)	0,9963	0,437620
pb2q3	10,0 (48)	2,0377	0,514384	5,0 (39)	0,9954	0,427990
pb2q4	10,0 (49)	2,0369	0,513050	5,0 (40)	0,9946	0,435500
pbo1q1	5,0 (35)	1,0344	0,499621	5,0 (40)	0,9534	0,367680
pbo1q2	10,0 (49)	1,9833	0,507006	5,0 (40)	0,9517	0,388340
pbo1q3	5,0 (37)	1,0042	0,499859	5,0 (40)	0,9533	0,000000
pbo2q1	2,0 (39)	0,5349	0,118056	5,0 (40)	0,9479	0,000000
pbo2q2	10,0 (50)	1,8831	0,045437	5,0 (40)	0,9487	0,000000
pbo2q3	1,0 (33)	0,9987	0,433239	5,0 (40)	0,9448	0,000000
pp1q	10,0 (54)	2,1134	0,496019	5,0 (40)	0,9864	0,449240
pp2q	10,0 (49)	1,9079	0,549175	5,0 (39)	1,0504	0,530780
pp3q	1,0 (32)	0,3798	0,416380	5,0 (39)	1,0113	0,535800

Tabela 15 - Dados sobre a determinação do PCE, para as estruturas com Zn-porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S			INDO/1		
	Distância (Å)	Carga (e)	Corte	Distância (Å)	Carga (e)	Corte
Zn-pb1q1	5,0 (30)	0,9056	0,403376	5,0 (40)	0,8864	0,394100
Zn-pb1q2	1,0 (40)	0,3455	0,409434	5,0 (40)	0,8944	0,348230
Zn-pb2q1	10,0 (49)	1,9259	0,514822	5,0 (40)	0,9934	0,465800
Zn-pb2q2	10,0 (50)	1,9316	0,512338	5,0 (39)	0,9963	0,464040
Zn-pb2q3	10,0 (54)	1,9301	0,517522	5,0 (39)	0,9954	0,466950
Zn-pb2q4	10,0 (50)	1,9287	0,512907	5,0 (40)	0,9946	0,461520
Zn-pbo1q1	5,0 (32)	0,9503	0,452380	5,0 (40)	0,9534	0,453730
Zn-pbo1q2	2,0 (31)	0,5077	0,463381	5,0 (40)	0,9517	0,461180
Zn-pbo1q3	4,0 (36)	0,7944	0,481716	5,0 (40)	0,9533	0,472870
Zn-pbo2q1	5,0 (38)	0,9304	0,169508	5,0 (40)	0,9479	0,690130
Zn-pbo2q2	10,0 (45)	1,7876	0,298086	5,0 (40)	0,9487	0,435690
Zn-pbo2q3	3,0 (39)	0,6410	0,295546	5,0 (40)	0,9448	0,532760
Zn-pp1q	10,0 (52)	2,0030	0,536890	5,0 (40)	0,9864	0,526310
Zn-pp2q	4,0 (39)	0,7449	0,516531	5,0 (39)	1,0504	0,516960
Zn-pp3q	1,0 (35)	0,3622	0,424169	5,0 (39)	1,0113	0,368480

Tabela 16 - Coeficientes dos estados excitados de interesse, referentes as configurações de excitação local e de transferência de carga, para as estruturas com porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura		CNDO/S		INDO/1	
		1°	2°	1°	2°
		Estado Excitado	Estado Excitado	Estado Excitado	Estado Excitado
pb1q1	D	-,543870	0,537900	0,515640	0,451330
	A	0,702830	0,672330	-,692080	0,673600
pb1q2	D	-,541090	0,538210	0,512760	0,449450
	A	0,701870	0,670720	-,693540	0,668560
pb2q1	D	0,533870	0,503990	-,432110	-,381810
	A	-,671200	0,730820	-,700150	0,705710
pb2q2	D	-,515420	0,531280	0,444380	0,364830
	A	-,701120	-,701000	-,689530	0,713130
pb2q3	D	-,514380	0,530290	-,427990	-,387700
	A	0,702390	0,701140	-,712730	0,692270
pb2q4	D	-,513050	-,529940	-,445120	-,369900
	A	-,700630	0,701670	-,696410	0,705640
pbo1q1	D	-,454570	-,572870	0,419570	0,367680
	A	-,781520	0,619200	0,655380	-,752090
pbo1q2	D	0,557340	-,507010	-,388340	-,388130
	A	0,671230	0,734840	-,724130	0,685660
pbo1q3	D	0,536250	-,499860	—	—
	A	0,678010	0,730290	—	—
pp1q	D	0,499080	0,496020	0,504240	0,449240
	A	0,659210	-,646940	-,691980	0,692370
pp2q	D	0,561890	-,549170	-,530780	-,531130
	A	0,689800	0,705730	-,701120	0,697610
pp3q	D	0,416380	0,561630	0,565640	0,535800
	A	-,802360	0,594990	-,685400	0,723740

Tabela 17 - Coeficientes dos estados excitados de interesse, referentes as configurações de excitação local e de transferência de carga, para as estruturas com Zn-porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura		CNDO/S		INDO/1	
		1º	2º	1º	2º
		Estado Excitado	Estado Excitado	Estado Excitado	Estado Excitado
Zn-pb1q1	D	-,346010	0,403380	-,394100	-,430240
	A	-,708030	-,680440	-,704210	0,682820
Zn-pb1q2	D	0,409430	-,420860	-,348230	0,398590
	A	0,662150	0,718770	-,708860	-,677640
Zn-pb2q1	D	0,527390	-,514820	-,504510	0,461460
	A	-,702310	-,704400	-,687970	-,719660
Zn-pb2q2	D	0,525090	0,512340	0,499460	0,460750
	A	-,703380	0,702500	0,696290	-,710080
Zn-pb2q3	D	-,525510	0,517520	0,502170	0,463140
	A	0,705500	0,701150	-,692260	0,715160
Zn-pb2q4	D	0,525880	0,512910	-,483590	-,455180
	A	-,703310	0,702710	-,703460	0,703950
Zn-pbo1q1	D	-,452380	0,534940	-,453730	-,482020
	A	-,762650	-,642760	0,725930	-,684750
Zn-pbo1q2	D	0,463380	-,477380	0,443920	0,509380
	A	-,715790	-,694030	-,755040	0,652390
Zn-pbo1q3	D	-,493300	-,481720	0,512430	0,445530
	A	0,695560	-,714590	0,657090	-,751020
Zn-pp1q	D	0,542320	-,536890	-,542110	-,526310
	A	0,695310	0,693620	0,701960	-,697100
Zn-pp2q	D	0,519870	0,516530	0,519910	0,516960
	A	-,701520	0,705880	0,704420	-,704420
Zn-pp3q	D	-,602370	0,424170	-,368480	0,603780
	A	0,574300	0,815630	-,852140	-,520350

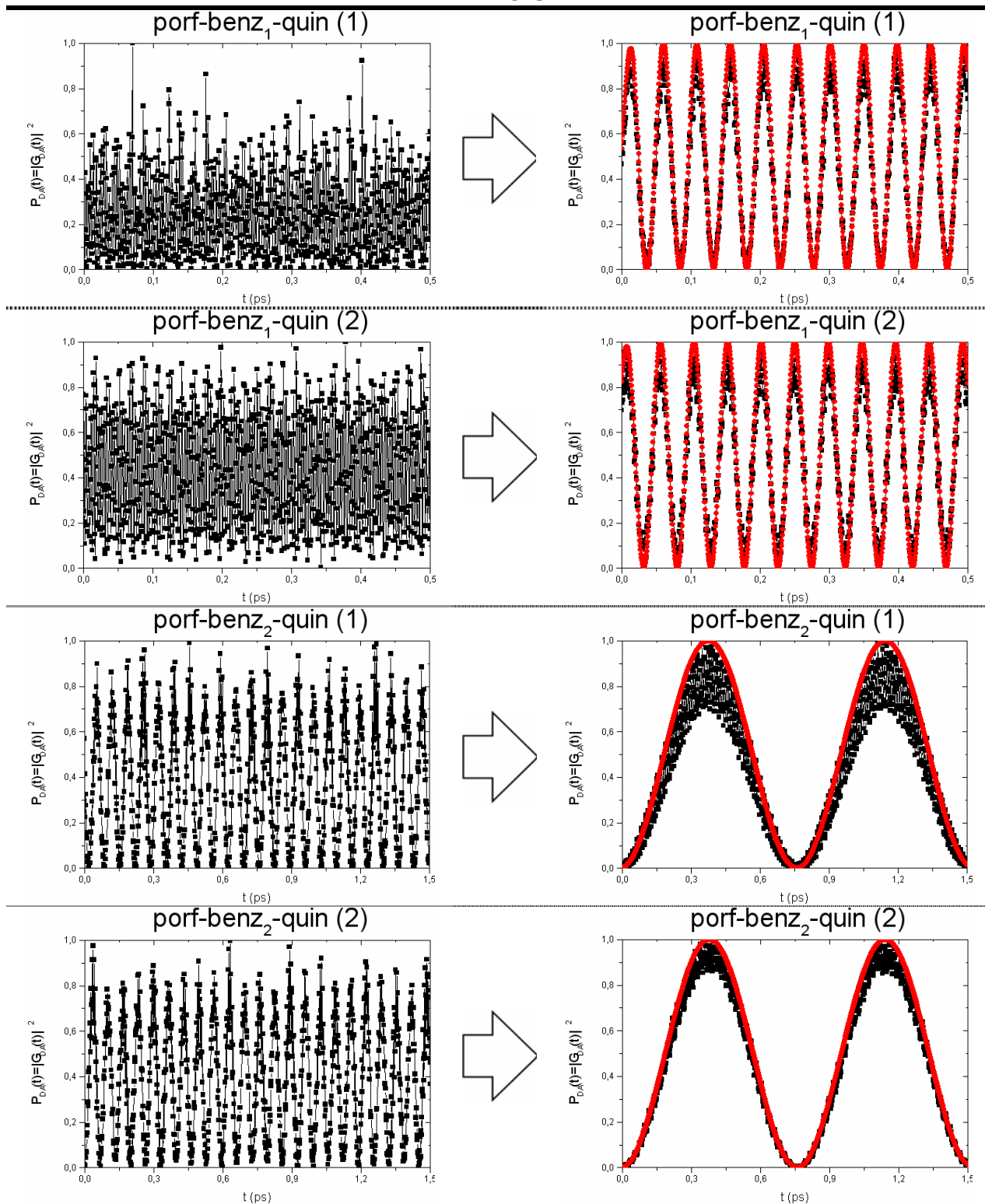
Todas as estruturas com duas unidades de biciclo-octano apresentaram problemas de localização, não possuindo qualquer configuração característica de excitação local e de transferência de carga, nos estados de interesse, exceto a estrutura *Zn-pbo2q2*, com o método INDO/1. Por essa razão, os demais resultados excluem essas estruturas.

Diferentemente dos sistemas com metilenos, em que os coeficientes, na quase totalidade dos casos, estão na faixa de 0,6 a 0,7, nos sistemas não-simétricos com porfirina e quinona os coeficientes obtidos não apresentam valores próximos do limite teórico ($\sim 0,7$), além de não possuírem igual composição no doador e aceitador.

De acordo com os dados da Tabela 14 e Tabela 15, foram realizados 644 cálculos CIS com o método CNDO/S e 596, com o INDO/1, para as estruturas com porfirina, além de 620, com o CNDO/S e 598, com o INDO/1, para as estruturas com Zn-porfirina. Levando-se em conta as demais distâncias testadas, realizaram-se 6.473 cálculos CIS com o CNDO/S (180 entradas) e 2.397 com o INDO/1 (60 entradas), totalizando 8.870 cálculos (240 entradas) para todas as estruturas e distâncias estudadas. Esse elevado número de cálculos CI, aliado ao grande número de átomos das estruturas, justifica o tamanho do CI utilizado neste trabalho.

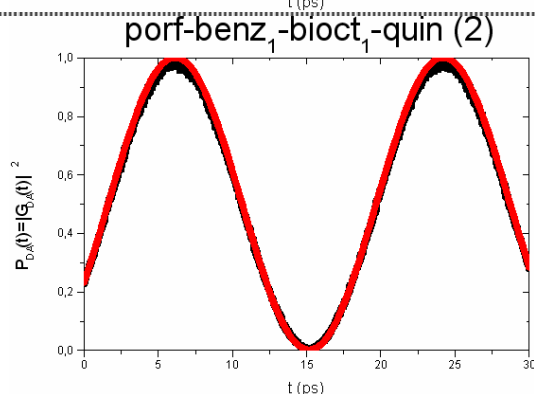
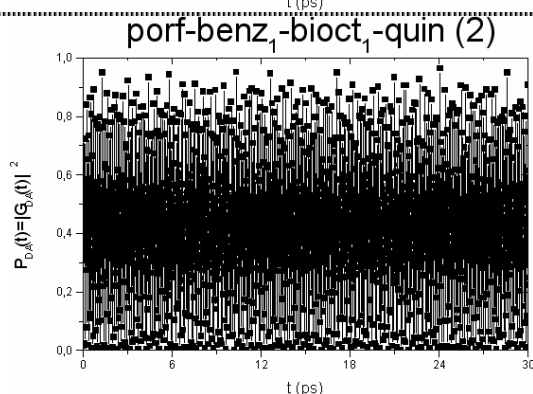
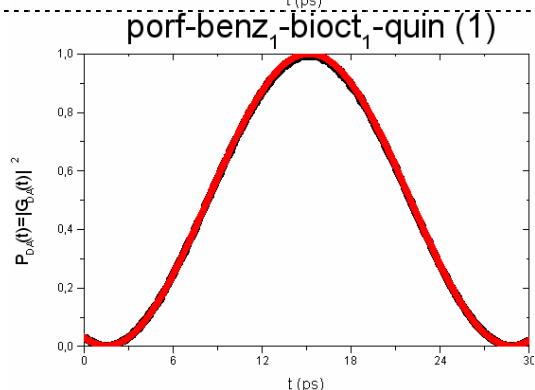
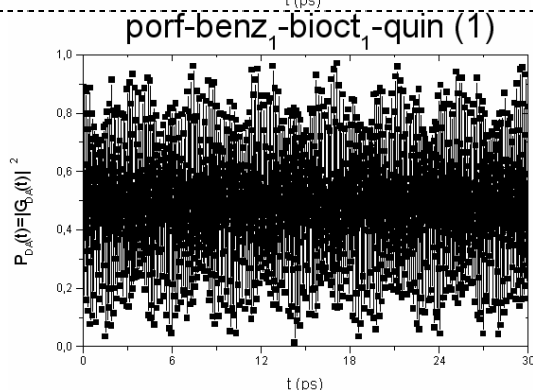
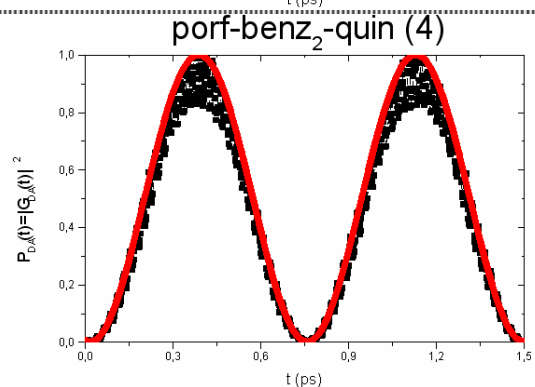
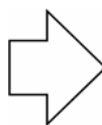
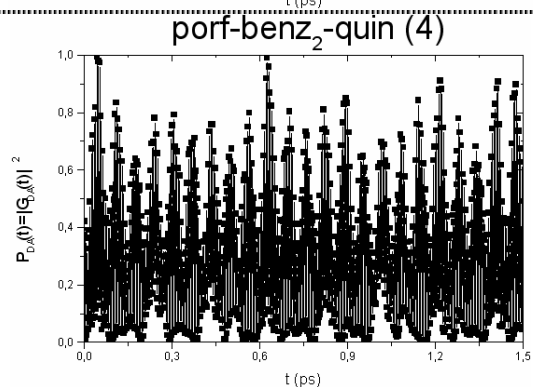
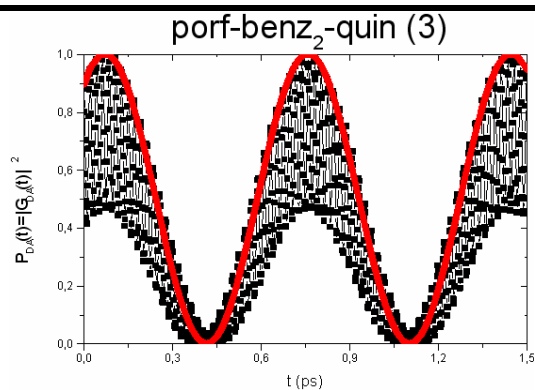
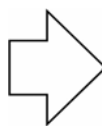
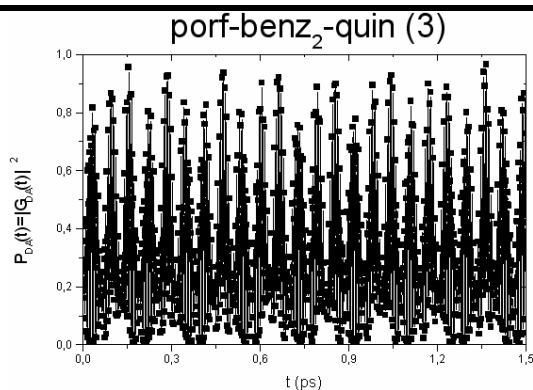
4.4.3 Estudo da Probabilidade de Transição

Os resultados do cálculo das probabilidades de transição constam da Figura 55 a Figura 58, determinadas antes e depois da obtenção do PCE. Os pontos em preto correspondem à probabilidade de transição calculada, e os em vermelho, à curva de referência. Observa-se o comportamento periódico, após o ajuste de cargas, na quase totalidade dos sistemas da Figura 53 e Figura 54, evidenciando a obtenção da condição de dois níveis. Os maiores desvios da condição de dois níveis são observados em algumas estruturas com Zn-porfirina, para as quais os erros absolutos, mostrados na Tabela 18 e na Tabela 19, superam 20%.

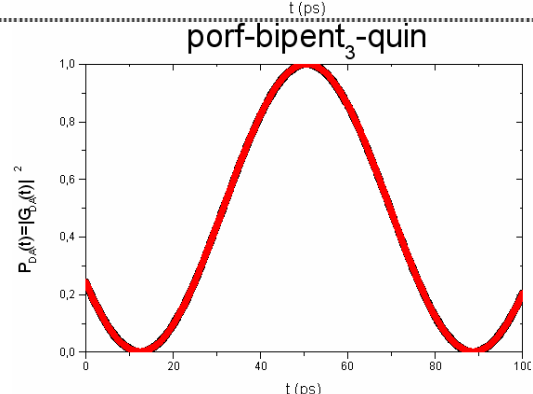
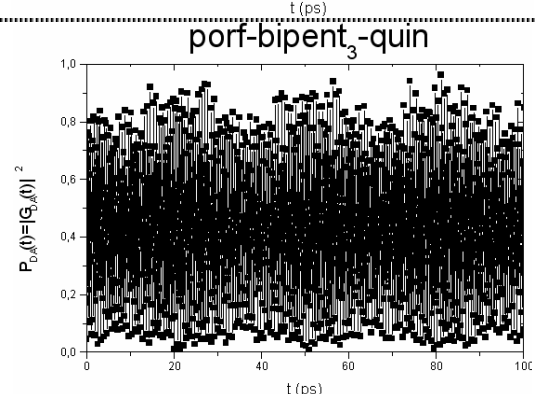
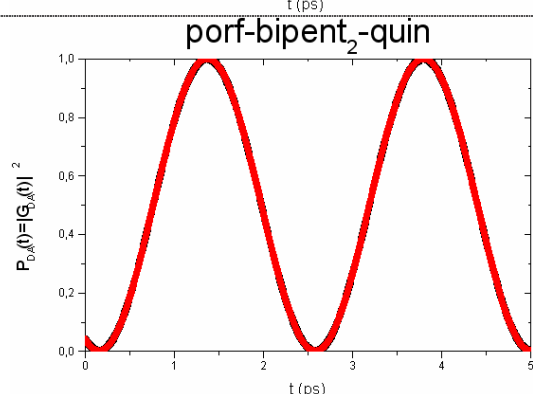
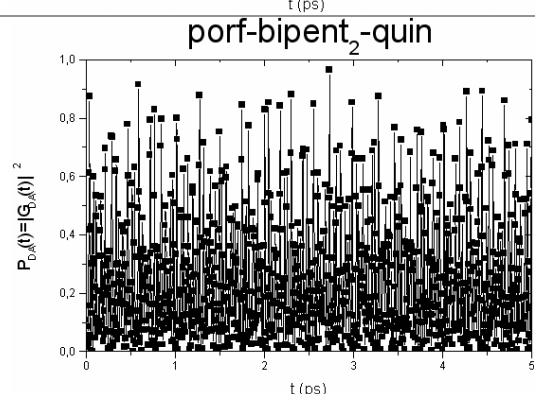
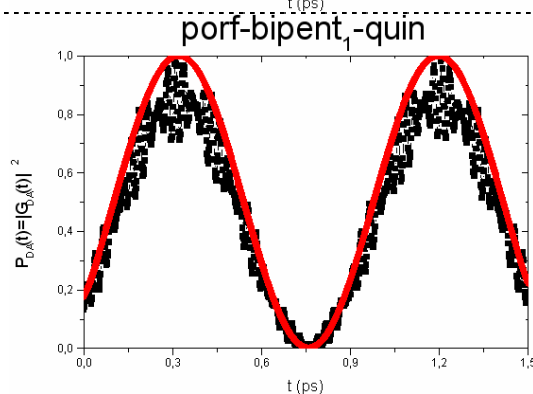
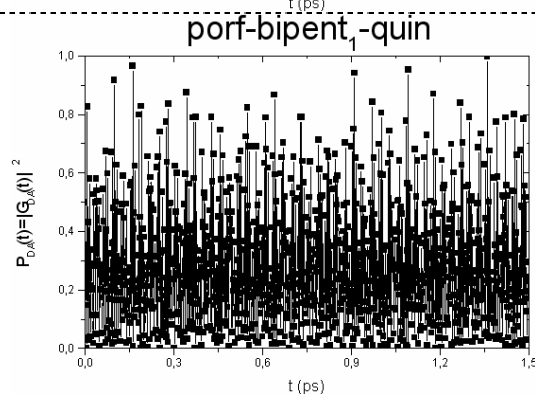
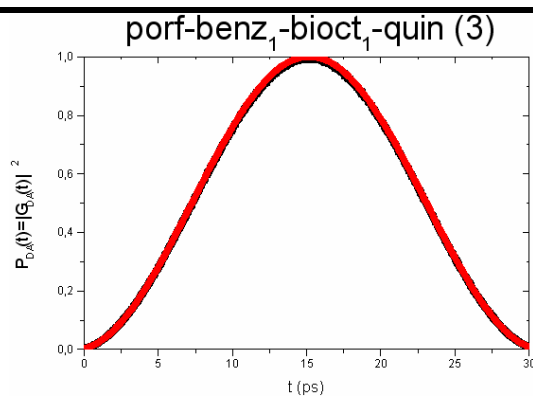
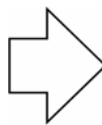
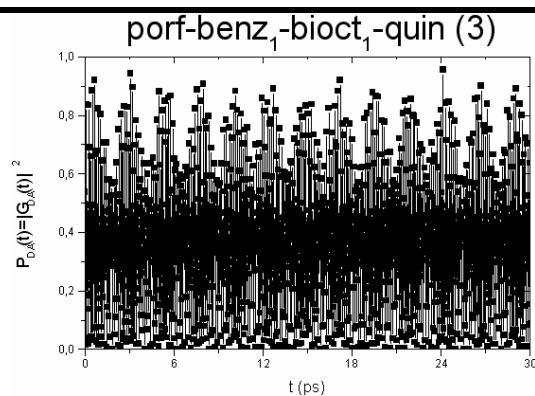


(Continua)

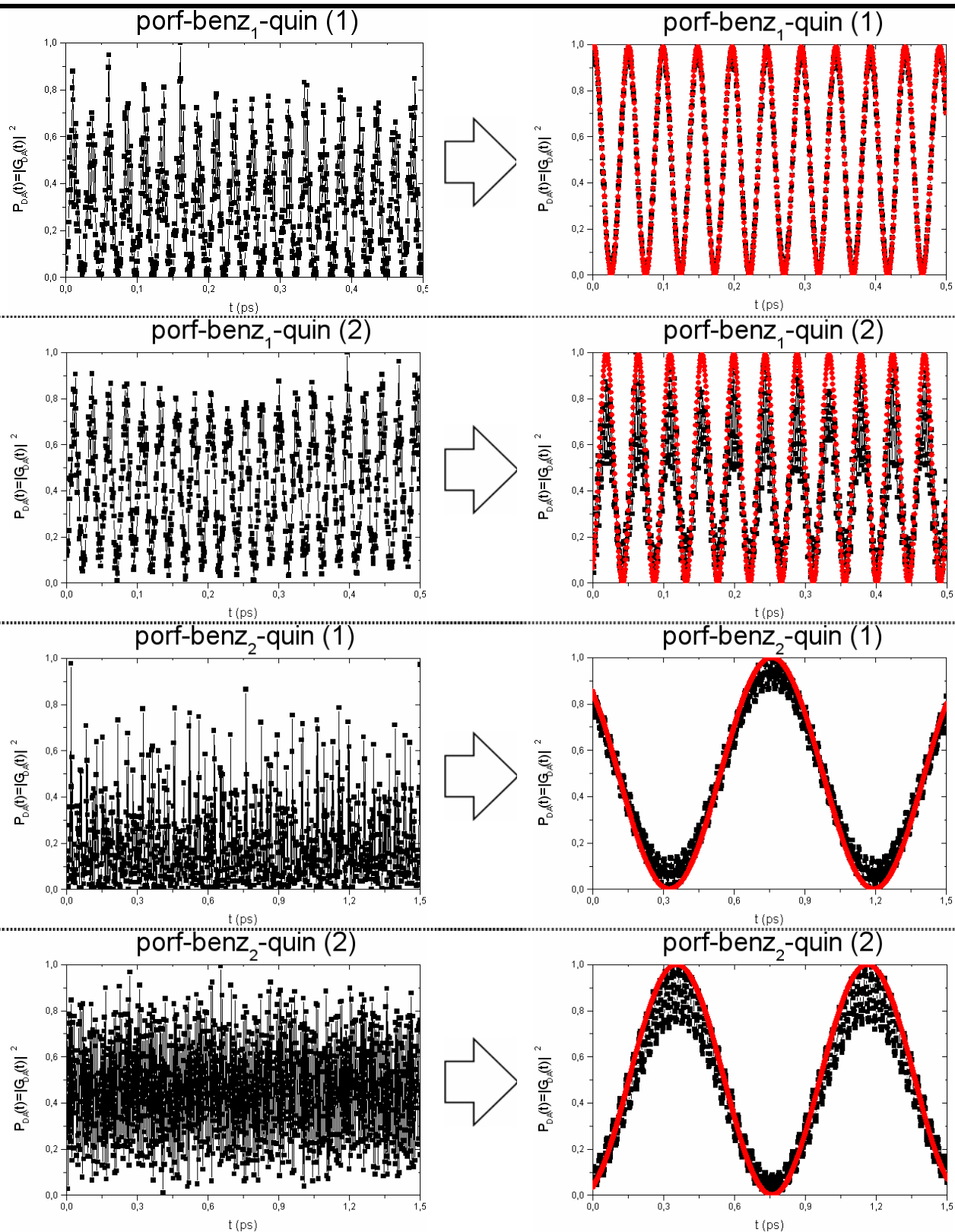
Figura 55 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirina-quinona, antes e depois da determinação do PCE, obtidas com o método CNDO/S.



(Continuação)

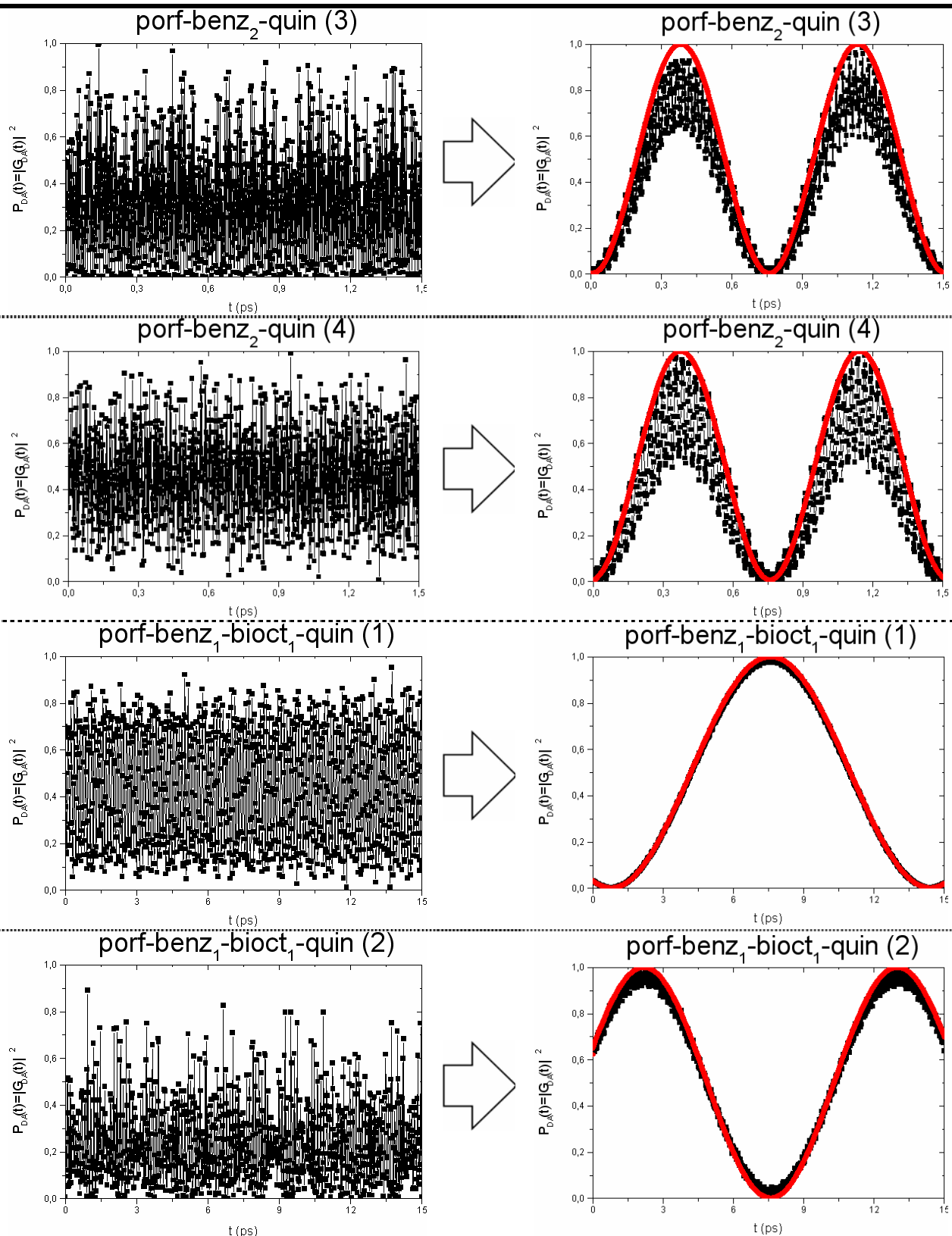


(Conclusão)

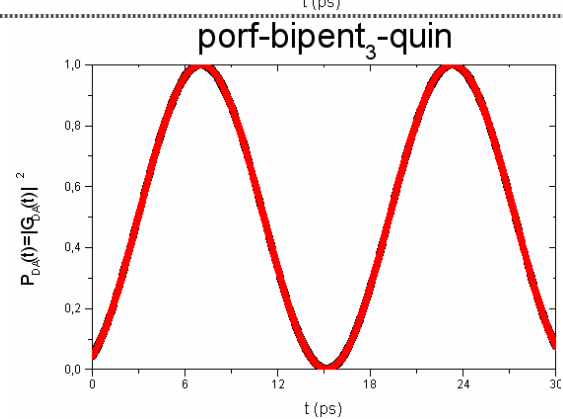
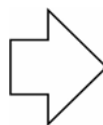
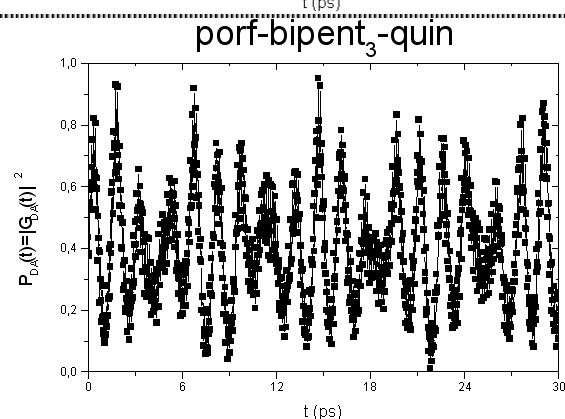
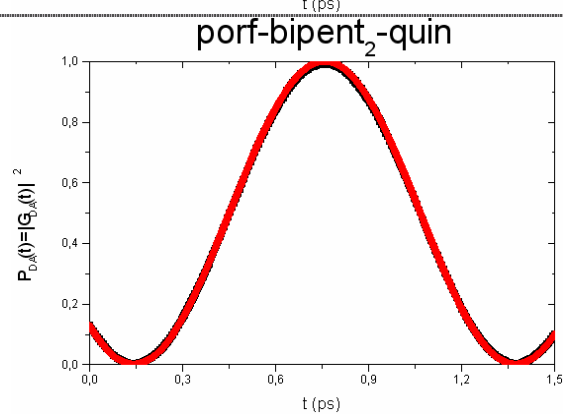
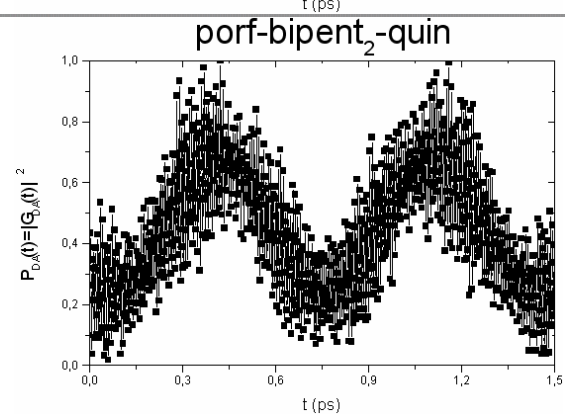
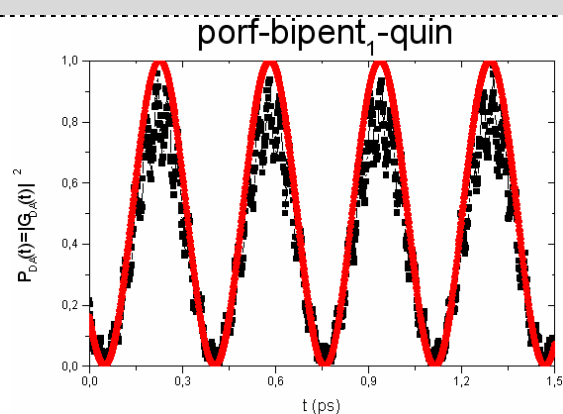
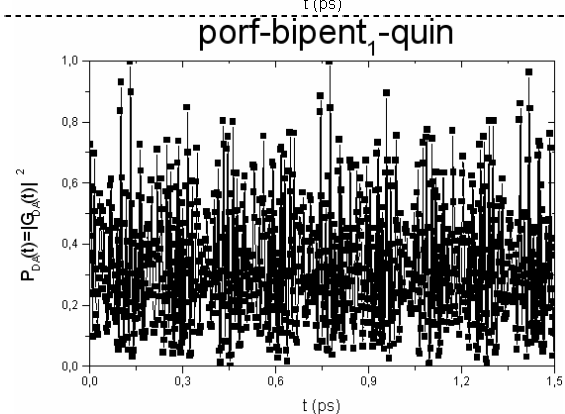
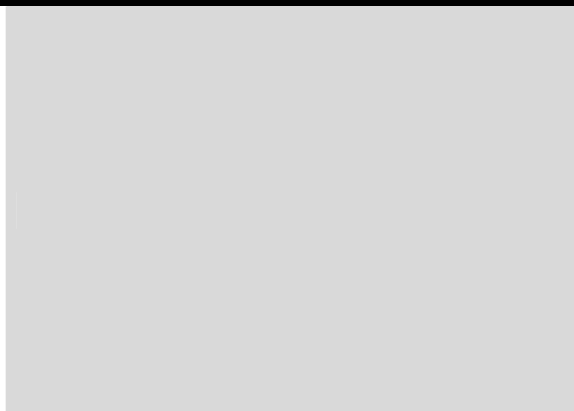
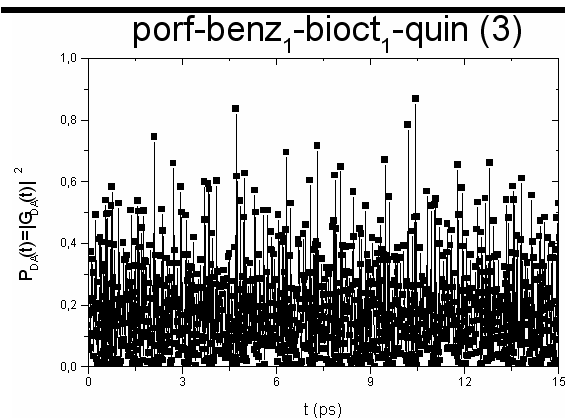


(Continua)

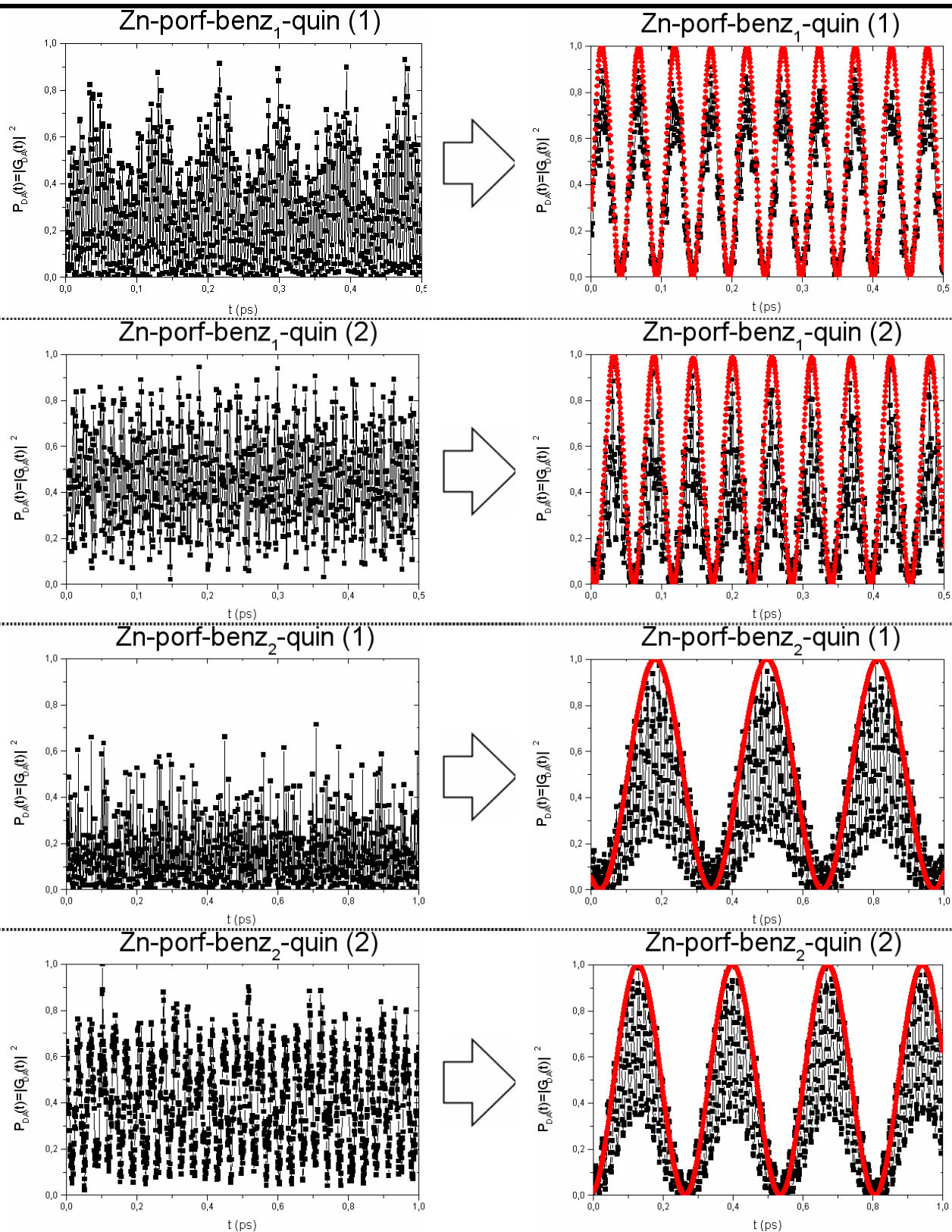
Figura 56 - Probabilidades de transição para os sistemas com porfirina-quinona, antes e depois da determinação do PCE, obtidas com o método INDO/1.



(Continuação)

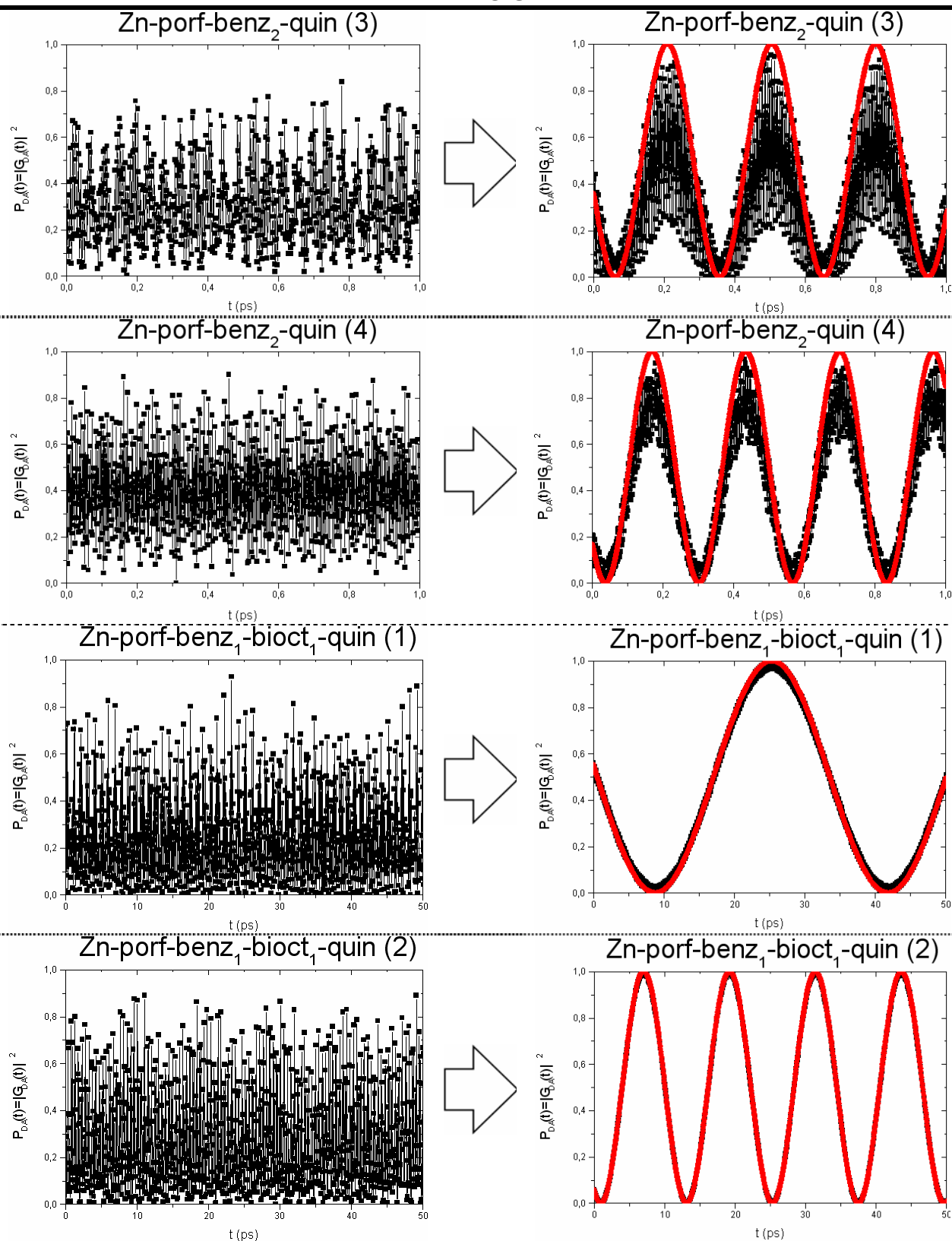


(Conclusão)

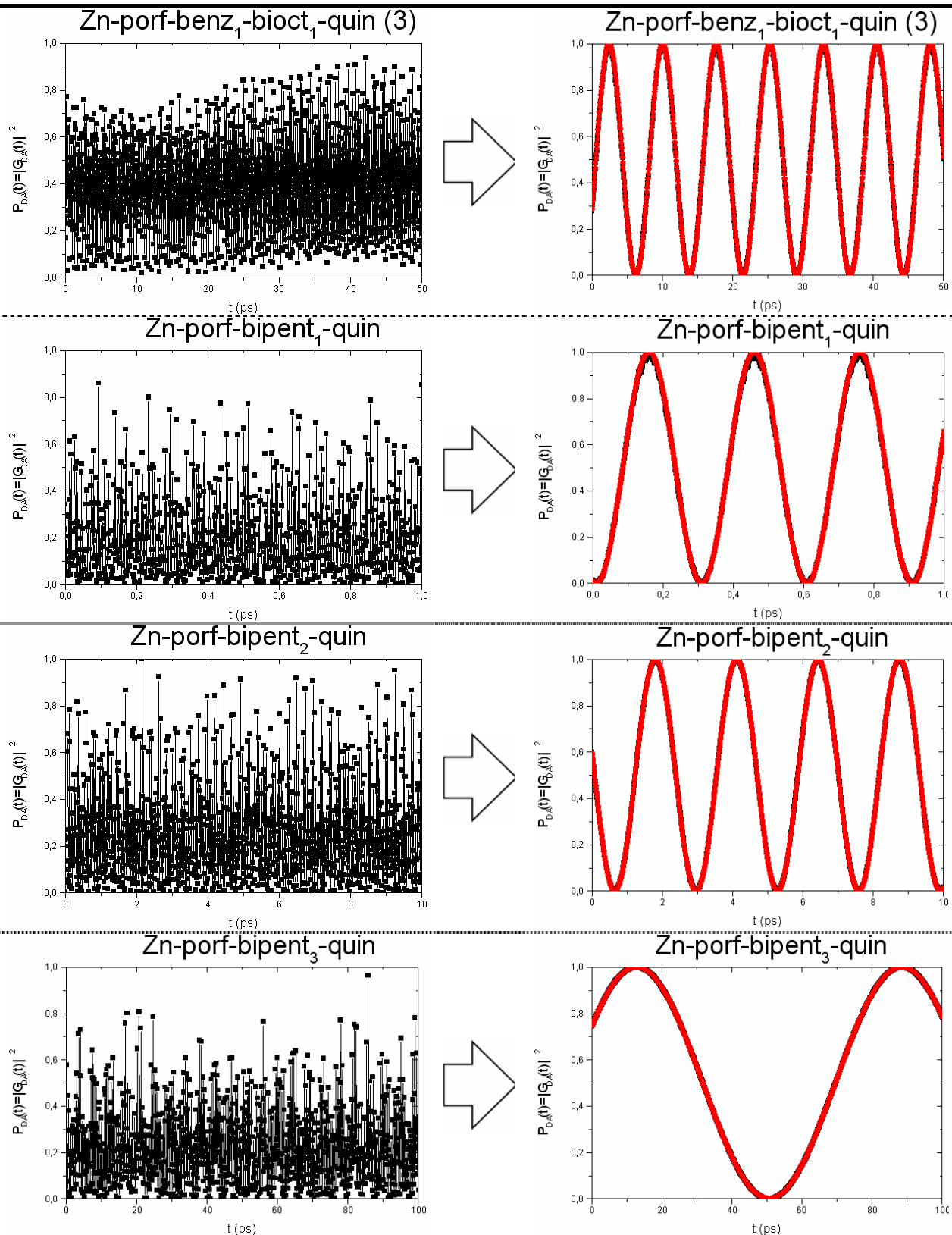


(Continua)

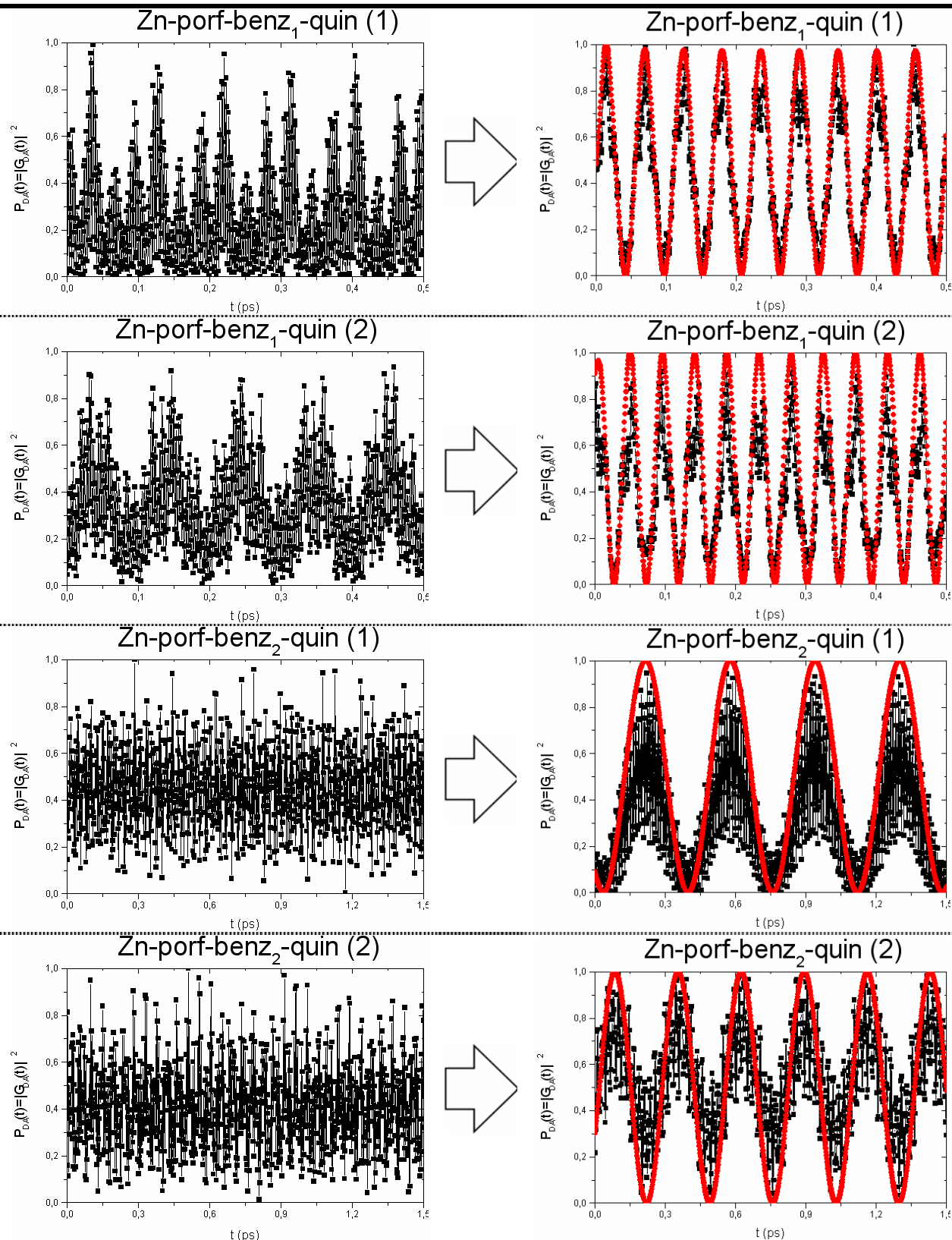
Figura 57 - Probabilidades de transição para os sistemas com Zn-porfirina-quinona, antes e depois da determinação do PCE, obtidas com o método CNDO/S.



(Continuação)

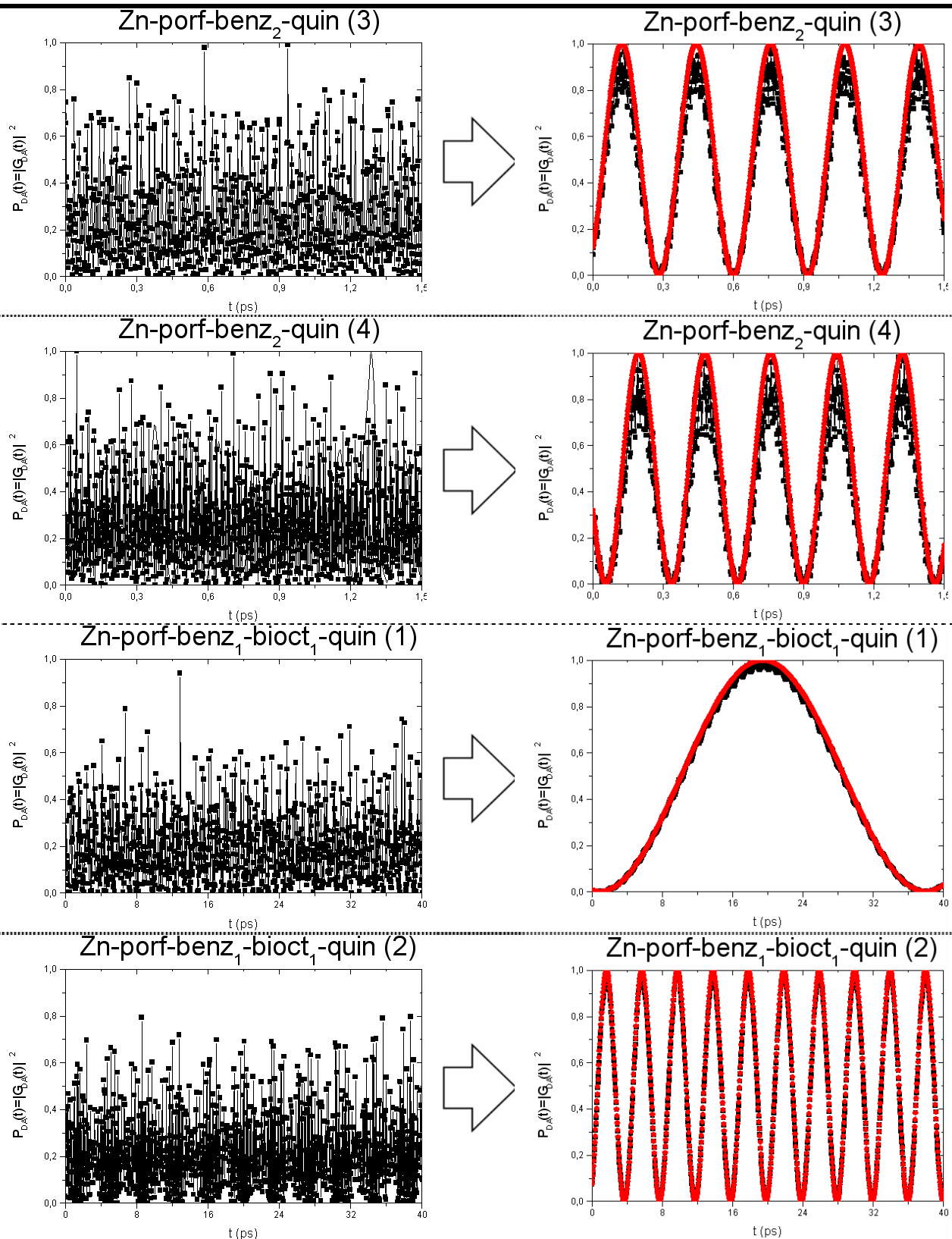


(Conclusão)

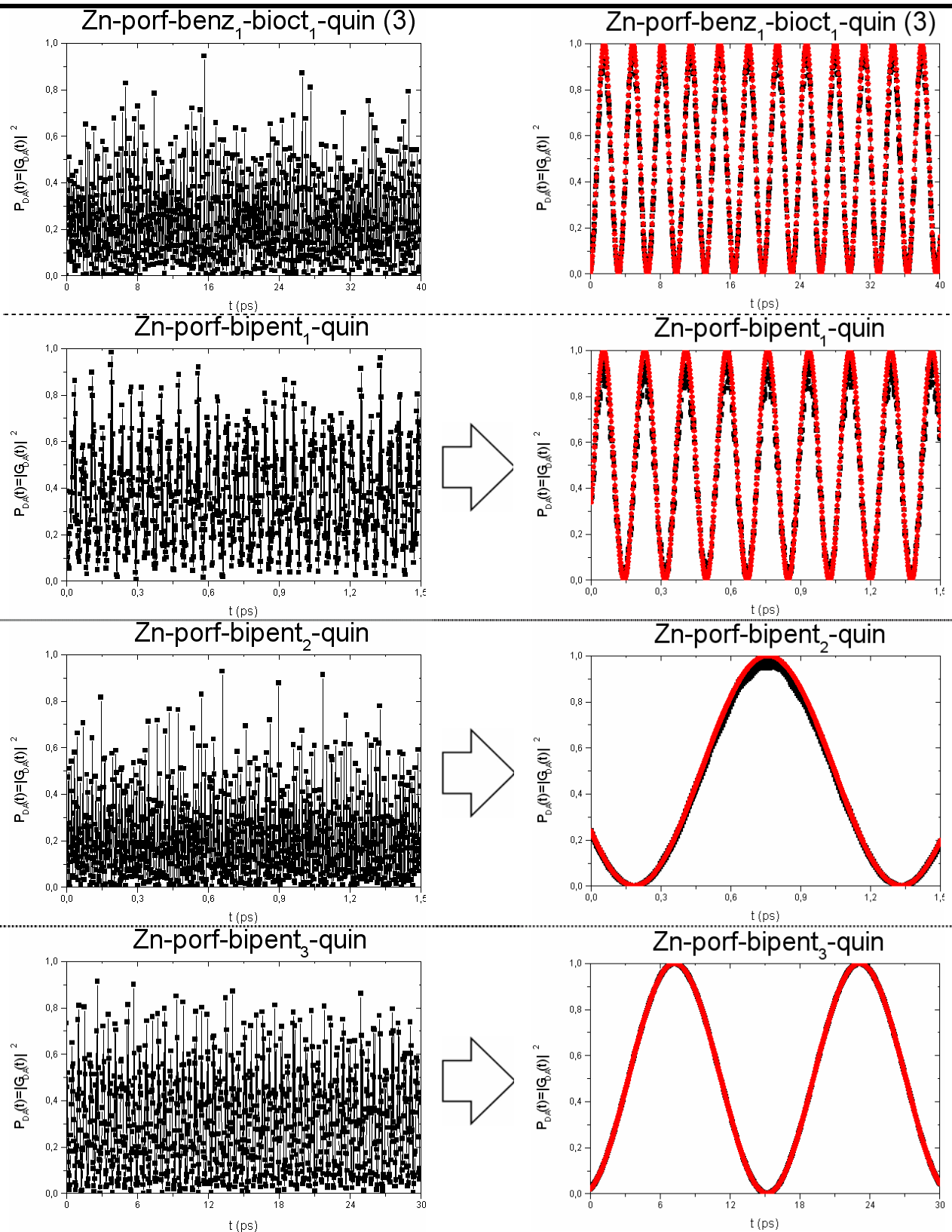


(Continua)

Figura 58 - Probabilidades de transição para os sistemas com Zn-porfirina-quinona, antes e depois da determinação do PCE, obtidas com o método INDO/1.



(Continuação)



(Conclusão)

Tabela 18 - Erros calculados, sem e com sinal, para as estruturas com porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S		INDO/1	
	s/ sinal	c/ sinal	s/ sinal	c/ sinal
<i>pb1q1</i>	5,6951	4,6260	1,4866	0,4917
<i>pb1q2</i>	6,9382	2,7944	14,4789	8,8588
<i>pb2q1</i>	8,7112	8,0891	4,6805	-0,8067
<i>pb2q2</i>	3,9004	3,7528	7,4756	4,8252
<i>pb2q3</i>	15,8289	13,5367	10,8943	10,2589
<i>pb2q4</i>	4,5799	4,2879	13,2171	11,9680
<i>pbo1q1</i>	0,3033	0,2439	0,7179	0,5752
<i>pbo1q2</i>	1,2108	1,0587	2,8472	1,7597
<i>pbo1q3</i>	0,3434	0,3345	—	—
<i>pp1q</i>	8,4456	7,8672	9,2725	7,4464
<i>pp2q</i>	0,0561	0,0424	0,3150	0,1154
<i>pp3q</i>	0,0327	0,0273	0,0445	0,0400

Tabela 19 - Erros calculados, sem e com sinal, para as estruturas com Zn-porfirina e quinona, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S		INDO/1	
	s/ sinal	c/ sinal	s/ sinal	c/ sinal
<i>Zn-pb1q1</i>	13,1569	11,9680	9,7092	5,1801
<i>Zn-pb1q2</i>	22,5862	20,2947	15,7162	11,2809
<i>Zn-pb2q1</i>	21,8680	18,4479	21,4669	17,1670
<i>Zn-pb2q2</i>	18,3682	15,8466	19,6786	-0,9805
<i>Zn-pb2q3</i>	21,7547	17,8966	6,5869	6,2191
<i>Zn-pb2q4</i>	10,9024	8,1888	8,6569	8,1045
<i>Zn-pbo1q1</i>	1,3779	-0,2079	1,0885	1,0231
<i>Zn-pbo1q2</i>	0,3280	0,2694	1,1649	1,0709
<i>Zn-pbo1q3</i>	0,5894	0,4731	2,3839	2,2725
<i>Zn-pp1q</i>	0,6484	0,5286	4,3665	3,0210
<i>Zn-pp2q</i>	0,1812	0,0119	1,2083	1,1246
<i>Zn-pp3q</i>	0,0046	0,0021	0,0194	0,0143

4.4.4 Estudo da Energia de Tunelamento

Os resultados referentes à energia de tunelamento, para as estruturas com porfirina e quinona, constam da Tabela 20 e Tabela 21. Em todos os casos estudados, a energia de tunelamento calculada está entre as do 1º e 2º estados excitados, mesmo nos casos onde a aproximação de dois níveis não é válida.

Tabela 20 - 1° e 2° estados excitados e energias de tunelamento, para as estruturas com porfirina e quinona, calculadas com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S			INDO/1		
	1° Est. Exc. (eV)	E_{tun} (eV)	2° Est. Exc. (eV)	1° Est. Exc. (eV)	E_{tun} (eV)	2° Est. Exc. (eV)
pb1q1	2,290249	2,333866	2,376011	2,209564	2,253946	2,293920
pb1q2	2,287822	2,331077	2,373038	2,206571	2,253647	2,298818
pb2q1	2,289156	2,291736	2,294537	2,174734	2,177373	2,179632
pb2q2	2,289697	2,292400	2,295107	2,174734	2,177400	2,179904
pb2q3	2,290887	2,293885	2,296909	2,176094	2,179251	2,181809
pb2q4	2,286802	2,289568	2,292377	2,172557	2,175360	2,177999
pbo1q1	2,282038	2,282133	2,282194	2,180448	2,180720	2,180720
pbo1q2	2,286893	2,286994	2,287108	2,183441	2,183550	2,183714
pbo1q3	2,283539	2,283580	2,283670	2,182843	2,182843	2,182924
pp1q	2,260525	2,262918	2,265239	2,135005	2,140856	2,146434
pp2q	2,351945	2,352763	2,353649	2,290110	2,291906	2,293648
pp3q	2,303855	2,303894	2,303911	2,257348	2,257375	2,257456

Tabela 21 - 1° e 2° estados excitados e energias de tunelamento, para as estruturas com Zn-porfirina e quinona, calculadas com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S			INDO/1		
	1° Est. Exc. (eV)	E_{tun} (eV)	2° Est. Exc. (eV)	1° Est. Exc. (eV)	E_{tun} (eV)	2° Est. Exc. (eV)
Zn-pb1q1	2,199909	2,244365	2,288822	2,048745	2,086161	2,123576
Zn-pb1q2	2,183232	2,220220	2,257206	2,046024	2,091195	2,136366
Zn-pb2q1	2,173481	2,180052	2,186585	2,017996	2,023629	2,029425
Zn-pb2q2	2,172414	2,180125	2,187637	2,017180	2,025153	2,032690
Zn-pb2q3	2,173970	2,181032	2,187962	2,017724	2,024309	2,030786
Zn-pb2q4	2,170494	2,178379	2,186083	2,019901	2,027493	2,034595
Zn-pbo1q1	2,170277	2,170359	2,170394	2,029126	2,029153	2,029153
Zn-pbo1q2	2,180533	2,180667	2,180868	2,025071	2,025561	2,026160
Zn-pbo1q3	2,172933	2,173215	2,173461	2,025071	2,025751	2,026432
Zn-pp1q	2,140825	2,147715	2,154620	1,977723	1,989778	2,001397
Zn-pp2q	2,265701	2,266588	2,267486	2,123304	2,125236	2,127114
Zn-pp3q	2,213406	2,213412	2,213463	2,095440	2,095521	2,095821

4.4.5 Estudo do Acoplamento: Correlação entre Métodos

Os dados obtidos do estudo do acoplamento eletrônico constam da Tabela 22 e Tabela 23, relativas ao *fator eletrônico*, para os métodos CNDO/S e INDO/1, antes e depois da obtenção do PCE. O procedimento visou comparar os resultados obtidos com o uso do método de *diferença de energia dos estados de interesse* (DE) e o de *renormalização por funções de Green* (FG). Como se pode verificar, os erros calculados tendem a ser menores depois da obtenção do PCE.

Os dados da Tabela 24 e Tabela 25 resumem os resultados do estudo da correlação entre os métodos DE e FG, determinados a partir do ajuste linear entre os fatores eletrônicos calculados pelos dois métodos, após a obtenção do PCE. Os dados sugerem uma boa correlação entre os resultados dos cálculos DE e FG, como indicado pelo coeficiente de correlação, r . No entanto, o método FG tende a superestimar o valor do *fator eletrônico*, em relação ao método DE, como indicado pelo coeficiente angular, B , o que se atribui à localização dos estados de interesse.

Devido à insuficiência de pontos, não foi possível realizar o estudo da correlação para as estruturas *pboNq*, *ppNq* e *Zn-pboNq*, com o método INDO/1.

Tabela 22 - Valores do fator eletrônico, para as estruturas com porfirim e quinona, com o uso do DE e FG, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S		INDO/1	
	Antes	Depois	Antes	Depois
	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)
pb1q1	0,185520	0,085760	0,162997	0,084356
	0,082769	0,115196	91,69041	0,127350
	(0,102751)	(0,029436)	(91,52741)	(0,042994)
pb1q2	0,184480	0,085220	0,163814	0,092247
	0,087393	0,114970	1,484774	0,139813
	(0,097087)	(0,029750)	(1,320960)	(0,047566)
pb2q1	0,165020	0,005380	0,143677	0,004898
	0,015208	0,007369	0,077934	0,008299
	(0,149812)	(0,001989)	(0,065743)	(0,003401)
pb2q2	0,164900	0,005410	0,144766	0,005170
	0,021086	0,007375	0,231353	0,008953
	(0,143814)	(0,001965)	(0,086587)	(0,005170)
pb2q3	0,166340	0,006020	0,097771	0,005714
	0,015104	0,008216	0,103295	0,009551
	(0,151236)	(0,002196)	(0,005524)	(0,003837)
pb2q4	0,163150	0,005580	0,141500	0,005442
	0,013318	0,007625	0,253993	0,009361
	(0,149832)	(0,002045)	(0,141500)	(0,003919)
pbo1q1	0,159770	0,000150	0,148031	0,000272
	0,016197	0,000207	0,011619	0,000544
	(0,143573)	(0,000057)	(0,136412)	(0,000272)
pbo1q2	0,161360	0,000220	0,149936	0,000272
	0,016959	0,000286	0,003020	0,000680
	(0,144401)	(0,000066)	(0,146916)	(0,000408)
pbo1q3	0,159150	0,000130	0,147759	0,000000
	0,016958	0,000178	0,040600	0,000136
	(0,142192)	(0,000048)	(0,107159)	(—)
pp1q	0,137640	0,004720	0,128439	0,011429
	0,035495	0,007254	0,269476	0,017579
	(0,102145)	(0,002534)	(0,141037)	(0,006150)
pp2q	0,164170	0,001700	0,179324	0,003538
	0,230412	0,002197	0,009334	0,004517
	(0,066242)	(0,000497)	(0,169990)	(0,000979)
pp3q	0,152300	0,000050	0,165447	0,000000
	0,255944	0,000076	0,002204	0,000272
	(0,103644)	(0,000026)	(0,163243)	(—)

Tabela 23- Valores do fator eletrônico, para as estruturas com Zn–porfirina e quinona, com o uso do DE e FG, obtidos com os métodos CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	CNDO/S		INDO/1	
	Antes	Depois	Antes	Depois
	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)	DE/FG (Erro) (eV)
Zn-pb1q1	0,299110	0,088910	0,236469	0,074832
	1,505532	0,170331	0,280552	0,131405
	(1,206422)	(0,081421)	(0,044083)	(0,056573)
Zn-pb1q2	0,302250	0,073980	0,238646	0,090343
	0,196298	0,131500	0,312770	0,174345
	(0,105952)	(0,05752)	(0,074124)	(0,084002)
Zn-pb2q1	0,263980	0,013110	0,198645	0,011429
	0,208903	0,017868	0,167977	0,016790
	(0,055077)	(0,004758)	(0,030668)	(0,005361)
Zn-pb2q2	0,268170	0,015230	0,200277	0,015511
	0,221552	0,020863	0,279109	0,022694
	(0,046618)	(0,005633)	(0,078832)	(0,007183)
Zn-pb2q3	0,267890	0,013990	0,200822	0,013062
	0,202871	0,019066	0,185229	0,019130
	(0,065019)	(0,005076)	(0,015593)	(0,006068)
Zn-pb2q4	0,264960	0,015590	0,197284	0,014694
	0,219335	0,021335	0,284688	0,022205
	(0,045625)	(0,005745)	(0,087404)	(0,007511)
Zn-pbo1q1	0,273990	0,000110	0,198100	0,000000
	0,158343	0,000165	0,002531	0,000054
	(0,115647)	(0,000055)	(0,195569)	(—)
Zn-pbo1q2	0,273390	0,000340	0,200277	0,001088
	0,230617	0,000505	0,008953	0,001524
	(0,042773)	(0,000165)	(0,191324)	(0,000436)
Zn-pbo1q3	0,274350	0,000530	0,197828	0,001361
	0,204417	0,000767	0,007048	0,001823
	(0,069933)	(0,000237)	(0,190780)	(0,000462)
Zn-pp1q	0,264150	0,013800	0,192114	0,023674
	0,276542	0,018405	0,001197	0,031375
	(0,012392)	(0,004605)	(0,190917)	(0,007701)
Zn-pp2q	0,312170	0,001790	0,241095	0,003810
	0,132631	0,002448	0,035566	0,004925
	(0,179539)	(0,000658)	(0,205529)	(0,001115)
Zn-pp3q	0,311240	0,000050	0,239734	0,000272
	0,155083	0,000073	0,000000	0,000354
	(0,156157)	(0,000023)	(—)	(0,000082)

Tabela 24 - Dados do estudo da correlação entre os métodos DE e FG, para as estruturas com porfirina e quinona, com o uso do CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	$y = B \cdot x + A$				
	B	Erro(B)	A	Erro(A)	r^2
CNDO/S					
pbNq	1,34475	0,00192	1,194E-4	9,525E-5	1,00000
pboNq	1,18134	0,05817	2,678E-5	9,951E-6	0,99758
ppNq	1,55395	0,09978	1,757E-4	2,890E-4	0,99588
INDO/1					
pbNq	1,50084	0,00258	3,931E-5	4,864E-6	0,99998
pboNq	—	—	—	—	—
ppNq	—	—	—	—	—

Tabela 25 - Dados do estudo da correlação entre os métodos DE e FG, para as estruturas com Zn-porfirina e quinona, com o uso do CNDO/S e INDO/1.

Estrutura	$y = B \cdot x + A$				
	B	Erro(B)	A	Erro(A)	r^2
CNDO/S					
Zn-pbNq	1,96962	0,04364	-0,00899	0,00212	0,99804
Zn-pboNq	1,43489	0,02832	1,027E-5	1,045E-5	0,99962
Zn-ppNq	1,33155	0,00391	3,351E-5	3,138E-5	1,00000
INDO/1					
Zn-pbNq	1,94025	0,05768	-2,452E-4	1,043E-4	0,99648
Zn-pboNq	—	—	—	—	—
Zn-ppNq	1,32759	0,00500	-2,382E-6	2,542E-6	0,99998

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E

PERSPECTIVAS

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As análises procedidas, neste trabalho, mostram que:

1. os resultados obtidos pelo método de renormalização (na base de orbitais NBO), sobre a dependência do acoplamento eletrônico com o ângulo, sugerem que a representação em dois níveis torna-se mais bem definida, à medida em que o ângulo entre os metilenos e a ponte aumenta até 90° (o comportamento periódico da probabilidade de transição $P_{DA}(t)$ torna-se melhor caracterizado), o que é consistente com o que ocorre com a localização dos orbitais moleculares envolvidos no processo de transferência;
2. como previsto, ocorre um aumento no período da probabilidade de transição $P_{DA}(t)$ com o aumento da localização média dos orbitais moleculares de interesse, exceto em torno de um ângulo específico para as estruturas em que os metilenos variam paralelamente, consistente, porém, com o módulo do acoplamento eletrônico;
3. embora a convergência não tenha sido atingida em todos os casos, os resultados relativos ao cálculo da contribuição total de diversas ordens sugerem que a contribuição de caminhos de ordem mais baixa não é desprezível nos sistemas estudados, o que indica que os caminhos mais relevantes podem incluir saltos sobre algumas ligações;
4. como previsto, para as pontes com benzenos, a análise dos fatores de importância indica que ligações do tipo π favorecem e ligações do tipo σ prejudicam a composição do acoplamento eletrônico, constituindo os hidrogênios laterais regiões “neutras” para a propagação;
5. os resultados indicam que, nos sistemas com pontes de biciclo-pentano e biciclo-octano, a propagação se dá preferencialmente através das ramificações laterais (em relação ao plano dos metilenos) das unidades da ponte, constituindo os hidrogênios regiões “neutras” para a propagação, o que está de acordo com os cálculos da densidade de carga dos orbitais moleculares de interesse;
6. a utilização do método de fatores de importância, além de bastante informativo e formalmente exato, é computacionalmente mais veloz que o cálculo de caminhos, conduzindo a uma visão de regiões “quentes” e “frias” para a propagação da interação, de

maneira bastante simplificada em relação à do cálculo de caminhos, e possibilitando estabelecer-se uma escala de “temperatura” para a reação TE, nos sistemas de transferência de carga;

7. embora tenham ocorrido problemas com o cálculo da estrutura eletrônica dos sistemas contendo porfirinas, o que levou a resultados inconclusivos sobre a dependência do acoplamento eletrônico com a distância, os resultados obtidos pelo método de *particionamento de grupos volumosos e renormalização* (na base de orbitais atômicos) e pelo *teorema de Koopmans*’ são consistentes, com boa correlação entre os dois procedimentos;
8. a utilização do formalismo de *funções de Green*, no caso da reação TE fotoinduzida, permitiu mostrar a condição dos dois estados de interesse, antes e depois do ajuste de cargas, a partir do cálculo da probabilidade de transição, em função do tempo, evidenciando a obtenção do ponto de cruzamento, na quase totalidade dos casos estudados;
9. o método automatizado para determinação do PCE, implementado no programa *PROPAG*, possibilitou obter a condição de transferência, com precisão considerável no ajuste das cargas, a partir de uma única entrada para cada sistema estudado, agilizando todo o estudo.

Constam da literatura diversos trabalhos dedicados ao estudo de *processos fotoinduzidos de transferência de elétrons*. Ao que se sabe, nenhum deles faz uso do formalismo de *funções de Green*, que permite quantificar a validade da aproximação de dois níveis, como mostrado no presente trabalho.

Além disso, o método FG fornece um procedimento adicional para o cálculo do *acoplamento eletrônico*, muito mais informativo que o método de cálculo do *fator eletrônico*, a partir da diferença das energias dos estados de interesse.

O programa *PROPAG*, desenvolvido no presente trabalho, pode ser utilizado de forma genérica, visando a tratar diversos problemas da área de transferência de elétrons. Com efeito, a

realização de alocação dinâmica de memória pelo programa torna-o muito versátil, permitindo tratar sistemas pequenos (com a utilização de métodos sofisticados de estrutura eletrônica e conjuntos de funções de base extensos) ou grandes (pelo emprego de métodos semi-empíricos ou funções de base mínimas), sem a necessidade de modificações no código. Bases ortonormais ou não-ortogonais podem ser utilizadas, embora alguns recursos estejam implementados *apenas* para orbitais naturais (NBO ou NLMO).

Grupos doador e aceitador quaisquer podem ser estudados, bem como os dois principais casos de reações TE intramoleculares. Embora seja aplicável somente no caso da transferência entre dois estados, a metodologia fornece um critério para testar e quantificar a aproximação de dois níveis.

A estratégia de cálculo de fatores de importância possibilita identificar as regiões de maior contribuição na composição do acoplamento eletrônico, sem a necessidade de aproximações adicionais, além das implicitamente assumidas na determinação da matriz de interações do sistema.

Acresce que o programa possibilita determinar, automaticamente, o PCE, a partir de um ajuste de cargas pontuais. Maior precisão e agilidade podem ser obtidas na determinação do PCE com modificações no código atual do programa *PROPAG*, incluindo-se um ajuste automatizado da distância da carga em relação à estrutura, ao longo do eixo que liga os centros dos grupos doador e aceitador de elétrons.

Cálculos mais precisos podem ser realizados com o programa *PROPAG*, utilizando-se métodos mais sofisticados de estrutura eletrônica, com o objetivo de incluir correlação eletrônica, como é o caso de métodos DFT.

APÊNDICES

APÊNCIDE A: FOTOSSÍNTESE

Neste apêndice, faz-se uma breve descrição do conhecimento atual sobre um importante processo biológico: a fotossíntese. O objetivo é mostrar a relação entre a fotossíntese e as reações de transporte de elétrons. As informações aqui apresentadas foram obtidas de fontes diversas, disponíveis na Internet [65].

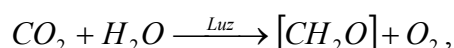
A.1 UM BREVE HISTÓRICO DO ESTUDO DA FOTOSSÍNTESE

Toda a energia livre consumida por sistemas biológicos origina-se da energia solar, que é captada por plantas, algas e certos tipos de bactérias, em um mecanismo complexo, que requer a interação de muitas proteínas e pequenas moléculas. A importância das reações de captação de luz por plantas, na economia da natureza, não havia sido reconhecida até um período relativamente recente. Aristóteles e outros estudiosos gregos observaram que a vida dos animais dependia dos alimentos que eles consumiam e acreditavam que as plantas obtinham os seus alimentos diretamente do solo. Há mais de 300 anos, num dos primeiros experimentos biológicos cuidadosamente planejados, o médico belga Jan Baptist van Helmont (1577-1644) ofereceu a primeira evidência experimental de que o solo não alimentava as plantas [66]. Van Helmont cultivou um pequeno salgueiro num vaso de cerâmica, no qual adicionava apenas água. Ao cabo de 5 anos, o salgueiro apresentava um aumento de peso de 74,4 quilogramas, ao passo que o solo havia decrescido apenas 57 gramas em peso. Com base nesses resultados, van Helmont concluiu que todas as substâncias da planta eram produzidas a partir da água e nenhuma a partir do solo.

No final do século XVIII [66], o cientista e pastor inglês Joseph Priestley (1733-1804) relatou que *“acidentalmente havia encontrado um método de restaurar o ar que havia sido prejudicado pela queima de velas”*. Em 17 de agosto de 1771, Priestley *“colocou um ramo vivo de hortelã no ar em que uma vela de cera havia sido queimada e descobriu que no 27º dia do*

mesmo mês outra vela poderia ser acesa no mesmo ar”. “O agente restaurador que a natureza emprega para esse propósito é a vegetação”, afirmou ele. Priestley ampliou suas observações e logo demonstrou que o ar restaurado pela vegetação não era “*absolutamente inconveniente para um camundongo*”. Os experimentos de Priestley ofereceram a primeira explicação lógica de como o ar permanecia “puro” e capaz de sustentar a vida, apesar da queima de chamas incontáveis e da respiração de muitos animais. Quando Priestley foi homenageado com uma medalha pela sua descoberta, num trecho do seu discurso afirmou: “*Por essas descobertas, podemos estar seguros de que nenhuma planta cresce em vão... mas limpa e purifica a nossa atmosfera*”. Hoje se explicaria os experimentos de Priestley, simplesmente dizendo-se que as plantas absorvem o dióxido de carbono (CO₂), produzido na combustão ou liberado pelos animais, e que os animais absorvem o oxigênio molecular (O₂), liberado pelas plantas.

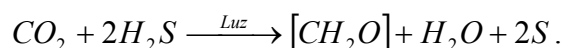
Nesse mesmo período, Jean Senebier, botânico e naturalista suíço, descobriu que o CO₂ é necessário para a evolução das reações nas plantas, e Nicolas-Théodore de Saussure, químico e fisiologista vegetal suíço, mostrou que a água também é necessária [66]. Posteriormente, o médico alemão Jan Ingenhousz (1730-1799) confirmou o trabalho de Priestley: mostrou que o ar era produzido pelas partes verdes das plantas e reconheceu a importância da luz solar para essas reações [66]. Em 1796, Ingenhousz sugeriu que o dióxido de carbono seria quebrado pelas plantas para produzir carbono e oxigênio, este liberado, então, como um gás. Em seguida, descobriu-se que a proporção entre os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio existentes nos açúcares e no amido era de um átomo de carbono por molécula de água (CH₂O), conforme o nome carboidrato indica. Portanto, na reação geral, expressa pela fórmula:



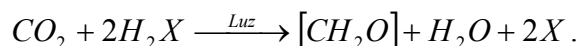
assumia-se que os carboidratos se originavam da combinação de moléculas de água e átomos de carbono do dióxido de carbono e que o oxigênio era liberado a partir do dióxido de carbono.

Essa hipótese, inteiramente razoável na época, era amplamente aceita.

O pesquisador que colocou em dúvida essa teoria foi Cornelis B. van Niel, da Universidade de Stanford, na década de 1930. Van Niel, então um estudante de graduação, investigava a atividade de diferentes tipos de bactérias em reações de captação de luz. Um grupo específico dessas bactérias, conhecidas como bactérias vermelhas sulfurosas, reduzia o carbono a carboidrato, durante as reações, mas não liberava oxigênio. As bactérias vermelhas sulfurosas necessitam de sulfeto de hidrogênio para a sua atividade. No curso das reações, grânulos de enxofre acumulam-se no interior das células bacterianas. Verificou-se que ocorre a seguinte reação nessas bactérias:



Essa descoberta não atraiu muita atenção, até o momento em que van Niel divulgou uma extrapolação audaciosa. Ele propôs a seguinte equação genérica para tais reações:



Nessa equação, H_2X representava uma substância a ser oxidada, tal como o sulfeto de hidrogênio. Em algas e plantas verdes, entretanto, H_2X é a água. Em resumo, van Niel propôs que a água, e não o dióxido de carbono, era a fonte de oxigênio nessas reações. Essa brilhante especulação, proposta no início da década de 1930, foi demonstrada, anos depois, por Hill e Scarisbrick, que mostraram a possibilidade de ocorrer a produção de O_2 , na ausência de CO_2 [67], e Ruben, que utilizou o isótopo pesado do oxigênio ($^{18}O_2$), para definir o caminho percorrido pelo oxigênio da molécula da água até o gás oxigênio [68].

Há cerca de 200 anos, como já se ressaltou, descobriu-se que a luz era necessária para o processo que agora se denomina *fotossíntese* [69]. De fato, a fotossíntese ocorre em duas etapas e apenas uma delas é dependente de luz. A evidência de que esse processo ocorre em duas etapas

foi primeiro apresentada em 1905 pelo fisiologista vegetal inglês F. F. Blackman, como resultado de experimentos, nos quais ele mediu os efeitos isolados e combinados de mudanças na intensidade luminosa e na temperatura sobre a taxa de fotossíntese. Tais experimentos mostraram que a fotossíntese era constituída por uma etapa dependente e outra independente de luz. Nos experimentos de Blackman, as taxas das reações independentes de luz aumentavam, à medida em que a temperatura aumentava, mas apenas até cerca de 30°C, após o que começavam a decrescer. A partir dessa evidência, ele concluiu que essas reações eram controladas por enzimas, que assim respondem à temperatura. Desde então, tem-se provado que essa conclusão é correta.

Em 1954, Daniel Arnon e colaboradores, estudando plantas, e A. Frankel, estudando bactérias fotossintetizantes, descobriram que a luz é utilizada para produzir ATP e NADPH, como fontes de energia para reações bioquímicas [70]. Simultaneamente, L. N. M. Duysens mostrou que a reação fotoquímica primária da fotossíntese é do tipo de oxirredução, que ocorre em um complexo protéico [71]. Nos anos seguintes, diversos trabalhos, incluindo os de L. N. M. Duysens, Robert Emerson, Bessel Kok, Robert Hill e Horst Witt, mostraram que plantas, algas e cianobactérias requerem dois grupos protéicos distintos, operando em série [71, 72].

Na primeira etapa da fotossíntese, a dependente de luz, a energia luminosa é utilizada para formar ATP, a partir de ADP e fosfato, bem como para reduzir moléculas transportadoras de elétrons, principalmente a coenzima NADP^+ . Na segunda etapa da fotossíntese, a não-dependente de luz, a energia do ATP é empregada para ligar, covalentemente, o dióxido de carbono a uma molécula orgânica, enquanto que o NADPH é utilizado para reduzir o átomo de carbono recém-ligado ao nível de oxidação dos átomos de carbono de um açúcar simples. Nesse processo, a energia química do ATP e do NADPH é convertida em outras formas, adequadas ao transporte e ao armazenamento, gerando, ao mesmo tempo, os esqueletos de carbono, a partir dos quais todas as outras moléculas orgânicas são sintetizadas. Essa conversão de CO_2 em

compostos orgânicos é conhecida como *fixação de carbono*.

A redução do CO₂ foi elucidada por Melvin Calvin, Andrew Benson e James Basshan, em 1945 [73]. Usando o isótopo de carbono ¹⁴C, identificaram muitos dos intermediários da síntese de carboidratos. O ¹⁴CO₂ foi injetado em uma suspensão iluminada de algas, que estavam executando a fotossíntese com CO₂ normal. As algas morriam após um tempo predeterminado, deixando a suspensão cair em álcool, o que parava as reações enzimáticas. Separavam-se os compostos radioativos nas algas por meio de cromatografia bidimensional em papel. O cromatograma em papel era então visualizado mediante radiografia, permitindo a análise dos dados coletados, relativamente ao número, à posição e à intensidade da radioatividade das áreas escurecidas. Calvin recebeu o prêmio Nobel, em 1961, por seu trabalho, e o conjunto de reações envolvidas passou a ser chamado de *ciclo de Calvin*, em sua homenagem.

Em 1961, Peter Mitchell sugeriu que as plantas utilizam um gradiente de prótons, através de membranas, como fonte de energia [74]. Mitchell recebeu o prêmio Nobel, em 1978, por sua teoria de transdução quimiosmótica de energia.

Muitas das proteínas envolvidas na fotossíntese estão embebidas em membranas. Após décadas de esforços, tentativas de obtenção das estruturas dessas proteínas falharam. Isso mudou na década de 1980, quando Johann Deisenhofer, Robert Huber e Hartmut Michel conseguiram determinar com precisão a estrutura de raio X de um dos centros protéicos de reação da bactéria púrpura *Rhodospseudomonas Viridis*, fornecendo a primeira visão de como as moléculas de pigmentos se organizam, para capturar a energia luminosa [75, 76]. Deisenhofer, Huber e Michel foram agraciados com o prêmio Nobel de química de 1988 por seu trabalho.

A primeira etapa da conversão da energia luminosa em energia química, pela fotossíntese, é a absorção de luz, mediante um *complexo antena*, constituído de clorofilas. A excitação elétrica resultante passa de uma molécula de clorofila para outra até que a excitação

seja transferida para um dímero de clorofila com propriedades especiais. Em tal *centro de reação*, a energia do elétron converte-se em uma separação de cargas. A eficiente transferência eletrônica é peça chave na conversão da energia, que ocorre dentro dos complexos protéicos e entre eles. As transferências são específicas, rápidas (da ordem de picossegundos) e a longas distâncias (da ordem de dezenas de angstroms). Muito do entendimento atual deve-se aos trabalhos de Rudolph A. Marcus [77], que recebeu o prêmio Nobel, em 1992, por seus trabalhos em teoria de transferência de elétrons em sistemas químicos.

A.2 AS REAÇÕES DEPENDENTES DE LUZ

No Sol, fundem-se átomos de hidrogênio, produzindo hélio (Equação A.1). Devido à perda de 0,029 unidade de massa por átomo de hélio, ocorre uma liberação de energia térmica, convertida, na superfície da estrela, em radiação eletromagnética, cujo espectro contínuo é constituído de diferentes comprimentos de onda (Figura A.1).

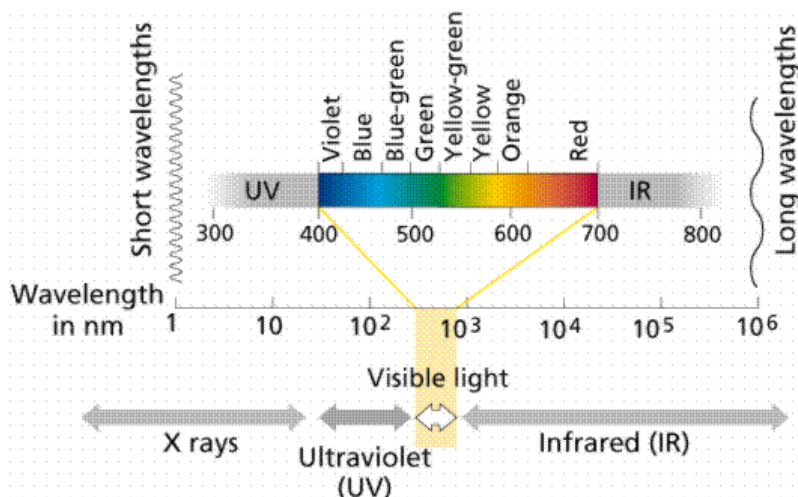


Figura A.1 - Espectro eletromagnético.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

Conforme se observa, apenas uma região limitada desse espectro, compreendida aproximadamente entre 400 e 800 nm, é aproveitada pelos seres vivos: *luz visível* ou *faixa*

fotobiológica. Comprimentos de onda menores do que 400 nm (ultravioleta, UV), devido ao elevado valor energético, podem provocar alterações moleculares. Por outro lado, radiações de comprimento de onda acima de 800 nm (infravermelho, IV) não possuem a energia suficiente para induzir alterações nas biomoléculas. As moléculas que possuem a capacidade de absorver comprimentos de onda, na região da luz visível, são denominadas *pigmentos*.

Alguns pigmentos absorvem todos os comprimentos de onda da luz e, por isso, apresentam-se negros. Entretanto, a maior parte absorve apenas certos comprimentos de onda, transmitindo ou refletindo os não-absorvidos. A clorofila, o pigmento que confere a cor verde às folhas, absorve principalmente a luz nos comprimentos de onda violeta e azul, bem como no vermelho, refletindo a radiação na região do verde, o que explica a sua cor. O padrão de absorção de um pigmento é conhecido como *espectro de absorção* de tal substância (Figura A.2).

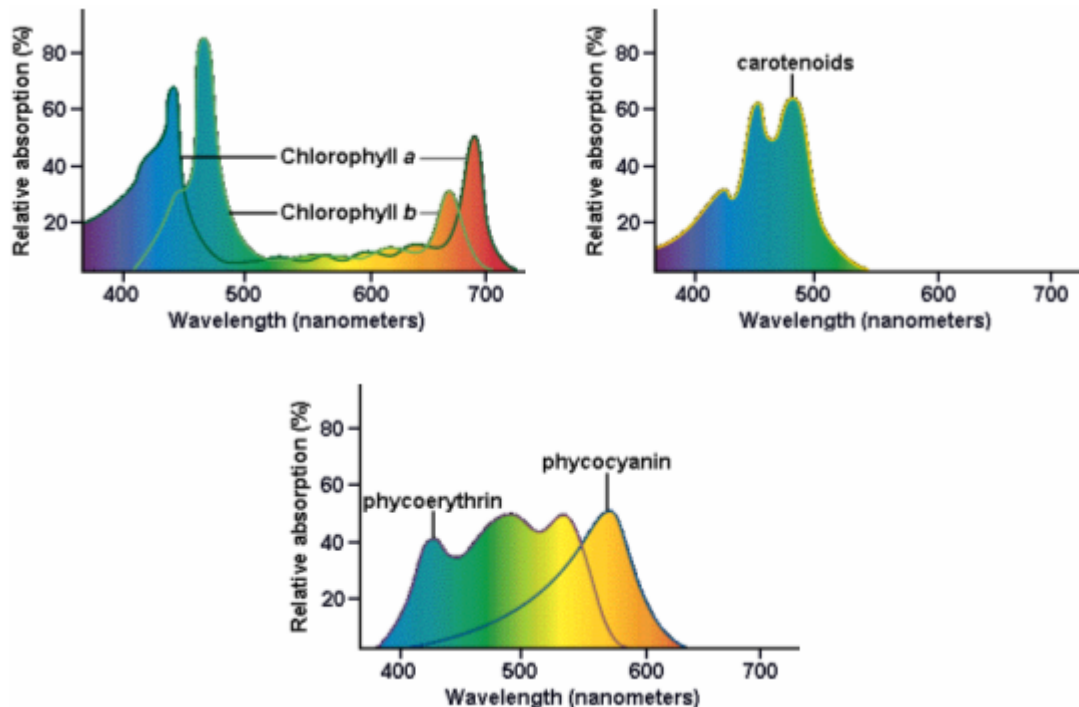


Figura A.2 - Espectros de absorção dos principais pigmentos da fotossíntese.
(Fonte: UFMG / ICB / Prodabi)

Uma evidência de que a clorofila é o principal pigmento envolvido na fotossíntese é a similaridade entre o *espectro de absorção* da clorofila e o *espectro de ação* da fotossíntese (Figura A.3). Um espectro de ação demonstra a eficiência relativa dos diferentes comprimentos de onda sobre processos específicos, que necessitam de luz, tais como a fotossíntese, o florescimento e o fototropismo¹⁸. A semelhança entre o espectro de absorção de um pigmento e o espectro de ação de um processo dependente de luz é uma evidência de que este pigmento específico responde por aquele processo em particular.

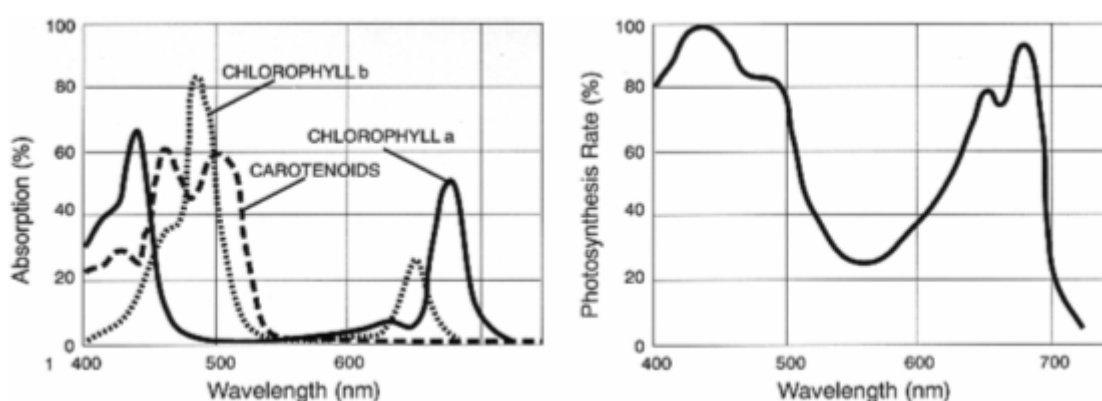


Figura A.3 - Espectro de absorção e de ação da fotossíntese.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

Quando pigmentos absorvem luz, elétrons são temporariamente impulsados a um nível de energia mais alto. Ao retornarem ao nível mais baixo, podem ocorrer três resultados: a energia ser dissipada como calor, ser reemitida, quase instantaneamente, como energia luminosa de comprimento de onda mais longo (fluorescência), ou ser capturada para a formação de ligações químicas, como ocorre na fotossíntese.

Se o pigmento for isolado, colocado em um tubo de ensaio e exposto à luz, irá fluorescer. Em outras palavras: as moléculas absorvem a energia da luz, levando, momentaneamente, os

¹⁸*Tropismo* é a orientação imposta a um vegetal, ou parte dele, por um estímulo externo, tal como a luz, cujo efeito correspondente se chama *fototropismo*.

elétrons para níveis mais altos de energia; ao retornarem a um nível mais baixo, eles liberam a maior parte dessa energia, como luz. A energia absorvida pelas moléculas de pigmentos isolados não pode ser convertida em qualquer forma de energia útil para os sistemas vivos. Tais moléculas podem converter energia luminosa em energia química, apenas quando estão associadas a proteínas, nos sistemas fotossintetizantes.

A.2.1 Os Pigmentos Fotossintetizantes

Os pigmentos que participam da fotossíntese incluem as clorofilas, os carotenóides e as ficobilinas. As clorofilas são fotorreceptores muito eficazes, porque contêm redes de ligações simples e duplas alternadas. Trata-se de compostos chamados *polienos*. Possuem faixas de absorção muito fortes na região visível do espectro (Figura A.2). Os coeficientes molares de absorção nos picos das *clorofilas a* e *b* são os mais altos observados entre os compostos orgânicos. Os espectros de absorção das *clorofilas a* e *b* diferem bastante. A luz não absorvida a 460 nm pela *clorofila a* é capturada pela *clorofila b*, que tem uma absorção intensa nesse comprimento de onda. Assim, esses dois tipos de clorofila complementam um ao outro na absorção da luz solar incidente. A região do espectro de 500 a 600 nm é fracamente absorvida por essas clorofilas. Por outro lado, a luz é um fator limitante para as cianobactérias e as algas vermelhas, que contêm pigmentos acessórios de captação de luz, os quais as capacitam a utilizar com eficiência a luz não absorvida pelas clorofilas dos organismos fotossintetizantes, na água acima deles. As clorofilas possuem uma porfirina com um íon de magnésio coordenado e um grupamento fitol (um álcool altamente hidrofóbico com 20 carbonos). Há vários tipos, que diferem entre si, devido a particularidades na estrutura molecular e nas propriedades específicas de absorção.

A *clorofila a* (Figura A.4) ocorre em todos os eucariontes fotossintetizantes e nas cianobactérias, sendo considerada essencial para o tipo de fotossíntese realizada por esses grupos de organismos.

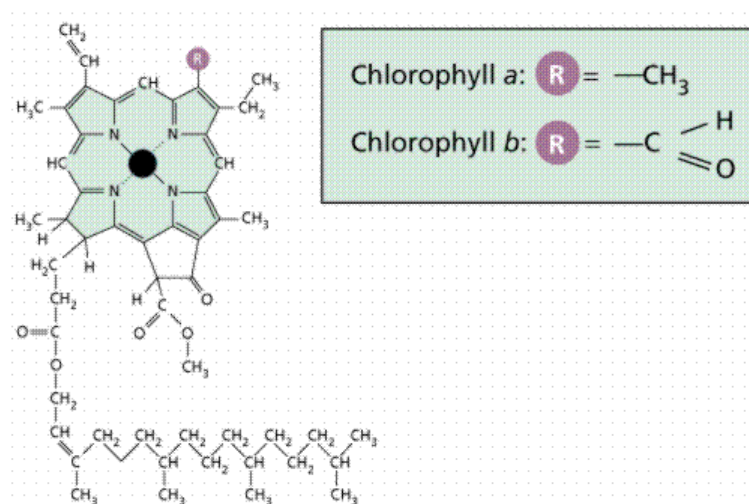


Figura A.4 - Estrutura das clorofilas a e b.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

A *clorofila b* está presente em plantas vasculares, briófitas, algas verdes e algas euglenóides. Difere da *clorofila a* por ter um grupamento formila no lugar de um metila, em um de seus pirróis. É um pigmento acessório, ou seja, um pigmento que serve para ampliar a faixa de luz utilizável na fotossíntese. Quando a molécula de *clorofila b* absorve luz, a energia é transferida para a molécula de *clorofila a*, que então a transforma em energia química, durante o curso da fotossíntese. Nas folhas das plantas verdes, a *clorofila b* constitui cerca de um quarto do conteúdo total de clorofila.

A *clorofila c* substitui a *clorofila b* em alguns grupos de algas, principalmente nas pardas, e nas diatomáceas. As bactérias fotossintetizantes contêm tanto bacterioclorofila (nas bactérias púrpuras), quanto clorofila chlorobium (nas bactérias verdes sulfurosas). Essas bactérias não podem extrair elétrons da água e, portanto, não produzem oxigênio. As *clorofilas b* e *c* e os pigmentos fotossintetizantes das bactérias púrpuras e verdes sulfurosas são meras variações químicas da estrutura básica mostrada na Figura A.4.

As outras duas classes de pigmentos envolvidas na captação de energia luminosa são os carotenóides e as ficobilinas. A energia absorvida por esses pigmentos acessórios transfere-se para a *clorofila a*: à semelhança das *clorofilas b* e *c*, esses pigmentos acessórios não podem substituir a *clorofila a* na fotossíntese.

Os carotenóides são pigmentos de coloração vermelha, laranja e amarela, solúveis em solventes orgânicos e encontrados em todos os cloroplastos e nas cianobactérias. Dois grupos de carotenóides (carotenos e xantofilas) encontram-se normalmente presentes nos cloroplastos (os carotenos não contêm oxigênio na estrutura molecular, mas as xantofilas sim). O beta-caroteno encontrado em plantas é a principal fonte de vitamina A necessária aos seres humanos e outros animais. Nas folhas verdes, a cor dos carotenóides é mascarada, devido à maior abundância das clorofilas.

A terceira maior classe de pigmentos acessórios, a das ficobilinas, é encontrada em cianobactérias e em cloroplastos de algas vermelhas. Ao contrário dos carotenóides, as ficobilinas são solúveis em água.

A.2.2 O Cloroplasto

A Figura A.5 mostra uma célula vegetal, com seu conjunto de organelas, e a estrutura interna do cloroplasto. Os cloroplastos medem cerca de 5µm de comprimento. Possuem seu próprio DNA e o equipamento para replicá-lo e expressá-lo, assim como as mitocôndrias, mas não são autônomos, pois possuem proteínas codificadas pelo DNA nuclear. A membrana externa de um cloroplasto, como a de uma mitocôndria, é altamente permeável a pequenas moléculas e íons. A membrana interna é impermeável à maioria das moléculas e íons, assim como a membrana mitocondrial interna.

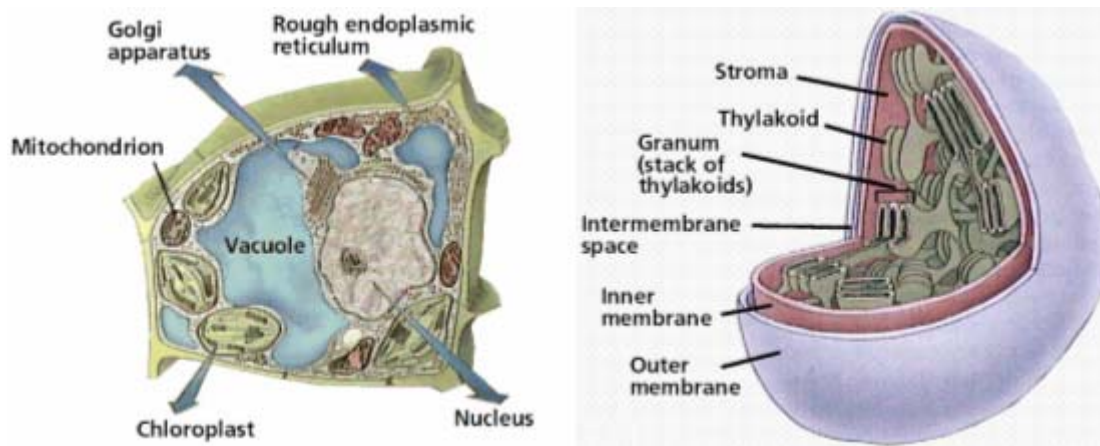


Figura A.5 - a) Célula vegetal e b) Estrutura interna do cloroplasto.

(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

O equipamento de transdução de energia, situado em uma membrana mais interna nos cloroplastos, chamada *membrana tilacóide* ou *membrana fotossintetizante*, é constituído de lipídios anfifílicos, proteínas coletoras de luz, centros de reação, cadeias de transporte de elétrons e *ATP sintase*, um complexo protéico envolvido na síntese de ATP. A membrana é formada por lipídios anfifílicos arranjados em bicamada, com as cabeças hidrofílicas orientadas para a fase aquosa e as caudas hidrofóbicas para o interior da membrana, formando um meio hidrofóbico (Figura A.6). O exterior da membrana recebe a denominação de *estroma* e o interior, de *lúmen*. O estroma contém as enzimas que utilizam o ATP e o NADPH sintetizados pelos tilacóides para transformar gás carbônico em glicídios.

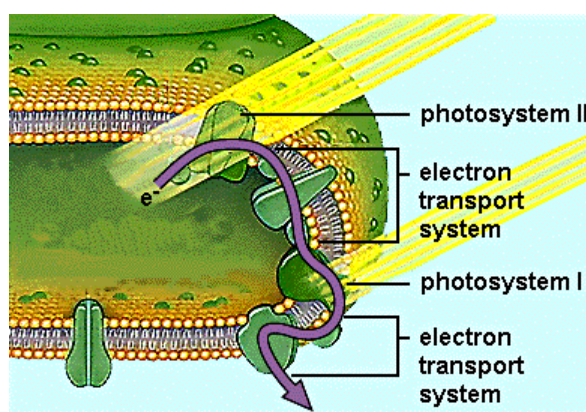


Figura A.6 - Estrutura da membrana tilacóide.

(Fonte: UFMG / ICB / Prodabi)

A.2.3 Os Fotossistemas

No cloroplasto, as moléculas de clorofila e outros pigmentos estão embebidos nos tilacóides, em unidades discretas de organização chamadas *fotossistemas* (Figura A.7). Cada fotossistema contém um conjunto de cerca de 200 a 400 moléculas de pigmentos e é formado por dois componentes intimamente ligados: um *complexo protéico antena* e um *centro de reação*. Dentro dos fotossistemas, as moléculas de pigmentos estão ligadas a proteínas específicas, que as orientam e posicionam em locais que permitem uma captação eficiente da energia luminosa [78].

Todos os pigmentos, dentro dos fotossistemas, são capazes de absorver fótons, mas apenas um par especial de moléculas de clorofila, em cada fotossistema, utiliza realmente essa energia, nas reações fotoquímicas. Esse par especial está situado no âmago do centro de reação do fotossistema. As outras moléculas de pigmentos, denominadas *pigmentos antena*, atuam como uma rede de antenas para a captação de luz e estão localizadas num complexo de proteínas antena. Parte da energia absorvida pelo complexo antena é transferida de uma molécula para a seguinte até alcançar o par especial do centro de reação. Outra parte é reconvertida em calor ou em fótons, emitidos como fluorescência, podendo ser utilizados como sonda para a fotossíntese [79].

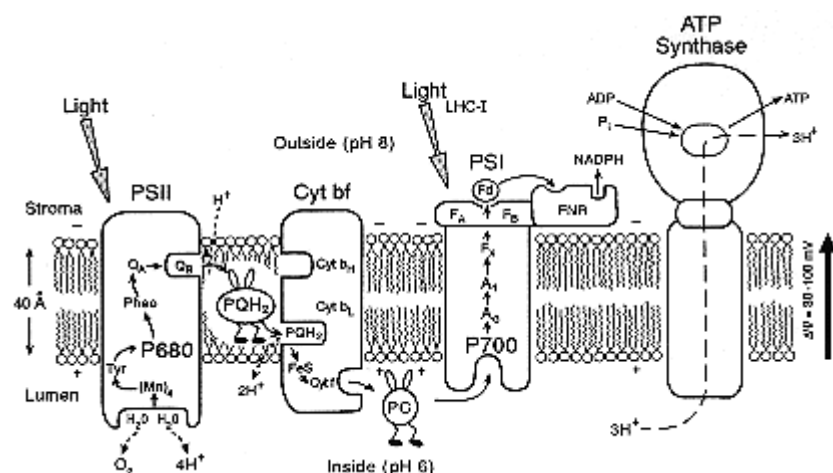


Figura A.7 - Distribuição dos fotossistemas na membrana tilacóide.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

Existem dois tipos de fotossistemas. O fotossistema I é um complexo transmembrana, constituído de 11 cadeias polipeptídicas (~800 kDa)¹⁹. Nos centros de reação do fotossistema I, há um dímero de *clorofila a*, conhecida como P700. A letra P deriva da palavra pigmento e o índice 700 designa o comprimento de onda da luz, em nanômetros, relativo ao pico de máxima absorção. O centro de reação do fotossistema II, um complexo transmembrana de mais de 15 cadeias polipeptídicas (>600 kDa), também contém um dímero de *clorofila a*, cujo pico de máxima absorção se encontra em 680 nanômetros, sendo, por isso, denominado P680.

A fotossíntese, em todas as plantas, algas e certos tipos de bactérias fotossintetizantes, envolve a redução do CO₂ em carboidrato e remoção de elétrons de moléculas de H₂O, o que resulta na liberação de O₂. Tal processo, aqui denominado *fotossíntese oxigênica*²⁰, ocorre no centro de reação do fotossistema II. Estudos mostram que a estrutura e a função do fotossistema II são similares entre os diversos organismos que o contêm, de modo que o conhecimento adquirido com uma espécie pode ser aplicado às demais. Essa homologia é fundamental, para tornar o estudo da fotossíntese possível, uma vez que se estima ser o número de espécies de plantas da ordem de 300.000-500.000.

Algumas bactérias fotossintetizantes usam luz, para extrair elétrons de moléculas diferentes de H₂O, não ocorrendo liberação de O₂. Esse processo, de origem supostamente mais antiga, aqui denominado *fotossíntese anoxigênica*²⁰, ocorre em apenas um tipo de fotossistema, que pode ser similar ao fotossistema I ou ao II [80]. Tais organismos utilizam bacterioclorofilas (que são similares às clorofilas e absorvem fortemente na região do infravermelho, 700-1000 nm, presentes tanto no centro de reação, quanto no complexo antena) e complexos citocromo bc

¹⁹1kDa = 1.000 a massa de ¹²C.

²⁰Os termos aqui utilizados acompanham as expressões inglesas “*Oxygenic Photosynthesis*” e “*Anoxygenic Photosynthesis*”.

(semelhantes ao citocromo bf, presente no sistema oxigênico).

Os princípios gerais de transdução de energia assemelham-se nos dois tipos de fotossíntese, de modo que se tratará apenas do primeiro caso.

Em geral, os fotossistemas I e II trabalham de forma simultânea e contínua. Todavia, conforme se verá, o fotossistema I pode funcionar independentemente.

A.2.4 Modelo para as Reações Dependentes de Luz

A Figura A.8 apresenta o modelo atualmente proposto, para explicar o modo pelo qual os dois fotossistemas trabalham em conjunto. De acordo com o modelo, a energia da luz é captada pelo fotossistema II e direcionada ao dímero P680 do centro de reação. Quando o dímero P680 é excitado, o seu elétron energizado transfere-se para uma plastoquinona (PQ, Figura A.9). O dímero $P680^+$, deficiente em elétrons, é capaz de substituir seus elétrons, extraíndo-os de uma molécula de água. Quando os elétrons passam da água para o dímero $P680^+$, as moléculas da água dissociam-se em prótons e gás oxigênio. Por isso, a fotólise²¹ contribui para a geração de um gradiente de prótons, através da membrana, o qual aumenta devido ao bombeamento de prótons para o interior da membrana, realizado pelo complexo citocromo bf. A partir do fotossistema II, os elétrons são direcionados ao fotossistema I para níveis mais baixos de energia, mediante uma cadeia transportadora de elétrons, entre elas a plastoquinona, o complexo citocromo bf e a plastocianina (PC)²². Simultaneamente, a luz é captada pelo fotossistema I e sua energia direcionada ao dímero P700 do centro de reação. Quando o dímero P700 é excitado, o seu elétron energizado transfere-se para a ferredoxina (Fd). O dímero $P700^+$, deficiente em

²¹ A quebra de moléculas de água, a partir de luz, é denominada *fotólise*.

²² Os componentes dessa cadeia transportadora de elétrons assemelham-se àqueles da cadeia transportadora de elétrons da respiração: citocromo, proteínas de ferro-enxofre e quinonas estão envolvidos.

elétrons, é capaz de substituir seus elétrons, extraindo-os da plastocianina. A estrutura dos dois fotossistemas organiza-se de modo que o ATP se possa formar, a partir do ADP e fosfato inorgânico, através de um gradiente de prótons²³.

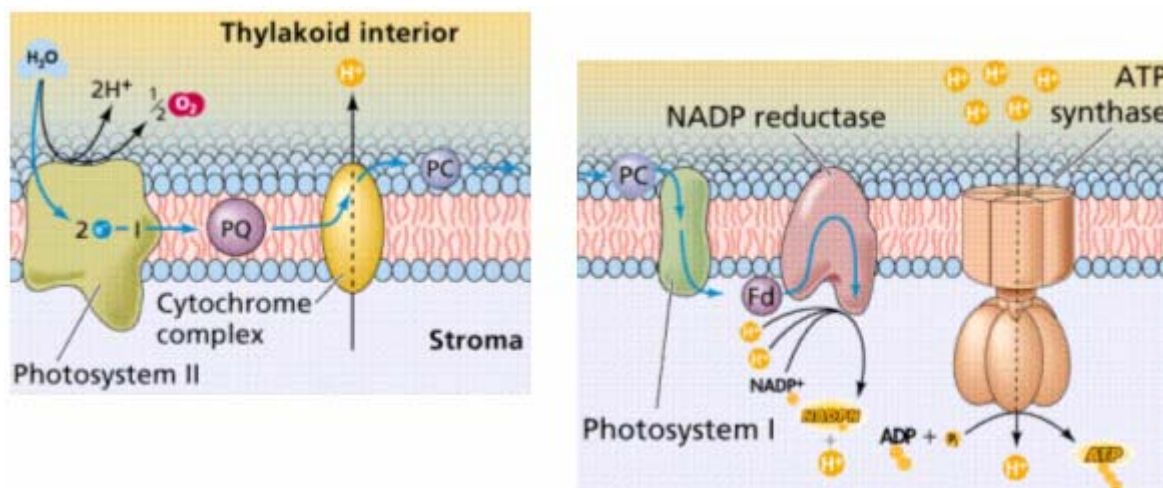


Figura A.8 - Estrutura do fotossistema II e I.

(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

O fotossistema II utiliza a luz, para realizar a oxidação da água e a redução da plastoquinona, uma reação termodinamicamente desfavorável. Compõe-se por mais de 15 polipeptídeos e pelo menos nove diferentes componentes redox: clorofilas, feofitina (Pheo, semelhante à clorofila, exceto pela ausência do Mg central), carotenóides, plastoquinonas (cerca de seis plastoquinonas por fotossistema II), aminoácido tirosina, um aglomerado (Mn)₄, Fe, citocromo b559 e aminoácido histidina, que participam da transferência eletrônica fotoinduzida [81]. No entanto, apenas cinco desses componentes redox estão identificados na participação da transferência eletrônica da água para a plastoquinona: o agrupamento (Mn)₄, a tirosina, o dímero do centro de reação P680, a feofitina e as plastoquinonas. Destes, tirosina, P680, feofitina e plastoquinonas estão ligados a dois polipeptídeos, que formam o caroço do centro de reação heterodimérico do fotossistema II, denominados D1 e D2. A estrutura

²³O mecanismo é semelhante, em muitos aspectos, à fosforilação oxidativa, que ocorre nas mitocôndrias.

tridimensional do fotossistema II, ainda não bem conhecida, deriva de estruturas determinadas do centro de reação de bactérias fotossintetizantes e dados bioquímicos e espectroscópicos. A Figura A.10 mostra a representação esquemática do fotossistema II.

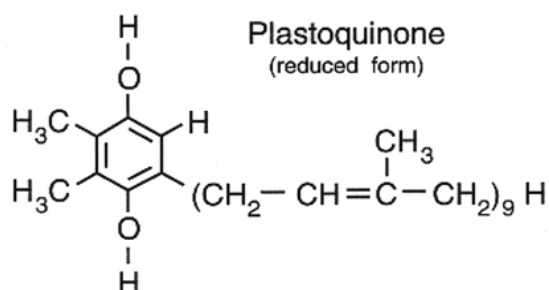


Figura A.9 - Estrutura da plastoquinona.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

A luz converge das clorofilas do complexo antena para o P680. O estado excitado do centro reacional P680* é um redutor muito forte. Dentro de 3ps de excitação, um elétron é transferido do P680* para a feofitina, formando P680⁺ e Pheo⁻. O elétron da feofitina reduzida é transferido para uma plastoquinona permanentemente ligada no local QA da subunidade D2. Embora a plastoquinona normalmente atue como um receptor de dois elétrons, a plastoquinona ligada em QA atua como um receptor de um elétron. A plastoquinona QA⁻ doa o elétron à plastoquinona QB da subunidade D1. Essa forma química, parcialmente reduzida, permanece ligada em QB até que ela adquira um segundo elétron de QA e prótons, bombeados através da membrana pelo citocromo bf, para formar o PQH₂, sendo então liberada de QB dentro da membrana. Nesse momento, a energia de dois fótons é armazenada, de modo eficiente e seguro, no potencial redutor de PQH₂. A reciprocidade entre QA e QB possibilita que uma redução de dois elétrons, de PQ a PQH₂, seja eficientemente executada com entradas de um elétron. Assim, PQH₂ envia seus elétrons para uma cadeia de transporte de elétrons, que bombeia prótons através da membrana tilacóide, intermediária entre os fotossistemas II e I: o citocromo bf. Como a plastoquinona é hidrofóbica, o seu movimento é restrito ao interior hidrofóbico da membrana. Por difusão, através de colisões randômicas, uma nova PQ substitui a PQH₂ recém-reduzida e a

PQH₂ difunde-se até um sítio específico do citocromo bf. Como a membrana restringe o movimento, essencialmente, a duas dimensões, o número de colisões é elevado.

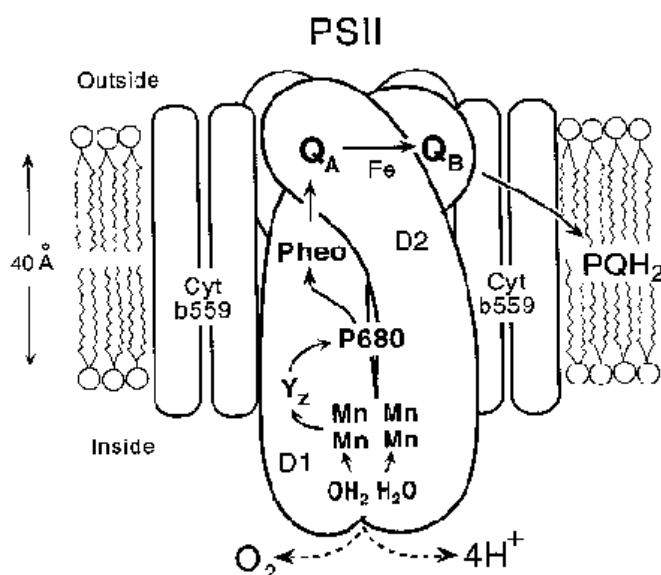


Figura A.10 - Representação esquemática do fotossistema II.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

A outra metade da tarefa do fotossistema II é extrair elétrons da água [82]. O cátion P680⁺, formado pelo fotossistema II, na etapa primária de separação de cargas, é um oxidante forte. De fato, estima-se que sua afinidade por elétrons é até maior do que a da água (em pH = 7, o potencial de oxirredução da água é +0,82V, enquanto que o do P680/P680⁺ é estimado em +1,2V) [82]. O P680⁺ extrai elétrons da água, levando à formação de O₂ e ao retorno do centro de reação ao estado não-excitado, em um mecanismo ainda não muito conhecido [82]. A oxidação da água requer duas moléculas de água e quatro ciclos sequenciais do centro de reação [83]. Em cada ciclo, é criado um oxidante, que remove um elétron. A reação global resulta na liberação de uma molécula de O₂, na introdução de quatro prótons, na fase aquosa, e na transferência de quatro elétrons para o sítio QB, produzindo a plastoquinona reduzida [84, 85, 86]. Essa marcante reação redox de quatro elétrons é catalisada por um aglomerado de quatro íons de manganês. O centro do aglomerado (Mn)₄ cicla através de uma sequência de cinco estados de oxidação. A absorção de um fóton pelo fotossistema II conduz à

remoção de um elétron desse aglomerado. A tirosina 161 da proteína D1, pela formação de um radical tirosila, serve como um intermediário na transferência de um elétron do centro de Mn para o $P680^+$. A perda de quatro elétrons transforma o centro de Mn do estado S_0 para o estado S_4 . A liberação de O_2 traz, então, o aglomerado de volta ao estado S_0 . Em essência, o centro de Mn serve como um acumulador de cargas, que permite ao O_2 ser formado, sem gerar intermediários perigosos parcialmente reduzidos²⁴. A energética e a via de fluxo de elétrons da H_2O para PQH_2 são esquematizados com maior simplicidade, em termos de potenciais redox, na Figura A.11.

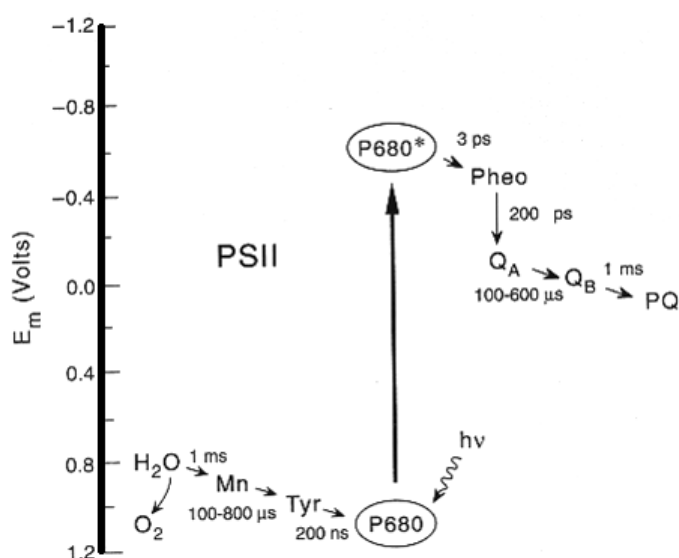


Figura A.11 - Sequência das transferências no fotossistema II.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

O fotossistema II contém alguns componentes redox sem nenhuma função conhecida. Um exemplo é o citocromo b559, uma heme proteína essencial para o fotossistema II. Se o citocromo não estiver presente na membrana, não é possível obter um centro de reação estável. Embora sua estrutura e função ainda não sejam conhecidas, sabe-se que não está envolvida na transferência de carga da água para a plastoquinona. A razão pela qual o fotossistema II contém

²⁴Na fosforilação oxidativa, problema semelhante é solucionado com Fe^{2+} - Cu^+ na citocromo oxidase.

centros redox, que não estão diretamente envolvidos com a transferência de carga, é uma questão em aberto. A resposta pode estar nas reações químicas incomuns, que ocorrem no fotossistema II, e no fato de que este centro de reação opera em alta potência, produzindo oxidantes e redutores fortes (na condição de máxima eficiência, com saturação de luz, a potência chega a 60.000kW por mol de fotossistema II) [87].

O fotossistema II possui uma outra peculiaridade. Muitas plantas e algas apresentam um número significativo de centros de reação do fotossistema II, que não contribuem para o transporte de elétrons [88]. O motivo pelo qual esses organismos consomem recursos na síntese desse fotossistema, que aparentemente não contribui para a conversão de energia, é desconhecido [89, 90, 91].

O citocromo bf transporta elétrons do fotossistema II para o fotossistema I, catalisando a transferência da plastoquinona reduzida (PQH₂) para a plastocianina (PC, uma Cu-proteína hidrossolúvel, que opera no interior aquoso da membrana – 11 kDa) e, concomitantemente, bombeia prótons para o interior da membrana tilacóide. É um complexo transmembrana, que contém quatro subunidades: um citocromo f (33 kDa) [92], um citocromo b563 com dois hemes (23 kDa)²⁵, uma proteína Fe-S (20 kDa) [93] e uma cadeia polipeptídica (17 kDa)²⁶. Um centro Fe-S participa diretamente na redução da plastocianina. O componente citocromo b é um sistema de reciclagem, que permite a um transportador de elétrons (plastoquinol) interagir com um carreador de um elétron (Fe-S). Essas transferências de elétrons impulsionam o bombeamento de prótons do estroma para o lúmen. Dois elétrons são transferidos por PQH₂. Os elétrons fluem do centro Fe-S do complexo citocromo bf para a plastocianina. O centro de oxirredução da

²⁵*Heme*: complexo ferro-porfirina.

²⁶Esse complexo transmembrana assemelha-se muito ao citocromo redutase da mitocôndria, sendo também semelhantes os mecanismos de reação desses complexos.

plastocianina é constituído de um íon de cobre coordenado às cadeias laterais de uma cisteína, uma metionina e duas histidinas. Esses ligandos distorcem a geometria de coordenação, tirando-a do arranjo plano característico dos complexos de Cu^{2+} de baixo peso molecular. A tensão localizada do átomo de Cu facilita a transferência de elétrons, quando o Cu se alterna entre os estados de oxidação +1 e +2.

O coração do fotossistema I é um dímero de proteínas quase idênticas: PsaA (83 kDa) e PsaB (82 kDa) [94]. A Figura A.12 mostra a representação esquemática do fotossistema I. A luz converge das clorofilas do complexo antena para o P700. O evento primário, no centro de reação, é uma separação de cargas induzidas pela luz. Um elétron é transferido do P700^* , o estado excitado do centro reacional, para uma *clorofila a* receptora, chamada A0 , para formar P700^+ e A0^- . A0^- é o mais forte redutor em sistemas biológicos. Enquanto isso, o P700^+ captura um elétron da plastocianina, para voltar a P700, a fim de ser novamente excitado. O elétron é transferido de A0^- para A1 , uma filoquinona (vitamina K_1), e daí para Fx , um aglomerado ferro-enxofre (4Fe-4S). Esses três receptores de elétrons também se localizam no núcleo do dímero PsaA-PsaB do fotossistema I. Os dois receptores terminais do fotossistema I, conectados à subunidade PsaC (9 kDa), são os aglomerados ferro-enxofre Fa e Fb . A etapa final é a redução da ferredoxina (Fd), uma proteína hidrossolúvel de ferro-enxofre (12 kDa; “Fe” significa ferro e “redoxina” indica a realização de reações redox). Essa reação ocorre no lado estromático da membrana tilacóide. Duas moléculas de ferredoxina transferem elétrons para o NADP^+ para formar NADPH. Portanto, a captação de um próton na redução do NADP^+ contribui para a geração de um gradiente de prótons através da membrana tilacóide, com o interior ácido. A energética e a sequência das transferências no fotossistema I são esquematizados, em termos de potenciais redox, na Figura A.13.

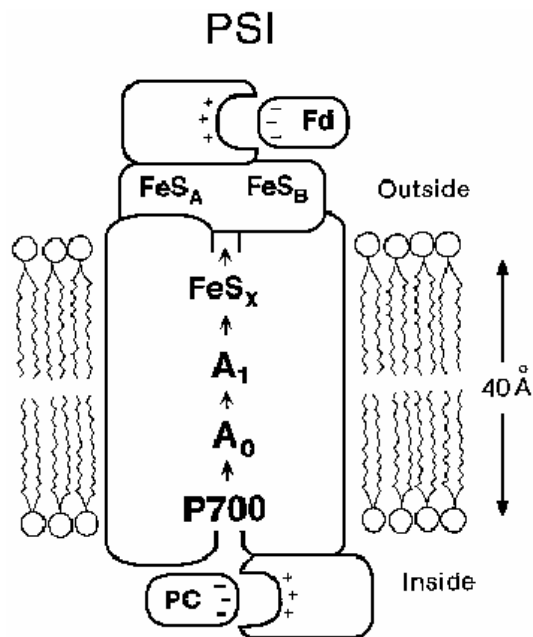


Figura A.12 - Representação esquemática do fotossistema I.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

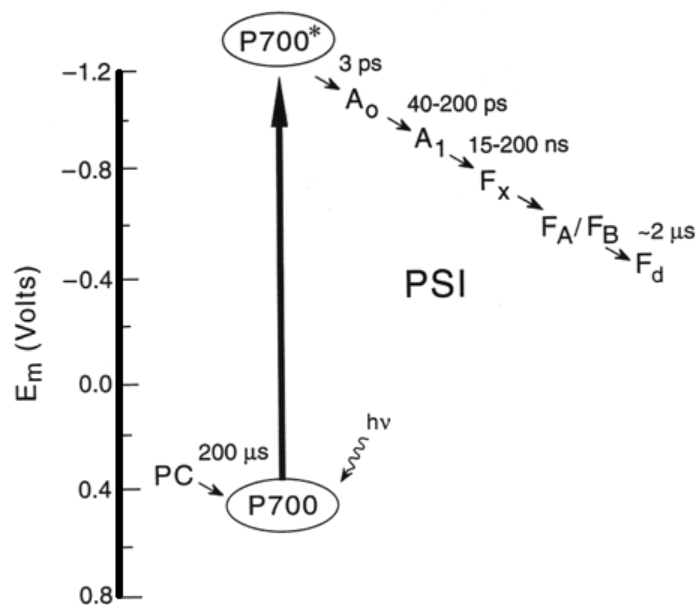


Figura A.13 - Sequência das transferências no fotossistema I.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

Em contraste com o fotossistema II, no fotossistema I o complexo antena está diretamente conectado ao centro de reação. É composto de 11 subunidades (PsaA, PsaB, ... PsaM), em uma estrutura trimérica (simetria C_3). A Figura A.14 mostra a vista perpendicular do trímero pelo lado estromático, com as 43 α -hélices identificadas (representadas como cilindros) e

as *clorofilas a* (representadas pelo anel porfirínico), do fotossistema I da cianobactéria *Synechococcus elongatus* [95]. A Figura A.15 mostra um monômero em vista superior e lateral de uma unidade monomérica, sendo identificadas as subunidades.

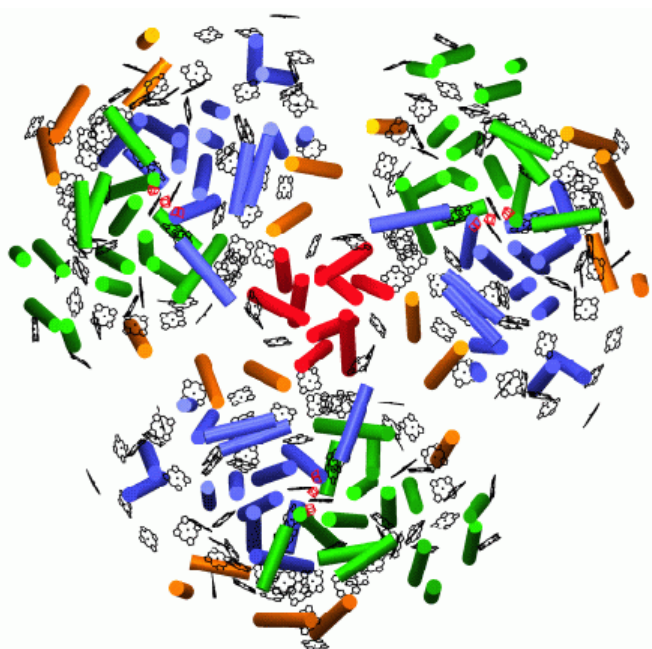


Figura A.14 - Estrutura de raio X do fotossistema I (visão perpendicular).
(Fonte: A. G. Saenger - Photosystem I: Free University of Berlin)

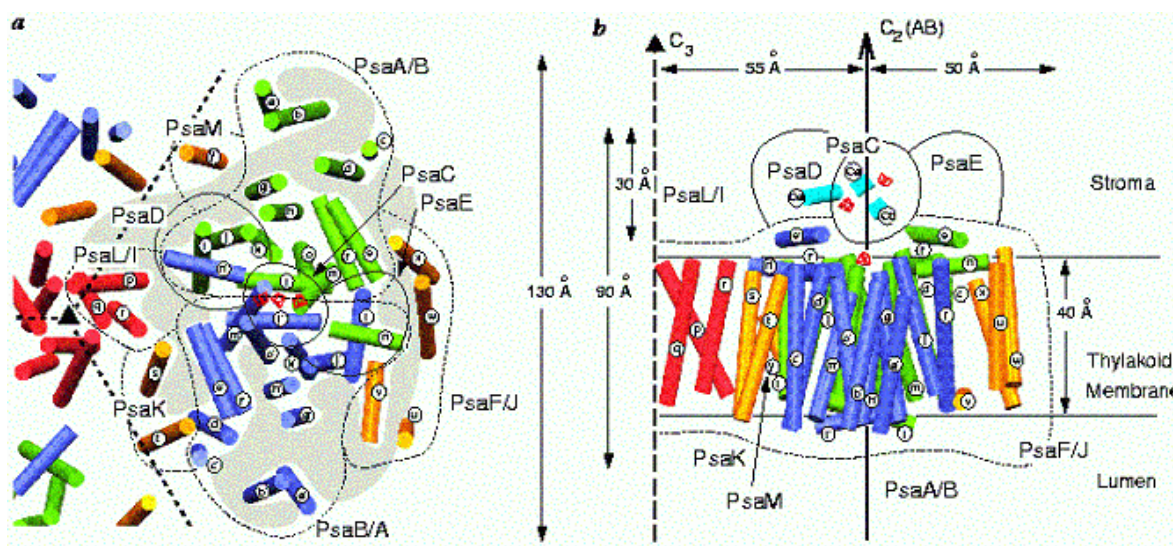


Figura A.15 - Estrutura de raio X do fotossistema I (visão perpendicular e lateral)
(Fonte: A. G. Saenger - Photosystem I: Free University of Berlin)

Cada uma das unidades PsaA e PsaB contribui com 5 α -hélices transmembrana e 2 α -hélices superficiais para a estrutura que envolve os pigmentos do centro de reação, separando-os

das clorofilas do complexo antena. A Figura A.16 mostra a disposição espacial dos pigmentos do complexo antena (a) e as unidades do centro de reação (b), dispostos ao longo do eixo de simetria C_2 . O primeiro par, eC_1 e eC_1' , corresponde ao dímero P700. Movendo-se ao longo do eixo C_2 , em direção ao estroma, um par de clorofilas eC_2 e eC_2' é seguido pelo par eC_3 e eC_3' , um dos ou ambos os pares correspondendo ao receptor primário A_0 . O segundo receptor A_1 (vitamina K_1) e sua contra-parte não foram seguramente identificados e não são mostrados. Os aglomerados F_x (Fe_4S_4), F_1 e F_2 (Fa e Fb) são mostrados em uma orientação arbitrária. A estrutura determinada contém 89 unidades de *clorofilas a* por monômero, o que está de acordo com o total de $96 (\pm 5)$ por P700 determinado espectroscopicamente para o fotossistema I da *Synechococcus elongatus*. Desse total, 83 correspondem ao complexo antena. Um par especial de *clorofilas a*, cC e cC' , diretamente ligadas a eC_3 e eC_3' , conectam o complexo antena e o centro de reação.

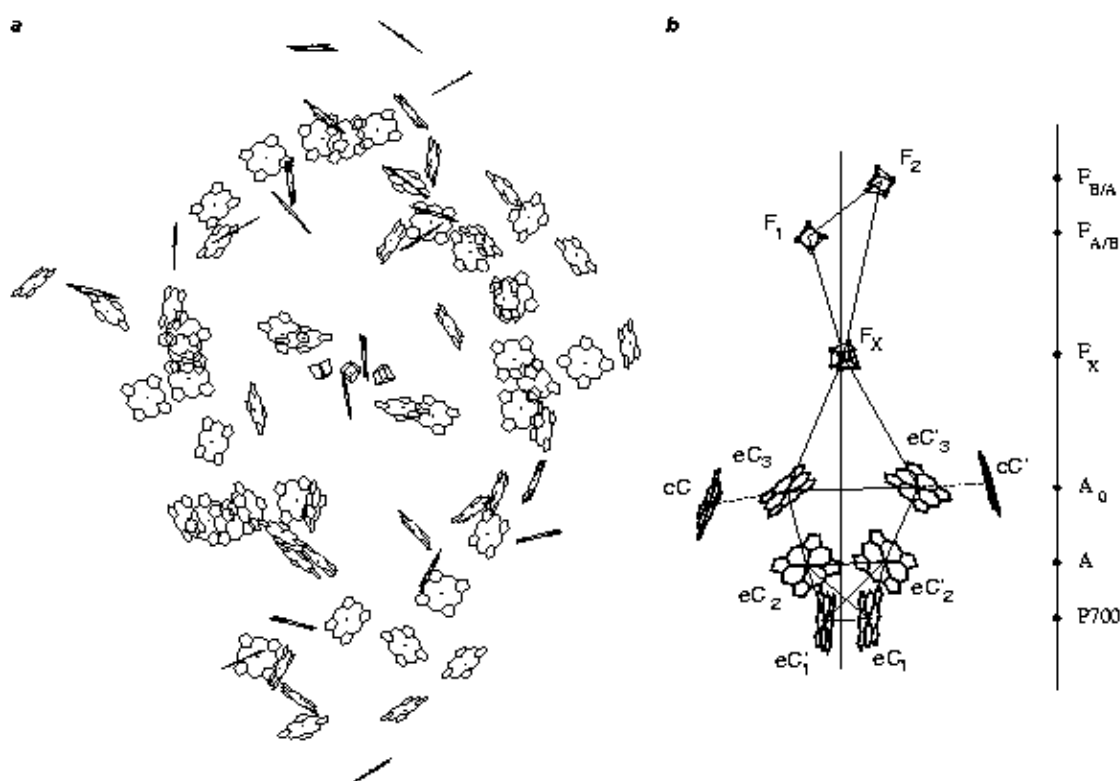


Figura A.16 - Disposição do complexo antena e centro de reação.
(Fonte: A. G. Saenger - Photosystem I: Free University of Berlin)

Dois fótons precisam ser absorvidos pelo fotossistema II e dois pelo fotossistema I, para que ocorra a oxidação de uma molécula de H_2O , a O_2 , e a redução de uma molécula de $NADP^+$, a NADPH. Portanto, na luz, há um fluxo contínuo de elétrons da água para o fotossistema II, deste para o fotossistema I e para o $NADP^+$. Esse fluxo unidirecional de elétrons da água para o $NADP^+$ é chamado *fluxo não-cíclico de elétrons* (Figura A.17), e a produção de ATP (Figura A.18), que ocorre durante este fluxo, é denominada *fosforilação fotossintética* ou *fotofosforilação não-cíclica*²⁷.

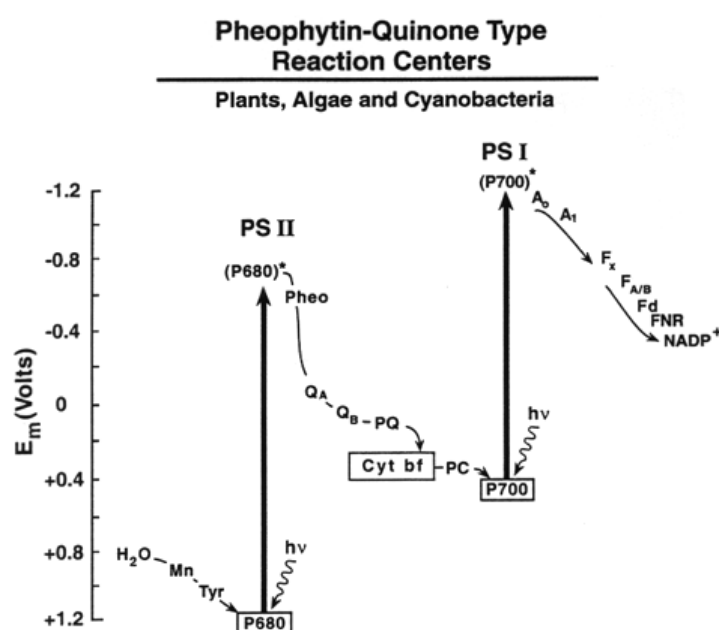
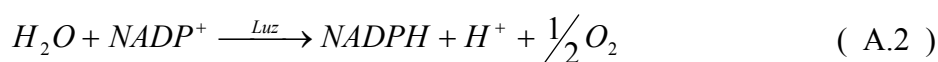


Figura A.17 - Fotofosforilação não-cíclica.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

A variação da energia livre para a reação:



é de $\Delta G = 51 \text{ kCal/mol}$. A energia de um mol de fótons de luz correspondente ao comprimento

²⁷ A principal diferença entre a fosforilação oxidativa e a fotofosforilação, processos de transdução de energia, está na fonte de elétrons de alto potencial. Na fosforilação oxidativa, a fonte é a oxidação de alimentos; na fotossíntese, é a fotoexcitação da clorofila.

de onda de 700 nanômetros é de 4 quilocalorias por einstein²⁸. Considerando que quatro fótons são necessários para impulsionar dois elétrons, ao nível do NADPH, 16 quilocalorias tornam-se disponíveis. Aproximadamente um terço da energia disponível é capturada como NADPH (Figura A.19). A energia total produzida pelo fluxo não-cíclico de elétrons (baseado na passagem de 12 pares de elétrons da água para o NADP⁺) é de 12 ATP e 1 NADPH.

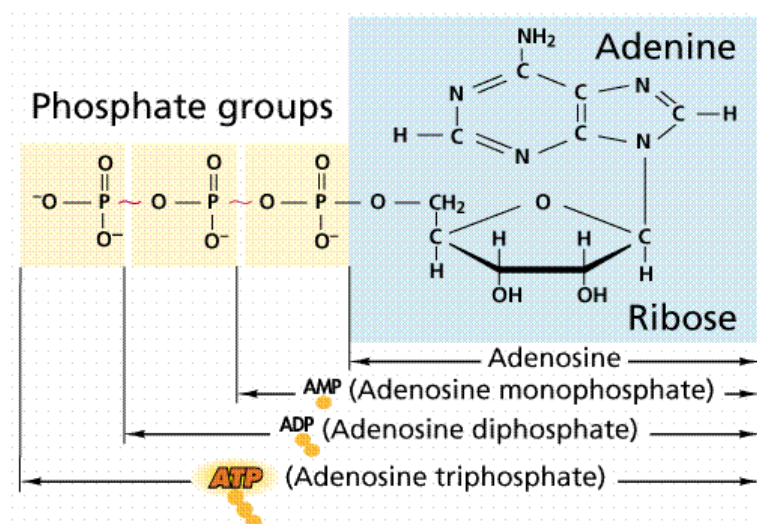


Figura A.18 - Estrutura do AMP, ADP e ATP.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

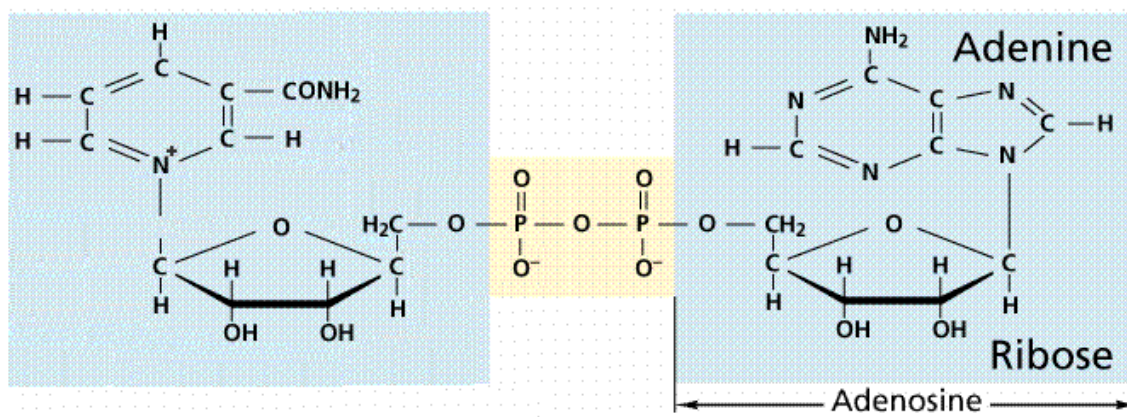


Figura A.19 - Estrutura do NADP.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

Uma via alternativa para os elétrons oriundos do P700, o centro de reação do

²⁸O equivalente a um mol de fótons é denominado *einstein*.

fotossistema I, contribui para a versatilidade da fotossíntese. O elétron de alto potencial na ferredoxina, pode ser transferido para o complexo citocromo bf, no lugar do NADP^+ . Esse elétron flui de volta para a forma oxidada do P700, através da plastocianina (Figura A.20). Esse fluxo cíclico de elétrons apenas bombeia prótons, através do complexo citocromo bf. O gradiente de prótons resultante impulsiona a síntese de ATP. Nesse processo, chamado *fotofosforilação cíclica*, gera-se ATP sem a formação concomitante de NADPH. Na fotofosforilação cíclica, o fotossistema II não participa, e por isso não se forma O_2 , a partir de H_2O . A fotofosforilação cíclica ocorre, quando não há NADP^+ disponível para aceitar elétrons da ferredoxina reduzida, devido a uma relação muito alta de NADPH para NADP^+ , ou quando as células necessitam de ATP adicional para outras atividades metabólicas.

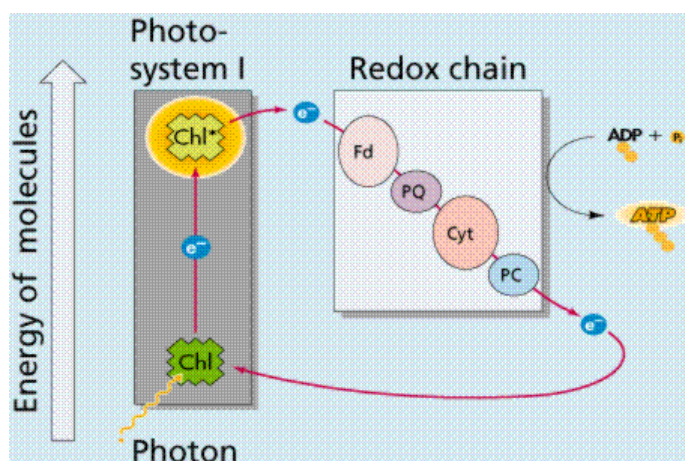


Figura A.20 - Fotofosforilação cíclica.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

Acredita-se que a maioria dos mecanismos fotossintetizantes mais primitivos funcionava dessa forma e essa é, aparentemente, a maneira pela qual algumas bactérias realizam a fotossíntese. Os eucariontes fotossintetizantes também podem sintetizar ATP pelo fluxo cíclico de elétrons. Contudo, não há fotólise da água, não há liberação de O_2 e nenhum NADPH se forma. O único produto é o ATP. Portanto, os cloroplastos podem adaptar-se a alterações em suas condições, variando a proporção do fluxo de elétrons cíclico e não-cíclico.

A etapa final da fase clara consiste na síntese de ATP [96]. O gradiente de prótons gerado pela oxidação da água, bombeamento de prótons pelo citocromo bf e síntese de NADPH, gera uma força eletroquímica, utilizada pelo complexo protéico *ATP sintase* (ou *ATPase*) para a produção de ATP. Tal enzima é composta por duas subunidades: CF₀ e CF₁. A subunidade transmembrana CF₀ forma um canal para o fluxo de prótons. A subunidade CF₁, acoplada a CF₀, no lado externo da membrana, contém os sítios catalíticos da síntese de ATP. O ATPase catalisa a reação de fosforilação, uma reação endotérmica ($\Delta G = +32 \text{ kJ/mol}$), que consiste na formação de ATP, em função da adição de fosfato inorgânico (P_i) a ADP (Figura A.21). O mecanismo que acopla a transferência de prótons com a síntese de ATP, a partir de ADP, não é bem compreendido [97]. Sabe-se que se precisa de 3 prótons, em fluxo através da membrana, para a síntese de um ATP. No entanto, prótons não são envolvidos diretamente na adição de fosfato a ADP [98].

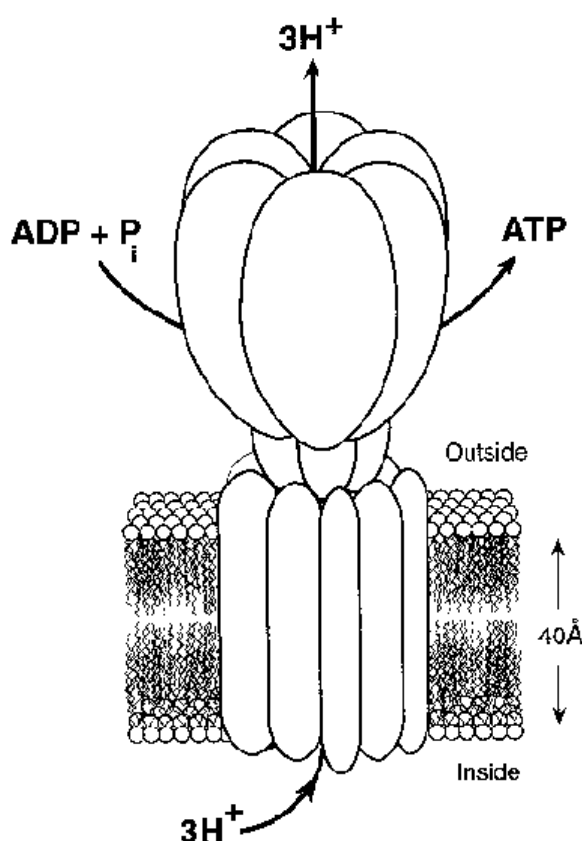


Figura A.21 - Representação esquemática da síntese do ATP.
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

O requerimento teórico mínimo para a fase clara da fotossíntese é de 8 fótons para cada molécula de oxigênio (4 fótons para cada fotossistema). Medidas com algas e folhas, em condições ótimas (baixa luminosidade), indicam a necessidade de 8-10 fótons por molécula de oxigênio. Significa isso que os fotossistemas têm um rendimento quântico próximo de 100% [87]. Esses valores podem ser usados para estimar-se a eficiência máxima teórica na conversão de energia na fotossíntese (energia livre sob a forma de carboidrato / energia absorvida). Se 8 quanta de fótons, de comprimento de onda na região do vermelho, são absorvidos (1.400 kJ) para cada CO₂ reduzido (480 kJ/mol), a eficiência teórica máxima chega a 34%. Sob condições ótimas, as plantas podem atingir 90% do máximo teórico. No entanto, em condições normais, o rendimento é bem abaixo desse valor, podendo ficar abaixo de 1%.

A.2.5 Controle da Transferência Intramolecular

A estrutura tridimensional da *Rhodospseudomonas viridis* e da *Rhodobacter sphaeroides* revela as distâncias entre os grupos de doação e recepção de elétrons [75, 76] e tem tido grande influência em estudos que visam identificar os fatores que controlam a velocidade da transferência intra-proteína. Ainda existem controvérsias acerca da importância da composição de aminoácidos na velocidade. Em parte, a controvérsia está em estabelecer se a proteína entre o doador e o receptor pode ser tratada como um meio uniforme ou se a composição específica de aminoácidos altera significativamente a velocidade. Tem-se proposto que aminoácidos aromáticos podem prover um caminho particular que facilite a transferência eletrônica entre o par doador-receptor. É o caso do centro de reação do fotossistema II, onde o resíduo tirosina, em uma das proteínas do centro de reação (precisamente Tyr 161, na proteína D1), doa um elétron ao P680⁺. No entanto, em outros casos, a troca de um resíduo aromático por um não-aromático resulta em uma mudança relativamente pequena na velocidade.

Dutton e colaboradores [4], analisando a transferência eletrônica em sistemas biológicos

e químicos, em termos da teoria de tunelamento eletrônico desenvolvida por Marcus [77], assumiram que a proteína constitui uma barreira eletrônica uniforme para o tunelamento e possui uma frequência nuclear uniforme característica. Sugeriram que os resíduos de aminoácidos entre o par doador-receptor são geralmente menos importantes que a distância entre os grupos, bem como a energia livre e a energia de reorganização da reação. Demonstra-se a importância da distância, a partir de dados de transferência eletrônica em sistemas biológicos e sintéticos, reveladores de dependência exponencial com a distância [11, 12]. A extensão com que se pode aplicar essa aproximação para a transferência intra-proteína ainda não está bem estabelecida [99].

Um dos desafios na compreensão da transferência de elétrons é ilustrado pelo centro de reação da *Rhodopsuedobacter sphaeroides*, em que os componentes redox estão arranjados ao longo de um eixo de simetria, aproximadamente C_2 , que se estende do doador primário P870 para uma Fe-proteína não-heme [75, 76]. Apesar de o centro de reação apresentar dois caminhos espacialmente similares para a transferência eletrônica do P870 para a quinona, praticamente todos os elétrons são transferidos por uma única ramificação. O mesmo ocorre com a *Rhodopseudomonas viridis*, em que se estima ser de 1:100 a relação da transferência entre as ramificações [100]. Como as distâncias e os grupos de transferência de carga são similares, esperava-se uma igual probabilidade de transferência para as duas ramificações, pouco tendo sido proposto para explicar esse fenômeno [4, 101, 102].

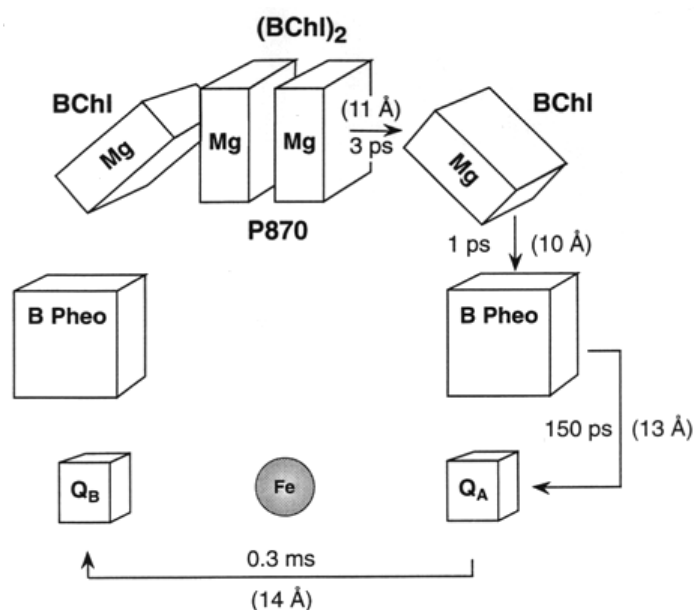


Figura A.22 - Posições relativas dos cromóforos (*Rhodospseudobacter sphaeroides*).
(Fonte: J. Whitmarsh e Govindjee)

A.3 AS REAÇÕES INDEPENDENTES DE LUZ

Na segunda etapa da fotossíntese, a energia química produzida pelas reações dependentes de luz, na forma de ATP e NADPH, é utilizada para reduzir o carbono. O carbono encontra-se disponível para as células fotossintetizantes, sob a forma de dióxido de carbono. Para algas e cianobactérias, o dióxido de carbono é encontrado dissolvido na própria água circundante. Na maioria das plantas, o dióxido de carbono alcança as células fotossintetizantes, através de aberturas especiais, encontradas nas folhas e caules verdes, chamadas estômatos.

A.3.1 A Via Fotossintética de 3 Carbonos: O Ciclo de Calvin

A redução do carbono ocorre no estroma dos cloroplastos por intermédio de uma série de reações conhecidas como *ciclo de Calvin-Benson*, ou simplesmente *ciclo de Calvin*. O ciclo de Calvin é análogo ao de Krebs, tendo em vista que, ao final de cada volta do ciclo, regenera-se o composto inicial. Do mesmo modo que no ciclo de Krebs, cada etapa do ciclo de Calvin é catalisada por uma enzima específica. O composto inicial e final do ciclo de Calvin é um açúcar

de cinco carbonos, contendo dois grupos fosfatos (ribulose 1,5-bifosfato, ou RuBP). Inicia-se o processo, quando o dióxido de carbono entra no ciclo e é “fixado”, ligando-se covalentemente a RuBP. A *RuBP carboxilase* [103, 104, 105], comumente chamada *rubisco*, constitui a enzima catalisadora da reação inicial e é muito abundante nos cloroplastos, correspondendo a mais de 15% da proteína total dos cloroplastos, possivelmente a proteína mais abundante do planeta. O composto resultante de seis carbonos, que nunca foi isolado, quebra-se imediatamente, para formar duas moléculas de 3-fosfoglicerato (3PG, Figura A.23). Cada molécula de 3PG contém três átomos de carbono, por isso o ciclo de Calvin é designado *ciclo C₃* ou *via de três carbonos*.

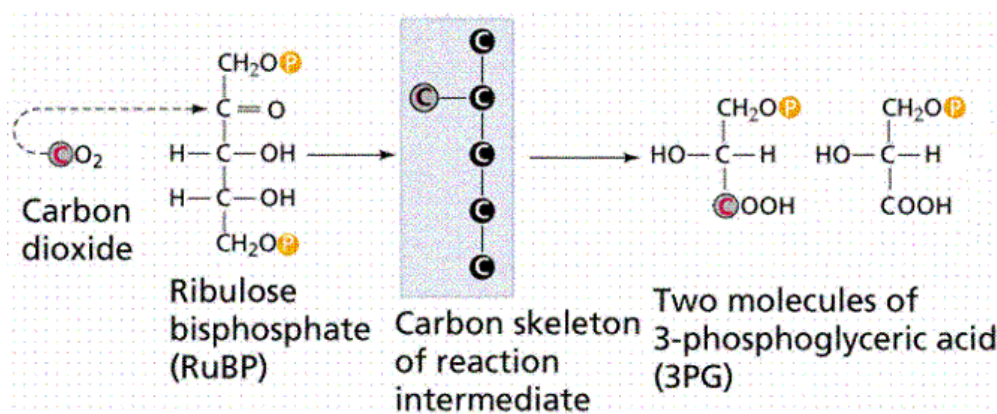
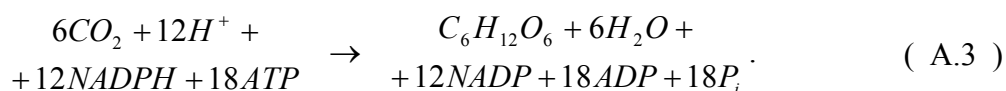


Figura A.23 - Síntese do 3-fosfoglicerato (3PG).

(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

A cada volta completa, uma molécula de CO₂ entra no ciclo e é reduzida, havendo a regeneração de uma molécula de RuBP. Necessita-se de seis voltas no ciclo, com a introdução de seis átomos de carbono, para produzir um açúcar de seis carbonos, tal como a glicose. A equação geral para a produção de uma molécula de glicose é:



O ciclo completo das fases clara e escura está esquematizado na Figura A.24.

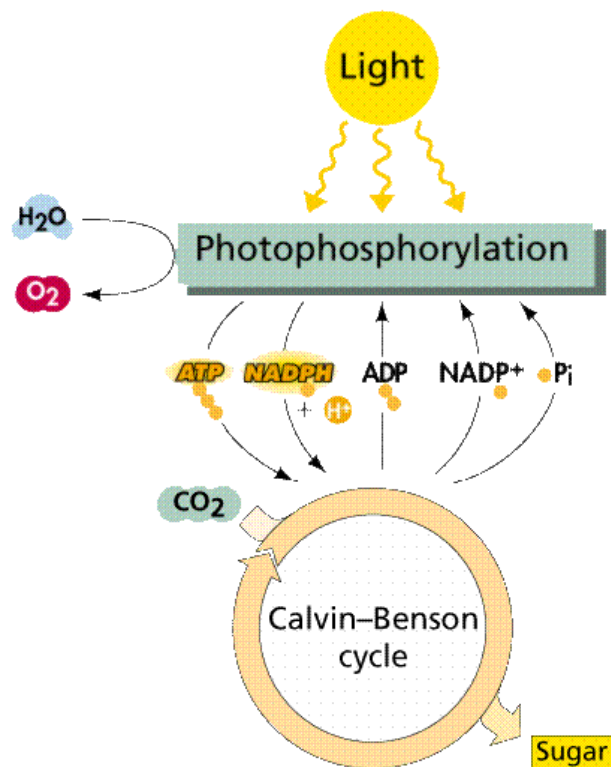


Figura A.24 - Representação esquemática da fotossíntese.
(Fonte: Sinauer Associates e W. H. Freeman)

A.3.2 A Via Fotossintética de 4 Carbonos

O ciclo de Calvin não constitui a única via fixadora de carbono, seguida pelas reações independentes de luz. Em algumas plantas, o primeiro produto da fixação de CO_2 detectado é a molécula de quatro carbonos do oxalacetato, um intermediário também do ciclo de Krebs. Nessas plantas, o conjunto de reações de fixação de carbono torna-se conhecido como *ciclo C_4* , *via de quatro carbonos* ou *ciclo de Hatch-Slack*, em homenagem aos dois fisiologistas vegetais australianos, que desempenharam um papel decisivo na sua elucidação.

Os plantas C_3 são mais eficientes em ambientes temperados, enquanto as plantas C_4 , que consomem mais ATP por hexose, têm vantagem em um ambiente quente e sob alta iluminação, o que explica sua prevalência nos trópicos. Estudos indicam que essas duas vias fotossintéticas surgiram independentemente, ao longo do processo evolutivo.

A.4 OS PRODUTOS DA FOTOSSÍNTESE

Embora a glicose seja normalmente representada, nas equações resumidas, como um produto da fotossíntese, na realidade as células fotossintetizantes geram muito pouca glicose livre. A maior parte do carbono fixado é convertida preferencialmente em sacarose, o principal açúcar de transporte das plantas, ou em amido, o principal carboidrato de reserva das plantas, temporariamente estocado na forma de grãos, no estroma, durante o período luminoso.

A.5 CONCLUSÃO

Uma pequena fração da luz visível incidente na Terra é absorvida pelas plantas. Através de uma série de reações de transdução de energia, os organismos fotossintetizantes têm a capacidade de transformar a energia eletromagnética em energia química, em uma forma estável, que pode durar milhões de anos, como no caso dos combustíveis fósseis. Podem-se ver as plantas como depósitos de carbono, que removem CO_2 da atmosfera e oceanos e produzem substâncias orgânicas úteis para as espécies animais. Os animais são produtores de CO_2 , que deriva da utilização da energia de carboidratos e outras substâncias químicas produzidas pelas plantas, no processo de fotossíntese.

A quantidade de CO_2 removida anualmente da atmosfera por organismos fotossintetizantes é bastante elevada, estimada em mais de 100kg de carbono por ano [106], o que equivale a mais de 4.000 kJ de energia livre, armazenada em forma orgânica, cerca de 0,1% da energia da radiação visível incidente na Terra, a cada ano. No entanto, medidas diretas têm mostrado que o aumento da massa de carbono na atmosfera é da ordem de 3kg por ano. As consequências dessa rápida alteração da nossa atmosfera ainda continuam desconhecidas. Como o CO_2 age na atmosfera, gerando o efeito estufa, alguns modelos climáticos estimam um aumento na temperatura global da ordem de 2-8°C, uma grande mudança que pode trazer

alterações significativas no padrão de chuvas, degelo de calotas polares e aumento no nível do mar, afetando cidades costeiras e a produção de gêneros agrícolas. Pesquisas recentes visam compreender a relação entre essas mudanças climáticas e os organismos fotossintetizantes, tão importantes para a vida na Terra.

APÊNDICE B: EQUAÇÕES UTILIZADAS PELO PROGRAMA

B.1 EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA QUÂNTICA DAS REAÇÕES TE

A Figura B.1 mostra as curvas de energia potencial (funções das coordenadas do soluto e do solvente), para os estados reagente (r) e produto (p), numa reação TE intramolecular típica, do tipo doador–ponte–aceitador ($D-P-A$) [77]²⁹. Cada curva representa uma localização diferente para o elétron (ou buraco). No caso da TE térmica, as curvas correspondem a estados fundamentais, e na TE fotoinduzida, a estados excitados. Tais curvas são, em geral, simetrizadas com uma constante de força reduzida $k = 2k_r k_p / (k_r + k_p)$.

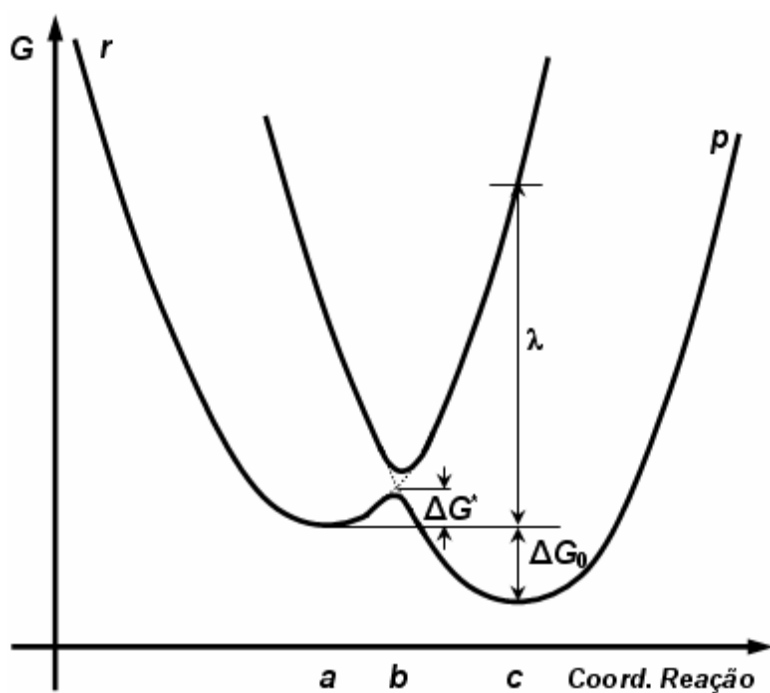


Figura B.1 - Curvas de energia potencial para os estados reagente e produto.

²⁹Em um sistema TE típico, semelhante ao referido, não há níveis da ponte termicamente acessíveis ao elétron, que está sendo transferido. Ou seja, estados do tipo $D-P-A$ possuem energias altas em relação aos estados D^--P-A e $D-P-A^-$, quando comparadas com a energia térmica.

Durante o processo TE, o estado reagente se distorce, ao longo da coordenada de reação³⁰, a partir da sua posição de equilíbrio (*a*) para a posição do estado de transição (*b*). Neste ponto, o sistema possui a mesma configuração e momento nuclear, antes e depois da transição, de acordo com o princípio de Franck-Condon [77, 107, 108]³¹. Em seguida, o estado produto relaxa para a posição de equilíbrio (*c*).

A Figura B.1 define quantidades importantes. A *energia de reorganização* (λ) é a variação em energia, quando o estado reagente se distorce até a configuração de equilíbrio do estado produto, sem ocorrer a transferência de elétron. A *energia de ativação* (ΔG^*) dá-se no ponto de cruzamento evitado (PCE) das duas curvas, em relação a um referencial de energia colocado no ponto de equilíbrio do estado reagente. Finalmente, a *variação de energia livre da reação* (ΔG_0), que, assumindo curvas parabólicas simetrizadas, está relacionada à energia de reorganização e à energia de ativação.

A *teoria clássica de Marcus* [77], baseada na teoria cinética do estado de transição [109, 110] e no tratamento das curvas simetrizadas no PCE, prevê que a *constante de velocidade da reação TE* (k_{TE}) e a *energia de ativação experimental* ($\Delta G^\#$), definida no estado de transição, são dadas por:

$$k_{TE} = \kappa_{el} \nu_n \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{k_B T}\right), \quad \Delta G^\# \propto \Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G_0)^2}{4\lambda}, \quad (\text{B.1})$$

onde κ_{el} é o *coeficiente de transmissão eletrônica*, ν_n a *freqüência de passagem pelo estado de*

³⁰ *Coordenada de reação*: combinação linear de coordenadas generalizadas (como comprimento de ligação, ângulo entre grupos, momento de dipolo, entre outros parâmetros), que permite descrever uma superfície multidimensional de energia a partir de uma curva unidimensional.

³¹ O mesmo princípio de Franck-Condon aplica-se no caso da *transferência óptica*, também chamada *transferência intervalência*, em que o processo mais favorável é o da transição vertical, que ocorre na posição de equilíbrio do estado reagente.

transição (devido ao movimento nuclear, $\sim 10^{13}\text{s}^{-1}$), k_B a *constante de Boltzmann* e T a *temperatura*. Formalmente $\Delta G^\ddagger < \Delta G^*$. Apenas no caso de um acoplamento fraco, que corresponde a uma pequena separação entre as curvas, $\Delta G^\ddagger \approx \Delta G^*$.

As Equações B.1 indicam que, para reações moderadamente exergônicas, uma diminuição em ΔG_0 causa uma diminuição em $\Delta G^* \propto \Delta G^\ddagger$ e, conseqüentemente, um aumento em k_{TE} . Quando $\Delta G_0 = -\lambda$, $\Delta G^* = 0$ e k_{TE} atinge o seu valor máximo $\kappa_{el} \nu_n$. Para reações muito exergônicas, quando ΔG_0 atinge valores menores que $-\lambda$, ΔG^* passa a crescer. Nesse caso, as curvas se interceptam no lado esquerdo do centro da curva do reagente e k_{TE} passa a diminuir, configurando a chamada *região invertida de Marcus*.

A teoria clássica fornece bons resultados, quando $\kappa_{el} \approx 1$, correspondendo à probabilidade 1 de que a TE ocorra no estado de transição. Trata-se do chamado *limite adiabático*. Tal situação corresponde a uma grande separação entre as curvas mostradas na Figura B.1, quando o sistema fica limitado à curva inferior, ao passar do estado reagente para o produto. Em geral, são encontradas nos casos em que os grupos doador e aceitador estão próximos ou existe um grande acoplamento entre eles.

Para explicar a TE, quando a separação entre as curvas do reagente e produto é pequena (Δ , denominada *fator eletrônico*), que corresponde ao *limite não-adiabático*, necessita-se de um modelo quântico [111, 112, 113]. Quando a separação entre as curvas é pequena, o sistema passa diversas vezes pelo PCE, antes de atingir o estado produto. Esse processo corresponde a um *tunelamento eletrônico* do grupo doador (D) para o aceitador (A) [7, 8]³².

³²Quando o sistema evolui do estado reagente ao produto diretamente, através da barreira de potencial, o processo é descrito como um *tunelamento nuclear*. Uma manifestação típica desse processo ocorre, quando a constante k_{TE} , a baixas temperaturas, se torna independente da temperatura.

Podem-se descrever as reações TE não-adiabáticas como um processo de decaimento não-radiativo entre o estado vibrônico (vibracional e eletrônico) inicial $|ri\rangle = |\psi_r\rangle \otimes |\eta_{ri}\rangle$ (estado reagente r) e os estados finais $|pj\rangle = |\psi_p\rangle \otimes |\eta_{pj}\rangle$ (estado produto p). As funções de onda eletrônica do reagente e do produto correspondem, respectivamente, a ψ_r e ψ_p , ao passo que η_{ri} representa a função de onda nuclear (vibracional) do reagente, no estado i , e η_{pj} , a de onda nuclear do produto, no estado j . O formalismo quântico unificado [111] para a descrição da TE assume que a transição entre os estados vibrônicos inicial e final é induzida por uma perturbação constante V , não incluída no hamiltoniano que descreve os estados estacionários do sistema reagente/produto. O papel da perturbação é o de acoplar esses estados. A partir da *regra de ouro de Fermi*, segundo a qual a probabilidade de transição por unidade de tempo de um sistema, no estado vibrônico inicial, para um conjunto de estados finais do *quase*-contínuo é dada por [44]:

$$\begin{aligned} W_{ri} &= 2\pi/\hbar \sum_j |\langle ri|V|pj\rangle|^2 \delta(\varepsilon_{pj} - \varepsilon_{ri}) \\ &= 2\pi/\hbar |\langle \psi_r|V|\psi_p\rangle|^2 \sum_j |\langle \eta_{ri}|\eta_{pj}\rangle|^2 \delta(\varepsilon_{pj} - \varepsilon_{ri}), \\ &= 2\pi/\hbar |V_{rp}|^2 \rho_f \end{aligned} \quad (B.2)$$

onde:

$$\begin{aligned} V_{rp} &= \langle \psi_r|V|\psi_p\rangle \rightarrow \text{acoplamento eletrônico entre } \psi_r \text{ e } \psi_p. \\ \rho_f &= \sum_j |\langle \eta_{ri}|\eta_{pj}\rangle|^2 \delta(\varepsilon_{pj} - \varepsilon_{ri}) \rightarrow \text{densidade de estados finais.} \end{aligned}$$

Da *distribuição de Boltzmann* para os níveis vibrônicos do reagente, dada por:

$$P(\varepsilon_{ri}) = \frac{\exp(-\varepsilon_{ri}/k_b T)}{\sum_j \exp(-\varepsilon_{rj}/k_b T)}, \quad (B.3)$$

obtém-se a constante de velocidade para a reação TE:

$$k_{TE} = \sum_i W_{ri} P(\varepsilon_{ri}) = 2\pi/\hbar |V_{rp}|^2 \sum_{ij} |\langle \eta_{ri} | \eta_{pj} \rangle|^2 P(\varepsilon_{ri}) \delta(\varepsilon_{pj} - \varepsilon_{ri}). \quad (\text{ B.4 })$$

A Equação B.4 é, em geral, escrita na forma:

$$\boxed{k_{TE} = 2\pi/\hbar |V_{rp}|^2 FC} \quad (\text{ B.5 })$$

$$\therefore FC = \sum_{ij} |\langle \eta_{ri} | \eta_{pj} \rangle|^2 P(\varepsilon_{ri}) \delta(\varepsilon_{pj} - \varepsilon_{ri}),$$

onde FC é o *fator de Franck-Condon*, uma densidade de estados finais, ponderada pela distribuição estatística de estados iniciais. Admite-se que toda dependência em relação às coordenadas nucleares está contida nesse fator, que inclui parâmetros importantes, como a diferença entre os potenciais de oxi-redução entre os grupos doador e aceitador de elétrons e a *energia de reorganização*. Do ponto de vista da química quântica, o *acoplamento eletrônico* V_{rp} é o fator mais importante no controle das velocidades das reações TE [22].

Duas aproximações estão contidas na Equação B.5, à parte as implicitamente assumidas na *regra de ouro de Fermi*. A primeira é a aproximação de Born-Oppenheimer [114, 115], que consiste na separação dos movimentos eletrônico e nuclear, descrita por $|ri\rangle = |\psi_r\rangle \otimes |\eta_{ri}\rangle$. A segunda é a de Franck-Condon [108, 115], que assume a mesma energia, configuração e momento nuclear, antes e depois da transição, o que permite estudar o processo TE a uma geometria fixa. Essa aproximação implica em considerar-se a perturbação V independente das coordenadas nucleares, no PCE [116]. A partir dessas aproximações, é possível fatorar o elemento de matriz de interação, na forma:

$$\langle ri | V | pf \rangle = \langle \psi_r | V | \psi_p \rangle \langle \eta_{ri} | \eta_{pf} \rangle.$$

B.2 MODELO DE UM ELÉTRON E MODELO DE DOIS ESTADOS

Apesar de ser o *acoplamento eletrônico* uma quantidade de muitos elétrons, obtida a partir de um hamiltoniano e de funções de onda de muitos elétrons, pode-se tratá-lo como uma quantidade de um elétron [117, 118]. No chamado *modelo de um elétron*, assume-se que as funções de onda determinantis inicial ψ_r (estado reagente) e final ψ_p (estado produto), no ponto de transição, correspondendo à geometria nuclear do cruzamento, diferem apenas por um orbital molecular, φ_D , localizado no doador (estado inicial), e φ_A , no aceitador (estado final)³³. Dessa forma, tem-se [118]:

$$\begin{aligned}
 |\psi_r\rangle &= |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_D \dots \varphi_N \bar{\varphi}_N\rangle \\
 |\psi_p\rangle &= |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_A \dots \varphi_N \bar{\varphi}_N\rangle, \quad \bar{\varphi} = \text{orbital molecular com spin invertido} \\
 V_{rp} &= \langle \psi_r | V | \psi_p \rangle \\
 &\approx \langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_D \dots \varphi_N \bar{\varphi}_N | V | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_A \dots \varphi_N \bar{\varphi}_N \rangle \\
 &\approx \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \bar{\varphi}_1 | \bar{\varphi}_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \langle \bar{\varphi}_2 | \bar{\varphi}_2 \rangle \dots \langle \varphi_D | V | \varphi_A \rangle \dots \langle \varphi_N | \varphi_N \rangle \langle \bar{\varphi}_N | \bar{\varphi}_N \rangle
 \end{aligned}$$

$$\boxed{V_{rp} = \langle \varphi_r | V | \varphi_p \rangle \approx \langle \varphi_D | V | \varphi_A \rangle = V_{DA}}. \quad (\text{ B.6 })$$

Nessa aproximação, a perturbação V , que acopla os estados do reagente ψ_r e do produto ψ_p , também acopla os orbitais moleculares φ_D e φ_A .

Em uma descrição simplificada para a TE, que consiste no *modelo de dois estados* [22], a função de onda eletrônica total do sistema é limitada às funções de onda fundamentais do reagente ψ_r e do produto ψ_p . Quando não-interagentes, chamam-se tais *estados de diabáticos*. Obtêm-se os *estados adiabáticos* ψ_+ e ψ_- , a partir da solução da equação secular 2x2 do sistema interagente, e a separação entre as curvas Δ , a partir da diferença entre as energias do sistema.

³³No caso da transferência de buraco, no estado inicial, o buraco está localizado no centro A e, no final, no centro D .

O determinante secular é obtido de:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}|\psi_{\pm}\rangle &= \varepsilon_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle \quad e \quad |\psi_{\pm}\rangle = \sum_i c_i^{\pm} |\psi_i\rangle, \quad (i, j) = (r, p) \\
 \hat{H} \sum_j c_j |\psi_j\rangle &= \varepsilon \sum_j c_j |\psi_j\rangle \quad (\times \langle \psi_i |) \\
 \therefore \sum_j c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle &= \varepsilon \sum_j c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle \\
 \therefore \sum_j c_j H_{ij} &= \sum_j \varepsilon c_j S_{ij} \Rightarrow \sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \\
 \therefore \det(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) &= 0, \quad H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad e \quad S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (B.7)
 \end{aligned}$$

Escrevendo-se: $H = H_0 + V$, onde H_0 corresponde ao hamiltoniano que descreve os estados estacionários ψ_r e ψ_p do sistema (não-interagente) reagente/produto, e assumindo-se que os estados multieletrônicos do reagente (ψ_r) e do produto (ψ_p) são ortogonais³⁴, tem-se:

$$\begin{aligned}
 \det(H_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}) &= 0, \quad (i, j) = (r, p) \\
 H_{ii} &= \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \alpha_i, \quad H_{rp} = \langle \psi_r | \hat{H} | \psi_p \rangle = \langle \psi_r | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_p \rangle = \langle \psi_r | \hat{V} | \psi_p \rangle = V_{rp} \\
 \therefore (\alpha_r - \varepsilon)(\alpha_p - \varepsilon) - V_{rp}^2 &= \varepsilon^2 - (\alpha_r + \alpha_p)\varepsilon + (\alpha_r \alpha_p - V_{rp}^2) = 0 \\
 \therefore \varepsilon_{\pm} &= \frac{(\alpha_r + \alpha_p) \pm \sqrt{(\alpha_r + \alpha_p)^2 - 4(\alpha_r \alpha_p - V_{rp}^2)}}{2} \\
 &= \frac{(\alpha_r + \alpha_p)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\alpha_r - \alpha_p)^2}{4} + V_{rp}^2} \\
 \therefore \Delta = |\varepsilon_+ - \varepsilon_-| &= 2\sqrt{\frac{(\alpha_r - \alpha_p)^2}{4} + V_{rp}^2} \geq 2|V_{rp}| \approx 2|V_{DA}|, \quad (B.8)
 \end{aligned}$$

satisfazendo-se a igualdade, quando $\alpha_r = \alpha_p$, o que ocorre no PCE. A última aproximação decorre do *modelo de um elétron* (Equação B.6).

Próximo do ponto de equilíbrio do estado reagente, a contribuição do estado ψ_r para os

³⁴Como as funções de onda eletrônica do reagente e do produto são localizadas, respectivamente, nos grupos doador e aceitador de elétrons, essa condição é satisfeita quando os centros D e A estão suficientemente distantes, como nos sistemas biológicos.

estados adiabáticos é maior, no mínimo da curva, ocorrendo o inverso, no mínimo correspondente ao estado produto. Na medida em que as ligações são distorcidas, ao longo da coordenada da reação, as funções de onda dos estados adiabáticos ψ_+ e ψ_- têm essas contribuições modificadas. As contribuições diferem até atingir o PCE, quando a energia dos estados ψ_r e ψ_p é a mesma. Nesse ponto, os estados adiabáticos ficam igualmente localizados entre D e A , correspondendo às combinações simétrica e antissimétrica dos estados reagente e produto:

$$\psi_+ = \frac{\sqrt{2}}{2}(\psi_r + \psi_p), \quad \psi_- = \frac{\sqrt{2}}{2}(\psi_r - \psi_p).$$

O *modelo de um elétron* é útil no tratamento de reações TE térmicas, permitindo realizar o cálculo do *acoplamento eletrônico* a partir de orbitais moleculares. O *modelo de dois estados*, por outro lado, é utilizado tanto no caso da TE térmica (onde os estados de interesse correspondem a orbitais moleculares – *monoeletrônicos*), quanto na TE fotoinduzida (correspondendo a estados excitados – *multieletrônicos*).

B.3 DETERMINAÇÃO DO FATOR ELETRÔNICO

O cálculo de Δ (e, conseqüentemente, $|V_{rp}| \approx |V_{DA}|$, de acordo com o *modelo de dois estados*) pode ser realizado com diversos graus de precisão [22]. No nível mais simples, no caso da TE térmica, pode-se obter de um cálculo Hartree-Fock, usando-se o *teorema de Koopmans'* (TK) [22, 23]. O TK afirma que a energia de ionização I_i de um elétron, ocupando um orbital molecular ϕ_i , é o negativo da energia orbital ε_i [47], assumindo-se que os orbitais moleculares dos estados inicial e final (iônico) são os mesmos (*aproximação de orbitais congelados*). O mesmo princípio se aplica para a afinidade eletrônica A_a , de um orbital molecular virtual ϕ_a , dada pela energia orbital ε_a . Dessa forma, para um sistema com N elétrons, a energia de ionização I_i e a afinidade eletrônica A_a são aproximadas por:

$$\begin{aligned} I_i &= E_i(N-1) - E(N) \approx -\varepsilon_i \\ A_a &= E(N) - E_a(N+1) \approx \varepsilon_a^* \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

onde E , E_i e E_a correspondem à energia eletrônica total, e ε_i e ε_a^* , à energia do orbital molecular ocupado e virtual, respectivamente. A validade do teorema está no fato de que, em muitos sistemas, a *relaxação eletrônica* e a *correlação eletrônica* são efeitos que se cancelam no cálculo da energia de ionização I_i . No entanto, no cálculo da afinidade eletrônica A_a , tais efeitos se somam, aumentando os erros na aproximação, à medida que aumenta o número de elétrons no sistema.

Com o uso do TK, obtém-se o fator eletrônico, a partir da aproximação:

$$\begin{aligned} \Delta_b &= \Delta I_{D,A} = |E_D(N-1) - E_A(N-1)| \approx |\varepsilon_D - \varepsilon_A| \\ \Delta_e &= \Delta A_{D,A} = |E_D(N+1) - E_A(N+1)| \approx |\varepsilon_D^* - \varepsilon_A^*| \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

onde Δ_b e Δ_e correspondem ao fator eletrônico para a reação de transferência de buracos e elétrons, respectivamente. Na Equação B.10, está implícita a utilização de um sistema de referência com N elétrons (camada fechada), sendo o sistema de interesse o estado iônico com $N-1$ ou $N+1$ elétrons.

Em um sistema característico de transferência de carga, os estados adiabáticos ψ_+ e ψ_- , assim como os orbitais moleculares φ_D e φ_A , possuem poucas componentes na ponte, de modo que eles estão localizados nos grupos D e A . Dentro do *modelo de um elétron* [22, 119], a diferença de energia entre os estados ψ_+ e ψ_- , para a transferência de elétron no sistema com $N+1$ elétrons (ou $N-1$, no caso da transferência de buraco), corresponde à diferença de energia dos orbitais moleculares φ_D e φ_A do sistema de referência com N elétrons, onde φ_D e φ_A são orbitais virtuais (ou ocupados, quando se trata de buracos).

A utilização de um sistema de referência com N elétrons simplifica o cálculo do fator

eletrônico. De outra forma, o estado inicial é formado por um orbital molecular ocupado φ_D , localizado no doador, e o final, por um orbital desocupado φ_A , localizado no aceitador. As energias dos estados eletrônicos correspondentes são calculadas como:

$$\left. \begin{aligned} E_D(N) &= \sum_i \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij \rangle \\ &= \sum_{i \neq DA} \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij \neq DA} \langle ij||ij \rangle \\ &\quad + \langle D|h|D \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq DA} \langle iD||iD \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq DA} \langle Dj||Dj \rangle \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Energia do estado inicial}$$

$$\left. \begin{aligned} E_A(N) &= \sum_{i \neq DA} \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij \neq DA} \langle ij||ij \rangle \\ &\quad + \langle A|h|A \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq DA} \langle iA||iA \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq DA} \langle Aj||Aj \rangle \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Energia do estado final}$$

O fator eletrônico é calculado pela diferença das energias dos estados inicial e final:

$$\begin{aligned} \therefore \Delta = |E_A - E_D| &= \left| \left(\dots + \langle A|h|A \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq DA} \langle iA||iA \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq DA} \langle Aj||Aj \rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\dots + \langle D|h|D \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq DA} \langle iD||iD \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq DA} \langle Dj||Dj \rangle \right) \right| \end{aligned}$$

onde os somatórios são efetuados sobre os spin-orbitais ocupados. Utilizando-se a identidade:

$$\langle ij||kl \rangle = \langle ji||lk \rangle,$$

tem-se:

$$\therefore \Delta = \left| \left(\langle D|h|D \rangle + \sum_{i \neq DA} \langle iD||iD \rangle \right) - \left(\langle A|h|A \rangle + \sum_{i \neq DA} \langle iA||iA \rangle \right) \right|.$$

As energias dos orbitais moleculares φ_D e φ_A são dadas por:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_D &= \langle D|h|D \rangle + \sum_{i \neq DA} \langle iD||iD \rangle \} \rightarrow \text{Orbital ocupado} \\ \varepsilon_A &= \langle A|h|A \rangle + \sum_{i \neq A} \langle iA||iA \rangle \\ &= \langle A|h|A \rangle + \sum_{i \neq DA} \langle iA||iA \rangle + \langle DA||DA \rangle \} \rightarrow \text{Orbital virtual} \end{aligned} \right\},$$

de modo que o fator eletrônico é dado por:

$$\therefore \Delta = \left| \varepsilon_D - \varepsilon_A - \langle DA \| DA \rangle \right| \Rightarrow \Delta = \left| \varepsilon_D - \varepsilon_A - J_{DA} + K_{DA} \right|,$$

onde J_{DA} e K_{DA} correspondem a integral de Coulomb e de troca, respectivamente.

No caso da TE fotoinduzida, necessita-se de um método computacional, capaz de tratar estados excitados, particularmente estados de *excitação local* (correspondendo à excitação de um elétron de um orbital molecular, localizado no doador, para um orbital virtual, também localizado no doador) e de *transferência de carga* (correspondendo à excitação de um elétron de um orbital molecular, localizado no doador, para um orbital virtual, localizado no aceitador). Nesse caso, não é possível utilizar o TK, necessitando-se de cálculos CI. Quando, em dois estados CI, duas configurações dominantes são características de excitação local e de transferência de carga, os estados CI correspondentes podem ser utilizados para o cálculo do Δ , obtendo-se o fator eletrônico a partir do método de *diferença de energia dos estados de interesse* (DE):

$$\Delta \approx \left| \varepsilon_r - \varepsilon_p \right|, \quad (\text{B.11})$$

onde ε_r e ε_p correspondem às energias dos estados do CI, associados aos estados excitados reagente e produto [23].

Em sistemas simétricos, os estados eletrônicos de interesse são igualmente localizados em D e A (geralmente os orbitais de fronteira³⁵, no caso da TE térmica, ou os dois primeiros estados excitados, no caso da TE fotoinduzida), já atingido o PCE. No caso de sistemas não-simétricos, é necessário encontrar o PCE entre os estados, movendo-se as energias dos estados

³⁵HOMO-1 e HOMO, no caso de buracos, ou LUMO e LUMO+1, no caso de elétrons.

de interesse, até que eles estejam igualmente divididos sobre os grupos D e A , quando o Δ calculado é mínimo. Isso pode ser feito, variando-se o comprimento de algumas ligações (o que corresponde à ativação de alguns modos vibracionais) ou com o uso de cargas externas (visando simular o efeito de solvente, no que diz respeito à obtenção do PCE) [23].

B.4 PARTICIONAMENTO DE LÖWDIN

O *particionamento de Löwdin* [25, 26] é um método que permite reduzir a matriz hamiltoniana, ao projetá-la em um subespaço de interesse, em geral para uma *representação de dois níveis efetivos*.

No método de Hartree-Fock-Roothaan, onde o hamiltoniano de N elétrons é aproximado por N hamiltonianos efetivos de um elétron, os orbitais moleculares φ_n , soluções das equações efetivas de um elétron, são obtidos a partir da combinação linear de orbitais atômicos (aproximação LCAO — *Linear Combination of Atomic Orbitals*), na forma [46, 47, 48]:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\varphi_n\rangle &= \varepsilon_n|\varphi_n\rangle, \quad |\varphi_n\rangle = \sum_i c_{in}|\chi_i\rangle \\ \hat{H} &\rightarrow \text{Operador Efetivo de Um Elétron} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

No método CI, as funções de onda eletrônicas ψ_n são aproximadas por uma combinação linear de configurações puras ϕ_i , que correspondem a determinantes de Slater excitados, obtidos da excitação de elétrons de orbitais moleculares ocupados para orbitais moleculares virtuais, ambos determinados pelo método de Hartree-Fock-Roothaan, na forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi_n\rangle &= \varepsilon_n|\psi_n\rangle, \quad |\psi_n\rangle = \sum_i c_{in}|\phi_i\rangle \\ \hat{H} &\rightarrow \text{Operador de } N \text{ Elétrons} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Podem-se representar genericamente essas funções da seguinte forma:

$$\hat{H}|\theta_n\rangle = \varepsilon_n|\theta_n\rangle, \quad |\theta_n\rangle = \sum_i c_{in}|i\rangle, \quad (\text{B.14})$$

onde θ_n corresponde ao “estado eletrônico n ” (*monoelétrônico*, no caso dos orbitais moleculares φ_n , ou *multieletrônico*, no caso das funções de onda eletrônicas ψ_n).

Os coeficientes c_{in} e os autovalores ε_n são obtidos da equação secular:

$$\begin{aligned} \hat{H} \sum_j c_j |j\rangle &= \varepsilon \sum_j c_j |j\rangle \quad (\times \langle i|) \\ \therefore \sum_j c_j \langle i|\hat{H}|j\rangle &= \varepsilon \sum_j c_j \langle i|j\rangle \\ \therefore \sum_j c_j H_{ij} &= \sum_j \varepsilon c_j S_{ij} \Rightarrow \sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \\ \therefore \det(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) &= 0, \quad H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle \quad e \quad S_{ij} = \langle i|j\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Definindo-se os elementos de matriz $M_{ij}(E) = (H_{ij} - ES_{ij})$ e dividindo-se o conjunto de base em dois subconjuntos a e b , pode-se reescrever o Sistema de Equações B.15 na forma³⁶:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{aa} & \mathbf{M}_{ab} \\ \mathbf{M}_{ba} & \mathbf{M}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_a \\ \mathbf{C}_b \end{pmatrix} \\ \mathbf{MC} = \mathbf{0} &\rightarrow \begin{cases} \mathbf{M}_{aa} \mathbf{C}_a + \mathbf{M}_{ab} \mathbf{C}_b = \mathbf{0} \\ \mathbf{M}_{ba} \mathbf{C}_a + \mathbf{M}_{bb} \mathbf{C}_b = \mathbf{0} \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Eliminando-se $\mathbf{C}_b$ e resolvendo-se para o subespaço a : tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_b &= -\mathbf{M}_{bb}^{-1} \mathbf{M}_{ba} \mathbf{C}_a \\ \therefore (\mathbf{M}_{aa} - \mathbf{M}_{ab} \mathbf{M}_{bb}^{-1} \mathbf{M}_{ba}) \mathbf{C}_a &= \mathbf{0}, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

que tem a mesma forma da equação $\mathbf{MC} = \mathbf{0}$, onde se define:

$$\mathbf{M}_{aa}^{ef} = \mathbf{M}_{aa} - \mathbf{M}_{ab} \mathbf{M}_{bb}^{-1} \mathbf{M}_{ba}$$

³⁶As matrizes $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ são hermitianas, bem como seus blocos $\mathbf{H}_{aa(bb)}$ e $\mathbf{S}_{aa(bb)}$. Dessa forma, os blocos $\mathbf{M}_{aa}$ e $\mathbf{M}_{bb}$ são hermitianos.

$$\begin{aligned}
\therefore (\mathbf{H}_{aa}^{ef} - E\mathbf{S}_{aa}^{ef}) &= (\mathbf{H}_{aa} - E\mathbf{S}_{aa}) - (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab})(\mathbf{H}_{bb} - E\mathbf{S}_{bb})^{-1}(\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}) \\
&= (\mathbf{H}_{aa} - E\mathbf{S}_{aa}) + (E\mathbf{S}_{ab} - \mathbf{H}_{ab})(E\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1}(E\mathbf{S}_{ba} - \mathbf{H}_{ba}) \\
\therefore \mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) &= \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab})(E\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1}(\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}), \mathbf{S}_{aa}^{ef} = \mathbf{S}_{aa}.
\end{aligned} \tag{B.18}$$

No caso de bases ortonormais, simplifica-se a Equação B.18 para:

$$\therefore \mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) = \mathbf{H}_{aa} + \mathbf{H}_{ab}(E\mathbf{1}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1}\mathbf{H}_{ba}, \quad \mathbf{1}_{aa}^{ef} = \mathbf{1}_{aa}, \tag{B.19}$$

dadas as matrizes $\mathbf{1}_{ab}$ e $\mathbf{1}_{ba}$ formadas apenas por elementos nulos.

Pode-se avaliar a utilidade das Equações B.18 e B.19 em problemas de *transferência de elétrons*, ao fazer-se o subespaço a formado pelas funções de base de interesse ($|D\rangle$ e $|A\rangle$) e o subespaço b pelas funções da ponte ($|i\rangle$, espaço P , complementar ao espaço de interesse)³⁷.

Desse modo, o elemento fora da diagonal, na Equação B.18, fornece:

$$H_{DA}^{ef}(E) = H_{DA} + \sum_{ij} (H_{Di} - ES_{Di}) \left[(E\mathbf{S}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij} (H_{jA} - ES_{jA}). \tag{B.20}$$

Pode-se reescrever a Equação B.18 em termos dos autovalores do subespaço b . A matriz $\mathbf{H}_{bb}$ é hermitiana, o que garante que pode ser diagonalizada. Seja $\mathbf{U}_{bb}$ a matriz que diagonaliza a matriz $\mathbf{H}_{bb}$, de modo que:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\epsilon}_{bb} &= \mathbf{U}_{bb}^+ \mathbf{H}_{bb} \mathbf{U}_{bb} \rightarrow \text{matriz diagonal de autovalores } \epsilon_1^b, \epsilon_2^b, \dots \\
\mathbf{1}_{bb} &= \mathbf{U}_{bb}^+ \mathbf{S}_{bb} \mathbf{U}_{bb} \rightarrow \text{matriz unitária no subespaço } b
\end{aligned} \tag{B.21}$$

No caso em que o subespaço b é o da ponte (P), a matriz de diagonalização $\mathbf{U}_{PP}$ é a dos *coeficientes dos estados da ponte* e os autovalores $\epsilon_1^P, \epsilon_2^P, \dots$, os *autovalores dos estados da ponte*.

³⁷Está implícita a suposição de que os dois elementos da base, escolhidos para o particionamento, podem representar os estados eletrônicos de interesse.

A partir das Equações B.18 e B.21, tem-se:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{bb} &= (\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} \boldsymbol{\varepsilon}_{bb} (\mathbf{U}_{bb})^{-1}, \quad \mathbf{S}_{bb} = (\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} (\mathbf{U}_{bb})^{-1} \\
\therefore \mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) &= \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) \left[E(\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} (\mathbf{U}_{bb})^{-1} - (\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} \boldsymbol{\varepsilon}_{bb} (\mathbf{U}_{bb})^{-1} \right]^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}) \\
&= \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) (\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} (E\mathbf{1}_{bb} - \boldsymbol{\varepsilon}_{bb}) (\mathbf{U}_{bb})^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}) \\
&= \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) \left[(\mathbf{U}_{bb})^{-1} \right]^{-1} (E\mathbf{1}_{bb} - \boldsymbol{\varepsilon}_{bb})^{-1} \left[(\mathbf{U}_{bb}^+)^{-1} \right]^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}) \\
&= \mathbf{H}_{aa} + [(\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) \mathbf{U}_{bb}] (E\mathbf{1}_{bb} - \boldsymbol{\varepsilon}_{bb})^{-1} [\mathbf{U}_{bb}^+ (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba})] \\
\therefore \mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) &= \mathbf{H}_{aa} + \mathbf{v}_{ab}(E) (E\mathbf{1}_{bb} - \boldsymbol{\varepsilon}_{bb})^{-1} \mathbf{v}_{ba}(E), \tag{B.22}
\end{aligned}$$

onde foram utilizadas as relações:

$$(\mathbf{ABC})^{-1} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^{-1}, \quad (\mathbf{A}^{-1})^{-1} = \mathbf{A},$$

e se define:

$$\mathbf{v}_{ab}(E) = (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) \mathbf{U}_{bb}, \quad \mathbf{v}_{ba}(E) = \mathbf{U}_{bb}^+ (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}) = \mathbf{v}_{ab}^+.$$

Como a inversa de uma matriz diagonal é também uma matriz diagonal na forma:

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/a_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/a_{NN} \end{pmatrix},$$

a Equação B.22 fornece:

$$\boxed{H_{DA}^{ef}(E) = H_{DA} + \sum_i \frac{v_{Di} v_{iA}}{E - \varepsilon_i^P}}, \tag{B.23}$$

em que $v_{Di}(E) = [\mathbf{v}_{ab}(E)]_{Di}$, e $v_{jA}(E) = [\mathbf{v}_{ba}(E)]_{jA}$. A Equação B.23 mostra que $H_{DA}^{ef}(E)$ possui pólos nos autovalores dos estados da ponte, para os estados da ponte não-ortogonais aos estados D e A , para os quais v_{Di} e v_{jA} não são nulos simultaneamente.

B.5 PARTICIONAMENTO DA FUNÇÃO DE GREEN E RENORMALIZAÇÃO

B.5.1 Equivalência entre Particionamento PL e FG

A presença da perturbação V no hamiltoniano transforma o problema inicial, descrito por uma equação diferencial homogênea de 2ª ordem, em um descrito por uma equação diferencial não-homogênea. A solução está associada à existência da *função de Green* [120]:

$$\begin{aligned} H_0 \psi_0 &= E_0 \psi_0 \rightarrow (E_0 1 - H_0) \psi_0 = 0 \\ H \psi &= (H_0 + V) \psi = E \psi \rightarrow (E 1 - H_0) \psi = V \psi \Leftrightarrow (E 1 - H_0) G_0 = 1 \end{aligned} \quad (B.24)$$

A equação de Dyson, na representação de operador, define a FG [47, 121]:

$$(E\hat{1} - \hat{H})\hat{G} = \hat{1} \Leftrightarrow E\hat{G} = \hat{1} + \hat{H}\hat{G} \Leftrightarrow \hat{G}(E) = \frac{\hat{1}}{(E\hat{1} - \hat{H})}. \quad (B.25)$$

Pode-se passar a Equação B.25 para uma *representação matricial*, ao introduzir-se uma base, utilizada para representar os estados eletrônicos do sistema, semelhante à representação efetuada genericamente na expansão da Equação B.14. Fazendo-se uso da relação de completeza [44], na forma:

$$S_{ij} = \langle i | j \rangle, \quad S_{ii} = 1 \Leftrightarrow \sum_{ij} |i\rangle \langle i| (\mathbf{S}^{-1})_{ij} \langle j| = 1, \quad (B.26)$$

tem-se:

$$\begin{aligned} E\hat{G} &= \hat{1} + \hat{H} \left(\sum_{kl} |k\rangle \langle k| (\mathbf{S}^{-1})_{kl} \langle l| \right) \hat{G} \\ \therefore \langle i | E\hat{G} | j \rangle &= \langle i | \hat{1} | j \rangle + \langle i | \left(\sum_{kl} \hat{H} |k\rangle \langle k| (\mathbf{S}^{-1})_{kl} \langle l| \hat{G} \right) | j \rangle \\ \therefore E \langle i | \hat{G} | j \rangle &= \langle i | j \rangle + \sum_{kl} \langle i | \hat{H} | k \rangle (\mathbf{S}^{-1})_{kl} \langle l | \hat{G} | j \rangle \\ \therefore EG_{ij} &= S_{ij} + \sum_{kl} H_{ik} (\mathbf{S}^{-1})_{kl} G_{lj} \end{aligned}$$

$$\therefore E\mathbf{G} = \mathbf{S} + \mathbf{H}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{G} \Leftrightarrow \mathbf{G}(E) = \mathbf{S} \frac{\mathbf{1}}{(E\mathbf{S} - \mathbf{H})} \mathbf{S}. \quad (\text{B.27})$$

Definindo-se o *propagador transformado* e as *energias e interações transformadas* [13]:

$$\tilde{\mathbf{G}}(E) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{G}(E)\mathbf{S}^{-1}, \quad [\tilde{\mathbf{H}}(E)]_{ij} = \begin{cases} \tilde{\alpha}_i = H_{ii} & , i = j \\ \tilde{\beta}_{ij}(E) = (H_{ij} - ES_{ij}) & , i \neq j \end{cases} \quad (\text{B.28})$$

é possível reescrever a Equação B.27 na forma:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{G}}(E) &= (E\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1} = (E\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}}(E))^{-1} \\ \therefore (E\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}}(E))\tilde{\mathbf{G}}(E) &= \mathbf{1}. \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Definindo-se a matriz auxiliar:

$$\tilde{\mathbf{M}}(E) = E\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}}(E), \quad (\text{B.30})$$

e dividindo-se o conjunto de base em dois subconjuntos a e b , pode-se reescrever a Equação B.29 na forma:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{M}} &= \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{M}}_{aa} & \tilde{\mathbf{M}}_{ab} \\ \tilde{\mathbf{M}}_{ba} & \tilde{\mathbf{M}}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{G}}_{aa} & \tilde{\mathbf{G}}_{ab} \\ \tilde{\mathbf{G}}_{ba} & \tilde{\mathbf{G}}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{1} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{aa} & \mathbf{0}_{ab} \\ \mathbf{0}_{ba} & \mathbf{1}_{bb} \end{pmatrix} \\ \tilde{\mathbf{M}}\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{1} &\Rightarrow \begin{cases} \tilde{\mathbf{M}}_{aa}\tilde{\mathbf{G}}_{aa} + \tilde{\mathbf{M}}_{ab}\tilde{\mathbf{G}}_{ba} = \mathbf{1}_{aa} \\ \tilde{\mathbf{M}}_{aa}\tilde{\mathbf{G}}_{ab} + \tilde{\mathbf{M}}_{ab}\tilde{\mathbf{G}}_{bb} = \mathbf{0}_{ab} \\ \tilde{\mathbf{M}}_{ba}\tilde{\mathbf{G}}_{aa} + \tilde{\mathbf{M}}_{bb}\tilde{\mathbf{G}}_{ba} = \mathbf{0}_{ba} \\ \tilde{\mathbf{M}}_{ba}\tilde{\mathbf{G}}_{ab} + \tilde{\mathbf{M}}_{bb}\tilde{\mathbf{G}}_{bb} = \mathbf{1}_{bb} \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

Resolvendo-se para o subespaço a , tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{G}}_{ba} &= -(\tilde{\mathbf{M}}_{bb})^{-1}\tilde{\mathbf{M}}_{ba}\tilde{\mathbf{G}}_{aa} \\ \therefore \left[\tilde{\mathbf{M}}_{aa} - \tilde{\mathbf{M}}_{ab}(\tilde{\mathbf{M}}_{bb})^{-1}\tilde{\mathbf{M}}_{ba} \right] \tilde{\mathbf{G}}_{aa} &= \mathbf{1}_{aa}, \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

que tem a mesma forma da Equação B.31, o que fornece:

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{M}}_{aa}^{ef} &= \tilde{\mathbf{M}}_{aa} - \tilde{\mathbf{M}}_{ab} (\tilde{\mathbf{M}}_{bb})^{-1} \tilde{\mathbf{M}}_{ba} \\
\therefore E\mathbf{1}_{aa}^{ef} - \tilde{\mathbf{H}}_{aa}^{ef}(E) &= [E\mathbf{1}_{aa} - \tilde{\mathbf{H}}_{aa}(E)] - [E\mathbf{1}_{ab} - \tilde{\mathbf{H}}_{ab}(E)] [E\mathbf{1}_{bb} - \tilde{\mathbf{H}}_{bb}(E)]^{-1} [E\mathbf{1}_{ba} - \tilde{\mathbf{H}}_{ba}(E)] \\
\therefore E\mathbf{S}_{aa}^{ef} - \mathbf{H}_{aa}^{ef} &= [E\mathbf{S}_{aa} - \mathbf{H}_{aa}] - [E\mathbf{S}_{ab} - \mathbf{H}_{ab}] [E\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb}]^{-1} [E\mathbf{S}_{ba} - \mathbf{H}_{ba}] \\
\boxed{\therefore \mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) &= \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E\mathbf{S}_{ab}) (E\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E\mathbf{S}_{ba}), \mathbf{S}_{aa}^{ef} = \mathbf{S}_{aa}} \quad (B.33)
\end{aligned}$$

que é idêntica à Equação B.18. No caso de bases ortonormais, simplifica-se a Equação B.33, obtendo-se uma idêntica à Equação B.19. Essa relação demonstra a equivalência entre o particionamento de Löwdin e o da função de Green transformada [24, 45]. É importante salientar que a equivalência não é obtida no caso da FG definida na Equação B.27.

A partir das Equações B.27, B.28 e B.33, tem-se:

$$\tilde{\mathbf{H}}_{aa}^{ef}(E) = \tilde{\mathbf{H}}_{aa}(E) + \tilde{\mathbf{H}}_{ab}(E) \tilde{\mathbf{G}}_{bb}(E) \tilde{\mathbf{H}}_{ba}(E), \quad (B.34)$$

No caso de bases ortonormais, simplifica-se a Equação B.34 na forma:

$$\mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) = \mathbf{H}_{aa} + \mathbf{H}_{ab} \mathbf{G}_{bb}(E) \mathbf{H}_{ba}. \quad (B.35)$$

Observa-se que, desde a notação transformada, definida na Equação B.28, as Equações B.34 e B.35 são isomorfas, de modo que as expressões obtidas em função de uma possuem equivalentes a partir da outra. Portanto, tratar-se-á apenas o caso ortonormal, evitando-se a notação para bases não-ortogonais.

B.5.2 Interação Efetiva e Energia de Tunelamento

Da Equação B.35, obtém-se a interação efetiva β_{DA}^{ef} , como função paramétrica da energia E , ao fazer-se o subespaço a formado pelas funções de base, localizadas no doador e no aceitador, e o subespaço b , pelas funções da ponte. Chega-se a expressão para o *acoplamento eletrônico*, na *representação de dois níveis efetivos*, ao fazer-se:

$$\boxed{\begin{aligned} V_{DA} &\approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) = \beta_{DA} + \sum_{ij} \beta_{Di} G_{ij}(E_{tun}) \beta_{jA} = \beta_{DA} + T_{DA}(E_{tun}) \\ T_{DA}(E_{tun}) &= \sum_{ij} \beta_{Di} G_{ij}(E_{tun}) \beta_{jA} \end{aligned}} \quad (B.36)$$

em que E_{tun} corresponde à *energia de tunelamento eletrônico*, definida como a energia do elétron, durante a transferência [122] (processo ressonante, de acordo com o princípio de Franck-Condon). Os elementos de matriz $G_{ij}(E_{tun})$ representam o efeito da ponte na propagação da interação entre os sítios i e j . Dessa forma, o *acoplamento eletrônico*, sob a forma da interação efetiva β_{DA}^{ef} , compreende duas partes [123]: uma interação direta via espaço β_{DA} e uma interação através das ligações T_{DA} (*elemento de matriz de tunelamento eletrônico*, muitas vezes chamada de *interação de “superexchange”* [124]). A interação, através das ligações, corresponde à interação das combinações simétrica e antissimétrica das funções de base de interesse ($|D\rangle$ e $|A\rangle$), com os *orbitais moleculares da ponte* (definidos no método PL, Equação B.23), de mesma simetria [123, 125]. Considera-se tal interação a mais importante para o processo TE, em sistemas supramoleculares com pontes, onde as distâncias doador-aceitador são grandes ($> 5 \text{ \AA}$), dado que, em geral, se pode desprezar a interação direta. Os fatores β_{Di} e β_{jA} podem ser obtidos da matriz de interações do sistema, ou postos como parâmetros, no caso de sistemas muito grandes.

Pode-se calcular a energia de tunelamento E_{tun} iterativamente [19, 24]. Toma-se o valor inicial como: $E_{tun}^{(0)} = (\varepsilon_D + \varepsilon_A)/2$, onde ε_D e ε_A correspondem às energias dos estados eletrônicos de interesse (orbitais moleculares, no caso da TE térmica, estados excitados, no caso da TE fotoinduzida), localizados no doador e no aceitador, respectivamente. Com esse valor de ordem zero, reduz-se o sistema a uma representação de dois níveis efetivos D e A e diagonaliza-se a matriz $\mathbf{H}_{aa}^{ef}(E_{tun}^{(0)})$ calculada. Com os autovalores obtidos $\varepsilon_{\pm}^{ef}(E_{tun}^{(0)})$, calcula-se a energia de tunelamento de próxima ordem: $E_{tun}^{(1)} = [\varepsilon_+^{ef}(E_{tun}^{(0)}) + \varepsilon_-^{ef}(E_{tun}^{(0)})]/2$. O procedimento continua até que o valor da energia calculada satisfaça a um critério de convergência. No caso de bases

ortonormais, não há a necessidade de diagonalizar-se a matriz efetiva de dois níveis, pois a média dos autovalores coincide com a média das energias dos orbitais:

$$\det(H_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}) = 0 \Leftrightarrow (\alpha_D^{ef} - \varepsilon)(\alpha_A^{ef} - \varepsilon) - \beta_{DA}^{ef\,2} = 0$$

$$\therefore \varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_D + \alpha_A) \pm \sqrt{\dots}}{2} \Rightarrow \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2} = \frac{\varepsilon_D + \varepsilon_A}{2}.$$

B.5.3 Renormalização por Funções de Green

Os elementos de matriz G_{ij} , que permitem estudar o efeito da modificação de um sítio i nos demais sítios j do sistema, fornecendo a interpretação da importância de grupos funcionais [64, 126, 127], podem ser calculados individualmente, utilizando-se a técnica de *renormalização por FG*. O procedimento é particularmente útil, quando se deseja calcular um número reduzido de elementos de matriz específicos, em um sistema onde o número de sítios é elevado. Essa técnica permite a redução do sistema, a partir da eliminação de sítios específicos e correção das energias α_i 's e interações β_{ij} 's dos sítios remanescentes, o que permite o cálculo, formalmente exato, de cada elemento de matriz.

Da Equação B.29, tem-se:

$$\sum_k (E \delta_{ik} - H_{ik}) G_{kj} = \delta_{ij} \Rightarrow (E - H_{ii}) G_{ij} = \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik} G_{kj}$$

$$\therefore (E - \alpha_i) G_{ij} = \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \beta_{ik} G_{kj} \quad , \quad (i, j, k) = 1, 2, \dots, N$$

$$\alpha_i = H_{ii} ; \quad \beta_{ij} = H_{ij} \quad , \quad i \neq j$$
(B.37)

onde N é o número de sítios orbitais do sistema. A Equação B.37 corresponde a:

$$\left\{ \begin{array}{ll} (E - \alpha_1)G_{11} = 1 + \beta_{12}G_{21} + \dots + \beta_{1N}G_{N1} & (1) \\ (E - \alpha_1)G_{12} = \beta_{12}G_{22} + \dots + \beta_{1N}G_{N2} & (2) \\ \vdots & \\ (E - \alpha_1)G_{1N} = \beta_{12}G_{2N} + \dots + \beta_{1N}G_{NN} & (N) \\ \vdots & \\ (E - \alpha_N)G_{NN} = 1 + \beta_{N1}G_{1N} + \dots + \beta_{N(N-1)}G_{(N-1)N} & (N^2) \end{array} \right. \quad (B.38)$$

O Sistema de Equações B.38 é composto por N^2 equações, correspondentes a N^2 elementos de matriz G_{ij} . Para o cálculo de um único elemento G_{da} , em particular, pode-se eliminar sucessivamente algumas funções, redefinindo-se as equações, até reduzir-se o sistema a uma representação efetiva de um ou dois níveis (dependendo de o elemento ser diagonal ou não, respectivamente). Retirando-se, por exemplo, um sítio orbital m , tem-se, da Equação B.37:

$$m \neq j: \quad G_{mj} = \sum_{k \neq m} \frac{\beta_{mk}}{(E - \alpha_m)} G_{kj}, \quad (B.39)$$

que, substituída novamente na Equação B.37, fornece:

$$\begin{aligned} (i, j) \neq m: \\ (E - \alpha_i)G_{ij} &= \delta_{ij} + \sum_{k \neq i, m} \beta_{ik} G_{kj} + \beta_{im} G_{mj} \\ &= \delta_{ij} + \sum_{k \neq i, m} \beta_{ik} G_{kj} + \beta_{im} \sum_{k \neq m} \frac{\beta_{mk}}{(E - \alpha_m)} G_{kj} \\ &= \delta_{ij} + \sum_{k \neq i, m} \beta_{ik} G_{kj} + \beta_{im} \sum_{k \neq i, m} \frac{\beta_{mk}}{(E - \alpha_m)} G_{kj} + \beta_{im} \frac{\beta_{mi}}{(E - \alpha_m)} G_{ij} \\ \therefore \left[E - \left(\alpha_i + \frac{\beta_{im}^2}{(E - \alpha_m)} \right) \right] G_{ij} &= \delta_{ij} + \sum_{k \neq i, m} \left(\beta_{ik} + \frac{\beta_{im} \beta_{mk}}{(E - \alpha_m)} \right) G_{kj}. \end{aligned} \quad (B.40)$$

O conceito de *renormalização de energias e interações* surge da Equação B.40. Ao retirar-se um sítio, obtém-se um sistema equivalente ao anterior, com energias e interações corrigidas. Verifica-se que, em cada dizimação, quando se elimina um sítio m , a energia dos demais sítios i e as interações dos sítios i e j são corrigidas na forma:

$$\boxed{\alpha'_i(E) = \alpha_i + \frac{\beta_{im}^2}{(E - \alpha_m)}} \quad \boxed{\beta'_{ij}(E) = \beta_{ij} + \frac{\beta_{im}\beta_{mj}}{(E - \alpha_m)}}. \quad (\text{B.41})$$

independentemente da ordem de vizinhança do sítio m . Como o valor das interações β_{ij} 's diminui exponencialmente em relação à distância, devido à forma das funções de base comumente utilizadas, as correções são menos significativas entre sítios distantes.

Para o cálculo de elementos diagonais ($d = a$), faz-se a redução para uma representação de um nível efetivo, converte-se o Sistema de Equações B.38 a uma única equação e calcula-se o elemento de matriz como:

$$\boxed{G_{dd(aa)}(E) = \frac{1}{E - \alpha_{d(a)}^{ef}(E)}}. \quad (\text{B.42})$$

Para elementos não-diagonais ($d \neq a$), reduz-se o sistema para uma representação de dois níveis efetivos:

$$\begin{cases} \left[E - \alpha_d^{ef}(E) \right] G_{dd}(E) = 1 + \beta_{da}^{ef}(E) G_{ad}(E) & (1) \\ \left[E - \alpha_d^{ef}(E) \right] G_{da}(E) = \beta_{da}^{ef}(E) G_{aa}(E) & (2) \\ \left[E - \alpha_a^{ef}(E) \right] G_{ad}(E) = \beta_{ad}^{ef}(E) G_{dd}(E) & (3) \\ \left[E - \alpha_a^{ef}(E) \right] G_{aa}(E) = 1 + \beta_{ad}^{ef}(E) G_{da}(E) & (4) \end{cases}. \quad (\text{B.43})$$

O elemento de matriz G_{da} , obtido do Sistema de Equações B.43, é dado por:

$$\boxed{G_{da}(E) = \frac{\beta_{da}^{ef}(E)}{\left(E - \alpha_d^{ef}(E) \right) \left(E - \alpha_a^{ef}(E) \right) - \left(\beta_{da}^{ef}(E) \right)^2}}. \quad (\text{B.44})$$

O mesmo procedimento de redução a uma *representação de dois níveis efetivos* pode ser seguido para o cálculo do *acoplamento eletrônico*, sem a necessidade de calcular explicitamente

os elementos $G_{ij}(E_{tun})$ da ponte, de acordo com a Equação B.36³⁸.

Da Equação B.27 e da consideração de que as matrizes $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ são hermitianas, obtém-se a seguinte propriedade da FG:

$$\mathbf{G}(E) = \left[\mathbf{S} \left(\frac{\mathbf{1}}{E\mathbf{S} - \mathbf{H}} \right) \mathbf{S} \right] = \mathbf{G}^+(E) \Leftrightarrow G_{ij}(E) = G_{ji}^+(E). \quad (\text{B.45})$$

Essa propriedade é útil no cálculo dos termos da Equação B.36, utilizáveis no estudo de *caminhos de tunelamento*, a partir da determinação dos termos de maior relevância. Ao calcular-se um dado elemento de matriz não-diagonal $G_{ij}(E_{tun})$, obtêm-se dois termos do somatório para o cálculo de T_{DA} . Essa propriedade pode ser usada em conjunto com a consideração de que apenas os sítios da ponte “ligados” a D e A , cujos elementos β_{Di} e β_{jA} não são nulos simultaneamente, contribuem para o somatório.

B.6 TRATAMENTO DE SISTEMAS COM GRUPOS D-A VOLUMOSOS

Sempre é possível separar as matrizes de interações $\mathbf{H}$ e a dos coeficientes dos estados $\mathbf{C}$ em blocos relativos aos grupos doador (D), ponte (P) e aceitador (A):

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \Rightarrow \mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{DD} & \mathbf{H}_{DP} & \mathbf{H}_{DA} \\ \mathbf{H}_{PD} & \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}_{PA} \\ \mathbf{H}_{AD} & \mathbf{H}_{AP} & \mathbf{H}_{AA} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{DD} & \mathbf{C}_{DP} & \mathbf{C}_{DA} \\ \mathbf{C}_{PD} & \mathbf{C}_{PP} & \mathbf{C}_{PA} \\ \mathbf{C}_{AD} & \mathbf{C}_{AP} & \mathbf{C}_{AA} \end{bmatrix}. \quad (\text{B.46})$$

Diagonalizando-se os blocos de interesse:

³⁸ É importante salientar que os elementos G_{ij} , descritos na Equação B.36, são obtidos do bloco relativo à ponte, ou seja: $G_{ij}(E) = [(E\mathbf{1}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1}]_{ij}$, enquanto que os descritos na Equação B.37 são relativos ao sistema completo: $G_{ij}(E) = [(E\mathbf{1} - \mathbf{H})^{-1}]_{ij}$, sendo numericamente distintos, assim como: $[(E\mathbf{1}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1}] \neq [(E\mathbf{1} - \mathbf{H})^{-1}]_{bb}$.

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ii} = \mathbf{U}_{ii}^+ \mathbf{H}_{ii} \mathbf{U}_{ii} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1^i & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \varepsilon_N^i \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_{ii}^+ \mathbf{U}_{ii} = \mathbf{U}_{ii} \mathbf{U}_{ii}^+ = \mathbf{1}_{ii}, \quad (\text{B.47})$$

obtêm-se as matrizes de transformação $\mathbf{U}_{ii}$, unitárias no bloco i , que representam os estados eletrônicos do bloco correspondente. Cada bloco $\mathbf{U}_{ii}$ é ortogonal, assim como a matriz de transformação do sistema completo $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{U}_{DD} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_{PP} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{U}_{AA} \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^+ = \mathbf{1}, \quad (\text{B.48})$$

o que permite realizar a seguinte transformação de base na Equação B.46:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\mathbf{C} &= \mathbf{H}(\mathbf{U}\mathbf{U}^+) \mathbf{C} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \\ \therefore (\mathbf{U}^+ \mathbf{H} \mathbf{U})(\mathbf{U}^+ \mathbf{C}) &= (\mathbf{U}^+ \mathbf{C}) \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \\ \therefore \mathbf{H}' &= \mathbf{U}^+ \mathbf{H} \mathbf{U}, \quad \mathbf{C}' = \mathbf{U}^+ \mathbf{C}. \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

Desenvolvendo-se a Equação B.49, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= \mathbf{U}^+ \mathbf{H} \mathbf{U} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{DD}^+ & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_{PP}^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{U}_{AA}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{DD} & \mathbf{H}_{DP} & \mathbf{H}_{DA} \\ \mathbf{H}_{PD} & \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}_{PA} \\ \mathbf{H}_{AD} & \mathbf{H}_{AP} & \mathbf{H}_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{DD} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_{PP} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{U}_{AA} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{H}_{DD} \mathbf{U}_{DD} & \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{H}_{DP} \mathbf{U}_{PP} & \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{H}_{DA} \mathbf{U}_{AA} \\ \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{H}_{PD} \mathbf{U}_{DD} & \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{H}_{PP} \mathbf{U}_{PP} & \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{H}_{PA} \mathbf{U}_{AA} \\ \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{H}_{AD} \mathbf{U}_{DD} & \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{H}_{AP} \mathbf{U}_{PP} & \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{H}_{AA} \mathbf{U}_{AA} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_{DD} & \mathbf{H}'_{DP} & \mathbf{H}'_{DA} \\ \mathbf{H}'_{PD} & \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}'_{PA} \\ \mathbf{H}'_{AD} & \mathbf{H}'_{AP} & \boldsymbol{\varepsilon}_{AA} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}'_{ij} = \mathbf{U}_{ii}^+ \mathbf{H}_{ij} \mathbf{U}_{jj}, \quad \mathbf{U}_{PP}^+ = \mathbf{U}_{PP} = \mathbf{1}_{PP} \end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{H}' = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} \varepsilon_{1_D}^D & \dots & 0 & \beta'_{1_D 1_P} & \dots & \beta'_{1_D N_P} & \beta'_{1_D 1_A} & \dots & \beta'_{1_D N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \varepsilon_{N_D}^D & \beta'_{N_D 1_P} & \dots & \beta'_{N_D N_P} & \beta'_{N_D 1_A} & \dots & \beta'_{N_D N_A} \\ \hline \beta'_{1_P 1_D} & \dots & \beta'_{1_P N_D} & \alpha_{1_P 1_P}^P & \dots & \beta'_{1_P N_P} & \beta'_{1_P 1_A} & \dots & \beta'_{1_P N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta'_{N_P 1_D} & \dots & \beta'_{N_P N_D} & \beta_{N_P 1_P}^P & \dots & \alpha_{N_P N_P}^P & \beta'_{N_P 1_A} & \dots & \beta'_{N_P N_A} \\ \hline \beta'_{1_A 1_D} & \dots & \beta'_{1_A N_D} & \beta'_{1_A 1_P} & \dots & \beta'_{1_A N_P} & \varepsilon_{1_A}^A & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta'_{N_A 1_D} & \dots & \beta'_{N_A N_D} & \beta'_{N_A 1_P} & \dots & \beta'_{N_A N_P} & 0 & \dots & \varepsilon_{N_A}^A \end{array} \right), \quad (\text{B.50})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C}' &= \mathbf{U}^+ \mathbf{C} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{DD}^+ & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}_{PP}^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{U}_{AA}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{DD} & \mathbf{C}_{DP} & \mathbf{C}_{DA} \\ \mathbf{C}_{PD} & \mathbf{C}_{PP} & \mathbf{C}_{PA} \\ \mathbf{C}_{AD} & \mathbf{C}_{AP} & \mathbf{C}_{AA} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{C}_{DD} & \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{C}_{DP} & \mathbf{U}_{DD}^+ \mathbf{C}_{DA} \\ \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{C}_{PD} & \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{C}_{PP} & \mathbf{U}_{PP}^+ \mathbf{C}_{PA} \\ \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{C}_{AD} & \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{C}_{AP} & \mathbf{U}_{AA}^+ \mathbf{C}_{AA} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{C}'_{DD} & \mathbf{C}'_{DP} & \mathbf{C}'_{DA} \\ \mathbf{C}'_{PD} & \mathbf{C}'_{PP} & \mathbf{C}'_{PA} \\ \mathbf{C}'_{AD} & \mathbf{C}'_{AP} & \mathbf{C}'_{AA} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}'_{ij} = \mathbf{U}_{ii}^+ \mathbf{C}_{ij}, \quad \mathbf{U}_{PP}^+ = \mathbf{U}_{PP} = \mathbf{1}_{PP} \end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{C}' = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} c'_{1_D 1_D} & \dots & c'_{1_D N_D} & c'_{1_D 1_P} & \dots & c'_{1_D N_P} & c'_{1_D 1_A} & \dots & c'_{1_D N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c'_{N_D 1_D} & \dots & c'_{N_D N_D} & c'_{N_D 1_P} & \dots & c'_{N_D N_P} & c'_{N_D 1_A} & \dots & c'_{N_D N_A} \\ \hline c_{1_P 1_D} & \dots & c_{1_P N_D} & c_{1_P 1_P} & \dots & c_{1_P N_P} & c_{1_P 1_A} & \dots & c_{1_P N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{N_P 1_D} & \dots & c_{N_P N_D} & c_{N_P 1_P} & \dots & c_{N_P N_P} & c_{N_P 1_A} & \dots & c_{N_P N_A} \\ \hline c'_{1_A 1_D} & \dots & c'_{1_A N_D} & c'_{1_A 1_P} & \dots & c'_{1_A N_P} & c'_{1_A 1_A} & \dots & c'_{1_A N_A} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c'_{N_A 1_D} & \dots & c'_{N_A N_D} & c'_{N_A 1_P} & \dots & c'_{N_A N_P} & c'_{N_A 1_A} & \dots & c'_{N_A N_A} \end{array} \right). \quad (\text{B.51})$$

Com o objetivo de efetuar uma transformação de base, obtendo-se novas funções de base que satisfaçam à condição de localização, nos grupos doador e aceitador de elétrons, não há necessidade de efetuar-se a diagonalização do bloco relativo à ponte, como se mostra nas Equações B.50 e B.51 ($\mathbf{U}_{PP} = \mathbf{1}_{PP}$).

B.7 GENERALIZAÇÃO DO MODELO DE CAMINHOS DE TUNELAMENTO

O acoplamento eletrônico V_{DA} , sob a forma da interação efetiva $\beta_{DA}^{ef}(E_{tun})$, possui um termo relativo à propagação da interação, através das ligações $T_{DA}(E_{tun})$:

$$V_{DA} \approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) = \beta_{DA} + T_{DA}(E_{tun}), \quad T_{DA}(E_{tun}) = \sum_{ij} \beta_{Di} G_{ij}(E_{tun}) \beta_{jA},$$

cujos elementos de matriz $G_{ij}(E_{tun})$ representam o efeito da ponte na propagação da interação dos sítios i e j . Tais elementos de matriz, que contêm a informação de *todos* os caminhos de i a j , são obtidos da seguinte equação:

$$G_{ij}(E_{tun}) = \left[(E_{tun} \mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij}, \quad (\text{B.52})$$

onde o espaço P é relativo à ponte. Sempre é possível escrever esse bloco na forma:

$$E \mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP} = \mathbf{d} - \mathbf{B}, \quad (\text{B.53})$$

onde $\mathbf{d}$ e $\mathbf{B}$ são matrizes ainda não especificadas. A partir da identidade [40]:

$$\begin{aligned} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} &= \mathbf{d}^{-1} \mathbf{d} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} \\ &= \mathbf{d}^{-1} [(\mathbf{d} - \mathbf{B}) + \mathbf{B}] (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} \\ &= \mathbf{d}^{-1} (\mathbf{d} - \mathbf{B}) (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1}, \\ &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

e utilizando-a recursivamente, pode-se reescrever a inversa, na forma:

$$\begin{aligned} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} \\ &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} [\mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1}] \\ &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1} \\ &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} [\mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{B} (\mathbf{d} - \mathbf{B})^{-1}] \\ &\vdots \\ &= \mathbf{d}^{-1} + \mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1}) + \mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1})^2 + \mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1})^3 + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1})^n \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

No caso particular em que a matriz $\mathbf{d}$ é diagonal e $\mathbf{B}$ a matriz complementar, definidas

como:

$$[\mathbf{d}]_{ij} = \begin{cases} E - \alpha_i & , \quad i = j \\ 0 & , \quad i \neq j \end{cases}, \quad [\mathbf{B}]_{ij} = \begin{cases} 0 & , \quad i = j \\ \beta_{ij} & , \quad i \neq j \end{cases} \quad (\text{B.56})$$

tem-se uma matriz inversa $\mathbf{d}^{-1}$ também diagonal, cujos elementos diagonais são dados pelo inverso dos elementos diagonais da matriz original:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & d_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & d_{NN} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{d}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/d_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/d_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/d_{NN} \end{pmatrix}.$$

Quando:

$$|d_{ii}| \gg |B_{ij}| \Rightarrow |E_{iun} - \alpha_i| \gg |\beta_{ij}| \Rightarrow |E_{iun} - \alpha_i| \gg 0,$$

a série B.55 converge rapidamente.

Tomando-se os elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \left[(E\mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij} &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1})^n \right]_{ij} \\ &= \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ij} + \left[\mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1}) \right]_{ij} + \left[\mathbf{d}^{-1} (\mathbf{B} \mathbf{d}^{-1})^2 \right]_{ij} + \dots \\ &= \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ij} + \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ii} \mathbf{B}_{ij} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{jj} + \dots, \quad (\text{B.57}) \\ &+ \sum_k \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ii} \mathbf{B}_{ik} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{kk} \mathbf{B}_{kj} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{jj} + \\ &+ \sum_{kl} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ii} \mathbf{B}_{ik} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{kk} \mathbf{B}_{kl} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{ll} \mathbf{B}_{lj} \left[\mathbf{d}^{-1} \right]_{jj} + \dots \end{aligned}$$

tem-se:

$$\begin{aligned}
\beta_{DA}^{ef}(E) &= \beta_{DA} + \sum_{ij} \beta_{Di} \left[(E \mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij} \beta_{jA} \\
&= \beta_{DA} + \sum_{ij} \beta_{Di} \{ [\mathbf{d}^{-1}]_{ij} + [\mathbf{d}^{-1}]_{ii} \mathbf{B}_{ij} [\mathbf{d}^{-1}]_{jj} + \dots \} \beta_{jA} \\
&= \beta_{DA} + \sum_{ij} \beta_{Di} [\mathbf{d}^{-1}]_{ij} \beta_{jA} + \sum_{ij} \beta_{Di} [\mathbf{d}^{-1}]_{ii} \mathbf{B}_{ij} [\mathbf{d}^{-1}]_{jj} \beta_{jA} + \dots \\
&= \beta_{DA} + \sum_i \beta_{Di} [\mathbf{d}^{-1}]_{ii} \beta_{iA} + \sum_{ij} \beta_{Di} [\mathbf{d}^{-1}]_{ii} \mathbf{B}_{ij} [\mathbf{d}^{-1}]_{jj} \beta_{jA} + \dots
\end{aligned} \tag{B.58}$$

Utilizado-se a definição B.56, chega-se à expressão:

$$\boxed{
\begin{aligned}
\beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) &= \beta_{DA} + \sum_i \frac{\beta_{Di} \beta_{iA}}{E_{tun} - \alpha_i} + \sum_{ij} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)} + \\
&\quad + \sum_{ijk} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jk} \beta_{kA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)(E_{tun} - \alpha_k)} + \dots
\end{aligned}
} \tag{B.59}$$

que é a expressão generalizada do modelo de *Caminhos de Tunelamento Eletrônico*.

B.8 PROPAGADOR NO TEMPO E PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO

A *Equação de Schrödinger*, dependente do tempo, tem a forma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H \psi(x, t). \tag{B.60}$$

Expandindo-se a função $\psi(x, t)$ em spin orbitais, com coeficientes dependentes do tempo, tem-se:

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t) \chi_k(x), \quad \begin{cases} \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \\ \sum_k |\chi_k\rangle \langle \chi_k| = \hat{1} \end{cases}. \tag{B.61}$$

Das Equações B.60 e B.61, tem-se, após multiplicar por χ_i^* e integrar em x :

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_k(t) \chi_k(x) &= H \sum_k c_k(t) \chi_k(x), \quad \left(\times \chi_i^*, \int^x \right) \\
\therefore i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_k(t) \langle \chi_i | \chi_k \rangle &= \sum_k c_k(t) \langle \chi_i | H | \chi_k \rangle \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_k(t) \delta_{ik} = \sum_k c_k(t) H_{ik}
\end{aligned}$$

$$\therefore i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_i(t) = \sum_k c_k(t) H_{ik} . \quad (\text{B.62})$$

Mas:

$$\begin{aligned} H_{ik} &= \langle \chi_i | H | \chi_k \rangle = \langle \chi_i | \left(\sum_r | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \right) H | \chi_k \rangle \\ &= \sum_r \langle \chi_i | \chi_r \rangle \langle \chi_r | H | \chi_k \rangle = \sum_r \langle \chi_i | \chi_r \rangle \langle \chi_k | H | \chi_r \rangle^* \\ &= \sum_r \langle \chi_i | \chi_r \rangle \varepsilon_r \langle \chi_k | \chi_r \rangle^* = \sum_r \varepsilon_r \langle \chi_i | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \chi_k \rangle , \\ &= \sum_r \varepsilon_r \chi_{ir} \chi_{rk} \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

logo, em B.62, tem-se, após multiplicar por χ_{si} e somar em i :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) &= \sum_k c_k(t) \sum_r \varepsilon_r \chi_{ir} \chi_{rk} = \sum_{kr} \varepsilon_r c_k(t) \chi_{ir} \chi_{rk} , \quad \left(\times \chi_{si} , \quad \sum_i \right) \\ \therefore i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_i c_i(t) \chi_{si} \right) &= \sum_{ikr} \varepsilon_r c_k(t) \langle \chi_s | \chi_i \rangle \langle \chi_i | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \chi_k \rangle \\ &= \sum_{kr} \varepsilon_r c_k(t) \langle \chi_s | \left(\sum_i | \chi_i \rangle \langle \chi_i | \right) | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \chi_k \rangle \\ &= \sum_{kr} \varepsilon_r c_k(t) \langle \chi_s | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \chi_k \rangle \\ &= \sum_{kr} \varepsilon_r c_k(t) \delta_{sr} \langle \chi_r | \chi_k \rangle \\ &= \varepsilon_s \sum_k c_k(t) \chi_{sk} \end{aligned} \quad (\text{B.64})$$

Como os índices são mudos, tem-se, após multiplicar por χ_{is} e somar em s :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_j c_j(t) \chi_{sj} \right) &= \varepsilon_s \left(\sum_j c_j(t) \chi_{sj} \right) \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} f(x, t) = \varepsilon_s f(x, t) \\ \therefore f(x, t) &= \sum_j c_j(t) \chi_{sj} = A \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar], \quad A = f(x, t_0) = \sum_r c_r(t_0) \chi_{sr} \\ &= \sum_r c_r(t_0) \chi_{sr} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar], \quad \left(\times \chi_{is} , \quad \sum_s \right) \\ \therefore \sum_{js} c_j(t) \chi_{is} \chi_{sj} &= \sum_{rs} c_r(t_0) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sr} \\ &= \sum_{js} c_j(t) \langle \chi_i | \chi_s \rangle \langle \chi_s | \chi_j \rangle = \sum_j c_j(t) \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_j c_j(t) \delta_{ij} \end{aligned}$$

$$\therefore c_i(t) = \sum_{rs} c_r(t_0) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sr} . \quad (\text{B.65})$$

A probabilidade de observação de um elétron no spin-orbital f , num tempo t , quando em um tempo t_0 ele estava no spin-orbital i , é, de B.65:

$$\begin{aligned} c_k(t_0) &= \delta_{ik} \\ c_f(t) &= \sum_{rs} \delta_{ir}(t_0) \chi_{fs} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sr} \\ &= \sum_s \chi_{fs} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{si} \\ P_{if}(t, t_0) &= |c_f(t)|^2 = \left| \sum_s \chi_{fs} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{si} \right|^2 . \end{aligned} \quad (\text{B.66})$$

No caso de vários elétrons no sistema, sem levar em conta a interação deles, apenas os spin-orbitais desocupados contribuem para a probabilidade de transição, devido ao *Princípio de Exclusão*. Em acréscimo, um elétron colocado em um spin-orbital em t_0 não pode ser observado em um tempo anterior. Portanto, um elétron propaga-se com uma probabilidade dada por:

$$\begin{aligned} P_{if}^e(t, t_0) &= \begin{cases} 0 & , t < t_0 \\ \left| \sum_s (1-g_s) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sf} \right|^2 & , t > t_0 \end{cases} \\ g_s &= \begin{cases} 0 & , \text{se } s \text{ for desocupado} \\ 1 & , \text{se } s \text{ for ocupado} \end{cases} . \end{aligned} \quad (\text{B.67})$$

De maneira similar, um buraco propaga-se com probabilidade:

$$\begin{aligned} P_{if}^b(t, t_0) &= \begin{cases} \left| \sum_s g_s \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sf} \right|^2 & , t < t_0 \\ 0 & , t > t_0 \end{cases} \\ g_s &= \begin{cases} 0 & , \text{se } s \text{ for desocupado} \\ 1 & , \text{se } s \text{ for ocupado} \end{cases} . \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

As probabilidades P_{if}^e e P_{if}^b derivam de uma amplitude comum, o *propagador* $G_{if}(t, t_0)$, definido por:

$$\begin{aligned}
P_{if}(t, t_0) &= |G_{if}(t, t_0)|^2 \\
\therefore G_{if}(t, t_0) &= \begin{cases} i \sum_s g_s \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t - t_0)/\hbar] \chi_{sf} & , t < t_0 \\ -i \sum_s (1 - g_s) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t - t_0)/\hbar] \chi_{sf} & , t > t_0 \end{cases}, \quad (\text{B.69})
\end{aligned}$$

que, por sua vez, define o elemento de matriz da função de Green no espaço do tempo.

Existe uma descontinuidade em $t = t_0$ para $i = f$, pois:

$$\begin{aligned}
\lim_{\delta \rightarrow 0^+} [G_{if}((t_0 + \delta), t_0) - G_{if}((t_0 - \delta), t_0)] &= \\
&= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ -i \sum_s (1 - g_s) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s[(t_0 + \delta) - t_0]/\hbar] \chi_{sf} \right\} + \\
&- \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ i \sum_s g_s \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s[(t_0 - \delta) - t_0]/\hbar] \chi_{sf} \right\} \\
&= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ -i \sum_s (1 - g_s) \chi_{is} \exp(-i\varepsilon_s \delta / \hbar) \chi_{sf} \right\} + \\
&- \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ i \sum_s g_s \chi_{is} \exp(i\varepsilon_s \delta / \hbar) \chi_{sf} \right\} \\
&= -i \sum_s (1 - g_s) \chi_{is} \chi_{sf} - i \sum_s g_s \chi_{is} \chi_{sf} = -i \sum_s \chi_{is} \chi_{sf} = -i \chi_{if} = -i \delta_{if}
\end{aligned}$$

Um sistema com hamiltoniano H independente do tempo possui um *propagador* no espaço do tempo. É conveniente estudar esses propagadores no espaço da energia (variável conjugada do tempo), através da transformada de Fourier de $G(t, t_0)$. A transformada e sua inversa são definidas por:

$$\begin{aligned}
G_{if}(E) &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} G_{if}(t, t_0) \exp[iE(t - t_0)/\hbar] d(t - t_0) \quad (\text{transf. direta}) \\
G_{if}(t, t_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{if}(E) \exp[-iE(t - t_0)/\hbar] dE \quad (\text{transf. inversa})
\end{aligned} \quad (\text{B.70})$$

Com isso, tem-se:

$$\begin{aligned}
G_{if}(E) &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 \left(\sum_s g_s \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sf} \right) \exp[iE(t-t_0)/\hbar] d(t-t_0) + \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} \left(\sum_s (1-g_s) \chi_{is} \exp[-i\varepsilon_s(t-t_0)/\hbar] \chi_{sf} \right) \exp[iE(t-t_0)/\hbar] d(t-t_0) \\
\therefore G_{if}(E) &= \frac{i}{\hbar} \sum_s g_s \chi_{is} \chi_{sf} \int_{-\infty}^0 \exp[i(E-\varepsilon_s)(t-t_0)/\hbar] d(t-t_0) + \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_s (1-g_s) \chi_{is} \chi_{sf} \int_0^{\infty} \exp[i(E-\varepsilon_s)(t-t_0)/\hbar] d(t-t_0)
\end{aligned} \tag{B.71}$$

Utilizando-se o seguinte resultado tabelado [128]:

$$\int_0^{\infty} \exp(-px) dx = \frac{1}{p}, \quad \text{Re}(p) > 0,$$

tem-se, fazendo: $\zeta = (t - t_0)$, e $p = [\eta \pm i(E - \varepsilon_s)]$:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^0 \exp[-i(E-\varepsilon_s)\zeta/\hbar] d\zeta &= - \int_{-\infty}^0 \exp[-i(E-\varepsilon_s)\tau/\hbar] d\tau \\
&= \int_0^{\infty} \exp[-i(E-\varepsilon_s)\tau/\hbar] d\tau \\
&= \lim_{\eta \rightarrow 0_+} \int_0^{\infty} \exp\{-[\eta + i(E-\varepsilon_s)\tau]/\hbar\} d\tau \\
&= \lim_{\eta \rightarrow 0_+} \left[\frac{\hbar}{\eta + i(E-\varepsilon_s)} \right] \\
&= \frac{\hbar}{i(E-\varepsilon_s)}
\end{aligned} \tag{B.72}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \exp[-i(E-\varepsilon_s)\zeta/\hbar] d\zeta &= \lim_{\eta \rightarrow 0_+} \int_0^{\infty} \exp\{-[\eta - i(E-\varepsilon_s)\zeta]/\hbar\} d\zeta \\
&= \lim_{\eta \rightarrow 0_+} \left[\frac{\hbar}{\eta - i(E-\varepsilon_s)} \right] \\
&= \frac{-\hbar}{i(E-\varepsilon_s)}
\end{aligned}, \tag{B.73}$$

logo:

$$G_{if}(E) = \sum_s g_s \frac{\chi_{is} \chi_{sf}}{(E - \varepsilon_s)} + \sum_s (1-g_s) \frac{\chi_{is} \chi_{sf}}{(E - \varepsilon_s)},$$

$$\therefore G_{if}(E) = \sum_s \frac{\chi_{is} \chi_{sf}}{(E - \varepsilon_s)}, \quad (\text{B.74})$$

que define os *elementos de matriz da função de Green no espaço da energia*. De B.61 e B.74, tem-se:

$$\hat{G}(E) = \sum_s \frac{|\chi_s\rangle\langle\chi_s|}{(E - \varepsilon_s)}, \quad (\text{B.75})$$

que define o *operador $G(E)$ no espaço da energia (representação espectral)*.

Essa última expressão pode ser obtida da definição do operador FG:

$$\hat{G}(E) = \frac{\hat{1}}{(E\hat{1} - \hat{H})},$$

da propriedade das funções de operadores [120]:

$$F(\hat{H})|\varphi_i\rangle = F(\varepsilon_i)|\varphi_i\rangle,$$

e da relação de completeza:

$$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \hat{1},$$

de onde se tem:

$$\hat{G}(E) = \left(\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \right) \frac{\hat{1}}{E\hat{1} - \hat{H}} = \sum_i \frac{|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|}{E - \varepsilon_i}.$$

B.9 CÁLCULO DO ERRO NA APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS

A partir da definição da probabilidade de transição do elétron entre estados eletrônicos, localizados no doador e no aceitador [42], pode-se estabelecer um critério para quantificar o erro, na *aproximação de dois níveis*. Essa probabilidade, $P_{DA}(t, t_0)$, é obtida da *transformada inversa de Fourier* de $G_{DA}(E)$:

$$P_{DA}(t, t_0) = |G_{DA}(t, t_0)|^2$$

$$G_{DA}(t, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{DA}(E) \exp[-iE(t - t_0)/\hbar] dE \quad (B.76)$$

Definindo-se a *função de referência no espaço de energia* $R_{DA}(E)$, na forma:

$$R_{DA}(E) = \begin{cases} G_{DA}(E) & , \text{ na região de interesse} \\ 0 & , \text{ fora da região de interesse} \end{cases} \quad (B.77)$$

onde a região de interesse é a que inclui apenas os pólos de $G_{DA}(E)$, associados aos estados envolvidos na transferência de elétrons, obtém-se a *função de referência no espaço do tempo* $R_{DA}(t, t_0)$, por meio da *transformada inversa de Fourier* de $R_{DA}(E)$:

$$R_{DA}(t, t_0) = |r_{DA}(t, t_0)|^2$$

$$r_{DA}(t, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} R_{DA}(E) \exp[-iE(t - t_0)/\hbar] dE \quad (B.78)$$

A função de referência $R_{DA}(t, t_0)$, que corresponde à probabilidade de transição para o sistema com apenas dois estados, possui uma única frequência, associada à transição entre os estados de interesse, igual à frequência dominante de $P_{DA}(t, t_0)$, além de possuírem a mesma fase.

Das Equações B.76 e B.78, pode-se definir o erro na aproximação de dois níveis, em termos percentuais, da seguinte forma:

$$\%Erro = \frac{100}{N} \sum_i P_{DA}^i(t, t_0) - R_{DA}^i(t, t_0), \quad (\text{B.79})$$

e o erro absoluto, sob a forma:

$$\%|Erro| = \frac{100}{N} \sum_i |P_{DA}^i(t, t_0) - R_{DA}^i(t, t_0)|, \quad (\text{B.80})$$

onde N corresponde ao número de pontos calculados para a probabilidade de transição $P_{DA}^i(t, t_0)$ e para a função de referência $R_{DA}^i(t, t_0)$. A Equação B.79, definida com sinal, permite contabilizar erros sistemáticos, enquanto a Equação B.80 contabiliza todos os erros no cálculo dos pontos $P_{DA}^i(t, t_0)$ da probabilidade de transição.

APÊNDICE C: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA

C.1 RECURSOS E LIMITAÇÕES DO PROGRAMA *PROPAG*

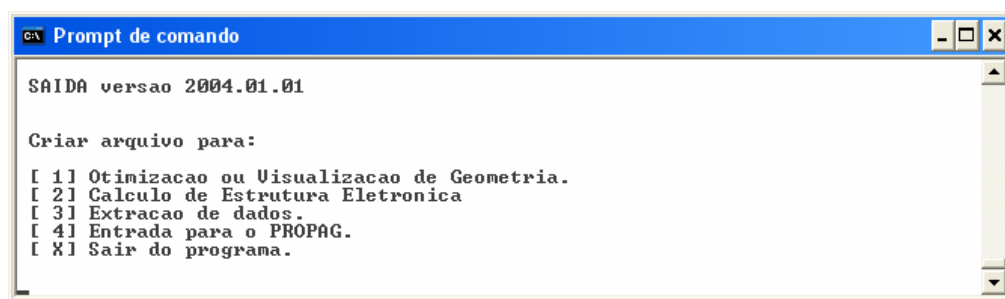
1. A metodologia implementada no *PROPAG* assume que a reação TE ocorre entre dois estados. Embora ela não seja aplicável em casos que envolvam mais de dois estados na transferência eletrônica, o cálculo da probabilidade de transição em função do tempo, efetuado por esse programa, constitui a única estratégia que permite testar e quantificar a validade da aproximação de dois níveis.
2. Qualquer tipo de base pode ser utilizado pelo *PROPAG* (ortogonal ou não-ortogonal). No entanto, alguns dos recursos desse programa estão implementados apenas para bases ortonormais, como é o caso do tratamento de grupos doador e aceitador volumosos. O cálculo de fatores de importância e a determinação de caminhos estão implementados apenas para orbitais naturais (NBO ou NLMO).
3. Os procedimentos de cálculo do acoplamento eletrônico assumem que o ponto de cruzamento evitado (PCE), que corresponde ao estado de transição, tenha sido atingido. Nos sistemas simétricos TE característicos, nos quais os estados do reagente e do produto estão bem localizados nos grupos doador e aceitador de elétrons, essa condição é automaticamente satisfeita. Em sistemas não-simétricos, essa condição exige a modificação das coordenadas normais, que fornecem o caminho da reação (o que deve incluir o solvente). Visando “simular” o efeito do solvente, responsável apenas por levar o sistema ao PCE, podem-se utilizar cargas próximas aos grupos doador e aceitador de elétrons [23], variando-se o valor das cargas até que o PCE seja atingido. Esse procedimento é realizado de forma automatizada pelo *PROPAG*.

4. O programa utiliza alocação dinâmica de matrizes. Isso garante que, a princípio, não haja restrições quanto ao número de átomos ou de orbitais a serem incluídos no cálculo. No entanto, devem ocorrer problemas na indexação de átomos acima de 99 e orbitais de números superiores a 999. Essa limitação está ligada à versão do programa *NBO*, para o qual o *PROPAG* está implementado, o que exigirá modificações no código do programa para versões mais recentes do *NBO*.
5. O *PROPAG* trata reações do tipo TE fotoinduzida, a partir de cálculos CIS, embora todo o tratamento possa ser feito para qualquer tipo de cálculo CI. A generalização para outros tipos de CI exigirá modificações no código.
6. As sub-rotinas para o cálculo de caminhos estão implementadas, de modo a, em caso de interrupção do programa, prosseguirem do ponto onde ocorreu a parada. Esse recurso é particularmente útil, no caso de sistemas em que o número de caminhos é elevado e, independentemente da causa, ocorre uma interrupção nessa etapa de cálculo.

C.2 UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA PROPAG

C.2.1 Programa Auxiliar de Manipulação de Saídas

O programa auxiliar *SAIDA* visa manipular arquivos de saída de diversos programas, criando entradas para o *PROPAG*. A sua utilização pode-se dar por entrada de opções de menu ou por passagem de parâmetros. Quando nenhum parâmetro é fornecido, o programa exibe uma lista de menus para a execução das manipulações:



O programa segue, ao digitar-se o número do menu desejado e após pressionar-se *<Enter>*. As informações básicas a serem fornecidas são listadas abaixo. Informações adicionais podem ser necessárias, dependendo do tipo de programa para o qual o arquivo vai ser criado.

Parâmetro

Nome do arquivo de entrada (sem extensão).

Nome do arquivo de saída (sem extensão).

Tipo de arquivo de saída a ser lido.

Tipo de arquivo de entrada a ser criado.

Dados sobre o sistema (descrição e comentário sobre o cálculo).

Carga total e multiplicidade do sistema.

Hamiltoniano/Base a ser utilizado(a).

Tipo de rotina de cálculo (específico para cada programa).

A lista de parâmetros pode ser acessada, a partir da digitação da linha de comando:

```
C:> SAIDA /?
```

apresentando-se a seguinte tela:

```

C:\> Prompt de comando

SAIDA versao 2004.01.01

=====
Otavio Luis de Santana
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE
Centro de Ciencias Exatas e da Natureza - CCEN
Departamento de Quimica Fundamental - DQF

Ultima atualizacao: 16.08.2004
=====

Formatos para execucao:
Saida <Arquivo1> <Opcao1> <Arquivo2> <Opcao2> [</Opcoes>]
!Pressione <Enter> para continuar ou [CTR-C] para cancelar.

```

A lista de parâmetros e tipos de arquivos de entrada e saída tratados pelo programa é apresentada em um conjunto de telas, ao pressionar-se <Enter> para cada uma delas. Os arquivos criados necessitam de ajustes mínimos, após a manipulação, tendo as configurações apropriadas para cada tipo de cálculo necessário à utilização posterior do programa *PROPAG*.

Para se criarem entradas para o *PROPAG*, uma série de menus adicionais serão exibidos, para que se forneçam os parâmetros do cálculo a realizar-se. Os dados necessários para a criação do arquivo de entrada são descritos a seguir.

Parâmetro	Descrição
CONFIGURAÇÕES DE ARMAZENAMENTO	<i>Passadas como parâmetros na linha de comando.</i>
Armazenamento dos orbitais moleculares	<i>O arquivo pode armazenar todos os orbitais moleculares calculados ou apenas os orbitais de fronteira HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1. Padrão: armazenar apenas os de fronteira.</i>
Criar arquivo de verificação	<i>O programa realiza alguns testes nas matrizes lidas e as registra em um arquivo de verificação (*.chk) para comparação com as matrizes armazenadas no arquivo de entrada (*.prg). Padrão: não criar.</i>
INFORMAÇÕES SOBRE O SISTEMA	
<i>Descrição e comentário</i>	<i>Descrição do sistema e comentários sobre o tipo de cálculo.</i>
CONFIGURAÇÕES PADRÃO	
Utilização de TODOS os valores padrão	<i>Permite utilizar todas as configurações padrão (exceto particionamento). Padrão: utilizar as configurações padrão (nenhuma informação adicional é solicitada, exceto para a definição dos grupos doador e aceitador de elétrons).</i>

Parâmetro	Descrição
CONFIGURAÇÕES DE EXECUÇÃO	
Opções de procedimento	Especifica o procedimento a ser realizado: 1. Determinação do acoplamento eletrônico. 2. Elementos de matriz de função de Green $G_{ij}(E)$ da ponte e caminhos. 3. Cálculo de $G_{DA}(E)$ e $P_{DA}(t) = G_{DA}(t) ^2$. 4. Mapeamento FSD (esse mapeamento relaciona as interações do sistema (matriz F) com os elementos de sobreposição (matriz S) e as distâncias entre os orbitais, calculadas a partir da matriz de distâncias dos átomos do sistema (matriz D); esse procedimento é útil para orientar os valores de corte a serem utilizados pelo programa, caso sejam especificados).
Base a ser utilizada	Especifica a base a ser utilizada, no caso de existirem matrizes em várias bases no arquivo de saída: 1. Orbitais atômicos puros. 2. Orbitais atômicos híbridos (NHO). 3. Orbitais naturais de ligação (NBO). 4. Orbitais localizados (NLMO).
Unidade de energia	Especifica a unidade de energia a ser utilizada nos cálculos: 1. Eletron-volts (eV). 2. Unidades atômicas (ua).
Orbitais Moleculares / Estados CI de interesse	Especifica os estados envolvidos na transferência eletrônica: 1. HOMO-1 e HOMO / 1° e 2° estados excitados. 2. HOMO e LUMO / 2° e 3° estados excitados. 3. LUMO e LUMO+1 / ° e 4° estados excitados. 4. Outros (a serem especificados). 5. Não especificar (determinação pelo programa). Padrão: não especificar.
Sítios Orbitais / Configurações CI de interesse	Especifica os orbitais da base ou configurações do CI a serem renormalizados. Caso não sejam especificados, o programa determinará a partir da condição de localização. Padrão: não especificar.
Sítios Atômicos e Orbitais / Configurações CI a separar	Para o caso de se realizar aproximações ou se testar a importância de grupos na composição do acoplamento, pode-se separar um conjunto de orbitais ou átomos / configurações, especificando-os um a um. Padrão: não especificar (considerar todos os orbitais ou configurações).
Alcance em Distâncias / Corte em Interações e Sobreposições	Especifica o alcance das distâncias e o corte para as interações e as sobreposições (valores percentuais; 100% corresponde ao valor extremo no sistema para distância/interação/sobreposição). Útil na realização de aproximações: interações entre orbitais a uma distância superior ao alcance ou com interações/sobreposições inferiores ao corte serão considerados não-interagentes. Padrão: 100% de alcance, 0% de corte.

Parâmetro	Descrição
DADOS PARA O CÁLCULO DE CAMINHOS	
Energia de Tunelamento / Critério de Convergência	<i>O valor da energia de tunelamento pode ser especificado ou calculado, definindo-se o critério de convergência. Padrão: calcular (convergência: 10^{-6} na unidade especificada).</i>
Máxima Ordem para os Caminhos de Tunelamento	<i>Ao se determinar caminhos de tunelamento, o programa fará a determinação da contribuição total de cada ordem. Este valor especifica a máxima ordem a ser calculada. Padrão: número de sítios atômicos na ponte.</i>
Registro dos dados do cálculo	<i>Permite registrar todos os dados calculados, o que aumenta consideravelmente o tamanho do arquivo de saída. Padrão: não registrar.</i>
Realização do Teste de Validade de Dois Níveis	<i>Define a realização do teste de validade da aproximação de dois níveis.</i>
Fatores de Importância a serem calculados	<i>Pode-se calcular fatores atômicos, orbitais ou ambos. Calculados apenas para o caso de orbitais naturais (NBO ou NLMO). Padrão: ambos.</i>
DADOS PARA OS GRÁFICOS	
Energia Mínima / Máxima / Resolução	<i>Para o cálculo da probabilidade de transição é necessário calcular previamente $G_{DA}(E)$ em um intervalo de energia especificado, que deve incluir todos os autovalores da ponte calculados (valores determinados pelo programa). Esta etapa também é necessária no estudo de elementos $G_{ij}(E)$ quaisquer (opção de procedimento #3).</i>
DADOS PARA O PARTICIONAMENTO	
Lista dos Sítios Atômicos do Doador/Aceitador	<i>Para tratar o caso de grupos doador/aceitador volumosos (quando não é possível utilizar um único orbital da base como sítios de referência), é necessário separar o sistema em partes. Os átomos do sistema devem estar ordenados em sequência, de modo que os átomos de um grupo (doador, aceitados ou ponte) não se misturem com os do outro. Especificam-se os grupos pelo primeiro e último átomo da lista do doador e do aceitador.</i>

No caso da utilização de cargas para a obtenção do PCE, o programa *SAIDA* interpretará, no arquivo de entrada, o símbolo “CP”, como sendo a indicação de carga pontual. Pode-se utilizar qualquer programa para a preparação da entrada (como o *HyperChem*, salvando no formato *.ent, de modo a escrever a geometria em coordenadas cartesianas), acrescentar uma espécie química na posição da carga (de preferência uma que não esteja presente na estrutura, facilitando a sua localização posterior – “He”, por exemplo) e depois editar a entrada, substituindo-se o símbolo da espécie adicionada por “CP”. Com isso, pode-se criar a entrada para o programa desejado.

Qualquer programa pode ser utilizado para a obtenção do PCE, a partir da realização de uma série de cálculos, iniciando-se com o valor nulo para a carga e ajustando-a de modo a atingir a condição necessária, que corresponde à configuração em que o *delta* (Δ) é mínimo. O programa *SAIDA* pode extrair as informações dos *deltas* calculados, a partir da série de cálculos, registrando-se o resumo em um arquivo de informações (*.inf).

C.2.2 Programa de Cálculo do Acoplamento Eletrônico

O programa de cálculo de energias e interações efetivas *PROPAG* utiliza entradas (*.ent) geradas pelo programa auxiliar *SAIDA*, executa a determinação do acoplamento eletrônico, sob a forma de uma interação efetiva entre o grupo doador e aceitador de elétrons, em função do procedimento de renormalização, bem como o teste de validade da aproximação de dois níveis, a partir do cálculo da probabilidade de transição dependente do tempo.

O programa *PROPAG* também pode obter o PCE com uma ou duas cargas pontuais (dipolo), localizadas próximas ao doador e/ou aceitador, ajustando o valor das cargas, a partir de uma série cálculos e testes, utilizando o programa *CNDOS* ou *ZINDO*. Esse procedimento é executado automaticamente, quando nenhuma matriz de interações está presente no arquivo de entrada (matriz de Fock, no caso da transferência térmica, ou matriz CI, no caso da transferência fotoinduzida). A posição das cargas é especificada pelo usuário ou determinada automaticamente, em função da configuração do particionamento, caso esta se encontre definida.

A execução do programa dá-se por passagem de parâmetros, cuja lista pode ser acessada a partir da digitação da linha de comando:

```
C:> PROPAG /?
```

apresentando-se a seguinte tela:

```
C:\ Prompt de comando

PROPAG versao 2004.01.01

=====
Otavio Luis de Santana

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE
Centro de Ciencias Exatas e da Natureza - CCEN
Departamento de Quimica Fundamental - DQF

Ultima atualizacao: 16.08.2004
=====

Propag <Arquivo1> [<Arquivo2> [</Opcao>]]

<Arquivo1> = Arquivo de entrada <sem a extensao>
<Arquivo2> = Arquivo(s) de saida <sem a extensao> <opcional>

</Opcao> : Opcao de calculo a realizar
          = /UDA <acoplamento Uda(Etun)> [padrao]
          = /CAM <caminhos - continuacao de UDA> [continuacao]
          = /SEQ <caminhos - continuacao de CAM> [em caso de erro]
          = /ANL <caminhos - continuacao de SEQ> [em caso de erro]
          = /TST <caminhos - apenas analise>
          = /GRF <G(E) e P(t)> = !G(t)!**2
          = /MAP <mapeamento DHS>

?Pressione <Enter> para continuar ou [CTR-C] para cancelar.
```

Em geral, todos os dados são coletados pelo programa *SAIDA*, de modo que apenas a seguinte linha precisa ser digitada:

C:> PROPAG <Nome do Arquivo>

Quando nenhum parâmetro é fornecido, o programa solicita o nome do arquivo de entrada e utiliza as configurações contidas nele.

C.2.3 Interface Gráfica

A interface gráfica, implementada para ambiente *Windows*, visa auxiliar na manipulação dos arquivos pelo *SAIDA*, bem como a criação e execução dos arquivos de entrada do *PROPAG*. O programa apresenta um número reduzido de comandos, de modo a ser uma ferramenta de fácil utilização, tendo a forma de uma barra de ferramentas, como mostrado na figura abaixo.



Os comandos são os seguintes:

- | | |
|---|---|
|  | Permite abrir qualquer arquivo texto e entradas para o <i>PROPAG</i> . A caixa de diálogo fornece filtros para os tipos mais utilizados pela interface (arquivos de entrada e saída). |
|  | Chama o diálogo de opções de entrada e saída, de onde é possível converter arquivos entre diversos formatos e criar entradas para o <i>PROPAG</i> . |
|  | Interrompe temporariamente o funcionamento do programa. O programa pode ser restaurado a partir do ícone correspondente junto ao relógio do <i>Windows</i> . |
|  | Finaliza o programa. |

Todos os dados necessários para a configuração do arquivo de saída podem ser fornecidos, a partir do diálogo de opções, exibido abaixo, e diálogos auxiliares, para a entrada de parâmetros complementares, em alguns casos especiais.

Opções de Entrada e Saída

Nome do arquivo de entrada: 

Formato de entrada:

Nome do arquivo de saída: 

Formato de saída:

Descrição:

Comentário:

Hamiltoniano / Base:

- ☐ AM1
- ☐ INDO / MNDO
- ☐ STO-3G
- ☐ 3-21G
- ☐ 4-31G
- ☐ 6-31G
- ☐ D95

Rotina:

- ☐ Cartesian
- ☐ Z-Matrix
- ☐ Redundant
- ☐ EF
- ☒ Cálculo RHF

Carga:

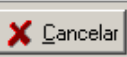
Mult.:

Tipo de procedimento:

- ☐ Otimização ou visualização
- ☐ Cálculo de estrutura eletrônica

Opções adicionais:

- ☐ Reorientar estrutura
- ☐ Exibir comando
- ☒ Abrir saída
- ☐ Exibir sumário

Em particular, as opções para a configuração do cálculo do acoplamento eletrônico são fornecidas ao diálogo de configuração para a determinação do delta, exibido abaixo.

Opções para a determinação do delta

Tipo de transferência:

- ☒ TE térmica.
- ☐ TE fotoinduzida.

Aproximação:

- ☐ Gaussian.
- ☐ Zindo.
- ☐ CNDO/S.
- ☒ Outra aproximação.

Base:

- ☐ Orbitais atômicos.
- ☐ Orbitais híbridos.
- ☒ Orbitais naturais.
- ☐ Orbitais de ligação.

Particionamento:

Doador:

Início:

Fim:

Ref.:

Aceitador:

Início:

Fim:

Ref.:

☐ Particionar

Configuração das cargas:

Carga inicial:

Carga final:

Passo:

Nº de ciclos:

Posição:

Busca padrão:

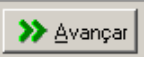
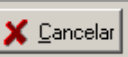
Distancia (Å):

Referência:

☒ Não calcular ☐ Padrão

Opções adicionais:

- ☒ Utilizar configuração adicional padrão.
- ☐ Criar arquivo de verificação.
- ☐ Armazenar todos os orbitais moleculares.
- ☒ Abrir saída para execução.

C.3 ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA PROPAG

O procedimento para o cálculo do *acoplamento eletrônico* é mostrado no esquema simplificado da Figura C.1. A seguir, algumas observações sobre cada uma das etapas.

1.1. Obtenção da geometria molecular. A geometria em estudo pode ser obtida, por exemplo, da otimização via *Gaussian* ou *MOPAC*.

1.2. Obtenção das matrizes de interações, recobrimento e coeficientes. Etapa condicional: só pode ser executada, caso o PCE tenha sido atingido. Para a impressão da matriz de interações (matriz de Fock, no caso da TE térmica; matriz CI, no da TE fotoinduzida) pelo programa *CNDOS*, fez-se necessária uma alteração do código fonte, incluindo-se, também, o cálculo de orbitais NBO. Para a impressão da matriz CI pelo programa *ZINDO*, é necessária a utilização do parâmetro IPRINT = 1. Com o programa *MOPAC*, a matriz de Fock é impressa com a palavra-chave FOCK na lista de parâmetros do arquivo de entrada. No caso *ab initio*, com o uso do programa *Gaussian*, imprime-se a matriz de Fock, utilizando-se a palavra-chave IOp(5/33=4). Na base de orbitais atômicos puros, é necessária a orientação prévia das estruturas, de modo a obter-se melhor localização dos orbitais moleculares de interesse, nos orbitais da base escolhidos para a redução a dois níveis. No *Gaussian*, deve-se acrescentar a palavra-chave *NoSymm* ou *NoSymmetry*, dependendo da versão utilizada, para que o cálculo seja realizado na geometria especificada, caso contrário o programa re-orientará a estrutura, de acordo com a simetria, para uma orientação padrão.

2.1. Obtenção de parâmetros para o cálculo. Alguns dos dados necessários, coletados pelo programa *SAIDA*, são: nomes para os arquivos de entrada e saída, sítios de interesse (determinados manual ou automaticamente pelo programa, a partir dos

coeficientes dos estados que apresentem igual localização em duas funções da base), região de energia para o teste de validade da aproximação de dois níveis (opcional; caso especificada, deve conter todos os autovalores dos estados da ponte, ocupados e virtuais; caso não especificada, o programa determinará o intervalo a ser testado) e critério de convergência para o cálculo da energia de tunelamento (E_{tun}).

2.2. Transformações diversas das matrizes obtidas. Etapa condicional: só pode ser executada, caso o PCE tenha sido atingido; caso contrário, as matrizes necessárias ainda não estão determinadas, devido à etapa 1.2. Algumas das transformações efetuadas são: cálculo da matriz de recobrimento, no caso não-ortogonal, em função da equação [47]:

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{S} = (\mathbf{C}^+)^{-1} \mathbf{C}^{-1} = (\mathbf{C}^{-1})^+ (\mathbf{C}^{-1}),$$

onde se assume que $\mathbf{C}$, matriz dos coeficientes dos orbitais moleculares, é real, sendo necessário o cálculo de sua inversa [129]; cálculo da matriz de distâncias e conectividades; rotacionamento da estrutura, caso solicitado; e particionamento das matrizes de interações e coeficientes, no caso de grupos doador e aceitador volumosos. Todos os dados coletados, para a execução do programa *PROPAG*, são registrados em um arquivo de entrada (*.ent), em um formato que permite a visualização, a partir de diversos programas (como *HyperChem* ou *RasMol*).

3.1. Posicionamento das cargas. O posicionamento é realizado em função da configuração do particionamento, contida no arquivo de entrada. Essa configuração define os grupos doador e aceitador de elétrons, sendo usada, nessa etapa, para estabelecer o centro dos grupos, a partir dos quais é determinada a direção do posicionamento das cargas. A distância das cargas a estrutura é definida na configuração da determinação do delta, bem como o intervalo de procura para o

valor das cargas, registrada no arquivo de entrada.

3.2. Determinação das cargas e do Δ . Nessa etapa são efetuados diversos cálculos de estrutura eletrônica e testes que permitem o ajuste do valor das cargas para a determinação do PCE. Cada valor de carga corresponde a um cálculo de estrutura eletrônica. O número de cargas testadas, por sua vez, depende da precisão desejada, o que pode exigir algumas dezenas de cálculos HF–SCF/CI. Nos testes verifica-se o comportamento dos *deltas* (Δ), calculados em função das cargas, bem como a localização dos estados de interesse. No caso da TE fotoinduzida, em que são realizados cálculos CI, é efetuada a análise da localização dos orbitais moleculares, em termos dos grupos doador e aceitador de elétrons, bem como da ponte, o que permite estabelecer as configurações de excitação local e de transferência de carga. Todas as informações obtidas, para cada valor de carga, são registradas em um arquivo de informações (*.inf).

3.3. Obtenção das matrizes do sistema. No final da determinação do PCE, todas as matrizes, necessárias para a execução do programa *PROPAG*, são registradas no arquivo de entrada (*.ent). Dessa forma, em caso de re-execuções do programa, não há necessidade de determinar-se novamente o PCE. Todas as transformações necessárias, como o particionamento de grupos doador e aceitador volumosos, são efetuadas nessa etapa.

4.1. Determinação do fator eletrônico (Δ). O fator eletrônico é determinado a partir da seguinte equação:

$$\Delta \approx |\varepsilon_r - \varepsilon_p|,$$

onde ε_r e ε_p correspondem às energias dos estados eletrônicos reagente e produto (orbitais moleculares, no caso da TE térmica, ou estados excitados do CI, no caso da

TE fotoinduzida). O fator eletrônico é, posteriormente, comparado ao valor do acoplamento eletrônico, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta \approx 2|V_{rp}|,$$

o que permite quantificar a correlação entre os métodos DE e FG.

5.1. Particionamento da ponte. O cálculo é realizado, mediante a técnica de *particionamento de Löwdin*, onde se efetua a diagonalização do bloco da ponte, obtendo-se a matriz de interações efetivas:

$$\mathbf{H}_{aa}^{ef}(E) = \mathbf{H}_{aa} + \mathbf{v}_{ab}(E)(E\mathbf{1}_{bb} - \boldsymbol{\epsilon}_{bb})^{-1}\mathbf{v}_{ba}(E).$$

O intervalo de energia deve conter todos os autovalores dos estados da ponte, contidos na matriz $\boldsymbol{\epsilon}_{bb}$. Dessa forma, registram-se os valores obtidos para as energias e interações efetivas, $\alpha_{D(A)}^{ef}(E)$ e $\beta_{DA}^{ef}(E)$, no intervalo de energia definido. Esse procedimento exige uma única diagonalização e não requer a inversão de matrizes. Para cada energia $\alpha_{D(A)}^{ef}(E)$ e interação $\beta_{DA}^{ef}(E)$ efetivas, dentro do intervalo de energia E a serem calculadas, é necessária a execução de um único somatório, em termos dos autovalores dos estados da ponte:

$$H_{DA}^{ef}(E) = H_{DA} + \sum_i \frac{v_{Di}v_{iA}}{E - \epsilon_i^P}.$$

o que torna o procedimento muito veloz.

5.2. Cálculo de $G_{DA}(E)$. O cálculo é realizado, a partir das energias e interações efetivas, determinadas anteriormente, a partir da equação:

$$G_{DA}(E) = \frac{\beta_{DA}^{ef}(E)}{(E - \alpha_D^{ef}(E))(E - \alpha_A^{ef}(E)) - (\beta_{DA}^{ef}(E))^2}.$$

O intervalo de energia é o mesmo da etapa anterior. Esse procedimento não exige

execução de somatórios, diagonalização ou inversão de matrizes, o que torna o procedimento muito veloz.

5.3. Cálculo de $P_{DA}(t) = |G_{DA}(t)|^2$. É necessária a realização da transformada inversa de Fourier de $G_{DA}(E)$, de acordo com a equação:

$$G_{if}(t, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{if}(E) \exp[-iE(t - t_0)/\hbar] dE.$$

O procedimento é bastante eficiente, devido à utilização do método FFT (do inglês *Fast Fourier Transform*, ou transformada rápida de Fourier) [129]. O exame dos gráficos obtidos, para $\alpha_{D(A)}^{ef}(E)$ e $\beta_{DA}^{ef}(E)$, $G_{DA}(E)$ e $P_{DA}(t)$ (cujos dados são registrados em arquivos com as extensões *.grf, *.fge e *.dat, respectivamente), pode, então, ser efetuado, utilizando-se programas como *Origin*.

6.1. Determinação do valor inicial para E_{tun} . Define-se o valor de ordem zero para a energia de tunelamento a partir da equação:

$$n = 0, \quad E_{tun}^{(0)} = (\varepsilon_D + \varepsilon_A)/2,$$

onde ε_D e ε_A correspondem às energias dos estados eletrônicos de interesse (orbitais moleculares, no caso da TE térmica, estados excitados, no caso da TE fotoinduzida), localizados no doador e no aceitador, respectivamente.

6.2. Redução a dois níveis efetivos. Consiste das dizimações sucessivas dos sítios da ponte e renormalização dos sítios remanescentes (processo iterativo), fazendo-se uso das equações de renormalização:

$$\alpha'_i(E) = \alpha_i + \frac{\beta_{im}^2}{(E - \alpha_m)}, \quad \beta'_{ij}(E) = \beta_{ij} + \frac{\beta_{im}\beta_{mj}}{(E - \alpha_m)},$$

obtendo-se:

$$\alpha_{D(A)}^{ef^{(n+1)}}(E_{tun}^{(n)}), \quad \beta_{DA}^{ef^{(n+1)}}(E_{tun}^{(n)}).$$

6.3. Cálculo da nova energia E_{tun} e do erro. No caso geral de bases não-ortogonais, para o cálculo da energia de tunelamento, seria necessária a diagonalização da matriz de energias e interações efetivas obtidas. No entanto, como é utilizada a matriz de energias e interações transformadas, cuja equação secular associada tem a mesma forma do caso ortogonal, a média dos autovalores obtidos é igual à média das energias. Portanto:

$$E_{tun}^{(n+1)} = \left[\alpha_D^{ef^{(n+1)}}(E_{tun}^{(n)}) + \alpha_A^{ef^{(n+1)}}(E_{tun}^{(n)}) \right] / 2.$$

Para o cálculo do erro, compara-se o valor da interação efetiva, para a energia de tunelamento atual, com o valor anteriormente obtido:

$$Erro^{(n+1)} = \beta_{DA}^{ef^{(n+1)}}(E_{tun}^{(n)}) - \beta_{DA}^{ef^{(n)}}(E_{tun}^{(n-1)}).$$

6.4. Registro de E_{tun} e de V_{DA} . Uma vez obtida a convergência, registram-se os valores obtidos para a energia de tunelamento e acoplamento eletrônico:

$$E_{tun} = E_{tun}^{(n+1)}, \quad V_{DA} \approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}).$$

6.5. Cálculo dos orbitais moleculares da ponte. É necessária a diagonalização do bloco da ponte [25, 26], como mostrado das Equações B.21 à B.23, onde a contribuição ao acoplamento eletrônico, associada a cada estado eletrônico da ponte, é devida ao termo correspondente no somatório:

$$\beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) = \beta_{DA} + \sum_i \frac{v_{Di} v_{iA}}{E_{tun} - \varepsilon_i^P}.$$

6.6. Cálculo dos fatores de importância (orbitais/atômicos). Calculam-se os fatores de importância, a partir da equação:

$$f(i) = \frac{V_{DA} - V_{DA}(i)}{V_{DA}} \approx \frac{\beta_{DA}^{ef}(E_{tun}) - \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}, i)}{\beta_{DA}^{ef}(E_{tun})},$$

onde $V_{DA}(i) \approx \beta_{DA}^{ef}(E_{tun}, i)$ corresponde ao valor do acoplamento eletrônico, após a remoção do sítio i (atômico ou orbital), obtido sob a forma da interação efetiva, determinada pelo procedimento de renormalização. Para a visualização dos resultados, devido aos fatores atômicos, pode-se utilizar o programa *RasMol*, a partir do menu “Colours”, visualizando-se regiões e temperaturas nas opções “Group” e “Temperature”, respectivamente.

7.1. Cálculo do sistema efetivo. Executado apenas no caso de cálculo de caminhos, caso solicitado pelo usuário, onde se eliminam os sítios orbitais de pequenas contribuições, determinados pelos fatores de importância e critério de corte pré-estabelecido, renormalizando-se o sistema remanescente. Essa etapa, quando executada, re-indexa todos os sítios remanescentes no sistema. Os caminhos, calculados posteriormente, levam em conta os sítios removidos.

7.2. Cálculo das contribuições totais. As contribuições totais de cada ordem, até à ordem limite previamente estabelecida (geralmente definido pelo número de orbitais na ponte), são calculadas a partir de cada somatório correspondente:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\beta_{Di} \beta_{iA}}{E_{tun} - \alpha_i} &\rightarrow \text{Contrib. Total de 1ª Ordem} \\ \sum_{ij} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)} &\rightarrow \text{Contrib. Total de 2ª Ordem} \\ \sum_{ijk} \frac{\beta_{Di} \beta_{ij} \beta_{jk} \beta_{kA}}{(E_{tun} - \alpha_i)(E_{tun} - \alpha_j)(E_{tun} - \alpha_k)} &\rightarrow \text{Contrib. Total de 3ª Ordem} \\ \vdots & \end{aligned}$$

Cada somatório, por sua vez, está associado ao produto matricial:

$$\mathbf{d}^{-1}(\mathbf{B}\mathbf{d}^{-1})^n,$$

com o n correspondente, onde:

$$[\mathbf{d}]_{ij} = \begin{cases} E - \alpha_i & , \quad i = j \\ 0 & , \quad i \neq j \end{cases}, \quad [\mathbf{B}]_{ij} = \begin{cases} 0 & , \quad i = j \\ \beta_{ij} & , \quad i \neq j \end{cases}.$$

Uma vez obtida as matrizes $\mathbf{d}$ e $\mathbf{B}$, calcula-se a inversa $\mathbf{d}^{-1}$, invertendo-se os elementos diagonais $E - \alpha_i$, e o produto $\mathbf{P} = \mathbf{d}^{-1}\mathbf{B}$. Para a ordem zero, utiliza-se apenas $\mathbf{A}(0) = \mathbf{d}^{-1}$; para a ordem um, utiliza-se $\mathbf{A}(1) = \mathbf{A}(0)\mathbf{P}$; para a ordem dois, $\mathbf{A}(2) = \mathbf{A}(1)\mathbf{P}$, e assim sucessivamente, efetuando-se o produto matricial correspondente a cada ordem desejada. Ou seja, para calcular uma nova ordem, utiliza-se a matriz auxiliar $\mathbf{A}$, da ordem anterior, e multiplica-a pela matriz produto $\mathbf{P}$, pela direita. Nessa etapa, identifica-se a ordem de caminhos para a qual ocorre a convergência no valor do acoplamento, utilizando-a como a ordem limite no cálculo de caminhos.

7.3. Cálculo dos elementos $G_{ij}(E_{tun})$ da ponte e relevantes. Calculam-se os elementos de matriz, a partir da equação:

$$G_{ij}(E_{tun}) = \left[(E_{tun} \mathbf{1}_{PP} - \mathbf{H}_{PP})^{-1} \right]_{ij}$$

onde o espaço P é relativo à ponte. Os termos de contribuições relevantes para o acoplamento $\beta_{Di}G_{ij}(E_{tun})\beta_{jA}$ são obtidos por meio de um critério de corte previamente estabelecido, e os índices i e j de “início” e “fim” da ponte mais importantes para o cálculo de caminhos são identificados.

7.4. Cálculo de caminhos e regiões. Para o cálculo de caminhos, determina-se previamente a matriz de decaimento, cujos elementos são dados por:

$$t_{ij}(E_{tun}) = \frac{\beta_{ij}}{E_{tun} - \alpha_j}.$$

Para cada par de “início” e “fim” mais eficiente (identificados na etapa 7.3, a partir dos elementos G_{ij} da ponte, sendo i o “início” e j o “fim”), determinam-se todos os caminhos diretos (que se afastam do “início” e se aproximam do “fim”), até a ordem limite (determinada na etapa 7.2, a partir do cálculo de contribuições totais), identificando-se os mais relevantes, a partir de um critério de corte previamente estabelecido. Como os fatores de decaimento são pequenos (menores que 1), quando um novo “passo” no caminho (um novo sítio é incluído na seqüência) diminui significativamente a sua contribuição, podem-se descartar todos os caminhos que o incluem, pois todos os próximos “passos” diminuirão ainda mais a contribuição. Esse último procedimento aumenta, de forma bastante significativa, a velocidade de procura de caminhos. Para um dado “início”, procura-se seqüencialmente os sítios da ponte que são “conectados” (para os quais a interação não é nula) e que se aproximem do “fim”, analisando-se todas as possibilidades, dentro das restrições estabelecidas. Ou seja, uma vez atingido o sítio “final”, recua-se um “passo” e reinicia-se a procura, até que o “final” seja novamente atingido e não haja mais possibilidades a analisar. Apenas os caminhos que tenham contribuições relevantes, segundo critério de corte definido, são registrados. Após a determinação dos caminhos relevantes, calcula-se a importância $g(i)$ de cada sítio da ponte (atômico ou orbital), comparando-se a contribuição de todos os caminhos com a contribuição daqueles que não incluem o sítio correspondente, de acordo com a equação:

$$g(i) = \frac{V_{DA} - V_{DA}(i)}{V_{DA}} \approx \frac{\beta_{DA}^{paths}(E_{tun}) - \beta_{DA}^{paths}(E_{tun}, i)}{\beta_{DA}^{paths}(E_{tun})}.$$

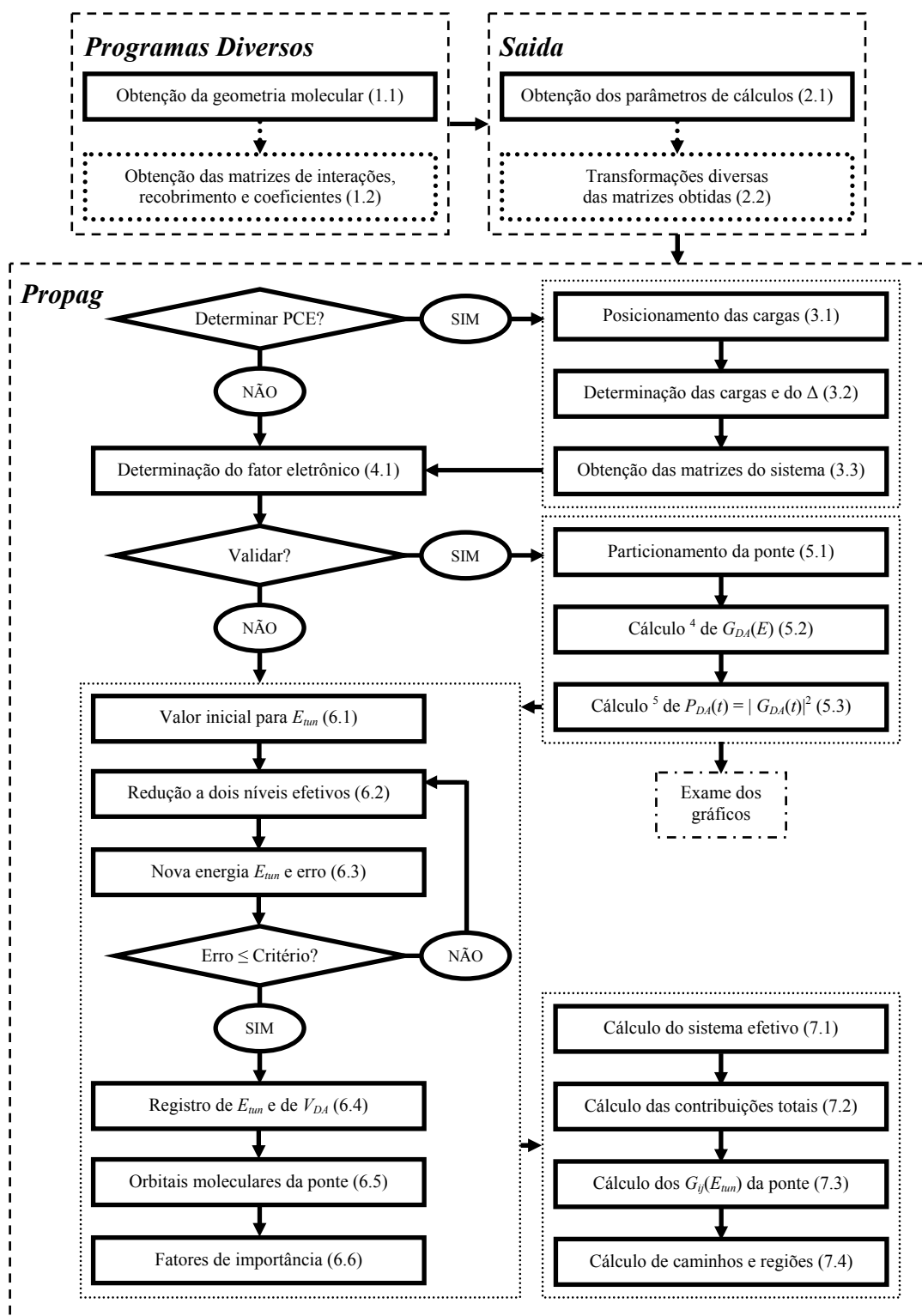


Figura C.1 - Esquema simplificado de funcionamento dos programas implementados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. R. Wasielewski; *Chem. Rev.* 92:435 (1992).
- [2] D. Gust., T. A. Moore, L. A. Moore; *Accounts Chem. Res.* 26:198 (1993).
- [3] A. Szent-Györgyi; *Nature* 148:157 (1941).
- [4] C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton; *Nature* 355:796-802 (1992).
- [5] **(a)** J. R. Winkler, D. G. Nocera, K. M. Yocom, E. Bordignon, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* 104:5798 (1982) ; **(b)** S. L. Mayo, W. R. Ellis, R. J. Crutchley, H. B. Gray; *Science* 233:948 (1986); **(c)** C. M. Lieber, J. L. Karas, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* 109:3778 (1987); **(d)** A. W. Axup, M. Albin, S. L. Mayo, R. J. Crutchley, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* 110:435 (1988).
- [6] **(a)** S. S. Isied, G. Worosila, S. J. Atherton; *J. Am. Chem. Soc.* 104:7659 (1982); **(b)** R. Bechtold, M. B. Gardiner, A. Kazmi, B. van Hemelryck, S. S. Isied; *J. Phys. Chem.* 90:3800 (1986).
- [7] B. Chance, D. C. DeVault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. B. Schrieffer, N. Sutin; *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press., N. York (1979).
- [8] K. V. Mikkelsen, M. A. Ratner; *Chem. Rev.* 87:113 (1987).
- [9] G. R. Moore, R. J. P. Williams; *Coord. Chem. Rev.* 18:125 (1976).
- [10] **(a)** J. J. Hopfield; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71:4135 (1974); **(b)** D. N. Beratan; *J. Am. Chem. Soc.* 108:4321 (1986); **(c)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. J. Hopfield; *J. Chem. Phys.* 86:4488 (1987); **(d)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic; *Photosynth. Res.* 22:173 (1989); **(e)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic; *J. Chem. Phys.* 92:722 (1990); **(f)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. N. Betts, B. E. Bowler, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* 112:7915 (1990); **(g)** D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic; *Science* 252:1285 (1991); **(h)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic; *Adv. Chem. Res.* 228:71 (1991); **(i)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. J. Regan, S. M. Risser; *J. Phys. Chem.* 97:13083 (1993).
- [11] I.-J. Chang, B. E. Bowler, H. B. Gray, M. A. Selman, M. J. Therien, J. R. Winkler; *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems*; J. Bolton, N. Mataga, G. L. McLendon (Eds.); ACS Advances in Chemistry Series 228; American Chemical Society: Whashington DC, p. 191 (1991).

-
- [12] **(a)** I.-J. Chang, H. B. Gray, M. A. Selman, M. J. Therien, J. R. Winkler; *J. Am. Chem. Soc.* 112:2420 (1990); **(b)** M. J. Bjerrum, I.-J. Chang, H. B. Gray, J. R. Winkler, D. S. Wuttke; *Biochim. Biophys. Acta* 1101:168 (1992); **(c)** C. K. Chang, R. I. Cukier, G. E. Leroi, D. G. Nocera, C. Turro; *J. Am. Chem. Soc.* 114:4013 (1992); **(d)** O. Farver, I. Pechet; *J. Am. Chem. Soc.* 114:5764 (1992); **(e)** D. W. Conrad, R. A. Scott, D. E. Stewart, H. Zhang; *J. Am. Chem. Soc.* 114:9909 (1992); **(f)** D. R. Casimiro, J. L. Colon, I.-J. Chang, H. B. Gray, J. H. Richards, J. R. Winkler, L. L. Wong, T. E. Zewert; *J. Am. Chem. Soc.* 115:1485 (1993); **(g)** A. Harriman, J. L. Sessler, B. Wang; *J. Am. Chem. Soc.* 117:704 (1995); **(h)** I.-T. Chang, J. P. Germanas, H. B. Gray, R. Langen, J. H. Richards, J. R. Winkler; *Science* 268:1733 (1995); **(i)** P. J. F. de Rege, M. J. Therien, S. A. Williams; *Science* 269:1409 (1995); **(j)** H. B. Gray, J. R. Winkler; *Annu. Rev. Biochem.* 65:537 (1996).
- [13] **(a)** J. N. Onuchic, A. J. A. Aquino, D. N. Beratan, P. Beroza, W. B. Curry, M. D. Grabe, I. V. Kurnikov, J. J. Regan, S. S. Skourtis; *Journal of Bioenergetics and Biomembranes* 27(3):285 (1995); **(b)** J. N. Onuchic, P. C. P. de Andrade; *J. Chem. Phys.* 108(10):4292 (1998); **(c)** J. N. Onuchic, H. A. Baladin; *J. Phys. Chem. B* 102(38):7497 (1998).
- [14] **(a)** A. A. S. da Gama; *Theor. Chim. Acta* 68:159 (1985); **(b)** A. A. S. da Gama; *Química Nova* 11:76 (1988); **(c)** A. A. S. da Gama; *Química Nova* 17(1):62 (1994).
- [15] D. N. Beratan, H. B. Gray, J. N. Onuchic; *Metal Ions in Biological Systems: Electron Tunneling Pathways in Proteins*, 27(96):127 (1991), Eds. H. Sigel, A. Sigel.
- [16] **(a)** M. D. Coutinho-Neto; *Cálculos de Acoplamentos em Sistemas Reduzidos a Dois Níveis*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1994); **(b)** M. D. Coutinho-Neto, A. A. S. da Gama; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 330:437 (1995); **(c)** M. D. Coutinho-Neto, A. A. S. da Gama; *Chem. Phys.*, 203:43 (1996).
- [17] A. A. S. da Gama, A. J. Parnaíba da Silva; *Chem. Phys. Lett.* 296:483 (1998).
- [18] **(a)** S. A. do Monte; *Dependência do Fator Eletrônico com a Conformação em Sistemas-Modelo contendo Dímeros de Porfirina*, Monografia de Graduação, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1996); **(b)** S. A. do Monte; *Efeito do Zn e de Substituintes no Fator Eletrônico para Transferência Eletrônica Fotoinduzida em Sistemas Porfirina-Ponte-Quinona*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1999); **(c)** S. A. do Monte, M. Braga; *Chem. Phys. Lett.* 290(1-3):136 (1998); **(d)** S. A. do Monte; *Chem. Phys. Lett.* 336(5-6):462 (2001).

-
- [19] **(a)** O. L. de Santana; *Cálculo do Acoplamento Eletrônico com o Uso da Técnica de Renormalização por Funções de Green*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1999); **(b)** A. A. S. da Gama, O. L. de Santana; *Chem. Phys. Lett.* 314:508 (1999).
- [20] D. N. Beratan, J. J. Hopfield, J. N. Onuchic; *Science* 241:817 (1988).
- [21] D. N. Beratan, J. J. Hopfield, J. N. Onuchic; *J. Phys. Chem.* 93:6350 (1989).
- [22] M. D. Newton; *Chem. Rev.* 91(5):767 (1991).
- [23] **(a)** M. Braga; *Theoretical Study of the Electronic Factor in Electrons Transfer Reactions*, Tese de Doutorado, Department of Physical Chemistry, Göteborg (1993); **(b)** S. Larsson, M. Braga; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 82:61 (1994).
- [24] S. Priyadarshy, S. S. Skourtis, S. M. Risser, D. N. Beratan; *J. Chem. Phys.* 104(23):9473 (1996).
- [25] Larsson, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 103:4034 (1981).
- [26] **(a)** Löwdin, P. O.; *J. Math. Phys.* 3:969 (1962); **(b)** Löwdin, P. O.; *J. Mol. Spectrosc.* 10:12 (1963).
- [27] **(a)** D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. N. Betts, B. E. Bowler, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* 112:7915 (1991); **(b)** S. M. Risser, D. N. Beratan; *J. Am. Chem. Soc.* 115:2508 (1993); **(c)** S. Priyadarshy, S. M. Risser, D. N. Beratan; *J. Phys. Chem.* 100:17678 (1996); **(d)** S. Priyadarshy, D. N. Beratan, S. M. Risser; *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.* 23:65 (1996).
- [28] McConnell, H. M.; *J. Chem. Phys.* 35:508 (1961).
- [29] M. A. Ratner; *J. Phys. Chem.* 94(12):4877 (1990).
- [30] L. A. Curtiss, J. R. Miller, C. A. Naleway; *J. Chem. Phys.* 95:8434 (1991).
- [31] I. A Baladin, J. N. Onuchic; *J. Phys. Chem.* 100:11573 (1996).
- [32] **(a)** F. Weinhold, J. P. Foster; *J. Am. Chem. Soc.* 102:7211 (1980); **(b)** F. Weinhold, A. E. Reed; *J. Chem. Phys.* 78(6):4066 (1983); **(c)** F. Weinhold, A. E. Reed, R. B. Weinstock; *J. Chem. Phys.* 83(2):735 (1985); **(d)** F. Weinhold, A. E. Reed; *J. Chem. Phys.* 83:1736 (1985); **(e)** F. Weinhold, J. E. Carpenter; *J. Mol. Struct. (Theochem)* 169:41 (1988); **(f)** F. Weinhold, A. E. Reed, L. A. Curtiss; *Chem. Rev.* 88:899 (1988).
- [33] D. Caldwell, H. Eyring; *Adv. Quantum Chem.* 2, Academic Press (1978).
- [34] S. F. Boys; *Rev. Mod. Phys.* 32(2):296 (1960).
- [35] P. G. Mezey; J. Pipek; *J. Chem. Phys.* 90(9):4916 (1989).

-
- [36] J. W. Verhoeven, P. Pasman; *Tetrahedron* 37:943 (1981).
- [37] M. N. Paddon-Row; *Acc. Chem. Res.* 15:245 (1982).
- [38] **(a)** M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row; *J. Phys. Chem.* 99:17497 (1995); **(b)** M. N. Paddon-Row, M. J. Shephard; *J. Am. Chem. Soc.* 119:5355 (1997).
- [39] **(a)** J. N. Gehlen, I. Daizadeh, A. A. Stuchebrukhov, R. A. Marcus; *Inorg. Chim. Acta* 243:271 (1996); **(b)** J. N. Gehlen, I. Daizadeh, A. A. Stuchebrukhov; *J. Chem. Phys.* 106(13):5658 (1996).
- [40] M. Braga, S. Larsson; *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.* 20:65 (1993).
- [41] J. N. Onuchic, P. C. P. Andrade, D. N. Beratan; *J. Chem. Phys.* 95:1131 (1991).
- [42] J. Lindenberg, Y. Öhrn; *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1973).
- [43] **(a)** S. S. Skourtis, J. N. Onuchic; *Chem. Phys. Lett.* 209(1):171 (1993); **(b)** S. S. Skourtis, D. N. Beratan, J. N. Onuchic; *Chem. Phys.* 176:501 (1993).
- [44] **(a)** C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. La Løe; *Quantum Mechanics*, Wiley-Interscience (1977); **(b)** A. S. Davydov; *Quantum Mechanics*, International Series in Natural Philosophy Vol. 1 (1976).
- [45] J. W. Evenson, M. Karplus; *J. Chem. Phys.* 96(7):5272 (1992).
- [46] **(a)** J. A. Pople, D. L. Beveridge; *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, N. York (1970); **(b)** W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience Publication (1986).
- [47] **(a)** I. N. Levine; *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey (1991); **(b)** N. S. Ostlund, A. Szabo; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York (1996).
- [48] C. C. Roothaan; *J. Rev. Mod. Phys.* 23:69 (1951).
- [49] S. F. Boys; *Proc. Roy. Soc. A* 200:542 (1950).
- [50] J. S. Binkley, R. Krishnan, J. A. Pople, R. Seeger; *J. Chem. Phys.* 72:650 (1980).
- [51] **(a)** A. Broo, S. Larsson; *Chem. Phys.* 148:103 (1990); **(b)** M. Braga, A. Broo, S. Larsson; *Chem. Phys.* 156:1 (1991); **(c)** M. Braga, S. Larsson; *J. Phys. Chem.* 96:9218 (1992); **(d)** M. Braga, S. Larsson; *Chem. Phys. Lett.* 200:573 (1992).
- [52] M. Braga, S. Larsson; *Int. J. Quant. Chem.* 44:839 (1992).
- [53] T. H. Dunning; *J. Chem. Phys.* 53:2823 (1970).

-
- [54] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch; *J. Phys. Chem.* 96:135 (1992).
- [55] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. P. Stewart, E. G. Zoebisch; *J. Am. Chem. Soc.* 107:3902 (1985).
- [56] M. J. S. Dewar, W. Thiel; *J. Am. Chem. Soc.* 99:4899 (1977).
- [57] **(a)** J. Del Bene, H. H. Jaffé; *J. Chem. Phys.* 48:1807 (1968); **(b)** J. Del Bene, H. H. Jaffé; *J. Chem. Phys.* 49:1221 (1968); **(c)** J. Del Bene, H. H. Jaffé; *J. Chem. Phys.* 50:1126 (1969); **(d)** R. L. Ellis, H. H. Jaffé, G. Kuehnlenz; *Theoret. Chim. Acta* 26:131 (1972).
- [58] **(a)** R. S. Mulliken; *J. Chem. Phys.* 23:1833 (1955); **(b)** R. S. Mulliken; *J. Chem. Phys.* 36:3428 (1962).
- [59] **(a)** J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal; *J. Chem. Phys.* 43:S129 (1965); **(b)** J. A. Pople, G. A. Segal; *J. Chem. Phys.* 43:S136 (1965); **(c)** J. A. Pople, G. A. Segal; *J. Chem. Phys.* 44:3289 (1966); **(d)** D. P. Santry, G. A. Segal; *J. Chem. Phys.* 47:158 (1967).
- [60] R. Pariser; *J. Chem. Phys.* 21:568 (1958).
- [61] **(a)** N. Mataga, K. Nishimoto; *J. Phys. Chem. (Frankfurt)* 12:335 (1957); **(b)** N. Mataga, K. Nishimoto; *J. Phys. Chem. (Frankfurt)* 13:140 (1957).
- [62] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh; *J. Chem. Phys.* 47:2026 (1967).
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision 5.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [64] S. S. Skourtis, D. N. Beratan; *J. Phys. Chem.* 101:1215 (1997).
- [65] Dessas fontes, disponíveis na Internet, fazem parte os seguintes grupos de pesquisa:

-
- (a) J. Whitmarsh, Govindjee; *The Paper: The Photosynthetic Process*, com dados extraídos do livro: G. S. Singhal, G. Renger, S. K. Sopory, K.-D. Irrgang, Govindjee; *Concepts in Photobiology: Photosynthesis and Photomorphogenesis*, Narosa Publishers, New Delhi, Kluwer Academic/Dordrecht, pags. 11-51; (b) M. J. Farabee; *On-Line Biology Book*; (c) A. G. Saenger; *Photosystem I: Free University of Berlin*; (d) UFMG/ICB – Prodabi; *Processamento de Dados em Bioquímica e Imunologia*; (e) USP: Prof. Gilberto Barbante Kerbauly.
- [66] H. Huzisige, B. Ke; *Photosynth. Res.* 38:185 (1993).
- [67] R. Hill, R. Scarisbrick; *Nature* 146:61 (1940).
- [68] Ruben, S. M. Randall, M. Kamen, J. L. Hyde; *J. Am. Chem. Soc.* 63:877 (1941).
- [69] H. Gest; *FEMS Microbiology Letters* 112:1 (1993).
- [70] A. W. Frenkel; *Photosynth Res.* 46:73 (1995).
- [71] L. N. M. Duysens; *Photosynth Res.* 21:61 (1989).
- [72] H. T. Witt; *Photosynth Res.* 29:55 (1991).
- [73] M. Calvin; *Photosynth. Res.* 21: 3 (1989).
- [74] P. Mitchell; *Nature* 191:144 (1961).
- [75] (a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel; *J. Mol. Biol.* 180:385 (1984); (b) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel; *Nature* 318:618 (1985); (c) J. Deisenhofer, J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, D. C. Rees, H. Michel; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 83:8589 (1986).
- [76] G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees; *Nature* 339:111 (1989).
- [77] (a) R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.* 24:966 (1956); (b) R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.* 26:867 (1957); (c) R. A. Marcus; *Disc. Faraday Soc.* 29:21 (1960); (d) R. A. Marcus; *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15:155 (1964); (e) R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.* 43:679 (1965); (f) R. A. Marcus; *Eletrochim. Acta* 13:995 (1968); (g) R. A. Marcus; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 74:7 (1982); (h) R. A. Marcus, N. Sutin; *Biochim. Biophys. Acta.* 811:265 (1985); (i) R. A. Marcus, N. Sutin; *Comments Inorg. Chem.* 5:119 (1986).
- [78] D. N. Kühlbrandt, Y. Wang, Fujiyoshi; *Nature* 367:614 (1994).
- [79] G. H. Krause, E. Weis; *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 42:313 (1991).
- [80] R. Blankenship; *Photosynth Res.* 33:91 (1992).
- [81] R. Debus; *Biochim. Biophys. Acta* 1102:269 (1992).

-
- [82] Govindjee, W. J. Coleman; *Scientific American* 262:50 (1990).
- [83] P. Joliot, G. Barbieri, R. Chabaud; *Photochem. Photobiol.* 10:309 (1969).
- [84] M. P. Klein, K. Sauer, Y. K. Yachandra; *Photosynth. Res.* 38:265 (1993).
- [85] J. Lavergne, W. Junge; *Photosynth. Res.* 38:279 (1995).
- [86] G. Renger; *Photosynth. Res.* 38:229 (1993).
- [87] R. Emerson; *Annu. Rev. Plant Physiol.* 9:1 (1958).
- [88] R. A. Chylla, J. Whitmarsh; *Plant Physiol.* 90:765 (1989).
- [89] Govindjee; *Photosynth. Res.* 25:151 (1990).
- [90] D. R. Ort, J. Whitmarsh; *Photosynth. Res.* 23:101 (1990).
- [91] **(a)** J. E. Guenther, A. Melis; *Photosynth. Res.* 23:105 (1990); **(b)** A. Melis; *Biochim. Biophys. Acta* 1058:87 (1991).
- [92] S. E. Martinez, D. Huang, A. Szczepaniak, W. A. Cramer, J. L. Smith; *Structure (Current Biology Ltd.)* 2:95 (1994).
- [93] S. Iwata, M. Saynovits, T. A. Link, H. Michel; *Structure* 4:567 (1996).
- [94] N. Krauss, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, W. Saenger; *Nature* 361:326 (1993).
- [95] **(a)** I. Witt, H. T. Witt, D. Di Fiore, M. Rögner, W. Hinrichs, J. Granzin, C. Betzel, Z. Dauter; *Phys. Chem.* 92:1503 (1988); **(b)** N. Krauß, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, W. Saenger; *Nature* 361:326 (1993); **(c)** N., Krauß, W.-D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, W. Saenger; *Nature Struct. Biol.* 3:965 (1996); **(d)** W.-D. Schubert, O. Klukas, N. Krauß, W. Saenger, P. Fromme, H. T. Witt; *J. Mol. Biol.* 272:741 (1997).
- [96] J. P. Abrahams, A. G. W. Leslie, R. Lutter, J. E. Walker; *Nature* 370:621 (1994).
- [97] D. Sabbert, S. Engelbrecht, W. Junge; *Nature* 381:623 (1996).
- [98] P. D. Boyer; *Biochim. Biophys. Acta* 1140:215 (1993).
- [99] R. J. P. Williams; *Nature* 355:770 (1992).
- [100] E. C. Kellogg, S. Kolaczowski, M. R. Wasielewski, D. M. Tiede; *Photosynth Res.* 22:47 (1989).
- [101] W. W. Parson, Z. T. Chu, A. Warshel; *Biochim. Biophys. Acta* 1017:251 (1990).

-
- [102] N Ivashin, B Källebring, S. Larsson, Ö. Hanson; *J. Phys. Chem B*. 102:5017 (1998).
- [103] H. A. Schreuder, S. Knight, P. M. G. Curmi, I. Andersson, D. Cascio, R. M. Sweet, C. I. Brändén, D. Eisenberg; *Protein Structure* 2:1136 (1993).
- [104] G. Schneider, Y. Lindqvist, T. Lundqvist; *J. Mol. Biol.* 211:989 (1990).
- [105] J. Newman, S. Gutteridge; *J. Biol. Chem.* 268:25876 (1993).
- [106] R. A. Houghton, G. M. Woodwell; *Scientific American* 260:36 (1989).
- [107] **(a)** N. S. Hush; *Trans. Faraday Soc.* 57:155 (1961); **(b)** N. S. Hush; *Eletrochim. Acta* 13:1005 (1968).
- [108] M. Lax; *J. Chem. Phys.* 20(11):1752 (1952).
- [109] T. L. Hill; *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications Inc., N. York (1960).
- [110] H. Eyring; *J. Chem. Phys.*, 3:107 (1935).
- [111] **(a)** V. G. Levich, R. R. Dogonadze; *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* 124:123 (1959); **(b)** V. S. Levich; *Adv. Eletrochem. Eletrochem. Eng.* 4:249 (1966); **(c)** R. R. Dogonadze, A. M. Kustetsov, V. G. Levich; *Eletrochim. Acta* 13:1025 (1968).
- [112] **(a)** N. R. Kestner, J. Logan, J. Jortner; *J. Phys. Chem.* 78:2148 (1974); **(b)** J. Ulstrup, J. Jortner; *J. Chem. Phys.* 63:4358 (1975); **(c)** J. Jortner; *J. Chem. Phys.* 64:4860 (1976).
- [113] J. J. Hopfield; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71:3640 (1974).
- [114] **(a)** I. N. Levine; *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey (1991); **(b)** N. S. Ostlund, A. Szabo; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York (1996).
- [115] D. N. Beratan, J. J. Hopfield; *J. Chem. Phys.* 81(12):5753 (1984).
- [116] **(a)** A. A. S. da Gama, J. N. Onuchic; *Theor. Chim. Acta* 69:89 (1986); **(b)** D. N. Beratan, J. J. Hopfield, J. N. Onuchic; *J. Phys. Chem.* 90:3707 (1986).
- [117] M. D. Newton; *J. Phys. Chem.* 92:3049 (1988).
- [118] A. A. S. da Gama; *J. Theor. Biol.* 142:251 (1990).
- [119] **(a)** C. Liang, M. D. Newton; *J. Phys. Chem.* 96:2855 (1992); **(b)** C. Liang, M. D. Newton; *J. Phys. Chem.* 97:3199 (1993); **(c)** C. Liang, M. D. Newton; *J. Chem. Phys.* 107(2):450 (1997).

-
- [120] G. B. Arfken; *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York (1966).
- [121] E. N. Economou; *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin (1990).
- [122] J. N. Onuchic, P. C. P. de Andrade, D. N. Beratan; *J. Chem. Phys.* 95(2):1131 (1991).
- [123] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre; *J. Am. Chem. Soc.*, 90(6):1499 (1968).
- [124] H. A. Kramers; *Physica* 1:182 (1934).
- [125] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo; *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1985).
- [126] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng; *Science* 252:103 (1991).
- [127] S. S. Skourtis, J. J. Regan, J. N. Onuchic; *J. Phys. Chem.* 98(13):3379 (1994).
- [128] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik; *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York (1965).
- [129] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery; *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, New York (1992).