
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DINÁMICA CUÁNTICA DE
SISTEMAS MOLECULARES
COMPLEJOS EN TIEMPO REAL**

Lic. María Belén Oviedo

Tesis presentada al Departamento de Postgrado como parte de los
requisitos para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Director: Prof. Dr. Cristián G. Sánchez

INFIQC - Departamento de Matemática y Física

Córdoba, Noviembre de 2013

Córdoba, 29 de Noviembre de 2013.

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Matemática y Física de la Facultad de Ciencias Químicas bajo la dirección del Dr. Cristián G. Sánchez y se presentará a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. Cristián Gabriel Sánchez

Comisión de Tesis:

Prof. Dr. Eduardo Andrés Coronado

Prof. Dr. Ezequiel Pedro Marcos Leiva

Prof. Dr. Domingo Mariano Adolfo Vera

Evaluador Externo:

Prof. Dr. Ernesto José Marceca

*A mi familia y Alexis,
por su amor y apoyo durante todos estos años...*

Agradecimientos

Índice general

Agradecimientos	v
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xvii
Abreviaturas	xix
Herramientas de Cómputo	xxi
Publicaciones	xxiii
Resumen	xxv
Abstract	xxvii
1. Introducción	1
2. Teoría	7
2.1. Teoría de la Matriz Densidad	9
2.1.1. Operador Densidad	9
2.1.2. Matriz Densidad Reducida	10
2.2. DFT	12
2.3. TD-DFT	14
2.4. DFTB	15
2.5. TD-DFTB	19
2.6. Perturbación Externa	20

2.6.1.	Perturbación Tipo Pulso	21
2.6.2.	Perturbación Tipo Láser	22
3.	Método Numérico	23
3.1.	Evolución de la Matriz Densidad Reducida	24
3.2.	Algoritmo de Integración	25
3.3.	Paralelización en GPU	28
3.3.1.	Arquitectura de una GPU: Ideas Básicas	29
3.3.2.	Programación en GPU: CUDA C++	30
3.4.	KRONOS: TD-DFTB	31
4.	Teoría de Respuesta Lineal	37
4.1.	Interacción de la Luz con la Materia	37
4.2.	Función Respuesta Lineal	39
4.3.	Polarizabilidad Lineal	42
4.4.	Función de Respuesta Lineal Cuántica	43
4.5.	Tensor de Polarizabilidad Cuántico	45
4.6.	Coefficiente de Absorción	46
5.	Modelo Analítico	51
5.1.	TD-DFRT	52
5.2.	Renormalización de la Excitación Electrónica	54
5.3.	Estudio del Acoplamiento de la Excitación Electrónica	59
5.3.1.	Acoplamiento: Dependencia con la Distancia	59
5.3.2.	Acoplamiento: Dependencia con la Orientación	65
5.3.3.	Acoplamiento: Presencia de un Campo Electroestático	65
5.4.	Conclusiones	69
6.	Pigmentos Fotosintéticos	71

6.1. Espectros de Absorción	72
6.2. Momento Dipolar de Transición	76
6.3. Comparación con Cálculos de TD-DFT y CIS	78
6.4. Estudio Temporal de la Excitación Electrónica	80
6.5. Conclusiones	83
7. Estudio del Acoplamiento entre Pigmentos Fotosintéticos	85
7.1. Dependencia con la Distancia	87
7.1.1. Dependencia con el Ángulo	92
7.2. Conclusiones	94
8. Primer Estudio Atomístico del Complejo Fenna-Matthews-Olson	97
8.1. Espectro de Absorción	100
8.2. Modelo de Excitones	102
8.2.1. Hamiltoniano de Excitones	103
8.3. Transferencia de la Excitación Electrónica	106
8.4. Conclusiones	112
9. Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes	115
9.1. Espectros de Absorción	118
9.2. Dinámica Electrónica del Mecanismo de Fotoinyección	121
9.3. Mecanismo de Inyección de Huecos	123
9.4. Corriente en Función de la Intensidad de \mathbf{E}_0	127
9.5. Conclusiones	129
10. Conclusiones Generales	131
A. Electrodinámica Molecular Clásica	135
A.1. Interpretación de la Invarianza de la Gauge	135
A.2. Gauge de Columb	136

A.3. Hamiltoniano de Acoplamiento Mínimo	138
B. Funciones de Green	141
Bibliografía	145

Índice de Figuras

3.1.	(a) Traza y (a) error relativo (Δ_r) de la energía total del sistema en función del tiempo y (c) histograma de Δ_r , para una nano-lámina de grafeno compuesta por 1906 átomos. El tiempo total de dinámica es 80 fs y el paso de tiempo utilizado es de 0,048 fs.	27
3.2.	Esquema que muestra las diferencias entre una CPU (a) y una GPU (b). ALU: Unidad Aritmética Lógica (en inglés: Arithmetic Logic Unit). L2: caché nivel 2.	29
3.3.	Esquema que muestra la programación heterogénea. A la izquierda se indica un programa que presenta dos secciones secuenciales y una en paralelo. El código serial se ejecuta en el <i>host</i> mientras que el código paralelo se ejecuta en el <i>device</i> . En este último se muestra la jerarquía por la cual se agrupan los hilos.	31
3.4.	Tiempo de propagación de KRONOS por paso de dinámica en función del número de orbitales atómicos calculados con una CPU Intel I7-2600k y una GPU NVIDIA GeForce GTX 480 para diferentes precisiones de número con coma flotante. (DP= Doble Precisión y SP= Simple Precisión)	34
4.1.	Esquema que describe la interacción del sistema con un agente externo. . .	40
4.2.	Discretización del tiempo.	40
4.3.	Coordenadas cartesianas de referencia: X, Y y Z . Las coordenadas de la molécula son: x, y y z , donde sólo se muestra la coordenada z , las otras dos son perpendiculares entre ellas y perpendicular a z . θ, ϕ y χ son los ángulos de Euler que relacionan ambos sistemas de coordenadas.	48
5.1.	Valor de expectación del momento dipolar en función del tiempo. (a) Dinámica completa (ec. 5.14). (b) Ampliación de la dinámica y superposición con el resultado analítico obtenido a partir de la ecuación 5.15.	55
5.2.	(a) Momento dipolar en función del tiempo luego de la aplicación de una atenuación. (b) Parte imaginaria de la polarizabilidad dinámica en función de la energía de excitación para un TLS sin autoconsistencia.	57
5.3.	Espectro de absorción óptico para el TLS con autoconsistencia. Se ha variado el parámetro de Hubbard.	57

5.4.	Energía de excitación electrónica en función del parámetro de Hubbard. La línea roja es el gráfico correspondiente a la función 5.21.	58
5.5.	Espectro de absorción para dos TLS.	60
5.6.	Energía de excitación electrónica en función de la distancia entre los TLS. La línea roja es el gráfico correspondiente a la función $E = \frac{2 \beta \mu_{01} ^2 k_0}{\omega_0 r^3}$	61
5.7.	Valor de expectación del momento dipolar de un TLS cuando se perturba con un láser. La línea roja corresponde al gráfico de la función 5.26, donde $\mu_D = 1,0$ u. a., $\omega = 0,98$ hartree y $E_0 = 1 \times 10^{-4}$ V/Å. Para la dinámica electrónica se consideró un sistema autoconsistente, donde $U = 0,5$ u. a. . . .	62
5.8.	Representación de dos TLS separadas por una distancia igual a \mathbf{r} . Ambos TLS están caracterizados por un momento dipolar $\boldsymbol{\mu}_I$, θ es el ángulo entre los dipolos, α y β son los ángulos entre cada dipolo y el vector \mathbf{r}	63
5.9.	Valor de expectación del momento dipolar en función del tiempo para cada TLS cuando se encuentran separados por 10Å	64
5.10.	Momento dipolar de TLS_A en escala logarítmica. La línea roja corresponde al gráfico de la ec. 5.29 donde se ha ajustado los extremos locales de las oscilaciones a una función cuadrática.	64
5.11.	Valor absoluto del valor de expectación del momento dipolar del TLS_A en función de β . La distancia entre los dos TLS es igual a 10Å	65
5.12.	Espectro de absorción óptico para el TLS con autoconsistencia en presencia de un campo electrostático.	66
5.13.	Espectro de absorción óptico para el TLS en presencia (y en ausencia) de un campo electrostático.	67
5.14.	Energía de excitación electrónica en función de r . La línea roja es el gráfico correspondiente a la función 5.32.	68
5.15.	Evolución temporal del momento dipolar del TLS aceptor de la excitación electrónica en presencia (negro) y en ausencia (rojo) de un campo electrostático.	69
6.1.	Modelo molecular de una clorofila, se muestra la estructura del anillo porfirínico, la numeración de los átomos de carbono y las direcciones de polarización de las excitaciones más importantes. Para llevar a cabo los cálculos, se reemplazó el sustituyente R (una cadena fitol) por el átomo de H.	72

6.2.	Comparación entre los espectros de absorción ópticos calculados (moléculas en vacío) y experimentales para una serie de clorofilas y bacterioclorofilas: (a) Chla, (b) Chlb, (c) BChla, (d) BChlb, (e) BChle. Las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos obtenidos como se explica en el texto, las líneas discontinuas muestran los resultados experimentales de [121] . . .	74
6.3.	Espectros de absorción de la Chla cuando se ilumina a la molécula con luz polarizada sobre el eje x (línea discontinua) y sobre el eje y (línea continua).	75
6.4.	Esquema que muestra la dirección del momento dipolar en coordenadas esféricas. N_i es el átomo de nitrógeno correspondiente al i -ésimo anillo. ϕ es el ángulo azimutal de su proyección ortogonal sobre el plano xy , θ es el ángulo polar. μ_{Q_y} es la magnitud del momento dipolar de transición.	76
6.5.	Variación temporal del momento dipolar para la Chla en respuesta a una perturbación con un láser continuo. La intensidad del campo es $0,1 \text{ mV}/\text{Å}$ y $\hbar\omega_{Q_y} = 1,9 \text{ eV}$ (ver figura 6.2(a)).	77
6.6.	Comparación de los errores relativos en la predicción de la energía de absorción de la banda Q_y (a) y gráfico de correlación de las energías de absorción obtenidos por los métodos de TD-DFTB, TD-DFT y CIS (b)	79
6.7.	Correlación entre los vectores del MDT obtenidos a partir de TD-DFTB, TD-DFT y CIS. (a) Magnitud del MDT (b) ϕ (c) θ . Las líneas corresponden al ajuste lineal de los datos. Se muestran en los gráficos la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (R).	80
6.8.	Variación temporal de la probabilidad de transición de la BChla (izquierda) y BChle (derecha) en respuesta a una iluminación láser en sintonía con la transición electrónica Q_y	81
6.9.	Densidad de la probabilidad de transición de (a) BChla y (b) BChle. Se muestra el plano xy y la dirección de la transición electrónica Q_y (línea roja).	83
7.1.	Acoplamiento de la excitación electrónica Q_y entre dos Chla (alineadas sobre el eje y) en función de la distancia entre los átomos de magnesio (r). la línea continua al gráfico de la función 5.25	87
7.2.	Valor absoluto del momento dipolar registrado en función del tiempo para cada una de las Chla en respuesta a una perturbación tipo láser. El campo externo se aplica a una de las moléculas (a) mientras que la otra (b) es estimulada por la oscilación de la carga de la primera. La distancia entre los átomos de magnesio es $21,0 \text{ Å}$ y las moléculas se encuentran alineadas a lo largo de la transición Q_y	89

7.3.	Evolución de la población de los orbitales moleculares para cada una de las Chla, en el panel de arriba se grafican los orbitales que se ocupan y en el panel de abajo los orbitales que se desocupan. Las líneas de color azul corresponden a los OM de la Chla que es iluminada por el láser y las líneas rojas corresponden a los OM de la Chla que aceptan la excitación electrónica.	90
7.4.	(a) Momento dipolar para la molécula aceptora en escala logarítmica μ^A y (b) error relativo porcentual (σ_r) en función de la distancia entre los átomos de magnesio. La línea sólida corresponde al gráfico de la función 7.4 donde $ \mu_D ^2 = \mu_A ^2 = 1,03 \text{ e}^2 \text{ \AA}^2$.	91
7.5.	Histograma de la distancia entre los pigmentos fotosintéticos en los complejos antenas más comunes en la naturaleza [151–156].	92
7.6.	Momento dipolar de la molécula aceptora, μ_A en función con el ángulo β . La distancia entre los átomos de Mg es 20 Å.	93
7.7.	Momento dipolar de la molécula aceptora (panel superior) y error relativo porcentual (panel inferior) en función $ \cos(\beta) $ para distintas distancias (r) entre los átomos de magnesio. La línea sólida es el gráfico de la función 7.4.	94
8.1.	Esquema del aparato fotosintético de la bacteria verde dependiente del azufre. La luz se absorbe en una antena denominada clorosoma que contiene hasta 25000 moléculas de BChl. La energía absorbida crea excitaciones electrónicas en estas moléculas y se acumula en la base. Esta base está conectada al centro de reacción a través del complejo FMO. Este complejo actúa como un cable energético y transfiere la energía de excitación al centro de reacción con una eficiencia cercana al 100%. En el centro de reacción, la excitación se atrapa por medio de reacciones fotoquímicas y se almacena en la forma de energía química.	98
8.2.	(Izquierda) Esquema del complejo FMO, el eje de simetría se encuentra perpendicular al plano del papel. (Derecha) Sobre el monómero se coloca el número de moléculas que se utiliza en este trabajo.	99
8.3.	Espectros de absorción para el complejo FMO completo sin la matriz proteica (a) y para las diferentes subunidades (b).	101
8.4.	(a) Espectro de absorción de una subunidad del complejo FMO en la presencia del campo electrostático generado por los átomos de la matriz proteica. (b) Espectro de absorción del complejo FMO experimental [151].	102
8.5.	Comparación entre los espectros de absorción obtenidos a partir TD-DFDTB y por medio del modelos de excitones (ec. 8.6) para una BChla (a) y para un dímero de BChla (b).	104

8.6.	Comparación entre los espectros de absorción obtenidos a partir TD-DFDTB y por medio del modelos de excitones (ec. 8.6) para una subunidad del FMO (a) y para el FMO (b) y para el FMO con acoplamiento dipolar solamente (c).	105
8.7.	Valor absoluto del momento dipolar para la BChl _a 8 en ausencia (a) y en presencia (b) del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.	106
8.8.	Valor absoluto del momento dipolar para los pigmentos dentro de una subunidad en ausencia del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.	108
8.9.	Valor absoluto del momento dipolar para los pigmentos dentro de una subunidad en presencia del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.	109
8.10.	Fotos instantáneas de la transferencia de la energía de excitación electrónica en una de las subunidades del complejo FMO en ausencia del entorno proteico. La escala de colores indica la magnitud del momento dipolar. . .	110
8.11.	Fotos instantáneas de la transferencia de la energía de excitación electrónica en una de las subunidades del complejo FMO en presencia del entorno proteico. La escala de colores indica la magnitud del momento dipolar. . .	111
9.1.	Esquema que muestra los mecanismos de inyección electrónica tipo I y II que ocurren en una DSSC.	116
9.2.	Compuestos estudiados como fotosensibilizadores: ALZ (alizarina) (a), C343 (cumarina C343) (b), Pht-Ti (Ti(Ph-tetra-tBu)(catechol-CO ₂ H)) (c), DA (d), NAP (1,2-naftalenodiol) (e).	117
9.3.	Espectros de absorción del colorante libre (línea negra) y del colorante adsorbido en una nanopartícula de TiO ₂ (línea roja). ALZ (a), C343 (C343) (b), Pht-Ti (c), DA (d), NAP (e).	119
9.4.	Gráfico del orbital molecular ocupado de mayor energía (rojo) y del orbital molecular desocupado de menor energía (azul) para (a) NAP+TiO ₂ y (b) ALZ+TiO ₂ , superpuestos sobre las respectivas estructuras atómicas.	121
9.5.	Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para el colorante como para la nanopartícula (a) NAP+TiO ₂ y (b) DA+TiO ₂	122
9.6.	Evolución de las poblaciones en función del tiempo para NAP+NP (a) y DA+NP (b).	123

9.7. (a)Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para Pht-Ti como para la NP. (b) Evolución de las poblaciones en función del tiempo. (c) Densidad de estados total (línea negra) y densidad de estados proyectada sobre el colorante para Pht-Ti+TiO ₂	124
9.8. Esquema que muestra el mecanismo de inyección de huecos.	125
9.9. HOMO (rojo) y LUMO (azul) para (a) Pht-Ti+TiO ₂ y (b) DA+TiO ₂ . . .	126
9.10. (a) Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para el colorante como para la nanopartícula de Pht-Ti+TiO ₂ cuando se excita al sistema a 4,2 eV. (b) Evolución de las poblaciones con el tiempo.	127
9.11. Esquema de inyección de electrones para el complejo Pht-Ti+NP.	127
9.12. Pendiente de las medias temporales de las cargas de Mulliken en función de: E^2 para el NAP (a) y E^3 para (b) Pht-Ti y (c) DA. Las líneas rectas corresponde a la regresión lineal de los datos. La pendiente (k_t) y el coeficiente de correlación (R) se muestran en la figura.	128
A.1. Esquema que muestra dos marcos de referencia posibles relacionados por la rotación del plano.	135
B.1. Gráfico que muestra la integración de camino alrededor del polo	143

Índice de Tablas

3.1.	Partición de la energía total electrónica con respecto $\text{Tr}[\hat{H}^0 \hat{\rho}]$ y E_{2do} para distintos tamaños de láminas de grafeno. En la última columna se muestra la relación, η , entre estos dos términos.	28
3.2.	Rendimiento de punto flotante teórico.	29
5.1.	Acoplamiento electrónico entre dos TLS en presencia y ausencia de un campo electrostático externo.	68
6.1.	Coordenadas esféricas del vector MDT para una serie de pigmentos fotosintéticos. $ \mu_{Q_y} ^2$ es el cuadrado de la magnitud del MDT correspondiente a la transición electrónica Q_y . ϕ es el ángulo medido en sentido antihorario entre el MDT y el eje molecular y , θ es el ángulo formado por el MDT y el eje molecular z . Ver figura 6.4. *[131, 132]	77
6.2.	Comparación entre los valores de MDT, $ \mu_{Q_y} ^2$ (Debye ²) calculados y los resultados experimentales encontrados en la literatura.*[131, 132]	80
9.1.	Comparación entre las energías de absorción (eV) para diferentes colorantes sobre TiO_2 +NP en vacío obtenidos a partir de TD-DFTB y resultados experimentales que se encuentran en bibliografía.	118

Abreviaturas

DFT: Teoría del funcional de densidad electrónica
DFTB: Tight-binding derivado de la Teoría del funcional de densidad
QM-MM: Quantum Mechanics - Molecular Mechanics
DOS: Densidad de estados
NP: Nanopartículas
TB: Modelo de Tight-Binding
TD-DFT: Teoría del funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo
TEE: transferencia de la Excitación Electrónica
TLS: Sistema de dos niveles
Chla: clorofila *a*
Chlb: clorofila *b*
Chld: clorofila *d*
BChla: bacterioclorofila *a*
BChlb: bacterioclorofila *b*
BChlc: bacterioclorofila *c*
BChle: bacterioclorofila *e*
MDT: Momento dipolar de transición
HF: Hartree Fock
CIS: simple excitación en interacción de configuraciones
DSSC: Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes
Pht-Ti: ftalocianina de titanio

Herramientas de Cómputo

El departamento de Matemática y Física de la Facultad de Ciencias Químicas UNC, donde se lleva cabo el presente trabajo de tesis, cuenta con los siguientes recursos computacionales, que fueron empleados para la realización del cálculo numérico presentado en esta tesis:

- Cinco estaciones de trabajo con procesadores multinúcleo y seis a ocho gigabytes de RAM, estas estaciones están equipadas además con un total de cinco tarjetas gráficas NVIDIA GTX480 con 1.5 Gb de RAM cada una.
- Acceso a las supercomputadoras Cristina y Mendieta dependientes del Centro de Computación de Alto Desempeño de la UNC (<http://ccad.unc.edu.ar>). Cristina cuenta con 540 núcleos y red de interconexión Infiniband. El cluster Mendieta dispone 16 procesadores Intel Xeon E5-2680 de 8 núcleos c/u y 32 Gb de memoria RAM, además de doce tarjetas gráficas NVIDIA Tesla M2090 y cuatro NVIDIA Tesla C2070 con 6 GB de RAM c/u. También cuenta con una red de interconexión Infiniband.

Publicaciones

Parte de los resultados de esta tesis fueron publicados en los siguientes trabajos:

- *“Dynamical simulation of the optical response of photosynthetic pigments”*
M. Belén Oviedo, Christian F. A. Negre, Cristián G. Sánchez, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 6706.
- *“Transition dipole moments of the Q_y band in photosynthetic pigments”*
M. Belén Oviedo, Cristián G. Sánchez, J. Phys. Chem. A, 115 (2011) 12280.
- *“Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye-Nanoparticle Complex”*
Christian F. A. Negre, Valeria C. Fuertes, M. Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, Cristián G. Sánchez, J. Phys. Chem. C, 115 (2012) 4748.
- *“Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells”*
M. Belén Oviedo, Ximena Zarate, Christian F. A. Negre, Eduardo Schott, Ramiro Arratia-Pérez, Cristián G. Sánchez, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 2548.
- *“A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO_2 ”*
Valeria C. Fuertes, Christian F. A. Negre, M. Belén Oviedo
Franco P. Bonafé, Fabiana Y. Oliva, Cristián G. Sánchez, J. Phys.: Condens. Matter, 25 (2013) 115304.

Resumen

La presente tesis estudia la transferencia de la excitación electrónica (TEE) involucrada en el proceso primario de la fotosíntesis así como también el mecanismo de fotoinyección electrónica en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). El formalismo teórico que se utiliza se basa en el modelo de *tight-binding* derivado de la teoría del funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo (TD-DFTB). Este método se implementó en el código **KRONOS**, donde se propaga la matriz densidad de un electrón en lugar de la función de onda cuando se aplica una perturbación externa, y el algoritmo utilizado para integrar la ecuación de movimiento es el *Leapfrog*.

En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos del DFTB autoconsistente y del TD-DFTB. La implementación numérica de este formalismo se detalla en el capítulo 3, en este capítulo se presentan los fundamentos teóricos para obtener el propagador de la matriz densidad reducida, se construye el algoritmo de propagación de esta matriz cuando el hamiltoniano es dependiente del tiempo y se muestra detalladamente la estructura del código **KRONOS** así como su implementación tanto en CPU como en GPU. En el capítulo 4 se presenta la teoría de respuesta lineal, la cual permite estudiar la interacción de campos electromagnéticos con la materia cuando la perturbación es pequeña. Se describe la respuesta cuántica de un sistema cuando se aplica un campo eléctrico dependiente del tiempo y se deduce la expresión de la polarizabilidad dinámica en base a las funciones de Green.

Por otro lado, se desarrolló un modelo analítico basado en el sistema de dos niveles (TLS) que permitió comprender la influencia de las propiedades moleculares en las excitaciones electrónicas (capítulo 5) así como también en el acoplamiento entre dos TLS, y así describir y comprender el comportamiento de sistemas más grandes. Además, los resultados analíticos obtenidos a partir del estudio de la dinámica del TLS fueron utilizados como referencia para validar el código **KRONOS**.

En capítulo 6 se muestran resultados de los cálculos de espectros de absorción de varios pigmentos fotosintéticos así como también los momentos dipolares de transición correspondientes a la excitación electrónica Q_y . Estos parámetros ópticos se compararon con resultados obtenidos a partir de TD-DFT y HF/CIS y con resultados experimentales encontrados en bibliografía. Además, se describe con profundidad la excitación electrónica en función de la evolución temporal de las poblaciones de los orbitales moleculares participantes. Por otra parte, se estudia el acoplamiento de los pigmentos fotosintéticos en el capítulo 7 y se analiza en particular la influencia de la interacción dipolar en la transferencia de la excitación electrónica.

El método TD-DFTB implementado en el código **KRONOS** se aplicó para el cálculo del

espectro de absorción del complejo antena FMO de la bacteria *Prosthecochloris aestuarii* (capítulo 8) y se comparó con el experimental encontrado en bibliografía. Por otro lado, a partir del modelo de excitones se calculó el espectro de absorción, se estudió el acoplamiento dipolo-dipolo entre las excitaciones electrónicas y se describió el rango de validez de este modelo. Luego, se estudió el mecanismo de TEE a partir de la simulación de la dinámica electrónica en tiempo real del complejo FMO considerando la estructura molecular completa, donde se describe la influencia del campo electrostático de la proteína en el mecanismo el transporte de la excitación.

Por último, en el capítulo 9 se analiza el mecanismo de inyección electrónica en las DSSC mediante un tratamiento teórico totalmente cuántico. Se calcularon los espectros de absorción y la evolución de las ocupaciones de los orbitales moleculares para un conjunto grande de complejos colorante+TiO₂ lo cual permitió clasificar los distintos sistemas en base a su mecanismo de inyección. Además, se describió de una manera profunda el mecanismo de inyección de huecos desde el colorante a la banda de valencia de la nanopartícula semiconductor.

Palabras claves: Dinámica cuántica, transferencia de la excitación electrónica, transferencia de carga, fotosíntesis, celdas solares sensibilizadas por colorantes.

Abstract

The work presented in this thesis studies the electronic excitation transfer (EET) involved in the primary process of photosynthesis, as well as the photoinjection mechanism in dye-sensitized solar cells (DSSC). The theoretical formalism used is based on the time-dependent density functional tight-binding (TD-DFTB). This method is implemented in the code named **KRONOS**, which propagates the one electron matrix density instead of the wave function when an external field is applied, and the *Leapfrog* algorithm is used to integrate the equation of motion.

Chapter 2 describes the theoretical foundations of self-consistent DFTB and TD-DFTB. The numerical implementation of this formalism is detailed in chapter 3. This chapter presents the theoretical framework in order to obtain the propagator of the reduced density matrix, and how to build the propagation algorithm of this matrix when the Hamiltonian is time dependent as well as the code structure of **KRONOS** and its implementation in both CPU and GPU. Chapter 4 presents linear response theory. This theory allows to study the interaction of matter with time dependent electromagnetic fields, when the intensity of the field is small. Furthermore, it describes the quantum response of a system when an electric field is applied to a system in equilibrium and is deduced the expression from the dynamical polarizability expressed in terms of the system's Green's functions.

On the other hand an analytical model is developed based on the two-level system (TLS) which provides a deep insight into the influence of the molecular properties in electronic excitations (chapter 5) as well as in the coupling between two TLS, and it enables the description of the behavior of large systems. Furthermore, the analytical results obtained from the study of the TLS quantum dynamics were used as references to validate the **KRONOS** code.

In chapter 6 we calculated the absorption spectra of various photosynthetic pigments as well as the transition dipole moments corresponding to the Q_y excitation. We compare these optical parameters with results obtained from TD-DFT and HF/CIS and with experimental results found in the literature. This chapter also describes the electronic excitation, analyzing the time evolution of the participating molecular orbitals populations. Moreover, in chapter 7 we study the coupling between photosynthetic pigments, in particular, we described the influence of dipole interaction in the electronic excitation transfer.

The TD-DFTB method implemented in **KRONOS** is applied to the calculation of the absorption spectrum of the FMO complex of the *Prosthecochloris aestuarii* bacteria (chapter 8) and is compared with experimental results found in literature. Furthermore, from an exciton model we calculated the optical spectrum of the FMO complex and study the

dipole-dipole coupling between electronic excitations describing the range of validity of this model. Then, we study the mechanism of EET from the simulation of electron dynamics of the FMO complex in real time, where the complete molecular structure was considered. We described how the electrostatic field of the protein influences in the excitation transport mechanism.

Finally, in Chapter 9 we analyze the photoinjection mechanism in DSSC using a fully quantum theoretical treatment. We calculated the absorption spectra, the evolution of molecular orbital occupations for a large set of dye +TiO₂ complex, which allowed us to classify the different systems based on the injection mechanism. We also describe in detail the hole injection mechanism, where the valence band of the semiconductor nanoparticle transfers electrons to the dye.

Keywords: Quantum dynamics, electronic excitation transfer, charge transfer, photosynthesis, dyes sensitized solar cells.

Capítulo 1

Introducción

...el gran libro, siempre abierto y que hay que esforzarse en leer, es el de la Naturaleza; los otros libros han salido de éste y ahí residen las equivocaciones e interpretaciones de los hombres.

A. Gaudí (1852-1926)

Desde el comienzo de la historia, el hombre ha estado fascinado por el Sol, el proveedor de luz y calor que sustenta la vida en la Tierra. El Sol brilla desde hace unos 4,5 billones de años [1] y con la excepción de algunos organismos quimioautótrofos capaces de sustituir toda su necesidad energética a partir de compuestos inorgánicos como el H_2S ; esta estrella es la fuente de energía que sustenta la mayoría de la biósfera a través del proceso fotosintético [2]. Este proceso fija el dióxido de carbono (CO_2) atmosférico a carbohidratos a partir de la absorción de la energía solar por las plantas, algas y algunas bacterias. El oxígeno que es liberado por las plantas es parte del proceso de regeneración de la atmósfera y es un componente importante para la subsistencia de los seres humanos y de los animales. La fotosíntesis provee también de forma indirecta la mayor parte de la energía que consume hoy la sociedad humana: los combustibles fósiles. Estos combustibles son el producto de la descomposición anaeróbica de vegetales y organismos marinos que se acumularon durante el período carbonífero que tuvo lugar hace unos 300 millones de años. Además, durante este período la fotosíntesis dió origen a la composición actual de la atmósfera terrestre [2].

Los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas) que sustentan la mayor parte del consumo de energía en el mundo, se están agotando y en unas décadas se espera su agotamiento total [3]. Por otra parte, la combustión de estos recursos acarrear grandes problemas en el medio ambiente como la contaminación atmosférica, producida por la liberación de gases como óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados. Además, la utilización masiva de los combustibles fósiles conduce a unos de los efectos más importantes en el balance ecológico como es el calentamiento global debido al efecto invernadero generado por la emisión de CO_2 a la atmósfera por parte de estos combustibles [4]. Por lo tanto, es imprescindible la utilización o el desarrollo de

otras fuentes de energía que reemplacen la dependencia actual de los combustibles fósiles. Las fuentes de energías renovables como la solar, eólica, hidráulica, entre otras, son los candidatos que pueden llenar el vacío sustentable o la dependencia de los combustibles fósiles.

En la actualidad la fotosíntesis proporciona el 14% de la energía del mundo, principalmente como madera para combustible y en un futuro este proceso podría ser aprovechado para proveer una mayor fracción a nuestras necesidades energéticas [2]. El producto final de la fotosíntesis es el material orgánico denominado biomasa y es una rica reserva de energía que puede ser quemada para liberar calor como también, convertida por medio de procesos químicos o biológicos a biocombustibles como el metano o etanol. En este proceso, el CO_2 se fija en la biomasa por la fotosíntesis y es utilizado como fuente de energía. A medida que se consume la biomasa, el CO_2 se libera y de esta manera se recicla, evitando el incremento de la concentración de este compuesto en la atmósfera.

La palabra fotosíntesis proviene del griego *foto* (luz) y *síntesis* (síntesis) que significa literalmente *síntesis con luz* [5]. Actualmente se define a la fotosíntesis como [6]:

El proceso por el cual la energía solar es capturada y almacenada por un organismo. La energía almacenada es utilizada para llevar a cabo procesos celulares.

Esta definición incluye al proceso fotosintético llevado a cabo en plantas y en bacterias, donde los cromóforos que absorben la luz y conducen al almacenamiento de la energía se basan en anillos porfirínicos como las clorofilas.

En células fotosintéticas eucariotas la fotosíntesis se lleva a cabo en estructuras subcelulares denominadas **cloroplastos**. El cloroplasto contiene todos los pigmentos fotosintéticos que se encuentran asociados a una membrana extensa denominada **tilacoide** y es donde se produce la absorción de la luz solar y las primeras reacciones que transforman la luz en energía química. El interior acuoso del cloroplasto se denomina **estroma** y contiene las enzimas solubles, en esta región se llevan a cabo las reacciones metabólicas del carbono y se producen los productos que son exportados a otros sitios de las plantas para conducir procesos celulares [6].

El proceso fotosintético se puede dividir en cuatro etapas: (1) absorción de la luz solar y transferencia de energía por los complejos antenas, (2) transferencia electrónica primaria en el centro de reacción, (3) estabilización de la energía y (4) síntesis y exportación de los productos estables [6]. Tradicionalmente se han utilizado los términos de **reacciones claras** y **oscuras** para describir diferentes etapas en el almacenamiento de la energía solar. Las tres primeras etapas forman parte de las reacciones claras y la cuarta etapa forma parte de las reacciones oscuras. A continuación se describirán los avances en el estudio del proceso primario de la fotosíntesis porque el estudio de esta etapa forma parte de los objetivos de esta tesis. Un análisis detallado de los otros pasos de la fotosíntesis se puede encontrar en el libro de R. Blankenship [6].

A finales del siglo XIX se pensaba que cada pigmento fotosintético absorbía la luz solar y producía la reducción del CO_2 , pero en 1932 Emerson y Arnold introdujeron el concepto de antenas en la fotosíntesis [2]. En sus experimentos estudiaban la eficiencia en

la producción de oxígeno en algas y demostraron que menos del 0,05 % de los pigmentos contribuían directamente a las reacciones fotoquímicas [7, 8]. En la actualidad se conoce que las antenas consisten en un conjunto de pigmentos fotosintéticos como clorofilas y carotenoides [6] que se encuentran embebidos en una matriz proteica en posiciones fijas. Estos pigmentos actúan como recolectores de luz: absorben la energía solar y la transfieren a otros pigmentos que se encuentran en los centros de reacción. Esta transferencia de energía ocurre con una eficiencia cuántica cercana al 100 % es decir, por cada fotón absorbido ocurre una reacción fotoquímica [9]. Existen diferentes modelos que permiten tener una imagen acerca del funcionamiento de antena y de su organización [6], el modelo más utilizado para describir el flujo de energía es el de *embudo energético* donde la energía de excitación de los pigmentos que se encuentran cerca del centro de reacción es más baja que la energía de los pigmentos que se excitan inicialmente, de esta manera el flujo es unidireccional y su destino final es el centro de reacción. Para que el flujo de energía ocurra es imprescindible la existencia de acoplamientos electrónicos entre los estados excitados locales, este acoplamiento se produce por interacciones Coulómbicas [6]. Según la magnitud del acoplamiento entre los estados excitados el mecanismo físico de la transferencia de energía se puede explicar a partir de la teoría de Förster [10] o el modelo de excitones de Frenkel [11, 12].

La teoría de Förster [10] se aplica cuando el acoplamiento es débil y es descrito por interacciones dipolares. En esta teoría la transferencia de energía ocurre de manera no radiativa, donde la excitación de un cromóforo (donor) y su posterior relajación conduce a la excitación de un segundo cromóforo (aceptor) que se encuentra próximo al primero. Si dos pigmentos se encuentran separados por algunos Ångströms, y su transición es permitida, la transferencia de energía entre un donador y un aceptor ocurre principalmente a través del mecanismo Coulómbico donde la eficiencia depende principalmente del acoplamiento entre el espectro de fluorescencia del donador y el espectro de absorción del aceptor [6]. En esta teoría, se puede imaginar que la energía de excitación *salta* de un pigmento a otro y la dirección del flujo dependerá de la diferencia de energía entre los pigmentos participantes en el complejo antena. Por otra parte, cuando el acoplamiento es fuerte, la transferencia de energía se puede explicar en base al modelo de excitones propuesto por Frenkel [11, 12]. El acoplamiento en este caso también es descrito por interacciones Coulómbicas aunque es lo suficientemente fuerte como para influir en los espectros de absorción de los pigmentos involucrados. De esta manera, se sustituye el conjunto de estados excitados de las moléculas individuales por un conjunto nuevo de estados excitados característico del sistema acoplado. En este modelo la energía de excitación no se encuentra localizada en un solo pigmento sino que se deslocaliza sobre un grupo de pigmentos involucrados en el acoplamiento excitónico. La transferencia de la energía de excitación es coherente y nuevamente la dirección de la transferencia de energía dependerá de la diferencia de energía con la particularidad de que la excitación no salta entre los pigmentos sino que la excitación electrónica es conjunta de muchos pigmentos fotosintéticos.

Evidencias experimentales recientes demostraron que la teoría de Förster, donde la energía *salta* entre los pigmentos, no se aplica para explicar el mecanismo de transferencia de energía en el complejo FMO (Fenna-Mathews-Olson). Los experimentos que se llevaron a cabo, basados en espectroscopia 2D, demostraron que los acoplamientos de los estados excitados se encuentran deslocalizados y de esta manera encontraron distintos caminos

en el transporte de energía que dependen especialmente en el detalle espacial de las funciones de onda del estado excitado del complejo proteico [13]. Los distintos caminos de transferencia de energía indican la existencia de coherencia cuántica en el transporte de la excitación, sin embargo, en este trabajo no se realizó un análisis detallado de este fenómeno. Engel *et al.* [14] extendieron las investigaciones anteriores y mostraron de manera directa la existencia de coherencia cuántica en el mecanismo de transferencia de energía con una extensión temporal bastante larga. Estos resultados experimentales, junto con otros [15–17], sugirieron que la matriz proteica parece suprimir los procesos de decoherencia¹, inclusive a temperatura ambiente, y permite que la excitación electrónica conjunta de un grupo grande de pigmentos evolucione coherentemente durante un tiempo largo. De esta manera, la excitación puede explorar infinitos caminos de relajación en ese período y así lograr una enorme eficiencia [15]. A partir de las observaciones experimentales una gran variedad de modelos teóricos han sido aplicado para explicar [19–26]:

- La duración de la coherencia en el complejo antenas,
- el rol que cumple la proteína en el mecanismo de supresión de la decoherencia,
- la cooperación de la coherencia cuántica en el transporte de la energía de excitación para que llegue al centro de reacción.

Las conclusiones obtenidas en la mayoría de los trabajos indican que el largo tiempo de coherencia observado en los experimentos llevados a cabo a temperaturas fisiológicas se debe un defasaje puro en la coherencia debido al ruido generado por las fluctuaciones en la proteína [27, 28]. El valor de este defasaje tiene que ser intermedio, es decir, cuando es pequeño o nulo (temperaturas bajas) el desorden en el sistema determinando por las diferencias en las energías de excitación de los pigmentos (sistema cuántico puro) aumenta la localización de la coherencia entre los sitios con mayor acoplamiento. En cambio, cuando el defasaje es grande (temperaturas altas), el transporte se encuentra limitado por el efecto Zeno donde la decoherencia hace que la excitación se localice en un estado y no evolucione más. Por lo tanto, la proteína genera un ambiente donde existe un balance adecuado entre procesos coherentes y decoherentes, de manera tal que el defasaje en la coherencia produce cierto grado de decoherencia en la evolución de la excitación electrónica permitiéndole escapar de mínimos locales de energía, pudiendo así explorar varios caminos. Por otro lado, aún no se sabe si la dinámica de la coherencia cuántica es crítica para la eficiencia en la transferencia de energía en sistemas grandes y se ha demostrado que la eficiencia es mayor en comparación con el mecanismo clásico de Förster [29], aunque sigue siendo menor que la observada en la naturaleza. Sin embargo, la coherencia presenta oportunidades para controlar la transferencia de energía en agregados de cromóforos porque modifica el mecanismo de que describe el *salto* aleatorio de la energía entre pigmentos que se asume en la teoría de Förster [30].

Como se mencionó en el párrafo anterior, experimentalmente se ha demostrado la presencia de coherencia en el transporte de la excitación electrónica, no obstante, los modelos

¹La decoherencia es el proceso natural por el cual un sistema cuántico preparado en un estado cuántico puro degenera en una de las múltiples alternativas clásicamente permitidas a través de la interacción con el medio ambiente [18].

teóricos no pueden explicar el rol de la coherencia en la eficiencia cuántica. Por otro lado, el embudo energético puede explicar el transporte unidireccional de la energía en el complejo FMO pero este modelo no puede explicar la transferencia en otros complejos como el fotosistema II, debido a que este complejo proteico no presenta un embudo energético sustancial. Además, algunos científicos especulan que la función de la proteína es brindar robustez y fotoprotección en el mecanismo coherente de la evolución de la excitación en estos complejos en lugar de brindar una eficiencia alta [31–34]. Por lo tanto, aún queda por determinar una idea cabal acerca del mecanismo de transferencia de energía, en particular, el rol de la coherencia en sistemas biológicos [30].

El estudio minucioso sobre la captura, transferencia y almacenamiento de la energía solar por parte de los sistemas fotosintéticos, resulta de una importancia aplicada fundamental en futuras aplicaciones prácticas ya que se prevé que esta fuente de energía abastezca la mayor parte de las necesidades energéticas del mundo en los próximos años. Para aprovechar de manera eficiente la energía solar almacenada para promover reacciones fotoquímicas o para producir *combustibles solares* primero se debe comprender y mejorar la captura de la energía solar como también su transferencia. De esta manera se podrían diseñar *circuitos moleculares* que puedan dirigir, organizar y responder a la energía de excitación de manera sofisticada [30]. Un objetivo sería el diseño y síntesis de una antena que comprenda cierta cantidad de cromóforos ordenados de alguna manera específica, aunque en la actualidad no se tiene una idea clara de cómo prepararla. Lo que se conoce es que los cromóforos con una sección eficaz grande son los candidatos preferidos a la hora de diseñar una antena y que las propiedades ópticas de las moléculas dependen fuertemente de su estructura. Por otra parte, los cromóforos deberían colocarse en una matriz sintética y así ayudar a mantener la coherencia, sin embargo, las propiedades ópticas de los cromóforos se verán modificadas debido al entorno de esta matriz. Desde el punto de vista teórico es necesario utilizar modelos que tengan en cuenta la estructura molecular de los cromóforos [30] y su entorno. Los modelos actuales utilizan un sistema de dos niveles para representar la excitación electrónica de los pigmentos individuales, sin embargo este modelo es demasiado simple y no puede describir la complejidad intrínseca que presenta la estructura molecular y la de su entorno. También es necesario que los estudios teóricos se enfoquen en descifrar el rol crucial que juega el arreglo de los cromóforos en la antena, por lo tanto, es necesario desarrollar métodos computacionales que permitan estudiar a un nivel atómico las propiedades ópticas de los pigmentos en los complejos antena.

La predicción del comportamiento de moléculas cuando se encuentran en presencia de campos externos dependientes del tiempo es un problema desafiante debido a la necesidad de desarrollar métodos numéricos que puedan manejar todas las propiedades que aparecen a diferentes escalas de tiempo y tamaño, pasando de femtosegundos a horas y de átomos a macromoléculas. Además es necesario contar con la teoría adecuada que permita estudiar la respuesta de la estructura electrónica del sistema cuando se encuentra fuera del equilibrio dado que la perturbación por medio de un agente externo hace que el sistema evolucione fuera del estado fundamental (estado estacionario o de equilibrio). La teoría del funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo ha demostrado ser una herramienta muy poderosa para el cálculo de estructura electrónica fuera del equilibrio [35–39]. Sin embargo, muchos problemas involucrados en la fotoquímica y en la nanofísica no son fácilmente tratables en este marco teórico [40]. Por ejemplo, el estudio

de nanoestructuras extendidas como nanotubos y sistemas biológicos, no pueden realizarse de manera confiable utilizando modelos pequeños. Para esta clase de problemas, una aproximación de este método podría ser ventajoso [41].

Para poder estudiar este tipo de sistemas, en esta tesis, se utiliza el método Tight-Binding derivado de la DFT para describir la estructura de sistemas y su versión dependiente del tiempo. La ventaja de utilizar este método con respecto a la DFT o TD-DFT es su bajo costo computacional. Por otra parte, la mayoría de los métodos computacionales que describen la dinámica electrónica en tiempo real se basan en la propagación de la función de onda de un electrón y algunos algoritmos numéricos que se utilizan son bastante engorrosos de aplicar. En esta tesis se presenta un método alternativo para estudiar la dinámica cuántica en tiempo real basado en la propagación de la matriz densidad reducida de un electrón. El algoritmo utilizado para la evolución dinámica se denomina *Leapfrog* y es similar al algoritmo de integración *velocity Verlet* (velocidad de Verlet), ambos comúnmente utilizados para calcular las trayectorias de dinámica molecular.

Objetivo General

El objetivo general de esta tesis es comprender los mecanismos dinámicos en los que se fundamenta el funcionamiento de los complejos antena de organismos fotosintéticos. Se pretende entender cómo se transfiere la excitación electrónica responsable del proceso primario de la fotosíntesis dentro de los complejos antena a fin de determinar las razones de su gran eficiencia.

Objetivos Específicos

- Extender de los programas de cómputo que se encuentran en el grupo de trabajo para implementar modelos de tight-binding no ortogonales.
- Desarrollar modelos analíticos simplificados basados en teoría de respuesta lineal que permitan comprender la influencia de propiedades moleculares en las excitaciones electrónicas.
- Estudiar los espectros de absorción de pigmentos fotosintéticos, tanto en forma individual como en agregados embebidos en un entorno proteico a fin de determinar los parámetros que describen el acoplamiento de las excitaciones entre pigmentos.
- Estudiar desde un punto de vista dinámico la transferencia de excitaciones electrónicas entre pigmentos fotosintéticos en los complejos antena a partir de simulaciones de la dinámica electrónica luego de la aplicación de un pulso láser.
- Estudiar los procesos de transferencia de carga entre moléculas colorantes y nanopartículas de óxido de titanio, componente fundamental de las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes.

Capítulo 2

Teoría

Aunque esto puede parecer una paradoja, toda ciencia exacta está dominada por la idea de aproximación. Cuando un hombre dice que él sabe la verdad exacta de cualquier cosa, estás a salvo en inferir que él es un hombre inexacto.¹

B. Russell (The Scientific Outlook-1931)

La interacción de la materia con agentes externos, como un láser, origina cambios en ésta, como por ejemplo, transiciones electrónicas, corrientes, dipolos inducidos o ionización. Estos cambios, al ser medidos y analizados, dan cuenta de las propiedades intrínsecas de la materia [42]. Los procesos relacionados con las excitaciones electrónicas y la evolución temporal de átomos, moléculas y sistemas de materia condensada cuando se encuentran fuera del equilibrio se describen a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (no relativista),

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \hat{H}\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) \quad (2.1)$$

donde ψ es la función de onda total del sistema, $\{\mathbf{r}\}$ y $\{\mathbf{R}\}$ son las coordenadas de los electrones y los núcleos respectivamente, \hbar es la constante de planck y i es la unidad imaginaria. \hat{H} es el Hamiltoniano de muchos cuerpos que se expresa como función de la energía cinética \hat{T} , la energía potencial de interacción entre partículas \hat{W} y el potencial externo \hat{V} que depende del tiempo.

La solución formal de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo 2.1 puede escribirse a partir del operador evolución, $\hat{U}(t, t_0)$:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi_0\rangle \quad (2.2)$$

¹Although this may seem a paradox, all exact science is dominated by the idea of approximation. When a man tells you that he knows the exact truth about anything, you are safe in inferring that he is an inexact man.

Este operador actúa sobre el estado cuántico inicial $|\psi_0\rangle$ y lo traslada temporalmente a $|\psi(t)\rangle$. Las dos propiedades más importantes que presenta este operador son la composición y la unitariedad [42]. La propiedad de composición indica que

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) \quad t_0 \leq t_1 \leq t_2 \quad (2.3)$$

donde el operador puede propagar directamente desde t_0 a t_2 o primero propagar hasta un tiempo intermedio t_1 y luego hasta t_2 . La segunda propiedad que presenta este operador es la unitariedad:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = 1 \quad \text{o} \quad \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0) \quad (2.4)$$

La propagación temporal unitaria asegura que la norma de la función de onda se conserve [42].

En el caso de un operador Hamiltoniano que depende del tiempo, el operador evolución se puede expresar como

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau \right] \quad (2.5)$$

donde \hat{T} es el operador que ordena la exponencial en el tiempo [43]. La ecuación 2.5 es importante desde el punto de vista formal, pero la expresión analítica es extremadamente complicada.

La solución numérica exacta de 2.1 y por lo tanto de 2.5 para sistemas reales es imposible debido a que la función de onda es un objeto matemático muy complejo. La función de onda depende de $3N$ coordenadas, siendo N el número de electrones del sistema.

La teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT, en inglés: *Density Functional Theory*) permite el cálculo de los observables con sólo el conocimiento de la densidad electrónica ($n(\mathbf{r})$) del sistema, que depende solamente de 3 coordenadas (x, y, z). La DFT ha demostrado ser una herramienta muy poderosa para el cálculo de estructura electrónica en el estado fundamental [36, 44, 45]. Actualmente la DFT presenta una precisión similar a los métodos de primeros principios basados en funciones de onda, por lo que se ha convertido en un método que presenta un buen compromiso entre precisión y costo computacional para estudiar sistemas de cientos de átomos [45]. El campo de aplicación de este método fue extendido para estudiar propiedades de estados excitados a partir del desarrollo de la DFT dependiente del tiempo. Este método se ha convertido en el estándar para el cálculo de las propiedades ópticas de moléculas compuestas por algunas decenas de átomos. Además, las limitaciones de este método están bien documentadas [41, 42, 45] y existe una gran base de datos que sirven como referencia [46–48] a los científicos en el momento de juzgar a priori el tipo de funcional de correlación e intercambio para predecir el problema en cuestión a partir de simulaciones computacionales. Sin embargo, el estudio de sistemas extensos compuestos por miles de átomos no pueden llevarse a cabo por este método [41].

El propósito de este capítulo es el de presentar la base teórica correspondiente a un método alternativo a la DFT que es computacionalmente más eficiente y permite el estudio de sistema de miles de átomos. El método en cuestión es el *tight-binding* derivado de la DFT

[49]. En este trabajo, se utilizó este formalismo para calcular las propiedades ópticas de sistemas moleculares que van desde una molécula hasta agregados de moléculas. Además, se utilizó para estudiar los mecanismos de fotoinyección de sistemas formados por una molécula adsorbida sobre una nanopartícula de óxido de titanio.

2.1. Teoría de la Matriz Densidad

2.1.1. Operador Densidad

Si se considera un sistema físico que se encuentra caracterizado por el estado $|\psi\rangle$, este estado se puede expandir en una base general del espacio de Hilbert como:

$$|\psi\rangle = \sum_i \langle\alpha_i|\psi\rangle |\alpha_i\rangle \quad (2.6)$$

donde el valor de expectación del operador \hat{A} , $\langle A \rangle$, se calcula a través de

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{ij} \langle\psi|\alpha_j\rangle \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle \langle\alpha_i|\psi\rangle \quad (2.7)$$

Sea $\rho_{ij} = \langle\psi|\alpha_j\rangle \langle\alpha_i|\psi\rangle$ y $A_{ji} = \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle$, la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_i \left(\sum_j \rho_{ij} A_{ji} \right) \quad (2.8)$$

teniendo en cuenta el producto de matrices y la traza de una matriz, el valor de expectación de \hat{A} queda determinado por la siguiente ecuación

$$\langle A \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{A}] \quad (2.9)$$

Por otro lado, si se considera un sistema que no se encuentra caracterizado por una única función de onda, la probabilidad de observar el estado $|\psi\rangle$ es w_ψ , tal que $\sum_\psi w_\psi = 1$ y $0 \leq w_\psi \leq 1$. El valor de expectación para el operador \hat{A} para un estado no puro es

$$\langle A \rangle = \sum_\psi w_\psi \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (2.10)$$

De manera similar al caso del estado puro, el valor de expectación de \hat{A} es

$$\langle A \rangle = \sum_k \sum_\psi w_\psi \langle a_k|\psi\rangle \langle\psi|\hat{A}|a_k\rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}] \quad (2.11)$$

donde el operador densidad general se define como

$$\hat{\rho} = \sum_\psi w_\psi |\psi\rangle \langle\psi| \quad (2.12)$$

cuando el sistema se encuentra en un estado puro todos los $w_{\psi'}$ son iguales a cero excepto aquel w_{ψ} donde el sistema se encuentra. La ecuación (2.12) representa a un sistema cuyo estado no se encuentra completamente definido, denominado *estado mezcla*.

A continuación se enunciarán las propiedades del operado densidad:

- Sus autovalores van entre 0 y 1.
- Sus autovalores son reales y por lo tanto $\hat{\rho}$ es Hermítica.
- La suma de sus autovalores, y por lo tanto su traza es 1
- Si $\hat{\rho}$ representa a un estado puro entonces es un proyector y por lo tanto es idempotente $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$.
- Para una mezcla (ensamble con miembros preparados en distintos estados puros) $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ y también se cumple que $\text{Tr}[\hat{\rho}^2] \leq 1$.

2.1.2. Matriz Densidad Reducida

Cuando se considera un sistema compuesto por subsistemas que son separables, como por ejemplo una molécula en un solvente o los electrones de valencia en un átomo, es conveniente tratar solamente la parte del operador densidad o matriz densidad que es relevante al subsistema que se quiere estudiar. Esto conduce a la noción de operador densidad reducido o matriz densidad reducida, donde el proceso de reducción se lleva a cabo en la integración sobre las variables que no son de interés.

En la representación espacial $|\mathbf{r}\rangle$, para un sistema de una partícula, la matriz densidad se escribe como:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \sum_i \langle \mathbf{r}|i\rangle f(\epsilon_i) \langle i|\mathbf{r}'\rangle = \sum_i f(\epsilon_i) \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \quad (2.13)$$

donde ϵ_i y $f(\epsilon_i)$ son la energía i y ocupación del orbital i , respectivamente². Es posible deducir la expresión de la densidad electrónica a partir de la matriz densidad en la representación espacial como los elementos diagonales:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = \sum_i \langle \mathbf{r}|i\rangle f(\epsilon_i) \langle i|\mathbf{r}\rangle = \sum_i f(\epsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = n(r) \quad (2.14)$$

En la sección anterior se determinó que todo sistema puede ser descrito a partir de su matriz densidad. En esta sección se enfoca en el uso de la matriz densidad para resolver el problema de sistemas con N partículas.

²Para un sistema de *capa cerrada* $f(\epsilon_i) = 2$ si el orbital i se encuentra ocupado y $f(\epsilon_i) = 0$ si se encuentra desocupado. Por otra parte, para un sistema abierto donde el estado del sistema se encuentra a una determinada temperatura T , las ocupaciones de los orbitales se encuentran descritas por la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon_i) = 2 \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{k_b T}\right)}$$

Primero se analiza el sistema compuesto por N partículas **distinguibiles**:

$$\rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) = \sum_i f(\epsilon_i) \Psi_i^*(\mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) \Psi_i(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.15)$$

Por otra parte, el valor de expectación de la energía cinética para la primera partícula se calcula a partir de la ecuación 2.9:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right\rangle &= \text{Tr} \left[\rho^{(N)} \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \int \hat{\nabla}_1^2 \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_1 \dots, d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{2} \int \hat{\nabla}_1^2 \left(\int \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_2 \dots, d\mathbf{r}_N \right) d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Se define la *matriz densidad reducida* de primer orden como:

$$\rho_1^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \int \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_2 \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.17)$$

la ecuación 2.16 se puede reescribir como:

$$\left\langle \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right\rangle = \text{Tr} \left[\rho_1^{(1)} \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right] \quad (2.18)$$

$\rho_1^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ se denomina matriz densidad reducida (MDR) de una partícula. Hay que destacar que $\rho^{(1)}$ se define a partir $\rho^{(N)}$ y no de la función de onda. De manera general, la MDR para la k -ésima partícula se define como $\rho_k^{(1)}$. El estudio de las propiedades de subsistemas compuestos por dos partículas se realiza mediante la MDR de dos cuerpos definida como:

$$\rho_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_3 \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.19)$$

A continuación, se considera un sistema formado por N partículas **indistinguibiles**, el Hamiltoniano que describe dicho sistema es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\nabla}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{U}_{ij} \quad (2.20)$$

$\hat{U}_{ij} = \hat{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es la interacción entre las partículas, que depende de las posiciones de las mismas.

La mecánica cuántica enuncia que una función de onda que describe un sistema de fermiones es antisimétrica con respecto al intercambio mientras que para bosones es simétrica. Entonces, parece evidente que a partir de 2.15 la matriz densidad $\rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_N)$ obedece la misma simetría de intercambio. Empleando tales simetrías en 2.17 conduce a

una única MDR de una partícula que es la misma para todas. El valor de expectación de la energía cinética de una partícula y de la energía potencial de interacción de dos cuerpos se expresan como:

$$\left\langle \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right\rangle = N \text{Tr} \left[\rho_1^{(1)} \frac{\hat{\nabla}_1^2}{2} \right] \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{U}_{ij} \right\rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \int \hat{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \text{Tr} \left[\rho^{(2)} \hat{U} \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

De manera general, se puede demostrar que el valor de expectación del operador para un sistema de N partículas es igual a [50]

$$\langle \hat{O}^{(n)} \rangle = \frac{N!}{(N-n)!} \text{Tr} \left[\rho^{(n)} \hat{O}^{(n)} \right] \quad (2.23)$$

donde

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_n) = \int \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{r}'_1 \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.24)$$

Es conveniente definir una nueva matriz densidad reducida para partículas idénticas que asimila la constante multiplicativa,

$$\Gamma^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} \rho^{(n)} \quad (2.25)$$

de esta manera, la expresión de 2.23 se puede escribir como

$$\langle \hat{O}^{(n)} \rangle = \text{Tr} \left[\Gamma^{(n)} \hat{O}^{(n)} \right] \quad (2.26)$$

Esta última ecuación indica que es suficiente calcular $\Gamma^{(n)}$ en lugar de la matriz densidad completa para calcular el valor de expectación de un operador de n partículas. Por convención se suele utilizar γ para denotar la matriz densidad reducida de una partícula, $\Gamma^{(1)}$ y Γ a la matriz densidad reducida de dos partículas, $\Gamma^{(2)}$. Con esta notación, el valor de expectación de la energía de sistema de N partículas es

$$\langle \hat{H} \rangle = \text{Tr} \left[\gamma \frac{\hat{\nabla}_i^2}{2} \right] + \frac{1}{2} \text{Tr} \left[\Gamma \hat{U} \right] \quad (2.27)$$

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica

Debido a la gran diferencia entre las masas de los núcleos y de los electrones, una aproximación bastante utilizada es la de desacoplar la dinámica nuclear con la electrónica,

esta aproximación se conoce como aproximación de *Born-Oppenheimer* (BO). En esta aproximación los núcleos se mantienen fijos, de esta manera se considera a los electrones moviéndose en un campo electrostático generado por los núcleos [44].

Hohenberg y Kohn (HK) establecieron el formalismo básico de la teoría del funcional de la densidad electrónica. El primer teorema demuestra que la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, define de manera unívoca a este potencial. Entonces, la densidad electrónica del estado fundamental determina el Hamiltoniano completo, es decir, el Hamiltoniano es un funcional de la densidad. Esto significa que todas las propiedades electrónicas están determinadas de manera unívoca por la densidad.

El segundo teorema de HK muestra que a partir del principio variacional se puede obtener la densidad electrónica del estado fundamental,

$$E_0 \leq F[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

donde $F[n]$ es un funcional universal porque es independiente del potencial externo. Este funcional tiene en cuenta el término de la energía cinética y de interacción entre las partículas. La igualdad se consigue para la densidad del estado fundamental. A partir de la búsqueda restringida de Levy-Lieb [51, 52], se establece que la búsqueda se debe hacer sobre todas las funciones de onda que producen la densidad de prueba. A partir de esta búsqueda se obtiene que la densidad electrónica que minimiza al funcional universal proviene de una función de onda N -electrónica, esto se conoce como v -representatibilidad.

Aunque los teoremas de HK colocan a la densidad como variable y el problema de $3N$ variables se ha reducido a un problema de 3 variables, sigue siendo imposible calcular cualquier propiedad de un sistema porque el funcional universal es desconocido. Kohn y Sham [53] (KS) mostraron que es posible obtener la densidad electrónica bajo ciertas condiciones de v -representatibilidad. El formalismo de KS consiste en sustituir el sistema real de electrones interactuantes en un potencial externo por un sistema auxiliar de electrones no interactuantes en un potencial efectivo, \hat{v}_{eff} , donde ambos sistemas presentan la misma densidad electrónica en el estado fundamental

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \hat{v}_{eff}[n] \right\} |\psi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n\rangle \quad (2.29)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N_e} \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$$

Los orbitales de Kohn-Sham (KS) $|\psi_n\rangle$ y los autovalores ϵ_n son cantidades auxiliares que, en principio, no necesariamente deberían tener significado físico directo. Se puede observar a partir de la ecuación 2.29 que el potencial efectivo depende de la densidad, lo que implica la no linealidad del sistema de ecuaciones y por lo tanto se debe resolver de manera autoconsistente. Por otra parte, la ecuación de KS 2.29 no es una aproximación de campo medio. Si se conociera el potencial de correlación e intercambio exacto al integrar esta ecuación se obtienen los verdaderos orbitales de KS y a partir de estos la densidad correcta del sistema [44]. En general, el potencial efectivo se puede expresar como:

$$v_{eff}[n](\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

el primer término es el potencial estático externo que es generado por los núcleos, el segundo es el potencial de Hartree y tiene en cuenta la interacción electrónica clásica ($\int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$). El último término se denomina potencial de correlación e intercambio que incluye la diferencia entre la energía cinética exacta y la energía cinética del sistema de electrones independientes (término de correlación de la energía cinética) y además contiene la contribución no clásica de la interacción entre los electrones, de la cual el intercambio es parte [54]. Para resolver este problema de manera satisfactoria es crucial tener un $v_{xc}[n](\mathbf{r})$ lo más preciso posible, las aproximaciones más utilizadas para este potencial son la aproximación de densidad local (LDA, en inglés: *Local Density Approximation*) y la aproximación de gradientes generalizados (GGA, en inglés: *Generalized-Gradient Approximation*). En LDA se supone que el potencial de correlación e intercambio en un cierto punto en el espacio depende solamente del valor de la densidad en ese punto. La forma funcional se obtiene a partir del potencial de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneos con la misma densidad. Cuando en la aproximación LDA se incluye además los gradientes de la densidad se origina la aproximación GGA.

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica Dependiente del Tiempo

La teoría del funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo (TD-DFT, en inglés: *Time-Dependent Density Functional Theory*) extiende las ideas fundamentales de la DFT para el estado fundamental a fenómenos dependientes del tiempo, y permite el estudio de excitaciones electrónicas. En esta sección se presenta un resumen de la TD-DFT, más detalles sobre este tema puede encontrarse en las referencias [42, 44]

Si se considera un sistema cuántico que se encuentra en un campo externo que varía en el tiempo, el estado cuántico que es solución de la ecuación de Schrödinger, depende explícitamente del tiempo y por ende su densidad correspondiente, $n(\mathbf{r}, t)$ también. Runge y Gross (RG) extendieron de manera formal la DFT para campos externos que varían en el tiempo [55]. El teorema de RG afirma que existe una correspondencia biunívoca entre los potenciales dependientes del tiempo con las densidades dependientes del tiempo. Este teorema demuestra que la densidad $n(\mathbf{r}, t)$ junto con la función de onda inicial $\psi_0(\mathbf{r})$ determina el potencial externo hasta una función aditiva que depende del tiempo. Esto implica que la función de onda está determinada hasta un factor de fase, $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\phi(t)}\psi[n, \psi]$.

También puede utilizarse el formalismo de KS para sistemas dependientes del tiempo. El teorema de RG se aplica al sistema no interactuante que presenta la misma densidad que el sistema original. En este caso, los orbitales de KS satisfacen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi_n(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \hat{v}_{ext}(t) + \hat{v}_H[n] + \hat{v}_{xc}[n] \right\} |\psi_n(t)\rangle \quad (2.31)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{N_e} \psi_n^*(\mathbf{r}, t)\psi_n(\mathbf{r}, t)$$

Una vez más, el potencial $v_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{t})$ no es conocido y debe ser aproximado. La aproximación más utilizada es aquella que deja de lado los efectos de memoria suponiendo que este potencial a un determinado tiempo sólo depende de la densidad en ese tiempo. Es decir, el potencial de correlación e intercambio es local en el tiempo y puede construirse en base a los funcionales LDA o GGA, estas aproximaciones se conocen como LDA adiabática (ALDA, en inglés: *Adiabatic LDA*) o GGA adiabática. Es necesario destacar que los funcionales LDA y GGA se construyen a partir del sistema en el estado fundamental. Es esperado entonces que la aproximación adiabática sólo funcione en los casos que la dependencia temporal sea pequeña, es decir, cuando el sistema dependiente del tiempo se encuentre próximo al equilibrio [44].

2.4. Tight-Binding Derivado de la Teoría del Funcional de la Densidad

En las secciones anteriores, 2.2 y 2.3 se presentó la teoría del funcional de la densidad junto con su expansión al dominio temporal. La DFT y la TD-DFT son herramientas computacionales *ab initio* muy poderosas, que resuelven un amplio rango de problemas, donde este rango aumenta a medida que surgen computadoras más potentes. Su capacidad predictiva tiene un costo computacional alto ya que se deben calcular las integrales de interacción electrónica. El objetivo de esta sección es la de presentar una alternativa a la DFT y por ende a la TD-DFT (sección 2.5) que sea computacionalmente menos costosa y más eficiente. El método en cuestión es el tight-binding derivado de la teoría del funcional de la densidad (DFTB, en inglés: *Density Functional Tight-Binding*), desarrollado por Frauenheim y colaboradores [49].

El modelo de enlaces fuertes (TB, en inglés: *Tight-Binding*) se basa principalmente en el empleo de una base mínima de orbitales atómicos localizados, es decir, se utiliza un orbital s , tres orbitales p y cinco orbitales d por átomo para la capa de valencia [56]. Normalmente, se eligen que los orbitales sean función de las coordenadas espaciales. En el modelo de TB, el Hamiltoniano es representado en términos de un conjunto de bases de orbitales atómicos, $\phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ donde \mathbf{R}_α es la posición del átomo α , ν es el índice que indica el momento angular y el spin del orbital atómico. La función de onda de una sola partícula Ψ_i puede escribirse como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, en inglés: *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (2.32)$$

A partir del modelo LCAO se obtiene el problema secular como sigue

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.33)$$

donde $H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle$ y $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \forall \mu \in \alpha \wedge \nu \in \beta$. Es interesante destacar que en este formalismo $H_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$ son reemplazados por elementos de matriz parametrizados, en

cambio en la DFT estos elemento de matriz son calculados a partir de la función de onda monoeléctronica.

El método de TB puede ser categorizado dependiendo del conjunto de orbitales atómicos utilizados, del tipo de elementos de matriz utilizados (dependiendo de cómo las funciones de onda y potenciales se encuentren centrados en los sitios) y del método de evaluación de los elementos de matriz. Esto último significa que el elemento de matriz puede obtenerse de manera empírica, semiempírica o de primeros principios. Según el enfoque empírico, los elementos de matriz son obtenidos luego del ajuste de los parámetros de la estructura de bandas, enlace químico o energía total del sistema. La precisión deseada para la aplicación de este método se consigue de acuerdo al tratamiento de la parametrización considerando diferentes rangos de interacción, como por ejemplo el número de vecinos más próximos [57]. A pesar de la eficiencia computacional y precisión de la aproximación empírica del método de TB, una limitación que presenta es la transferibilidad a diferentes sistemas y puede ser reducido por aproximaciones semi-empíricas o *ab-initio* usando las formulaciones de Hartree-Fock [58] o la DFT [59].

Durante las últimas décadas el esfuerzo se ha enfocado en el desarrollo de métodos aproximados que tratan de fusionar el espíritu y confiabilidad de la DFT con la simplicidad y eficiencia del modelo de TB. La combinación de ambos se conoce como el método de DFTB (en inglés: *Density Funcional Tight-Binding*) [60], este método no solo es computacionalmente más eficientes que la DFT sino que también es aplicable a un gran conjunto de sistemas [61–69]. Este método se basa en la expansión de segundo orden de la energía total de KS con respecto a las fluctuaciones de la densidad electrónica [70].

$$n(\mathbf{r}) = n^0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

donde $n^0(\mathbf{r})$ es una densidad de referencia, que no es necesariamente la densidad del estado fundamental y $\delta n(\mathbf{r})$ es la fluctuación de la densidad. A continuación se describe con más detalle la expansión de segundo orden del funcional de KS alrededor de $n^0 = n^0(\mathbf{r})$.

La energía total de un sistema de N electrones y M núcleos ubicados en \mathbf{R} se expresa dentro del formalismo de la DFT como un funcional de la densidad de carga, $n = n(\mathbf{r})$:

$$E^{KS}[n] = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext} | \Psi_i \rangle + E_H[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.35)$$

Luego se expande el funcional de KS hasta segundo orden en desviaciones de la densidad con respecto a la densidad de referencia. Para ello es necesario expresar a E_H y E_{xc} en función de $n^0 + \delta n$

$$E^{KS}[n] = Ts[n] + E_H[n^0 + \delta n] + E_{xc}[n^0 + \delta n] + \int d\mathbf{r} n v_{ext} + E_{ZZ} \quad (2.36)$$

donde $E_{ZZ} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$. La energía de Hartree puede expandirse de manera exacta alrededor de n^0 [60], porque esta energía es la *auto energía* de repulsión Coulómbica de la distribución de $n(\mathbf{r})$,

$$E_H[n] = E_H[n^0] + \int d\mathbf{r} v_H[n^0] \delta n + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n \delta n'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.37)$$

Por otro lado, se desarrolla en serie E_{xc} alrededor de n^0 hasta segundo orden

$$E_{xc}[n] = E_{xc}[n^0] + \int d\mathbf{r} \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right|_{n^0} \delta n + \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n^0} \delta n \delta n' \quad (2.38)$$

reemplazando las expansiones de la energía de Hartree y de la energía de correlación e intercambio en 2.36. Además, teniendo en cuenta que $v_{xc}[n] = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right|_{n^0}$ y $\delta n = n - n^0$, la expansión de segundo orden del funcional de KS se puede expresar como sigue

$$\begin{aligned} E^{KS}[n] = & \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + v_H[n^0] + v_{xc}[n^0] + v_{ext} | \Psi_i \rangle - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v_H[n^0] n^0 \\ & + E_{xc}[n^0] - \int d\mathbf{r} v_{xc}[n^0] n^0 + \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n^0} \right] \delta n \delta n' + E_{zz} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Reordenando la ecuación anterior y agrupando en E_{rep} todos los términos que dependen de n^0 junto con la interacción entre los núcleos, el funcional de KS se puede expresar como

$$E^{KS}[n] = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle + E_{rep} + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', n^0] \delta n \delta n' \quad (2.40)$$

donde $\Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', n^0] = \left. \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n^0}$ y E_{rep} es una cantidad estrictamente de a pares, repulsiva y de corto alcance. Esta energía repulsiva se obtiene a partir de la diferencia entre la energía cohesiva obtenida por medio del cálculo SCF-LDA y la energía de la estructura de banda electrónica. \hat{H}^0 es el operador Hamiltoniano evaluado en la densidad de referencia n^0 . En el formalismo del DFTB las funciones ϕ_ν son funciones de onda pseudoatómicas construidas como combinación lineal de los orbitales de Slater[71]. Considerando solamente las interacciones de a pares, los elementos de matriz del Hamiltoniano y solapamiento se expresa a continuación

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_\mu^{\text{átomo libre}} & \text{si } \mu = \nu \\ \langle \phi_\mu^\alpha | \hat{T} + v_{eff}^\alpha[n^0] + v_{eff}^\beta[n^0] | \phi_\nu^\beta \rangle & \text{si } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.41a)$$

$$S_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{si } \mu = \nu \\ \langle \phi_\mu^\alpha | \phi_\nu^\beta \rangle & \text{si } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.41b)$$

donde v_{eff}^α es el potencial efectivo (ec. 2.30) centrado en \mathbf{R}_α y $\epsilon_\mu^{\text{átomo libre}}$ asegura el límite adecuado para distancias interatómicas grandes (átomo aislado).

El término de segundo orden de la ecuación 2.40 se parametriza analíticamente en función de la distancia de los orbitales atómicos de Slater [49]. Con el fin de describir las fluctuaciones de la densidad de carga de una manera simple, ésta se expresa como una combinación lineal de las contribuciones atómicas, δn_α , que decaen rápidamente a lo largo de la distancia de los centros atómicos. Por lo tanto, el término de segundo orden del funcional de KS puede escribirse como sigue

$$E_{2do} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^M \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', n^0] \delta n_\alpha \delta n'_\beta \quad (2.42)$$

donde δn_α puede expresarse en la aproximación monopolar de la siguiente manera,

$$\delta n_\alpha \approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_{00} \quad (2.43)$$

Δq_α es la diferencia entre la población atómica de Mulliken q_α y el número de electrones de valencia del átomo libre neutro q_α^0 . $F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|)$ denota la dependencia radial normalizada de la fluctuación de la densidad en el átomo α para el correspondiente momento angular, Y_{00} . Reemplazando la ecuación 2.43 en 2.42, el término de segundo orden queda expresado como

$$E_{2do} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^M \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} \quad (2.44)$$

En el límite de distancias interatómicas largas, el término de correlación e intercambio se desvanece dentro de la aproximación de LDA y el término E_{2do} se puede ver como una interacción puramente Coulómbica entre dos cargas puntuales Δq_α y Δq_β . En el caso opuesto, $\gamma_{\alpha\alpha}$ describe la interacción electrónica dentro del átomo α y puede aproximarse como la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica, es decir, con la dureza química o el parámetro de Hubbard [72].

La energía total del sistema dentro del esquema del DFTB es

$$E_{DFTB} = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^M \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep} \quad (2.45)$$

Las fluctuaciones de la carga se obtienen a partir del análisis poblacional de Mulliken:

$$\begin{aligned} q_\alpha &= \sum_i^{occ} \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu}^M (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu}) \\ q_\alpha &= \sum_{\mu \in \alpha} (\rho S)_{\mu\mu} \end{aligned} \quad (2.46)$$

donde $\rho_{\nu\mu} = \sum_i^{occ} c_{\mu i}^* c_{\nu i}$ es el elemento $\nu\mu$ de la matriz densidad reducida monoeléctronica. Aplicando el principio variacional al funcional 2.45 y utilizando la ecuación 2.42, se obtiene el Hamiltoniano de KS modificado:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^M (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_\xi \quad (2.47)$$

Debido a la dependencia con la carga atómica se debe aplicar el procedimiento autoconsistente para resolver 2.47. Es conveniente utilizar este método cuando se quiere describir con mayor precisión materiales semiconductores o moléculas heteronucleares, ya que el enlace químico está controlado por un balance delicado de carga entre los diferentes átomos que constituyen al sistema. En todos los casos que se estudian en esta tesis se utilizó el formalismo autoconsistente.

2.5. Tight-Binding Derivado de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo

Para un conjunto de N electrones no interactuantes descrito por la función de onda 2.32, según la ecuación 2.25 la matriz densidad reducida monoeléctronica es

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t) = N \sum_i \int \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N | \psi_i^{KS}(t) \rangle f(\epsilon_i) \langle \psi_i^{KS}(t) | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \dots \mathbf{r}'_N \rangle d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.48)$$

Se puede distinguir de la ecuación anterior, que el operador de la MDR se define como (por simplicidad, $|\psi_i^{KS}(t)\rangle = |\psi_i(t)\rangle$)

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i |\psi_i(t)\rangle f(\epsilon_i) \langle \psi_i(t)| \quad (2.49)$$

Derivando $\hat{\rho}(t)$ en función del tiempo y a partir de la ecuación 2.31, se obtiene la ecuación de movimiento para el operador de la MDR

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_i(t)\rangle \right) f(\epsilon_i) \langle \psi_i(t)| + |\psi_i(t)\rangle f(\epsilon_i) \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i(t)| \right) \\ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}[\rho] \sum_i |\psi_i(t)\rangle f(\epsilon_i) \langle \psi_i(t)| - \sum_i |\psi_i(t)\rangle f(\epsilon_i) \langle \psi_i(t)| \hat{H}[\rho] \right) \\ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}[\rho], \hat{\rho}(t)] \end{aligned} \quad (2.50)$$

La ecuación 2.50 se conoce como ecuación de Liouville-von Neumann.

Si se expresa a la matriz densidad reducida monoeléctronica en la base de orbitales atómicos no ortogonales (ec. 2.32)

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{\mu\nu} |\phi_\mu\rangle \rho_{\mu\nu}(t) \langle \phi_\nu|$$

donde $\rho_{\mu\nu}(t) = \sum_i c_{\mu i}(t) f(\epsilon_i) c_{\nu i}^*$. Derivando con respecto al tiempo y tomando el elemento de matriz $\kappa\lambda$, la ecuación de movimiento se expresa como

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\kappa\lambda}(t) = \sum_{\mu\nu} S_{\kappa\mu} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) S_{\nu\lambda} \quad (2.51)$$

Por otro lado, al reemplazar el estado $|\phi_i(t)\rangle$ por una combinación lineal de orbitales atómicos no ortogonales (ec. 2.32), la ecuación de movimiento 2.50 se expresa como sigue

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \left(\hat{H}[\rho] |\phi_\mu\rangle \rho_{\mu\nu}(t) \langle \phi_\nu| - |\phi_\mu\rangle \rho_{\mu\nu}(t) \langle \phi_\nu| \hat{H}[\rho] \right)$$

el elemento de matriz $\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\kappa\lambda}(t)$ es

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\kappa\lambda}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\mu\nu} (H[\rho]_{\kappa\mu} \rho_{\mu\nu}(t) S_{\nu\lambda} - S_{\kappa\mu} \rho_{\mu\nu}(t) H[\rho]_{\nu\lambda}) \quad (2.52)$$

Las ecuaciones 2.51 y 2.52 son iguales por lo tanto

$$\sum_{\mu\nu} S_{\kappa\mu} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) S_{\nu\lambda} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\mu\nu} (H[\rho]_{\kappa\mu} \rho_{\mu\nu}(t) S_{\nu\lambda} - S_{\kappa\mu} \rho_{\mu\nu}(t) H[\rho]_{\nu\lambda}) \quad (2.53)$$

Considerando que S es invertible, esto es $SS^{-1} = S^{-1}S = I$, la ecuación de movimiento 2.50 para una base de orbitales atómicos no ortogonales es

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} \left(S^{-1} \hat{H}[\hat{\rho}, t] \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}[\hat{\rho}, t] S^{-1} \right) \quad (2.54)$$

El operador Hamiltoniano dependiente del tiempo se puede expresar según la ecuación 2.31. Si se expande el funcional de la energía de KS dependiente del tiempo alrededor de una densidad de referencia estática n^0 donde las fluctuaciones de la densidad electrónica ahora dependen del tiempo, se obtiene la expresión para el Hamiltoniano de DFTB dependiente del tiempo

$$H_{\mu\nu}[\rho, t] = \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^M (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi}(t) \quad (2.55)$$

donde las cargas de Mulliken adquieren una dependencia temporal

$$q_{\alpha}(t) = \sum_{\mu \in \alpha} (\rho(t) S)_{\mu\mu} \quad (2.56)$$

2.6. Perturbación Externa

Para que la MDR evolucione según 2.54 es necesario que el sistema no se encuentre en un autoestado del Hamiltoniano. Si el sistema inicialmente se encuentra en el estado fundamental es necesario aplicarle una perturbación que lo desplace de este estado. El Hamiltoniano que describe la influencia de un potencial externo dependiente del tiempo sobre los electrones en el estado fundamental es

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.57)$$

donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano que describe al sistema en el estado fundamental y $\hat{V}(t)$ es la perturbación externa que depende del tiempo. El Hamiltoniano 2.57 es completamente general y describe diversas situaciones en la física y química, incluyendo átomos, moléculas y sólidos en presencia de campos electromagnéticos externos dependiente del tiempo [44]. Esta perturbación externa modifica el Hamiltoniano electrónico y en particular, en el modelo de TB cuando la estructura electrónica se representa en una base ortogonal, ésta perturbación cambia las energías de sitio de los orbitales en el tiempo [56, 73].

Para que existan autovalores reales del Hamiltoniano, es necesario que éste sea hermítico durante toda su evolución. Se ha demostrado en [74] que la introducción de una perturbación dentro del modelo de TB en una representación no ortogonal es

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \left(S \hat{V}(t) + \hat{V}(t) S \right) \quad (2.58)$$

donde S es la matriz de solapamiento, si $S = I$ (donde I es la matriz identidad) la ecuación anterior se reduce a 2.57. Simetrizando la perturbación, se asegura que el operador Hamiltoniano mantenga su hermiticidad.

Si el campo electromagnético que se utiliza para perturbar al sistema no se encuentra cuantizado y utilizando la aproximación dipolar (ver sección 4.1), el término perturbativo que entra en el Hamiltoniano total del sistema se puede escribir como sigue,

$$\hat{V}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.59)$$

donde $\mathbf{E}(t)$ es el campo eléctrico dependiente del tiempo y $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es el operador momento dipolar del sistema, definido como el producto entre la carga elemental del electrón y el operador posición, $e\hat{\mathbf{r}}$.

2.6.1. Perturbación Tipo Pulso

Para obtener información sobre las excitaciones electrónicas del sistema se emplea una perturbación tipo pulso, donde su forma funcional es una delta de Dirac. Esta perturbación excita todas las frecuencias del sistema.

$$\mathbf{E}(t) = E_0\delta(t)\mathbf{u} \quad (2.60)$$

donde E_0 es la intensidad del campo y $\mathbf{u} = \hat{i}, \hat{j}$ o \hat{k} es la dirección de polarización del campo.

La solución formal de 2.31 cuando el campo externo es un pulso es, en el instante inmediatamente posterior a la aplicación del pulso,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (2.61)$$

donde $\hat{U}(t, t_0)$ es el operador evolución (ec. 2.5). Este operador hace evolucionar al sistema cuántico en función del tiempo. Reemplazando la ecuación 2.57 en 2.5 donde la perturbación esta descrita por 2.60 e integrando con respecto al tiempo, la expresión de la matriz densidad en una base ortogonal que se obtiene cuando se perturba al sistema con un pulso es

$$\hat{\rho}(t = 0^+) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{V}}\hat{\rho}_0e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}} \quad (2.62)$$

Para una base de orbitales no ortogonales la matriz densidad se la expresa como [74]

$$\hat{\rho}(t = 0^+) = \frac{1}{2} \left[e^{\frac{i}{\hbar}\hat{V}}\hat{\rho}_0Se^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}}S^{-1} + S^{-1}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{V}}S\hat{\rho}_0e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}} \right] \quad (2.63)$$

Esta perturbación hace que los electrones se aceleren de manera instantánea en $t = 0^+$ ya que el campo eléctrico es estrictamente infinito en $t = 0$. La excitación coherente de los electrones hace que la carga del sistema evolucione con el tiempo.

2.6.2. Perturbación Tipo Láser

La acción de un láser sobre una molécula se puede simular como un campo eléctrico monocromático que oscila en el tiempo,

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \sin(\omega t) \mathbf{u} \quad (2.64)$$

donde E_0 es la intensidad del campo, ω es la frecuencia con la que oscila y \mathbf{u} es la dirección de polarización.

La expresión matemática de un láser determinada por la ecuación 2.64 surge a partir de una serie de aproximaciones [44]:

- El campo es clásico es decir, no se ha cuantizado el campo electromagnético. Esta aproximación se puede justificar considerando que la densidad de fotones es grande y se puede despreciar la naturaleza individual de los mismos.
- La longitud de onda del campo es mucho mayor que el tamaño del sistema, es decir, el sistema es lo suficientemente pequeño como para no percibir cambios en el campo eléctrico, ésto se conoce como aproximación dipolar.
- El camino recorrido por las partículas en un período del láser es pequeño comparado con la longitud de onda. Esto implica que la velocidad promedio de los electrones es mucho menor que la velocidad de la luz. Por lo tanto, el láser se puede considerar como un campo eléctrico puro, despreciando por completo el campo magnético. Esta aproximación es válida cuando la intensidad del láser es lo suficientemente pequeña como para no acelerar a los electrones a velocidades relativistas.

Este tipo de perturbación permite estudiar la naturaleza de las excitaciones de una manera más profunda cuando se analiza la evolución temporal de las poblaciones o la variación de la densidad de carga en el espacio y el tiempo.

Capítulo 3

Método Numérico

Las leyes necesarias para construir la teoría matemática de una gran parte de la Física y de toda la Química ya son completamente conocidas, y ahora la dificultad radica únicamente en que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas.¹

P. Dirac (Proc. Roy. Soc. A, 1929)

Durante los últimos años, la mayoría de las aplicaciones de TDDFT se llevaron a cabo dentro de la teoría de respuesta lineal, donde la respuesta del sistema se obtiene normalmente en el dominio de la frecuencia [75]. Sin embargo, se puede trabajar directamente en el dominio del tiempo [76, 77], integrando la ecuación 2.31 o 2.54. La ventaja que presenta trabajar en la representación temporal es la posibilidad de incluir perturbaciones externas intensas obteniendo así información de la respuesta del sistema mas allá del régimen de respuesta lineal.

Para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es necesario un algoritmo que propague la función de onda. La mayoría de los métodos se basan en aproximar a $\hat{U}(t + \Delta t, t)$ [78], es decir se calcula $|\psi(t + \Delta t)\rangle$ a partir de $|\psi(\tau)\rangle$ y $\hat{H}(\tau)$ donde $0 \leq \tau \leq t$. Muchos métodos requieren a su vez el conocimiento del hamiltoniano en un punto entre $[t, t + \Delta t]$, para ello se utiliza un ajuste polinómico para extrapolarlo. Esta extrapolación por lo general suele reducir la precisión del propagador [78].

Por otro lado como se mencionó en el capítulo 2, el esquema autoconsistente que presenta el TDDFT es bastante engorroso, y los métodos numéricos utilizados para integrar la ecuación de Schrödinger son computacionalmente muy costosos. En este capítulo se presentará un algoritmo muy simple de implementar y muy preciso, que se basa en resolver

¹The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.

2.54 dentro del formalismo de TD-DFTB. Primero se introducirá brevemente los fundamentos teóricos necesarios para obtener el propagador de la matriz densidad reducida, luego se describe cómo se construye el algoritmo que integra la ecuación de Liouville-von Neumann y se muestra su implementación en el código KRONOS tanto en CPU como en CUDA.

3.1. Evolución de la Matriz Densidad Reducida

La ecuación de Liouville-von Neumann (ec. 2.50) para una base de orbitales ortogonales se puede expresar en función del operador de Liouville $\hat{\mathcal{L}}(t) = [\hat{H}(t),]$ [43],

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{L}}(t) \hat{\rho}(t) \quad (3.1)$$

La solución formal de 3.1 y 2.50 es

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad (3.2)$$

Si se define el operador evolución de Liouville como aquel operador que propaga en el tiempo a la matriz densidad del estado inicial,

$$\hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}_0 = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad (3.3)$$

la ecuación de movimiento para este operador se obtiene reemplazando la ecuación 3.3 en 3.1

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{L}}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (3.4)$$

donde la condición inicial es

$$\hat{U}(t_0, t_0) = 1 \quad (3.5)$$

La solución de la ecuación 3.4 es

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{L}}(\tau) d\tau \right] \quad (3.6)$$

donde la ecuación 3.6 es la forma abreviada de

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{\mathcal{L}}(\tau_n) \hat{\mathcal{L}}(\tau_{n-1}) \dots \hat{\mathcal{L}}(\tau_1) \quad (3.7)$$

Cuando el operador evolución de Liouville actúa sobre el estado inicial ($\hat{\rho}_0$) se obtiene la propagación de la matriz densidad:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \left[\hat{H}(\tau_n), \dots \left[\hat{H}(\tau_2), \left[\hat{H}(\tau_1), \hat{\rho}_0 \right] \right] \dots \right] \quad (3.8)$$

A continuación se enuncian las propiedades del operador evolución de Liouville, que se pueden derivar directamente de su definición y las cuales se deben preservar en el momento de buscar un algoritmo que propague a la matriz densidad [78]:

- Para un Hamiltoniano hermítico, el operador evolución de Liouville es unitario,

$$\hat{\mathcal{U}}^\dagger(t + \Delta t, t) = \hat{\mathcal{U}}^{-1}(t + \Delta t, t)$$

Esta propiedad se obtiene a partir de que la función de onda debe mantener la norma durante la evolución temporal.

- El operador evolución es reversible en el tiempo, esto es

$$\hat{\mathcal{U}}(t + \Delta t, t) = \hat{\mathcal{U}}^{-1}(t, t + \Delta t)$$

Esta propiedad no se mantiene si un campo magnético se encuentra presente.

- El operador evolución puede expresarse como

$$\hat{\mathcal{U}}(t + \Delta t, t) = \prod_{i=0}^{N-1} \hat{\mathcal{U}}(t_i + \Delta t, t_i)$$

Esta propiedad parece de la definición de este operador:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\mathcal{U}}(t, t') \hat{\mathcal{U}}(t', t'') \hat{\rho}(t'')$$

Esta última propiedad permite dividir a la simulación de la evolución temporal en diferentes fragmentos.

Las soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger son muy conocidas y hay una gran variedad de técnicas de propagación numérica [78, 79]. El algoritmo de Crank-Nicholson es uno de los más utilizados [78], tiene la ventaja de que el propagador es unitario, lo cual implica que la norma de las funciones de onda o la traza de la matriz densidad se conservan, además, es reversible en el tiempo por lo tanto la energía se mantiene constante durante toda la dinámica (si la perturbación no se aplica continuamente). Otro algoritmo muy utilizado es la expansión de Magnus [79], donde el propagador también es unitario y el exponente de la ecuación 2.5 se aproxima como una suma de operadores Ω_i , donde éstos corresponden a integrales de conmutadores del operador hamiltoniano. Este algoritmo tiene la ventaja de que el paso de tiempo que se puede utilizar es bastante grande ya que es un algoritmo de orden Δt^{2M} siendo M la cantidad términos en la serie. Esta técnica tiene la desventaja de requerir el conocimiento de la matriz hamiltoniana a $t + \Delta t/2$, por lo tanto es necesario extrapolarla con algún polinomio o utilizar el algoritmo predictor-corrector, al utilizar el algoritmo predictor-corrector la reversibilidad en el tiempo se pierde, por lo tanto en dinámicas largas la energía no se conserva. A continuación se describirá el método numérico utilizado para propagar la matriz densidad reducida de un electrón, este algoritmo se conoce como *Leapfrog*.

3.2. Algoritmo de Integración

El hamiltoniano de TDDFTB (ec. 2.47) depende del tiempo de manera implícita, ya que lo hace a través de la matriz densidad reducida monoeléctronica, por lo tanto la

dependencia temporal *a priori* no se conoce. Para resolver este problema² se prosigue con la expansión del hamiltoniano de TDDFTB alrededor de una fluctuación en la densidad $\rho(t) = \rho(t_0) + \delta\rho(t)$:

$$\hat{H}[\rho(t)] = \hat{H}[\rho_0] + \hat{H}_1[\rho_0]\delta\rho(t) + O(\delta\rho^2) \quad (3.9)$$

donde $t_0 \in (0, t)$, $\rho_0 = \rho(t_0)$, $\hat{H}_1[\rho_0] = \left. \frac{\delta\hat{H}}{\delta\rho} \right|_{\rho=\rho_0}$ que es equivalente al término autoconsistente del Hamiltoniano de DFTB [80] y $\delta\rho(t) = \left. \frac{\delta\rho}{\delta v_{ext}} \right|_{t=t_0} \delta v_{ext}(t)$. Esta fluctuación es local en el tiempo y es el resultado de haber aplicado una perturbación externa dependiente del tiempo. La propagación de $\rho(t)$ se obtiene a partir de la ecuación 3.8, teniendo en cuenta solamente el término de primer orden en $\hat{H}[\rho]$,

$$\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) \simeq \hat{\rho}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} [\hat{H}[\rho(\tau)], \rho_0] d\tau \quad (3.10)$$

$\Delta t = t/N$, donde N son los pasos totales de simulación. Reemplazando $\hat{H}[\rho]$ por su expansión en serie (ec. 3.9), la ecuación anterior se puede reescribir como sigue

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_0 + \Delta t) &\simeq \hat{\rho}_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} [\hat{H}[\rho_0] + \hat{H}_1[\rho_0]\delta\rho(\tau), \rho_0] d\tau \\ &\simeq \hat{\rho}_0 - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0] \Delta t - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} [\hat{H}_1[\rho_0]\delta\rho(\tau), \hat{\rho}_0] d\tau \end{aligned} \quad (3.11)$$

Considerando que el operador evolución de Liouville es reversible en el tiempo, $\hat{\rho}(t_0 - \Delta t)$ es igual a

$$\hat{\rho}(t_0 - \Delta t) \simeq \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0] \Delta t + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0 - \Delta t}^{t_0} [\hat{H}_1[\rho_0]\delta\rho(\tau), \hat{\rho}_0] d\tau \quad (3.12)$$

Restando 3.12 en 3.11 la expresión para la propagación de $\rho(t)$ es

$$\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) \simeq \hat{\rho}(t_0 - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar} [\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0] \Delta t - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0 - \Delta t}^{t_0 + \Delta t} [\hat{H}_1[\rho_0]\delta\rho(\tau), \rho_0] d\tau \quad (3.13)$$

Hay que destacar que el término $[\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0]$ puede ser no nulo, porque el término no autoconsistente del hamiltoniano TDDFTB (ec. 2.47) puede no conmutar con la densidad a tiempo t_0 (t_0 es un tiempo cualquiera diferente al inicial).

Aproximando a $\delta\rho(t)$ a partir de la diferenciación finita

$$\delta\rho(t) = \delta\rho(t_0) + \delta\dot{\rho}(t_0)\Delta t$$

²Por razones de simplicidad en la deducción del algoritmo se considera una base ortogonal, pero es posible construir un operador evolución de Liouville en una base no ortogonal [80] de forma tal que la ecuación 3.8 quede expresada en función de $[A, B]^S = [S^{-1}AB - BAS^{-1}]$.

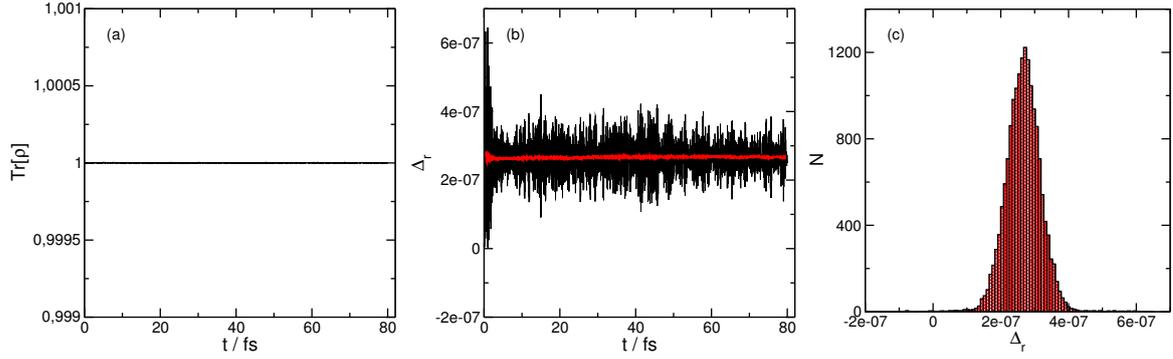


Figura 3.1: (a) Traza y (a) error relativo (Δ_r) de la energía total del sistema en función del tiempo y (c) histograma de Δ_r , para una nano-lámina de grafeno compuesta por 1906 átomos. El tiempo total de dinámica es 80 fs y el paso de tiempo utilizado es de 0,048 fs.

la ecuación 3.13 se expresa como

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) &\simeq \hat{\rho}(t_0 - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar}[\hat{H}[\rho_0 + \delta\rho(t_0)], \hat{\rho}_0]\Delta t - \frac{i}{\hbar}2[\hat{H}_1[\rho_0]\delta\dot{\rho}(t_0), \hat{\rho}_0]\Delta t^2 \\ \hat{\rho}(t_0 + \Delta t) &\simeq \hat{\rho}(t_0 - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar}[\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0]\Delta t - \frac{i}{\hbar}2[\hat{H}_1[\rho_0]\delta\dot{\rho}(t_0), \hat{\rho}_0]\Delta t^2\end{aligned}\quad (3.14)$$

Para el caso de una base de orbitales atómicos no ortogonales el algoritmo 3.15 se reescribe como:

$$\hat{\rho}(t_0 + \Delta t) \simeq \hat{\rho}(t_0 - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar}[\hat{H}[\rho_0], \hat{\rho}_0]^S \Delta t - \frac{i}{\hbar}2[\hat{H}_1[\rho_0]\delta\dot{\rho}(t_0), \hat{\rho}_0]^S \Delta t^2 \quad (3.15)$$

donde $[A, B]^S = [S^{-1}AB - BAS^{-1}]$.

Se puede distinguir que este algoritmo propaga a la matriz densidad paso a paso, el hamiltoniano que se requiere para calcular $\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}$ en el presente ($t = t_0$) necesita la densidad de ese mismo tiempo, por lo tanto no se necesita realizar ninguna extrapolación polinómica como en los métodos mencionados anteriormente. Por otro lado, en el desarrollo de la propagación de $\hat{\rho}$ se comenzó utilizando la ecuación 3.8, que se obtiene a partir del operador evolución de Liouville que tiene la propiedad de ser unitario, entonces se espera que la traza de la matriz densidad reducida se conserve. Esto se puede ver en la figura 3.1(a) donde el sistema estudiado consiste en una nano-lámina de grafeno de unos 9 nm de ancho (1906 átomos), a esta lámina se la perturbó con un pulso (ec. 2.63), el paso de tiempo utilizado es 0,0048 fs y se evolucionó el sistema durante unos 80 fs. Por otro lado, en la deducción se utilizó la propiedad de simetría temporal que presenta el operador evolución que implica que este algoritmo de propagación conserva la energía³. En la figura 3.1(b) se muestra el error relativo de la energía total del sistema⁴, donde se puede ver que este error es aproximadamente igual a $2,7 \times 10^{-7}$. La distribución de Δ_r se muestra en la figura 3.1(c) y se puede apreciar que esta distribución es normal indicando que las fluctuaciones en el error son aleatorias.

³si el hamiltoniano es hermítico y no depende explícitamente del tiempo

⁴ $\Delta_r = \frac{E - E_{\text{DFTB*}}}{E_{\text{DFTB*}}}$

Nro de átomos	$\text{Tr}[\hat{H}^0 \hat{\rho}]$ (keV)	E_{2do} (eV)	$\eta \times 10^4$
306	-13,5	0,5946	-2,3
502	-22,6	0,7702	-2,9
838	-38,5	0,9985	-3,8
1038	-48,0	1,1191	-4,3
1202	-55,4	1,4859	-3,7
1502	-69,7	1,6670	-4,2
1698	-79,0	1,7759	-4,4
1906	-88,9	1,8850	-4,7
2126	-99,4	1,9940	-5,0

Tabla 3.1: *Partición de la energía total electrónica con respecto $\text{Tr}[\hat{H}^0 \hat{\rho}]$ y E_{2do} para distintos tamaños de láminas de grafeno. En la última columna se muestra la relación, η , entre estos dos términos.*

Si no se considera el término $\frac{i}{\hbar} 2[\hat{H}_1[\rho_0] \delta \rho(t_0), \hat{\rho}_0]^S \Delta t^2$ de la ecuación 3.15, el error local y global que presenta la propagación es Δt^2 y Δt , respectivamente. Estos errores son mayores que los errores de propagación que se obtienen en los métodos mencionados anteriormente [78, 79, 81], aún así este método es muy estable durante tiempos de simulación largos. Los valores de Δt máximos que se pueden utilizar con este algoritmo son hasta dos órdenes de magnitud mayor que los utilizados en los programas de simulación de TDDFT [82]. Esta estabilidad se la puede atribuir a la pequeña contribución del término autoconsistente al hamiltoniano total (ec. 2.47). En la tabla 3.1 se muestra la partición de la energía total electrónica con respecto al término no autoconsistente y autoconsistente para distintos tamaños de láminas de grafeno. Se observa que el término $\text{Tr}[\hat{H}^0 \hat{\rho}]$ es del orden de 10^4 veces más grande que el segundo, esta relación (η) se mantiene durante toda la dinámica electrónica cuando la perturbación es un pulso.

3.3. Paralelización en Unidad de Procesamiento Gráfico

El desarrollo continuo de la computación de alto rendimiento ha estimulado el interés de realizar cálculos de estructura electrónica de sistemas cada vez más complejos [83]. Los sistemas que eran intratables hace unos pocos años, hoy son accesibles con la aparición de máquinas más potentes y/o que permiten aprovechar la programación en paralelo. A diferencia de la programación secuencial la programación en paralelo permite ejecutar porciones de código similares de manera simultánea. Cada una de estas porciones es comúnmente denominada hilo, y se puede generalizar pensando en un programa serial como un programa paralelo en un solo hilo. Existen diferentes maneras de aplicar este tipo de programación donde la mayoría depende del hardware que se utiliza. Actualmente, en el mercado se encuentran las unidades de procesamiento gráfico (GPU, en inglés *Graphic Processing Units*) que permiten la programación en paralelo con un alto rendimiento. Al comienzo, estos dispositivos se utilizaban con propósito de visualización gráfica. Hoy, las

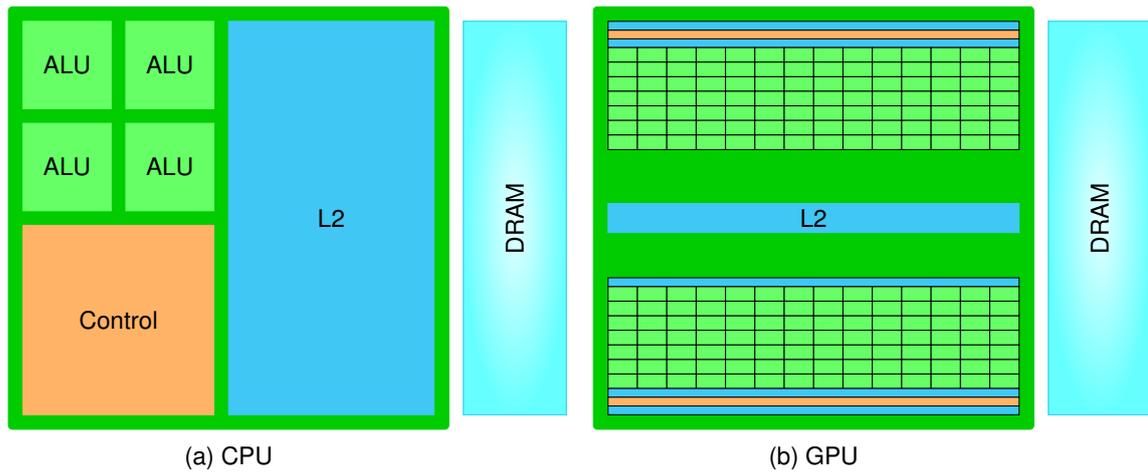


Figura 3.2: Esquema que muestra las diferencias entre una CPU (a) y una GPU (b). ALU: Unidad Aritmética Lógica (en inglés: Arithmetic Logic Unit). L2: caché nivel 2.

GPUs se utilizan con un propósito más general como por ejemplo, resolver operaciones matemáticas complejas. De esta manera, se diseñan programas para que sean ejecutados en estos dispositivos con interés científico. La ventaja de utilizar la programación en paralelo en GPU en lugar de la programación en paralelo en la unidad central de procesamiento (CPU, en inglés *Central Processing Unit*) radica principalmente por la gran cantidad de operaciones de punto flotante por segundo que presentan las GPUs (ver tabla 3.2).

A continuación se describirá de manera breve la arquitectura de una GPU y la programación en CUDA C++. Además, se detallará la implementación de este tipo de programación en la propagación en tiempo real de la matriz densidad reducida que se lleva a cabo en el código KRONOS.

Configuración	Simple Precisión	Doble Precisión
Intel I7-2600k	215 GFlops	108.8 GFlops
GTX480	1.35 TFlops	168 GFlops
Tesla C2070	1.03 Tflops	515 GFlops

Tabla 3.2: Rendimiento de punto flotante teórico.

3.3.1. Arquitectura de una GPU: Ideas Básicas

La GPU son un conjunto de procesadores en paralelo (ver figura 3.2) integrados en un solo chip e incluyen cientos de unidades de ejecución de puntos flotantes mientras que una CPU multi-núcleo de última generación típicamente presenta alrededor de 32 unidades ejecución de punto flotante. Como resultado, el rendimiento de punto flotante teórico de una GPU es alrededor de un orden de magnitud mayor que el de una CPU (ver tabla 3.2). De esta manera la GPU se encuentra especializada para el cálculo intensivo altamente paralelizado en lugar del almacenamiento de datos en caché y al control de flujo, lo que realmente necesita el renderizado de gráficos y se encuentran diseñadas con muchos más

transistores que una CPU común [84].

La primera particularidad de una GPU es que es un coprocesador controlado exclusivamente por una CPU. La GPU no puede usarse de manera única y debe tener asociada una CPU. Dado que la GPU solo puede acceder eficientemente a los datos que se encuentra en su memoria dedicada, los datos deben ser copiados explícitamente por el programador entre la memoria de la CPU y la memoria de la GPU. Esto lleva necesariamente a tener que programar de manera híbrida para CPU y GPU. Además los dispositivos están conectados por un puerto de interconexión de componentes periféricos (PCI, en inglés *Peripheral Component Interconnect*) que presenta un ancho de banda relativamente pequeño y una gran latencia, por lo tanto, la comunicación entre ellos deber ser la menor posible.

En una GPU, las unidades de ejecución se encuentran organizadas en grupos formando un multiprocesador⁵. Todas las unidades de ejecución en un multiprocesador comparten la unidad de control por lo tanto, ejecutan la misma instrucción al mismo tiempo. El acceso de memoria de una GPU también es particular. Las GPU presentan pequeños caches y una memoria local compartida por todas las unidades de ejecución en un multiprocesador. Esta memoria local o privada debe ser utilizada por el programador para almacenar datos que deben ser utilizados de manera frecuente.

3.3.2. Programación en GPU: CUDA C++

En el año 2006 NVIDIA[®] introduce CUDA (*Compute Unified Device Architecture*) que hace referencia tanto a un compilador, como a un conjunto de herramientas de desarrollo de programas, para ser ejecutadas en placas de video de esa marca como las GeForce, Quadro y Teslas[85]. CUDA se basa en el lenguaje de programación C/C++ y define extensiones que permiten interactuar con la GPU. Un ejemplo de estas extensiones es la función llamada *kernel* que es una porción de código (función o un programa entero) que se ejecuta en la GPU donde se llevan a cabo las operaciones en paralelo.

El paradigma de la programación en CUDA consiste en una combinación de ejecuciones en serie y en paralelo. La figura 3.3 muestra un esquema de la programación heterogénea. El código principal se ejecuta de manera secuencial en una CPU (*host*) mientras que aquellas secciones de código en paralelo se ejecutan en la GPU (*device*) en forma de hilos.

En CUDA, el *host* y el *device* tienen sus propias memorias (DRAM, *Dynamics Random Access Memory*) y al comenzar la ejecución del *kernel* en un *device*, es necesario asignar memoria en este dispositivo y transferir los datos pertinentes desde la memoria del *host* a la memoria asignada del *device*. De manera similar cuando finaliza el *kernel*, es necesario transferir los datos resultantes desde el *device* al *host* y liberar la memoria del primero. CUDA proporciona un conjunto de herramientas o API (*Application Programming Interface*) para llevar a cabo estas actividades de manera sencilla[85].

Cuando la función *kernel* es invocada, la ejecución del programa se traslada a la GPU, donde un gran número de hilos son generados y cada uno ejecuta el *kernel*. Debido a

⁵*Streaming Multiprocessor*

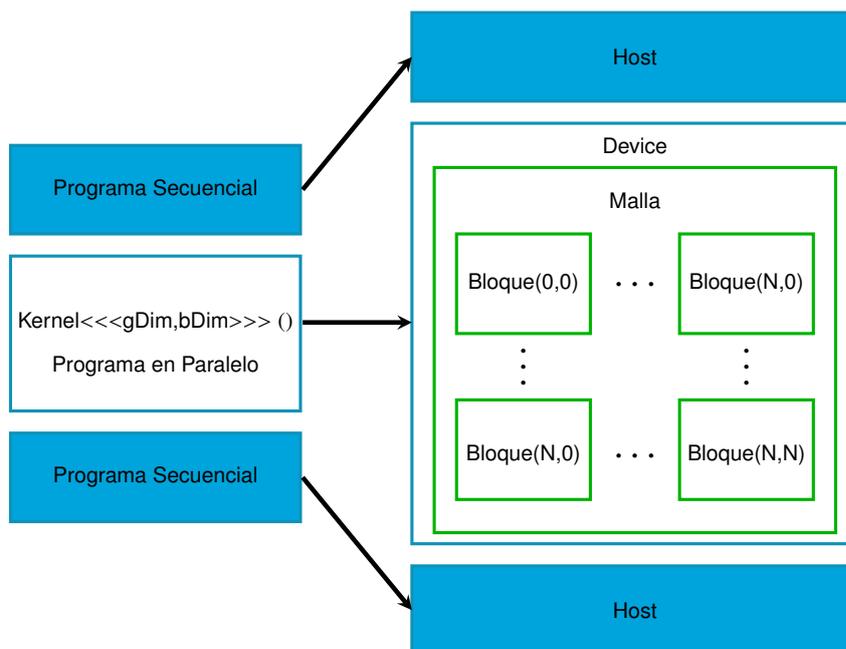


Figura 3.3: Esquema que muestra la programación heterogénea. A la izquierda se indica un programa que presenta dos secciones secuenciales y una en paralelo. El código serial se ejecuta en el host mientras que el código paralelo se ejecuta en el device. En este último se muestra la jerarquía por la cual se agrupan los hilos.

la gran cantidad de hilos para lograr una programación altamente paralela es necesario definir una serie de estructuras que permitan la organización y el control de los mismos. La primera de estas estructuras es la *mall*a. Los hilos en una malla están organizados en dos niveles de jerarquía, como se muestra en la figura 3.3. La malla consiste en un conjunto de bloques de tres dimensiones. Cada bloque se divide en dos dimensiones y está constituido a lo sumo por 512 hilos. Los bloques se ejecutan en cada multiprocesador de la GPU donde, cada multiprocesador puede ejecutar hasta 8 bloques simultáneamente siempre y cuando haya suficientes recursos para satisfacer las necesidades de todos los bloques. Los hilos de cada bloque son un arreglo tridimensional y están organizados en *warps* (arreglos de 32 hilos). Todos los hilos de un *warp* están programados para ser ejecutados al mismo tiempo. Los *warps* de un mismo bloque se pueden comunicar entre sí a través de la memoria compartida [84].

3.4. KRONOS: TD-DFTB

KRONOS es un programa que implementa el formalismo del TD-DFTB y ha sido desarrollado por nuestro grupo de investigación. Este programa se diferencia de los programas existentes de dinámica cuántica [86] ya que no propaga a los orbitales de KS sino que propaga a la MDR monoeléctronica en tiempo real. El estado fundamental se obtiene a partir del código DFTB+⁶ [87] donde se extrae, las ocupaciones de los orbitales atómicos en el estado fundamental, la matriz hamiltoniana y la matriz de solapamiento de los orbitales

⁶Este código es una implementación del método de DFTB para matrices ralas.

atómicos.

En esta sección se describirá detalladamente la estructura del programa KRONOS. La mayor parte del código está escrito en lenguaje Fortran 90 (F90), las operaciones entre matrices y vectores son llevadas a cabo por las subrutinas de álgebra lineal básicas (BLAS, en inglés *Basic Linear Algebra Subroutines*). Para resolver el problema de autovalores y sistemas de ecuaciones lineales se utiliza el paquete de álgebra lineal (LAPACK, en inglés *Linear Algebra PACKage*). Para acelerar el rendimiento de estas operaciones y aprovechar el poder cómputo de los procesadores de Intel[®] se utilizan las librerías MKL (*Math Kernel Library*) que son un conjunto de subrutinas BLAS y LAPACK que se encuentran totalmente optimizadas y se ejecutan en paralelo en sistemas que poseen varios procesadores de núcleo múltiple.

Estructura del Programa

Algoritmo 1 Pseudo código en CPU

```

Lectura de  $H_0$ ,  $H_{SCC}$ ,  $f(E)$  y  $S$ 
Cálculo de  $S^{-1}$ 
Solución de la ecuación  $H_{SCC}C = SCE$ 
 $\rho_0 = Cf(E)C^\dagger$ 
if (Perturbación=pulso) then
  Construcción de  $\rho(t = 0^+)$  (ec. 2.63)
end if

do  $i = 0$  hasta  $N$ 
   $t = i\Delta t$ 
  Cálculo de  $q(t)$  (ec. 2.56)
  Cálculo de  $H(t)$  (ec. 2.47)
  if (Perturbación=láser) then
    Agregar campo (ec. 2.64)
  end if
  Actualización de  $\rho$  (ecuaciones 2.54 y 3.15)
  Cálculo de las propiedades del sistema
end do

```

Inicialmente el programa lee desde el disco los archivos pertinentes al estado fundamental del sistema. Estos archivos corresponden a la matriz hamiltoniana no autoconsistente y la correspondiente autoconsistente, las ocupaciones de los orbitales atómicos y la matriz de solapamiento. En el algoritmo 1 se muestra un pseudo código que esquematiza el funcionamiento del programa KRONOS. Luego de la lectura del estado fundamental se calcula la inversa de la matriz de solapamiento (S^{-1}) utilizando la subrutina GESV, también se diagonaliza la matriz hamiltoniana autoconsistente utilizando la subrutina HEGV, ambas subrutinas forman parte del paquete LAPACK. La diagonalización de esta matriz permite construir la MDR monoeléctronica del estado fundamental, esto se realiza utilizando la subrutina GEMM perteneciente a las librerías BLAS, que multiplica matrices simétricas.

En la entrada del programa es necesario especificar el tipo de perturbación que se quiere

aplicar al sistema (ver sección 2.6). Si la perturbación es un pulso se calcula la matriz densidad a $t = 0^+$ (ec. 2.63), este tipo de perturbación genera una aceleración instantánea a los electrones que los aparta de su estado fundamental, su nuevo estado ya no es auto-función del hamiltoniano y por lo tanto la MDR evolucionará de acuerdo a la ecuación 2.54. La evolución temporal de la MDR se realiza en un bucle principal, donde primero se calculan las cargas atómicas de acuerdo a la ecuación 2.56, después se construye la matriz hamiltoniana autoconsistente a partir de la ecuación 2.47. Por último se actualiza la MDR utilizando el algoritmo de integración descrito en la sección 3.2. Si la perturbación es un láser es decir, un campo eléctrico monocromático dependiente del tiempo; en lugar de calcular $\rho(t = 0^+)$ se agrega el término correspondiente a esta perturbación (ec. 2.64) al hamiltoniano dentro del bucle principal y se procede de la misma manera que en el caso de una perturbación tipo pulso.

Sobre el código se agregaron sintaxis de precompilación que permiten compilar la versión GPGPU o la versión CPU pura. La mayor parte del código CPU/GPU está escrito en lenguaje F90 salvo el módulo que contiene la dinámica electrónica que se encuentra en CUDA/C++, ya que la dinámica es la subrutina que más tiempo consume. La estructura del programa se muestra en el algoritmo 2.

Algoritmo 2 Pseudo código en CPU/GPU

```

Lectura de  $H_0$ ,  $H_{SCC}$ ,  $f(E)$  y  $S$ 
Cálculo de  $S^{-1}$ 
 $H_{SCC}C = SC E$ 
 $\rho_0 = Cf(E)C^\dagger$ 
if (Perturbación=pulso) then
  Cálculo de  $\rho(t = 0^+)$ 
end if

Asignación de memoria en la GPU
 $H_0 \rightarrow \tilde{H}_0$ ,  $H_{SCC} \rightarrow \tilde{H}_{SCC}$ ,  $S \rightarrow \tilde{S}$ ,  $S^{-1} \rightarrow \tilde{S}^{-1}$  y  $\rho_0 \rightarrow \tilde{\rho}$ 
do  $i = 0$  hasta  $N$ 
   $t = i\Delta t$ 
  Cálculo de  $\tilde{q}(t)$ 
  Cálculo de  $\tilde{H}(t)$ 
  if (Perturbación=láser) then
    Agregar campo
  end if

  Actualización de  $\tilde{\rho}$ 
   $q \leftarrow \tilde{q}$ 
  Liberación de memoria de la GPU
  Cálculo de las propiedades del sistema
end do

```

La primera parte del código CPU/GPU es idéntico al original, donde se leen los archivos del estado fundamental y si la perturbación es un pulso se genera la MDR correspondiente. Antes de comenzar la dinámica, el programa efectúa dos llamadas al *host* donde una de ellas asigna la memoria al *device* y la otra transfiere los datos pertinentes que serán utilizados por el *kernel* para llevar a cabo la dinámica. En el algoritmo 2 los datos que

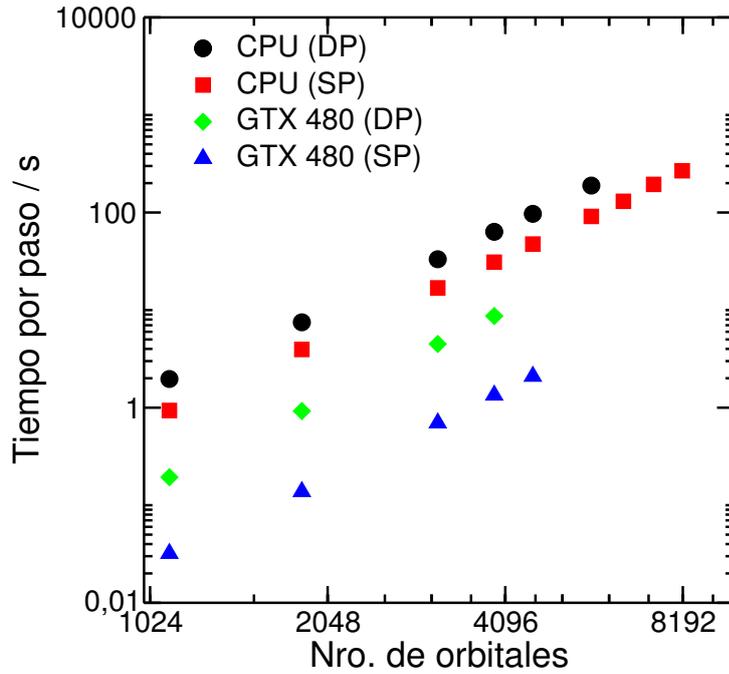


Figura 3.4: Tiempo de propagación de KRONOS por paso de dinámica en función del número de orbitales atómicos calculados con una CPU Intel I7-2600k y una GPU NVIDIA GeForce GTX 480 para diferentes precisiones de número con coma flotante. (DP= Doble Precisión y SP= Simple Precisión)

son ejecutados en la GPU se han colocado con una tilde, y las flechas indican la dirección de transferencia de los datos. Cuando comienza el bucle principal, el código F90 hace una serie de llamadas al *host* donde éste va a ejecutar la función *kernel* correspondiente para que las cargas, el hamiltoniano y la actualización de la MDR se lleven a cabo en la GPU en cada paso de tiempo. En la subrutina de actualización de la MDR se ha reemplazado la subrutina GEMM por su versión CUDA que se encuentra dentro de las librerías cuBLAS que proporciona el conjunto de herramientas NVIDIA. Por último, se transfieren los datos desde el *device* al *host* y son liberadas las memorias en la GPU.

El hardware utilizado para comparar el rendimiento entre GPU y CPU consistió en una GPU NVIDIA GTX480 y una CPU Intel I7-2600k. La figura 3.4 muestra el tiempo de propagación del programa KRONOS por paso de dinámica en función del tamaño del sistema y se comparan los resultados obtenidos con el CPU y la GPU. Se puede observar que el costo computacional es menor cuando se utiliza una GPU como coprocesador. Además si el cálculo se realiza en simple precisión el tiempo de cómputo es mucho menor que si se realiza en doble precisión: la GPU en simple precisión (SP) es 46 veces más rápido que en el caso del CPU en doble precisión (DP) y 23 veces más rápido que en el caso del CPU en SP. Además, se ha podido apreciar que el escaleo con el tamaño del sistema es cúbico pero el prefactor del término cúbico es de un orden de magnitud menor para el cálculo con la GPU en SP. Es razonable que el escaleo sea cúbico porque dentro de la dinámica electrónica la operación determinante es la multiplicación de matrices y como se mencionó al principio, esta operación se realiza con la subrutina GEMM de la librería cuBLAS la cual escalea con N^3 , siendo N el tamaño de la matriz [88].

En la figura 3.4 se puede observar que para el sistema compuesto por 4562 y 5732 orbitales atómicos no ha sido posible llevar a cabo la dinámica electrónica en la GPU ya sea en SP o en DP. El problema radica en el tamaño de la memoria dedicada que presenta la GPU NVIDIA GTX480, ésta es de 1,5 GB⁷ y no se puede asignar o almacenar matrices con éstos tamaños. En cambio, los sistemas que se pueden estudiar utilizando una CPU depende del tamaño de la memoria DRAM que a lo sumo puede ser 32 GB. En esta tesis también se utilizó una GPU NVIDIA Tesla C2070 que tiene una memoria de 6 GB para llevar a cabo los cálculos de dinámica electrónica del complejo antena FMO (capítulo 7 y 8).

⁷El tamaño de la memoria dedicada de la GPU varía con la arquitectura, actualmente en el mercado se encuentran las GPUs NVIDIA Tesla C2070 y C2075, ambas con una memoria de 6 GB.

Capítulo 4

Teoría de Respuesta Lineal

*Debo reconocer que cada cosa permanece en su estado hasta que haya un motivo para cambiar.*¹

G. Leibniz (1646-1716)

La descripción de la interacción de la luz con la materia se puede realizar en base a la teoría de perturbaciones, donde el sistema material se encuentra en equilibrio (o en un estado estacionario) y se lo perturba (radiación electromagnética) de forma tal que se lo saca de su estado inicial. La *teoría de respuesta lineal*, es un caso especial de la teoría de perturbaciones de primer orden. Su objetivo es describir la respuesta de un sistema expuesto a fuerzas externas débiles.

Al comienzo de este capítulo se detalla la interacción de un campo eléctrico con la materia a partir de un tratamiento semiclásico. Luego, se describe la respuesta de un sistema cuando la intensidad del campo incidente es débil, donde se deduce la función de respuesta cuántica. A partir de la transformada de Fourier-Laplace de esta función se obtiene la expresión de la polarizabilidad escrita en base a las funciones de Green. Por último se describe la información básica que se obtiene de este formalismo necesaria para extraer las propiedades espectroscópicas.

4.1. Interacción de la Luz con la Materia

En la mecánica clásica, la interacción de la materia con la luz es resultado de un campo electromagnético resonante que interacciona con partículas cargadas. En cambio, en la mecánica cuántica el campo actúa de manera de acoplar los estados cuánticos de la materia. En un tratamiento semiclásico, la materia se describe de manera cuántica y el campo de manera clásica. También, se supone que la luz presenta solamente un potencial

¹I admit that each and every thing remains in its state until there is reason for change.

de interacción dependiente del tiempo que actúa sobre la materia pero la materia no influye en éste. Se ha demostrado [89] que el tratamiento semiclásico y la teoría cuántica completa son equivalentes en el límite de campos fuertes.

El hamiltoniano de un electrón enlazado a un núcleo en presencia de un campo externo, es descrito por el *hamiltoniano de acoplamiento mínimo* (ver apéndice A.3), donde el campo electromagnético es generado por una distribución de carga:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 - e\phi(\mathbf{r}, t) + V(r) \quad (4.1)$$

$V(r)$ es la interacción Coulómbica entre el electrón y el núcleo, $r = |\mathbf{r}|$. En la representación espacial el operador momento del electrón se define como $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ y el operador posición como $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$. Las funciones de onda están dadas por $\psi(r) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$. $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ y $\phi(\mathbf{r}, t)$ son el potencial vector y escalar respectivamente del campo externo y $-e$ es la carga del electrón (se considera que e es un número positivo).

Los campos eléctrico y magnético se pueden expresar en función del potencial vector y potencial escalar (ver apéndice A)

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Estos campos son invariantes bajo las siguientes transformaciones de la *gauge*².

$$\begin{aligned} \phi'(\mathbf{r}, t) &= \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\zeta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla\zeta(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Se puede interpretar a la *gauge* como la libertad de elegir una representación para describir un potencial escalar y un potencial vector. Un ejemplo de la no invarianza de la *gauge* es la fase de la función de onda en la mecánica cuántica. La fase de la función de onda no es un observable, esta propiedad inherente de la función de onda se debe a que la fase no es invariante bajo la transformación de la *gauge* (ver apéndice A.1). Por otro lado, la conservación de la carga eléctrica en la teoría cuántica de campos es consecuencia de la *invarianza de la gauge* en el lagrangiano cuántico que describe la interacción electromagnética [92].

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (4.4)$$

A los objetivos de simplificar la forma de la interacción átomo-campo, se define el operador unitario \hat{R} tal que $\Psi'(\mathbf{r}, t) \equiv \hat{R}\Psi(\mathbf{r}, t)$ [93]

$$\hat{H}'(\mathbf{r}, t)\Psi'(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi'(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (4.5)$$

²El término *gauge* se refiere a los grados de libertad en el Lagrangiano y las transformaciones entre diferentes gauges se denomina *transformaciones de la gauge* [90, 91].

donde $\hat{H}'(\mathbf{r}, t) = \hat{R}\hat{H}\hat{R}^\dagger + i\hbar\frac{\partial\hat{R}}{\partial t}\hat{R}^\dagger$ Ahora se elige $\hat{R} = \exp(-ie\zeta(r, t)\hbar)$ tal que

$$\hat{H}' = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}]^2 - e\phi' + V(r) \quad (4.6)$$

\mathbf{A}' y ϕ' están determinados por la ecuación 4.3. En este punto hacemos una elección definida del *gauge*, la llamada *gauge de Coulomb*, donde $\phi = 0$ (no hay fuentes cercanas) y \mathbf{A} satisface la condición de transversabilidad, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. El potencial vector \mathbf{A} , satisface la ecuación de onda

$$\nabla^2 \hat{\mathbf{A}} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{A}}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.7)$$

La solución de esta ecuación es

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \quad (4.8)$$

donde $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda de la radiación. Para dimensiones de $|\mathbf{r}|$ cercanas a las atómicas, es decir unos cuantos Ångströms y valores de λ típicas (entre los 400 nm y 700 nm) el producto entre el vector de onda y la posición es muy pequeño, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la extensión de un átomo es mucho menor a la longitud de onda del campo, se puede considerar que el potencial vector es espacialmente uniforme, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \simeq \mathbf{A}(t)$. Este análisis se conoce como la *aproximación dipolar*.

La ecuación 4.6 se puede reescribir como:

$$\hat{H}' = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} + e(\mathbf{A} + \nabla\zeta)]^2 + e\frac{\partial\zeta}{\partial t} + V(r) \quad (4.9)$$

Se elige que $\nabla\zeta(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{A}(t)$ por lo tanto la función de la gauge es $\zeta(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r}$. Con esta elección $\phi'(\mathbf{r}, t)$ es

$$\frac{\partial\zeta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\mathbf{r} \cdot \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$$

Entonces, el Hamiltoniano de 4.9 se puede expresar como

$$\hat{H}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m} + V(r) + e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (4.10)$$

Teniendo en cuenta que el operador momento dipolar es $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e\hat{\mathbf{r}}$, la expresión del hamiltoniano que considera el término de interacción de la materia con la radiación electromagnética dentro de la aproximación dipolar es

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m} + V(r) - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) \\ \hat{H}' &= \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (4.11)$$

4.2. Función Respuesta Lineal

Consideremos un sistema (por ejemplo una molécula en su estado fundamental) que se encuentra inicialmente en equilibrio (el sistema es invariante en el tiempo), donde cualquier

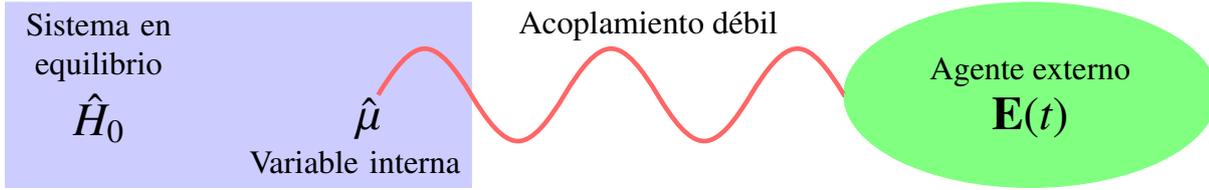


Figura 4.1: Esquema que describe la interacción del sistema con un agente externo.

observable se encuentra bien definido y \hat{H}_0 es el hamiltoniano que describe a este sistema. Supongamos que a $t = t_0$ el sistema interacciona débilmente con un agente externo a través de su interacción con una variable interna (figura 4.1).

Si se considera que el agente externo es un campo electromagnético ($\mathbf{E}(t)$) y la variable interna es el operador momento dipolar ($\hat{\mu}$), el hamiltoniano que describe este problema está determinado por la ecuación 4.11. A $t = t_0$, el sistema absorbe energía del campo eléctrico y a partir de ese momento encontrará fuera del equilibrio. El efecto que genera la aplicación del campo eléctrico sobre la molécula es la variación temporal de la carga, dando como resultado un momento dipolar inducido, $\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle$. El cálculo de este valor de expectativa se puede hacer fácilmente si se discretiza el tiempo, $t_i = i\Delta$ (figura 4.2) de esta manera, el campo eléctrico y el momento dipolar inducido también se encuentran discretizados ($\mathbf{E}(t_i) = \mathbf{E}_i$ y $\langle \boldsymbol{\mu}(t_i) \rangle = \boldsymbol{\mu}_i$).

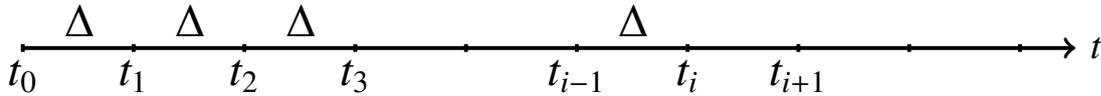


Figura 4.2: Discretización del tiempo.

El observable medido a $t = t_i$ depende de la perturbación \mathbf{E}_i , pero al mismo tiempo de todas las perturbaciones anteriores al tiempo $t = t_i$ es decir, $\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_i(\dots, \mathbf{E}_{i-2}, \mathbf{E}_{i-1}, \mathbf{E}_i)$. Considerando que la intensidad de la perturbación es muy pequeña, se puede realizar una expansión en serie de $\boldsymbol{\mu}(t_i)$ alrededor de $\mathbf{E}_j = 0$

$$\boldsymbol{\mu}(t_i) = \boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{E}_j = 0) + \sum_{j \leq i} \left(\left. \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_i}{\partial \mathbf{E}_j} \right|_{\mathbf{E}_j=0} \right) \mathbf{E}_j + O(\mathbf{E}_j \cdot \mathbf{E}_k) \quad (4.12)$$

el primer término, es el valor de expectativa del momento dipolar cuando el sistema se encuentra en el equilibrio o momento dipolar permanente, $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$. El segundo término es la derivada parcial del valor de expectativa con respecto a la perturbación en cada uno de los tiempos t_i donde se haya aplicado. Considerando solamente el término lineal, el momento dipolar inducido se expresa como sigue

$$\boldsymbol{\mu}(t_i) = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_{j \leq i} j\Delta \left(\left. \frac{1}{j\Delta} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_i}{\partial \mathbf{E}_j} \right|_{\mathbf{E}_j=0} \right) \mathbf{E}_j \quad (4.13)$$

Tomando el límite cuando $\Delta \rightarrow 0$ y reemplazando $t_i = t_{obs}$

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t_{obs}) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{t_{obs}} d\tau \mathbf{R}'(t_{obs}, \tau) \mathbf{E}(\tau) \quad (4.14)$$

El límite de integración menor se ha colocado $-\infty$ indicando que la perturbación se enciende lentamente de manera adiabática. La ecuación 4.14 nos brinda información acerca de la respuesta del sistema cuando es perturbado con un campo eléctrico externo. $\mathbf{R}'(t_{obs}, \tau)$ es la *función respuesta lineal*, es un tensor de segundo orden que contiene toda la información microscópica del comportamiento fuera del equilibrio, además este tensor “recuerda” la perturbación previa debido al campo externo.

El *principio de causalidad* indica que el efecto no puede preceder a la causa, la respuesta del sistema observada (o medida) tiene una dependencia histórica con la aplicación del agente externo. Por lo tanto la ecuación 4.14 puede reescribirse como sigue

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t_{obs}) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}'(t_{obs}, \tau) \theta(t_{obs} - \tau) \mathbf{E}(\tau) \quad (4.15)$$

Donde $\theta(t_{obs} - \tau)$ es la *función escalón de Heaviside*, definida como:

$$\theta(t_{obs} - \tau) = \begin{cases} 1 & t_{obs} - \tau > 0 \\ 0 & t_{obs} - \tau < 0 \end{cases} \quad (4.16)$$

La función respuesta lineal depende del intervalo entre la aplicación de la perturbación y la observación, no depende de los dos tiempos de manera independiente. Esta propiedad surge a partir de que se considera al sistema invariante en el tiempo. Para demostrar lo anterior, se cambia el tiempo de observación t_{obs} por $t_{obs} + t_d$ y la ecuación 4.15 se convierte en

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t_{obs} + t_d) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}'(t_{obs} + t_d, \tau) \theta(t_{obs} + t_d - \tau) \mathbf{E}(\tau) \quad (4.17)$$

El principio de invarianza en el tiempo indica que el $\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle$ es el momento dipolar inducido por el campo eléctrico $\mathbf{E}(t)$, el desplazamiento temporal del momento dipolar inducido $\langle \boldsymbol{\mu}(t + t_d) \rangle$ es producido por el campo eléctrico $\mathbf{E}(t + t_d)$ correspondiente. Aplicando este principio en la ecuación 4.15, la expresión del momento dipolar inducido donde se ha desplazado el tiempo de observación es

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t_{obs} + t_d) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}'(t_{obs}, \tau) \theta(t_{obs} - \tau) \mathbf{E}(\tau + t_d) \quad (4.18)$$

Si $\tau' = \tau + t_d$ entonces:

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t_{obs} + t_d) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \mathbf{R}'(t_{obs}, \tau' - t_d) \theta(t_{obs} - \tau' + t_d) \mathbf{E}(\tau') \quad (4.19)$$

Se observa que las expresiones 4.17 y 4.19 son equivalentes por lo tanto, las funciones de respuesta lineal deben ser iguales

$$\mathbf{R}'(t_{obs} + t_d, \tau) = \mathbf{R}'(t_{obs}, \tau - t_d) \quad (4.20)$$

sustituyendo $t_{obs} = 0$ y $t_d = t$ en la igualdad anterior se obtiene:

$$\mathbf{R}'(t, \tau) = \mathbf{R}'(0, \tau - t) \quad (4.21)$$

Se observa claramente que $\mathbf{R}'(t, \tau)$ depende de la diferencia entre τ y t y no de sus valores independientes. Se define un nuevo tensor de segundo orden $\mathbf{R}(t - \tau)$ de acuerdo a

$$\mathbf{R}'(t, \tau)\theta(t - \tau) = \mathbf{R}(t - \tau) \quad (4.22)$$

Reescribiendo la ecuación 4.15 con el nuevo tensor, se observa que el momento dipolar inducido se obtiene a partir de la convolución de la función respuesta y el campo externo,

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) \quad (4.23)$$

Por la propiedad conmutativa de la convolución [94] la ecuación 4.23 se puede reescribir como sigue

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) \quad (4.24)$$

4.3. Polarizabilidad Lineal

El comportamiento temporal del sistema fuera del equilibrio puede también ser representado en el dominio de las frecuencias, como la *función de respuesta espectral* o *polarizabilidad*. Aplicando la transformada de Fourier en la ecuación 4.24:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu}(\omega) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) \right] \exp(i\omega t) \\ \langle \boldsymbol{\mu}(\omega) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) \exp(i\omega\tau) \exp(-i\omega t) \right] \exp(i\omega t) \\ \langle \boldsymbol{\mu}(\omega) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) \exp(i\omega\tau) \exp(i\omega(t - \tau)) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Sea $t - \tau = t_0$:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu}(\omega) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \exp(i\omega\tau) \int_{-\infty}^{\infty} dt_0 \mathbf{E}(t_0) \exp(i\omega t_0) \\ \langle \boldsymbol{\mu}(\omega) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \boldsymbol{\alpha}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \end{aligned} \quad (4.26)$$

$\mathbf{E}(\omega)$ es la representación espectral de la perturbación, obtenida a partir de su transformada de Fourier, $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ es la polarizabilidad dinámica o tensor de polarizabilidad, que se define como la transformada de Fourier-Laplace de la función respuesta. De la ecuación 4.26 se observa que la respuesta lineal es “local” en el dominio de las frecuencias, si se perturba a un sistema con una frecuencia ω , éste responde a la frecuencia ω .

Es interesante destacar que el tensor de polarizabilidad $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ es una cantidad que relaciona el momento dipolar $\boldsymbol{\mu}(\omega)$ inducido cuando el sistema se encuentra interaccionando con un campo eléctrico débil $\mathbf{E}(t)$, es decir, es una cantidad que describe la distorsión de la distribución de carga debido al campo eléctrico. El carácter tensorial de la polarizabilidad

se debe a que ésta es por lo general anisotrópica, si el sistema presenta simetría esférica como por ejemplo un átomo la polarizabilidad es isotrópica y se puede expresar como una constante [95]. A continuación se reescribe la expresión 4.26 en notación matricial,

$$\begin{pmatrix} \mu_x(\omega) \\ \mu_y(\omega) \\ \mu_z(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}(\omega) & \alpha_{xy}(\omega) & \alpha_{xz}(\omega) \\ \alpha_{yx}(\omega) & \alpha_{yy}(\omega) & \alpha_{yz}(\omega) \\ \alpha_{zx}(\omega) & \alpha_{zy}(\omega) & \alpha_{zz}(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x(\omega) \\ E_y(\omega) \\ E_z(\omega) \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

El tensor de polarizabilidad es simétrico por lo tanto es posible diagonalizarlo [95] y los autovectores corresponden a los ejes principales de polarizabilidad del sistema [96]. De manera intuitiva estos ejes describen las direcciones de fluctuación de la carga y los autovalores especifican la intensidad de estas fluctuaciones. Si se quiere determinar la dirección de máxima polarización correspondiente a una excitación electrónica determinada, basta con diagonalizar el tensor evaluado en la energía de excitación y el autovector correspondiente al autovalor más grande corresponde a la dirección de máxima polarización.

Bajo condiciones matemáticas adecuadas, el principio de causalidad en el dominio temporal se puede traducir al dominio de las frecuencias con las relaciones de *Kramers-Kronig* [43],

$$\text{Im}[\alpha(\omega)] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re}[\alpha(\omega')]}{\omega' - \omega} \quad (4.28a)$$

$$\text{Re}[\alpha(\omega)] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im}[\alpha(\omega')]}{\omega' - \omega} \quad (4.28b)$$

donde $\text{Re}[\alpha(\omega)]$ y $\text{Im}[\alpha(\omega)]$ corresponden a la dispersión y disipación (o absorción) de la polarizabilidad, respectivamente y \mathcal{P} indica el valor principal de Cauchy. Estas relaciones permiten calcular los valores de dispersión o disipación de la polarizabilidad a partir del conocimiento de la otra parte sobre un amplio rango de frecuencias [95]. Por ejemplo, con la absorción sobre un amplio rango de frecuencias, se puede estimar la parte dispersiva de la polarizabilidad a una determinada frecuencia (relacionada con el índice de refracción del material) [95]. Por lo tanto, estas relaciones indican que las propiedades locales están sujetas a propiedades globales, la propiedad global ($\text{Im}[\alpha](\omega') \forall \omega'$) está relacionada con la respuesta en una determinada frecuencia ($\text{Re}[\alpha](\omega)$) y viceversa [97].

En general, las relaciones de Kramers-Kronig implican que $\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega)$ y a partir del teorema de Titchmarsh [97, 98] la condición de causalidad implica que $\alpha(\omega)$ es analítica en la parte superior del plano complejo, de manera inversa que la polarizabilidad sea analítica implica causalidad.

4.4. Función de Respuesta Lineal Cuántica

En la mecánica cuántica, la respuesta de una molécula a un agente externo es un problema que se puede resolver en la figura de interacción³. Dentro de esta representación el

³Es una representación intermedia entre la figura de Schrödinger y la figura de Heisenberg. En estas representaciones, el estado o el operador son dependientes del tiempo, en cambio en la figura de interacción ambos tienen una dependencia con el tiempo [73]

hamiltoniano del sistema queda expresado en función de un hamiltoniano sin perturbar, \hat{H}_0 , y un hamiltoniano \hat{H}' que tiene en cuenta la perturbación,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (4.29)$$

Cuando el sistema interactúa con un campo electromagnético, $\hat{H}'(t)$ queda determinado por el segundo término de la ecuación 4.11,

$$\hat{H}'_I(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \quad (4.30)$$

Donde $\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \hat{U}_0(t, t_0)$, el subíndice S indica que el operador se representa en la figura de Schrödinger. $\hat{U}_0(t, t_0)$ es el operador evolución con respecto a \hat{H}_0 (ver ecuación 2.5 para $\hat{H}(t) = \hat{H}_0$).

La respuesta de una molécula a un campo externo es la inducción de momento dipolar, $\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle$. El valor de expectación del momento dipolar inducido cuando el sistema se encuentra en un estado puro en la figura de interacción se expresa a continuación

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \psi_I(t) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) | \psi_I(t) \rangle \quad (4.31)$$

Donde $|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$ y $|\psi(t_0)\rangle$ es la función de onda del estado inicial en la representación de Schrödinger tal que $\hat{H}_0 |\psi(t_0)\rangle = E_0 |\psi(t_0)\rangle$. Entonces, el valor de expectación del operador $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ se puede expresar como

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (4.32)$$

El operador evolución $\hat{U}_I(t, t_0)$ satisface la siguiente ecuación de movimiento

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}'_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) \quad (4.33)$$

cuya solución es

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}'_I(\tau) \\ \hat{U}_I(t, t_0) &= 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathbf{E}(\tau) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau) \end{aligned} \quad (4.34)$$

reemplazando la ecuación 4.34 en la ecuación 4.32 y reordenando

$$\begin{aligned} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle &= \left\langle \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathbf{E}(\tau) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau) \right) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \left(1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathbf{E}(\tau) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau) \right) \right\rangle \\ &= \langle \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \rangle + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t), \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau)] \rangle \mathbf{E}(\tau) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Se puede demostrar fácilmente las siguientes igualdades:

$$\langle \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \quad (4.36a)$$

$$\langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t), \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau)] \rangle = \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t - \tau), \hat{\boldsymbol{\mu}}] \rangle \quad (4.36b)$$

Sustituyendo las igualdades de 4.36 en 4.35, el valor de expectación del operador $\hat{\boldsymbol{\mu}}(t)$ es,

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle &= \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t - \tau), \hat{\boldsymbol{\mu}}] \rangle \mathbf{E}(\tau) \\ \langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle &= \langle \boldsymbol{\mu} \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau), \hat{\boldsymbol{\mu}}] \rangle \mathbf{E}(t - \tau)\end{aligned}\quad (4.37)$$

Con el mismo criterio que se obtuvo en 4.14 y de acuerdo al principio de causalidad el valor de expectación del operador $\boldsymbol{\mu}$ se expresar como

$$\langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau), \hat{\boldsymbol{\mu}}] \rangle \mathbf{E}(t - \tau) \quad (4.38)$$

Comparando con la expresión para la función de respuesta lineal (ec. 4.24), encontramos que la función respuesta lineal cuántica es:

$$\mathbf{R}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(\tau), \hat{\boldsymbol{\mu}}] \rangle \quad (4.39)$$

Considerando $\langle \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t) \rangle = \langle \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{\boldsymbol{\mu}} \hat{U}_0(t, t_0) \rangle$ y la condición de completitud $\sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| = 1$, se llega a la expresión de la función respuesta lineal cuántica,

$$\mathbf{R}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \theta(\tau) \sum_m \langle \psi(t_0) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi(t_0) \rangle \left[e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_0)\tau} - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_m)\tau} \right] \quad (4.40)$$

4.5. Tensor de Polarizabilidad Cuántico

En esta sección se describirá la expresión para la susceptibilidad eléctrica en base a las funciones de Green (ver apéndice B). Para ello se reordena la expresión de la función respuesta en términos de operadores evolución, de esta manera se utiliza la definición del operador de Green como la transformada de Fourier del operador evolución.

El primer término de la ecuación 4.40 se expresa en función del operador de evolución como sigue

$$\begin{aligned}\sum_m |\boldsymbol{\mu}_{0m}|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_0)\tau} &= \sum_m |\boldsymbol{\mu}_{0m}|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m0})\tau} \\ &= \sum_m \langle \psi(t_0) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi(t_0) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m0})\tau} \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{\boldsymbol{\mu}} \left(\sum_m |\psi_m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m0})\tau} \langle \psi_m| \right) \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{\boldsymbol{\mu}} \hat{U}_0^0(\tau) \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \hat{U}_0^0(\tau) \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle\end{aligned}\quad (4.41)$$

Donde $E_{m0} = E_m - E_0$ y $\hat{U}_0^0(\tau) = \sum_m |\psi_m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m0})\tau} \langle\psi_m|$. Del mismo modo ⁴,

$$\sum_m |\mu_{0m}|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_m)\tau} = \langle \hat{\mu} \hat{U}_0^{-0}(\tau) \hat{\mu} \rangle \quad (4.42)$$

Calculemos la integral:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{R}(t) e^{\frac{i}{\hbar}Et} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \left(\langle \hat{\mu} \hat{U}_0^0(t, t_0) \hat{\mu} \rangle - \langle \hat{\mu} \hat{U}_0^{-0}(t, t_0) \hat{\mu} \rangle \right) e^{\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\langle \hat{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \hat{U}_0^0(t, t_0) e^{\frac{i}{\hbar}Et} \hat{\mu} \rangle - \langle \hat{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \hat{U}_0^{-0}(t, t_0) e^{\frac{i}{\hbar}Et} \hat{\mu} \rangle \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\langle \hat{\mu}(-i) \sum_m \frac{|\psi_m\rangle \langle\psi_m|}{E - (E_m - E_0) + i\eta} \hat{\mu} \rangle - \langle \hat{\mu}(-i) \sum_m \frac{|\psi_m\rangle \langle\psi_m|}{E - (E_0 - E_m) + i\eta} \hat{\mu} \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{\hbar} \left(\langle \hat{\mu} \sum_m \frac{|\psi_m\rangle \langle\psi_m|}{E - (E_m - E_0) + i\eta} \hat{\mu} \rangle - \langle \hat{\mu} \sum_m \frac{|\psi_m\rangle \langle\psi_m|}{E - (E_0 - E_m) + i\eta} \hat{\mu} \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{\hbar} \left(\langle \hat{\mu} \hat{G}^+(E + E_0) \hat{\mu} \rangle + \langle \hat{\mu} \hat{G}^-(-E + E_0) \hat{\mu} \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.43)$$

Recordando que la polarizabilidad es la transformada de Fourier de la función respuesta ($\alpha(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{R}(t) e^{\frac{i}{\hbar}Et}$), la expresión para $\alpha(E)$ es igual a

$$\alpha(E) = -\frac{1}{2\pi\hbar} \left(\langle \hat{\mu} \hat{G}^+(E + E_0) \hat{\mu} \rangle + \langle \hat{\mu} \hat{G}^-(-E + E_0) \hat{\mu} \rangle \right) \quad (4.44)$$

La ecuación 4.44 describe a la polarizabilidad dinámica en función de las matrices de Green retardada y avanzada. Se puede destacar que los polos de las funciones de Green coinciden con las energías de excitación electrónica. Además, los residuos de estos polos determinan las probabilidades de las transiciones, es decir están relacionados con los momentos dipolares de transición μ_{0m} .

4.6. Coeficiente de Absorción

En esta sección se detalla la información contenida en el tensor de polarizabilidad. Como se describió en la sección anterior, los polos de este tensor indican las excitaciones electrónicas y los residuos de estos polos determinan los momentos dipolares de transición. Por otro lado, el tensor brinda información acerca de la dirección de polarizabilidad y del coeficiente de absorción del sistema en cuestión.

Si se considera un sistema que interacciona con un campo eléctrico monocromático y polarizado en la dirección $\hat{\mathbf{e}}$:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{E_0}{2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \quad (4.45)$$

⁴ $\hat{U}_0^{-0}(\tau)$ es una notación y es igual a $\hat{U}_0^{0\dagger}(\tau)$.

la energía absorbida por unidad de tiempo se calcula a partir de la derivada parcial del hamiltoniano con respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} W &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial t} \right\rangle = -\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot \langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle \\ &= -\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot \left(\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

La derivada parcial del campo eléctrico se expresa a continuación,

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{E_0}{2} i\omega (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \quad (4.47)$$

Reemplazando en la ecuación 4.46 las expresiones del campo (ec. 4.45) y de la derivada parcial (ec. 4.47) se puede calcular la potencia absorbida en función del tensor de polarizabilidad ($\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) e^{i\omega\tau}$) como sigue:

$$\begin{aligned} W &= \frac{E_0}{2} i\omega (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \left[\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{E_0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) (e^{-i\omega(t-\tau)} + e^{i\omega(t-\tau)}) \hat{\mathbf{e}} \right] \\ &= \frac{E_0}{2} i\omega (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \left[\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{E_0}{2} \left(e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) e^{i\omega\tau} + e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{R}(\tau) e^{-i\omega\tau} \right) \hat{\mathbf{e}} \right] \\ &= \frac{E_0}{2} i\omega (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \left[\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{E_0}{2} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(\omega) + e^{i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(-\omega)) \hat{\mathbf{e}} \right] \end{aligned} \quad (4.48)$$

Por otro lado, el promedio temporal de la potencia absorbida en un período ($\frac{2\pi}{\omega}$) se calcula a continuación,

$$\begin{aligned} \overline{W} &= \frac{\omega^2 E_0}{4\pi} i\hat{\mathbf{e}} \cdot \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \left[\langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{E_0}{2} (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(\omega) + e^{i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(-\omega)) \hat{\mathbf{e}} \right] \\ &= \frac{\omega^2 E_0}{4\pi} i\hat{\mathbf{e}} \cdot \left[\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{E_0}{2} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) (e^{-i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(\omega) + e^{i\omega t} \boldsymbol{\alpha}(-\omega)) \hat{\mathbf{e}} \right] \end{aligned}$$

Considerando que $\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) = 0$ y $\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt e^{\pm 2i\omega t} = 0$, \overline{W} se escribe como:

$$\overline{W} = \frac{\omega E_0^2}{4} i\hat{\mathbf{e}} \cdot (\boldsymbol{\alpha}(-\omega) - \boldsymbol{\alpha}(\omega)) \hat{\mathbf{e}} \quad (4.49)$$

A partir de las propiedades del tensor de polarizabilidad (sección 4.3), se puede demostrar fácilmente que $\text{Im}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)] = \frac{i}{2} (\boldsymbol{\alpha}(-\omega) - \boldsymbol{\alpha}(\omega))$, por lo tanto, la potencia absorbida está relacionada con la parte imaginaria del tensor de polarizabilidad:

$$\overline{W} = \frac{\omega E_0^2}{2} \hat{\mathbf{e}} \cdot \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)] \hat{\mathbf{e}} \quad (4.50)$$

Este resultado (ec. 4.50) indica que la velocidad media de absorción de un sistema cuando es perturbado por un campo eléctrico monocromático y polarizado en la dirección $\hat{\mathbf{e}}$ depende de la orientación entre el campo incidente y el momento dipolar de transición

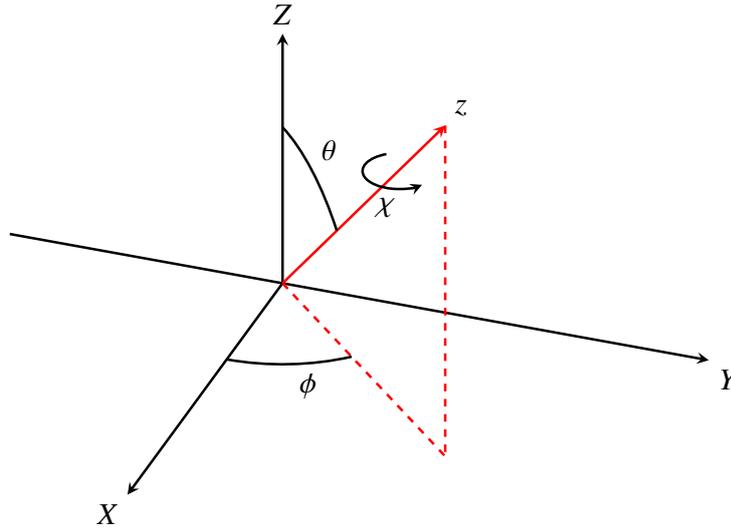


Figura 4.3: Coordenadas cartesianas de referencia: X, Y y Z . Las coordenadas de la molécula son: x, y y z , donde sólo se muestra la coordenada z , las otras dos son perpendiculares entre ellas y perpendicular a z . θ , ϕ y χ son los ángulos de Euler que relacionan ambos sistemas de coordenadas.

(ec. 4.44) del sistema. Por lo tanto, es necesario promediar sobre todas las orientaciones posibles del sistema.

Supongamos que el sistema que absorbe la energía del campo incidente es una molécula, en la figura 4.3 se muestran las coordenadas requeridas para expresar las orientaciones de esta molécula, donde X, Y y Z corresponden a las coordenadas de un sistema de referencia fijo. La molécula presenta las coordenadas x, y, z , que por lo general están asociadas a los ejes principales de polarización (ver más adelante). Las coordenadas de la molécula con el sistema de referencia están relacionadas a través de los ángulos de Euler, θ , ϕ y χ , donde θ es el ángulo entre el eje Z y z , ϕ es el ángulo entre X y la proyección de z en el plano XY . El tercer ángulo χ corresponde a la rotación de la molécula alrededor del eje z [99]. Como se mencionó anteriormente, la velocidad media de absorción del campo eléctrico depende de la orientación de la molécula y de manera general se puede expresar como $W(\theta, \phi, \chi)$. El promedio de $W(\theta, \phi, \chi)$ sobre todas las orientaciones posibles de la molécula, se expresa como:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi W(\theta, \phi, \chi) \sin(\theta) d\theta d\phi d\chi \quad (4.51)$$

Esta expresión corresponde a la definición del *promedio de rotación* para una muestra isotrópica [100], por otro lado, si la propiedad que se quiere medir es intrínseca de la molécula y no depende de la orientación (por ejemplo, la masa) entonces $\langle m \rangle = m$ donde $\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta d\phi d\chi = 1$.

Supongamos que se quiere calcular el tensor de polarizabilidad en el sistema de referencia, $\alpha_{XYZ}(\omega)$ a partir del tensor $\alpha_{xyz}(\omega)$, debido a que la polarizabilidad dinámica es diagonal en la base X, Y, Z . Este problema se reduce a una transformación:

$$\alpha_{XYZ}(\omega) = \Phi^T \alpha_{xyz}(\omega) \Phi \quad (4.52)$$

donde Φ es la matriz de transformación en función de los *cosenos directores*:

$$\begin{aligned} \Phi &= \begin{pmatrix} \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\chi) - \sin(\phi) \sin(\chi) & \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\chi) + \cos(\phi) \sin(\chi) & -\sin(\theta) \cos(\chi) \\ -\cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\chi) - \sin(\phi) \cos(\chi) & -\sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\chi) + \cos(\phi) \cos(\chi) & \sin(\theta) \sin(\chi) \\ \cos(\phi) \sin(\theta) & \sin(\phi) \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Yx} & \Phi_{Zx} \\ \Phi_{Xy} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Zy} \\ \Phi_{Xz} & \Phi_{Yz} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.53)$$

Por otro lado, esta matriz es ortogonal: $\Phi^T \Phi = \Phi \Phi^T = I$, donde I es la matriz identidad. La energía absorbida por unidad de tiempo para una molécula, está determinada por la ecuación 4.50:

$$\overline{W} = \frac{\omega E_0^2}{2} \hat{\mathbf{Z}} \cdot \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{XYZ}(\omega)] \hat{\mathbf{Z}} \quad (4.54)$$

por conveniencia se ha asumido que el campo eléctrico se encuentra polarizado en la dirección Z , entonces el promedio de \overline{W} sobre todas las orientaciones es:

$$\begin{aligned} \langle \overline{W} \rangle &= \left\langle \frac{\omega E_0^2}{2} \hat{\mathbf{Z}} \cdot \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{XYZ}(\omega)] \hat{\mathbf{Z}} \right\rangle \\ &= \frac{\omega E_0^2}{2} \langle \hat{\mathbf{Z}} \cdot \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{XYZ}(\omega)] \hat{\mathbf{Z}} \rangle \\ &= \frac{\omega E_0^2}{2} \langle \hat{\mathbf{Z}} \cdot \Phi^T \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{xyz}(\omega)] \Phi \hat{\mathbf{Z}} \rangle \\ &= \frac{\omega E_0^2}{2} \langle \hat{\mathbf{Z}} \cdot \Phi^T \text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{xyz}(\omega)] \Phi \hat{\mathbf{Z}} \rangle \end{aligned} \quad (4.55)$$

Teniendo en cuenta la forma matricial de $\text{Im}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)]$:

$$\text{Im}[\boldsymbol{\alpha}_{xyz}(\omega)] = \begin{pmatrix} \alpha''_{xx}(\omega) & \alpha''_{xy}(\omega) & \alpha''_{xz}(\omega) \\ \alpha''_{yx}(\omega) & \alpha''_{yy}(\omega) & \alpha''_{yz}(\omega) \\ \alpha''_{zx}(\omega) & \alpha''_{zy}(\omega) & \alpha''_{zz}(\omega) \end{pmatrix} \quad (4.56)$$

donde $\alpha''_{ij}(\omega)$ el elemento ij de la parte imaginaria del tensor de polarizabilidad. La ecuación 4.55 se puede expresar como:

$$\langle \overline{W} \rangle = \frac{\omega E_0^2}{2} \left\langle \sum_{ij} \Phi_{Zi} \alpha''_{ij}(\omega) \Phi_{Zj} \right\rangle \quad (4.57)$$

Considerando que el promedio rotacional es una operación lineal, es decir: $\langle k_1 f_1 + k_2 f_2 \rangle = \langle k_1 f_1 \rangle + \langle k_2 f_2 \rangle$, y que el elemento $\alpha''_{ij}(\omega)$ es independiente de θ , ϕ y χ , la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$\langle \overline{W} \rangle = \frac{\omega E_0^2}{2} \sum_{ij} \alpha''_{ij}(\omega) \langle \Phi_{Zi} \Phi_{Zj} \rangle \quad (4.58)$$

El promedio del producto de cosenos directores puede representarse de una manera muy compacta en función de la delta de Kronecker⁵, en este caso particular:

$$\langle \Phi_{Zi} \Phi_{Zj} \rangle = \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad (4.59)$$

⁵Un análisis más detallado de los promedios isotrópicos del producto de cosenos directores se puede encontrar en el libro de D. A. Long [99]

Reemplazando la ecuación 4.59 en 4.58 se obtiene la expresión de la potencia absorbida promediada sobre todas las posibles orientaciones de la molécula,

$$\begin{aligned}\langle \overline{W} \rangle &= \frac{\omega E_0^2}{2} \sum_{ij} \alpha''_{ij}(\omega) \frac{1}{3} \delta_{ij} \\ &= \frac{\omega E_0^2}{6} \sum_i \alpha''_{ii}(\omega)\end{aligned}\quad (4.60)$$

Teniendo en cuenta que $\sum_i \alpha''_{ii}(\omega)$ es la traza de la parte imaginaria del tensor de polarizabilidad, la ecuación 4.60 se puede reescribir como:

$$\langle \overline{W} \rangle = \frac{\omega}{6} E_0^2 \text{Tr}(\text{Im}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)]) \quad (4.61)$$

Por otra parte, la cantidad que vincula la energía absorbida por unidad de tiempo y la intensidad del campo incidente (potencia por unidad de área), es el *coeficiente de absorción* $\sigma(\omega)$,

$$\sigma(\omega) = \frac{\langle \overline{W} \rangle}{I} = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}[\overline{\alpha}(\omega)] \quad (4.62)$$

donde $I = \frac{cE_0^2}{8\pi}$ es la intensidad del campo en el vacío y se ha definido la polarizabilidad escalar, $\overline{\alpha}$ como:

$$\overline{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{Tr}[\boldsymbol{\alpha}(\omega)]$$

Capítulo 5

Modelo Analítico

*Se debe hacer todo tan sencillo como sea posible, pero no más sencillo.*¹

A. Einstein (1879-1955)

Durante los últimos años la comunidad científica dentro del área de la fisicoquímica se ha enfocado en estudiar la dinámica detallada de sistemas cuánticos que son expuestos a campos externos dependientes del tiempo. La dinámica cuántica, rama de la mecánica cuántica, emplea hamiltonianos dependientes del tiempo para estudiar fenómenos novedosos que no son accesibles si analizan dentro del formalismo estacionario. Un ejemplo es el estudio de la interacción de átomos o moléculas con campos electromagnéticos y así se obtienen propiedades ópticas como los índices de refracción o coeficientes de absorción, otro ejemplo es el control cuántico que, de manera selectiva controla los caminos de reacción que conducen a productos específicos cuando se incide con un campo eléctrico coherente [101–109].

En muchas circunstancias sólo un número finito de estados electrónicos se encuentran involucrados en la evolución, implicando que es suficiente trabajar con una mínima cantidad de estados electrónicos. El sistema de dos niveles (TLS, en inglés: *Two level System*) es un modelo que reproduce de manera realista la interacción entre un átomo o molécula con un láser, y ha sido muy utilizado desde los comienzos de la mecánica cuántica para estudiar este tipo de problemas. Asimismo, la dinámica del TLS interaccionando con un campo externo es el único modelo que presenta solución exacta.

En este capítulo se estudia la dinámica electrónica de un TLS cuando se perturba con un pulso y con un láser. El sistema de dos niveles está descrito por un hamiltoniano de TB autoconsistente y, a partir del formalismo de TD-DFRT (sección 5.1) se obtiene de manera analítica la expresión de la energía de excitación electrónica de este sistema. Se compara esta expresión con la energía de excitación obtenida numéricamente (TD-TB) y se analiza el efecto del término autoconsistente en la excitación electrónica (sección 5.2). Luego se estudia el acoplamiento de los estados electrónicos entre dos TLS, en particular se

¹Everything should be made as simple as possible, but no simpler.

analiza el efecto de la distancia y orientación entre los mismos (sección 5.3). Por último, se analiza el efecto de la presencia de un campo electrostático generado por una distribución discreta de cargas puntuales (sección 5.3.3) en la excitación y en el acoplamiento entre excitaciones.

5.1. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo Dentro de la Respuesta Lineal

En circunstancias cuando el potencial externo dependiente del tiempo es pequeño, tal vez no sea necesario resolver la ecuación de Liouville-von Neumann (ec. 2.54) donde la estructura electrónica está representada por el hamiltoniano de DFTB dependiente del tiempo (ec. 2.47). En su lugar, la teoría de perturbaciones puede resultar suficiente para determinar el comportamiento del sistema.

Supongamos que a $t < t_0$ el potencial externo dependiente del tiempo, $v_{ext}(t)$ es igual al potencial nuclear $v^{(0)}$ y el sistema se encuentra en el estado fundamental con densidad igual a ρ^0 . Luego, en t_0 se enciende la perturbación $v^{(1)}$ y el potencial externo se expresa como: $v_{ext}(t) = v^{(0)} + v^{(1)}(t)$, por lo tanto, el resultado de aplicar esta perturbación ocasionará un cambio en la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \dots \quad (5.1)$$

donde $\rho^{(1)}(t) = \frac{\delta\rho(t)}{\delta v^{(1)}} v^{(1)}(t)$ es la variación lineal de la densidad debido a la perturbación externa,

$$S(t) = \frac{\delta\rho(t)}{\delta v^{(1)}} \quad (5.2)$$

este término es la *respuesta lineal* de la densidad del sistema y es una expresión general ya que no se ha especificado el tipo de perturbación y la naturaleza del operador que acopla la perturbación con el sistema. Hay que destacar que $S(t)$ es un *superoperador* o una *matriz tetraédrica* (cada elemento presenta cuatro índices) y su dimensión es $N^2 \times N^2$ (N es la dimensión de la matriz densidad),

$$S_{ij,kl}(t) = \frac{\delta\rho_{ij}(t)}{\delta v_{kl}^{(1)}} \quad (5.3)$$

La ecuación 5.3 se puede interpretar como la respuesta de la densidad en el sitio ij debido a la perturbación no local en el sitio kl . Si i es igual a j , $\delta\rho_{ii}$ corresponde a la variación de la densidad electrónica del sitio i , de lo contrario la perturbación $v_{kl}^{(1)}$ afecta a la densidad electrónica del enlace entre el átomo i y j . Si el campo es local, es decir $v_{kl}^{(1)} = v^{(1)}\delta_{kl}$ ², la perturbación sólo afecta a la densidad en el átomo o sitio i .

La transformada de Fourier de la respuesta lineal de la densidad, $S(t)$, es la *polarizabilidad generalizada*, $\chi(\omega)$ y la variación lineal de la densidad en el espacio de las frecuencias (ω)

² δ_{kl} es la delta de Kronecker, si $k = l$ entonces $\delta_{kl} = 1$ y si $k \neq l$ entonces $\delta_{kl} = 0$.

es

$$\rho^{(1)}(\omega) = \chi(\omega)v^{(1)}(\omega) \quad (5.4)$$

Dentro del formalismo de Kohn-Sham (ver capítulo 2) la densidad del sistema interactuante es obtenida a partir de un sistema ficticio de electrones no interactuantes que se encuentran bajo la acción de un potencial efectivo, v_{ef} . Claramente, podemos calcular el cambio lineal de la matriz densidad usando el sistema de KS.

$$\rho^{(1)}(t) = S^0(t)v_{ef}(t) \quad (5.5)$$

$S^0(t)$ es la respuesta lineal del sistema de electrones no interactuantes. Si se considera que la estructura electrónica se encuentra representada por el hamiltoniano de DFTB (ec. 2.47), el potencial efectivo del sistema no interactuante se puede definir como

$$v_{ef}^{(1)}(t) = v^{(1)}(t) + v_{SCC}^{(1)}(t) \quad (5.6)$$

el segundo término corresponde al potencial autoconsistente que emerge cuando hay fluctuaciones de carga en el sistema,

$$v_{SCC}^{(1)}(t) = \frac{\delta H^{SCC}[\rho]}{\delta \rho} \rho^{(1)} = K(t)\rho^{(1)} \quad (5.7)$$

donde $K(t)$ es un *superoperador* y en el espacio de las frecuencias el cambio lineal de la densidad generado por el sistema de KS es:

$$\rho^{(1)}(\omega) = \chi^0(\omega)v_{eff}(\omega) \quad (5.8)$$

donde $\chi^0(\omega)$ es la polarizabilidad generalizada del sistema electrónico no interactuante.

A partir del formalismo de KS, la densidad generada por un sistema de electrones interactuantes 5.4 es equivalente a la densidad producida por un sistema de electrones no interactuantes 5.8, por lo tanto, se puede encontrar una expresión para $\chi(\omega)$ en función de $\chi^0(\omega)$:

$$\begin{aligned} \chi(\omega)v^{(1)}(\omega) &= \chi^0(\omega)v_{eff}^{(1)}(\omega) \\ \chi(\omega)v^{(1)}(\omega) &= \chi^0(\omega) (v^{(1)}(\omega) + K(\omega)\chi(\omega)v^{(1)}(\omega)) \\ \chi(\omega) &= (I - \chi^0(\omega)K(\omega))^{-1} \chi^0(\omega) \end{aligned} \quad (5.9)$$

donde $K(\omega)$ es el término autoconsistente de la expansión de segundo orden de la energía de KS. La ecuación 5.9 indica que la respuesta de un sistema real de electrones se puede obtener a partir de la respuesta de un sistema ficticio. La polarizabilidad generalizada, $\chi(\omega)$ describe de manera general la respuesta de la densidad electrónica ante cualquier tipo de perturbación [44]. Si la perturbación es un campo eléctrico y el operador momento dipolar es el que acopla al sistema con la perturbación, $\chi(\omega)$ se relaciona con la polarizabilidad dinámica, $\alpha(\omega)$, de la siguiente manera [110]:

$$\alpha_{xz}(\omega) = -\frac{e_0^2}{2\pi} \sum_{ij,kl} x_{ij} \chi_{ji,kl}(\omega) z_{kl} \quad (5.10)$$

La expresión de la polarizabilidad generalizada se obtiene a partir de la teoría de respuesta lineal y el desarrollo es equivalente al descrito en las secciones 4.4 y 4.5. La diferencia radica en la variable interna que acopla al agente externo con el sistema. Esta variable interna es el operador número (\hat{n}) que es el observable que enumera la cantidad de partículas³.

$$\chi_{ji,kl}(\omega) = \sum_m \left\{ \frac{\langle \psi_0 | \hat{n}_{ji} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{n}_{kl} | \psi_0 \rangle}{\omega - \Omega + i\eta} - \frac{\langle \psi_0 | \hat{n}_{kl} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{n}_{ji} | \psi_0 \rangle}{\omega + \Omega + i\eta} \right\} \quad (5.11)$$

Este marco teórico se utilizará para estudiar la respuesta de un sistema ante una perturbación tipo pulso donde se analizará el efecto del término autoconsistente (K) en la excitación de la carga (sección 5.2), se describirá el acoplamiento electrónico (sección 5.3) y el efecto de un campo electrostático en la excitación electrónica (sección 5.3.3).

5.2. Renormalización de la Excitación Electrónica

Consideremos una molécula, por simplicidad el sistema molecular consiste en dos estados electrónicos (TLS, en inglés: *Two Level System*), uno fundamental $|\psi_g\rangle$ y otro excitado $|\psi_e\rangle$. Además, el sistema está descrito por el siguiente hamiltoniano de TB dependiente del tiempo en la base de orbitales atómicos:

$$H_{ij} = \beta(1 - \delta_{ij}) + \left(U_i \Delta q_i(t) + k_0 e_0 \sum_{k \neq i} \frac{1}{|r_i - r_k|} \Delta q_k(t) \right) \delta_{ij} \quad (5.12)$$

β es la integral de acoplamiento entre los sitios ij y está relacionada con la diferencia de energía entre el estado fundamental y excitado ($2|\beta| = E_1 - E_0$), U_i es el parámetro de Hubbard del sitio i , r_i es la coordenada del sitio, $\Delta q_i(t) = q_i(t) - q^0$ y se puede interpretar como el exceso del número de electrones en el sitio i [111]. El término autoconsistente surge cuando se requiere un balance de carga luego de que el sistema se aleja del estado fundamental o de un atoestado del hamiltoniano. Este hamiltoniano es similar al hamiltoniano de DFTB (ec. 2.55) excepto que los orbitales atómicos son ortonormales y el término de interacción entre los orbitales es puramente Coulómbica donde se descarta el amortiguamiento exponencial a distancias cortas [49].

Por otro lado, supongamos que a $t = t_0$ se perturba al sistema con un pulso (ec. 2.60) en la dirección del enlace ij , el hamiltoniano total del sistema está descrito por

$$H(t) = H_0 - \hat{\mu} E_0 \delta(t - t_0) \quad (5.13)$$

E_0 es la intensidad del campo aplicado. Como se describió en la sección 2.6.1, este tipo de perturbación genera una aceleración instantánea de los electrones originando la evolución de la MDR según la ecuación 2.62. Calculando el valor de expectación del momento dipolar como el producto de la carga por la distancia, nos permite seguir la evolución del sistema,

$$\langle \mu(t) \rangle = \sum_i q_i(t) r_i \quad (5.14)$$

³El operador número se define como $\hat{n} = \hat{a}\hat{a}^\dagger$ donde \hat{a} y \hat{a}^\dagger corresponden al operador aniquilación y creación respectivamente [43].

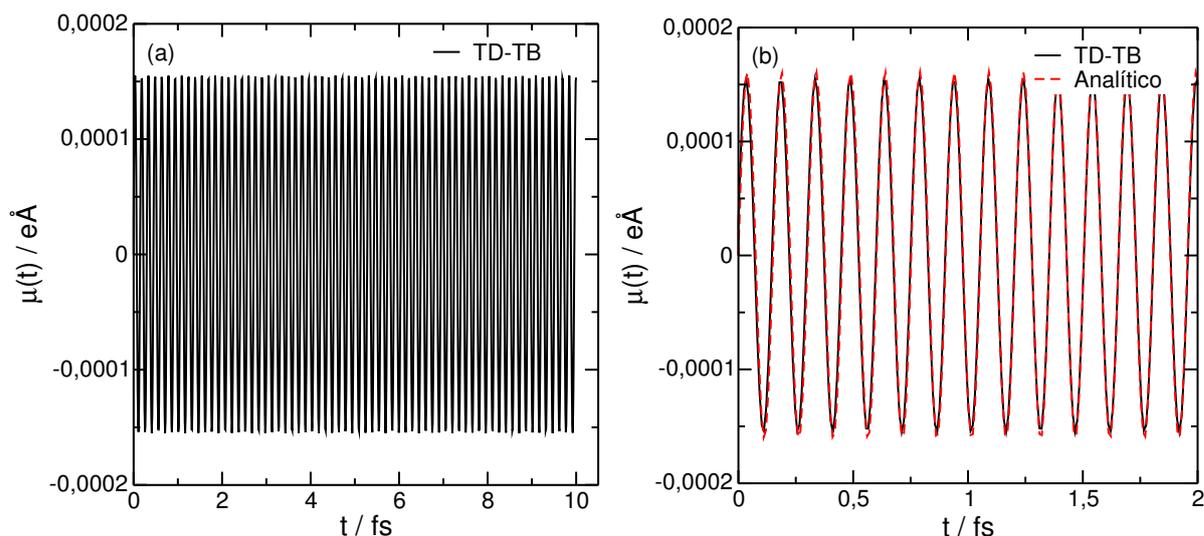


Figura 5.1: Valor de expectación del momento dipolar en función del tiempo. (a) Dinámica completa (ec. 5.14). (b) Ampliación de la dinámica y superposición con el resultado analítico obtenido a partir de la ecuación 5.15.

Si la intensidad del campo es lo suficientemente pequeña, la evolución del sistema se encuentra dentro del régimen lineal y el valor de expectación del momento dipolar se puede calcular a partir de la ecuación 4.40, para un TLS es igual a:

$$\langle \mu(t) \rangle - \langle \mu_0 \rangle = \frac{2}{\hbar} E_0 |\mu_{01}|^2 \theta(t - t_0) \sin(\omega_{01}(t - t_0)) \quad (5.15)$$

donde E_0 es la intensidad del campo aplicado, $|\mu_{01}|$ es el momento dipolar de transición desde el estado fundamental $|\psi_0\rangle$ al estado excitado $|\psi_1\rangle$ y ω_{01} es la frecuencia de la excitación electrónica.

Inicialmente, para validar la dinámica electrónica, en especial la introducción de la perturbación tipo pulso como se describe en la ecuación 2.62 y la evolución de la MDR determinada por la ecuación 3.14, se calculó la evolución temporal del momento dipolar (ec. 5.14) de un TLS que se encuentra representado por el hamiltoniano de TB sin el término autoconsistente, donde el valor de β es igual a $-0,5$ hartree. Esta evolución se muestra en la figura 5.1(a) donde la intensidad del campo aplicado es 1×10^{-4} V/Å. Se puede observar que el momento dipolar oscila en el tiempo con un período de 0,15 fs que es equivalente a $1,0$ hartree⁴, este resultado está de acuerdo con la diferencia entre los niveles de energía del TLS. Por otro lado, se puede observar que la evolución de este valor de expectación sigue lo predicho por la teoría de respuesta lineal (ec. 5.15). En la figura 5.1(b) se muestra el gráfico de la ecuación 5.15 donde se ha considerado que el valor del momento dipolar de transición es $|\mu_{01}| = 1,0$ eÅ, además en esta figura se ha reducido la ventana de simulación para tener una mejor observación en la superposición de los gráficos.

A partir de la transformada de Fourier del momento dipolar se obtiene la polarizabilidad dinámica (ec. 4.26). En la sección 4.5 se determinó que esta polarizabilidad dentro de la

⁴ $f[\text{hartree}] = \frac{2\pi}{P} \frac{\hbar}{27,211\text{eV}}$, donde f es la frecuencia en unidades atómicas y P es el período en fs.

mecánica cuántica, se puede expresar en base a las funciones de Green (ver ecuación 4.44). Si la energía del láser es cercana a la energía de transición electrónica, $E_1 - E_0$ entonces el primer término de la ecuación 4.44 predomina sobre el segundo. Si se desprecia el segundo término denominado anti resonante⁵ la expresión de la polarizabilidad dinámica es

$$\alpha(\omega) = \frac{|\mu_{01}|^2}{2\pi\hbar^2} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(\omega - \omega_{01})^2 + \eta^2} \quad (5.16)$$

donde $\omega_{01} = (E_1 - E_0)/\hbar$ y se puede notar que $\alpha(\omega)$ es una función lorentziana centrada en ω_{01} , la intensidad de la banda será proporcional a $|\mu_{01}|^2/(2\pi\hbar^2)$ y el ancho de media altura está determinado por el valor de η .

El cálculo numérico de la polarizabilidad dinámica es llevado a cabo por la transformada de Fourier discreta (TFD)[94] sobre el conjunto de datos obtenidos a partir de la dinámica electrónica (ec. 5.14). Es importante destacar que la cantidad de datos computados es finita y la señal resultante no es necesariamente periódica dentro de la ventana de simulación, originando un espectro con señales ficticias que pueden solaparse o enmascarar las señales de interés. En el procesamiento de señales, este asunto es muy conocido y se utilizan diferentes tipos de ventanas que premultiplican a la señal de entrada para filtrar las señales no deseadas que provienen de la no periodicidad o finitud de la señal de entrada. Una de las más comunes es la rectangular donde la TFD de una función sinusoidal ($\sin(x)$ o $\cos(x)$) con una ventana de este tipo es una función $\sin(\omega)/\omega$. Otra ventana conocida es la exponencial $f(t) = \exp[-t/\tau]$ que atenúa la señal y la TFD de una función $\sin(x)$ atenuada por $f(t)$ es una función lorentziana. A partir de la teoría de respuesta lineal, la transformada de Fourier de la función respuesta (dentro de la aproximación RWA) es una lorentziana (ec. 5.16), por lo tanto, en toda esta tesis se utilizará la ventana exponencial para calcular el espectro de absorción. Por otro lado, esta atenuación no sólo es un artefacto matemático para poder calcular la transformada de Fourier sino que físicamente describe los mecanismos de disipación hacia los alrededores o la pérdida de coherencia debido a la interacción con el medio ambiente [73].

En la figura 5.2(a) se muestra el valor de expectación del momento dipolar (ver figura 5.1(a)) donde se aplicó una atenuación exponencial con $\tau = 10$ fs. La TFD de 5.2(a) se muestra en la figura 5.2(b) donde se ha superpuesto la función 5.16, donde $\hbar = 1$, $\omega_{01} = 2|\beta|$ y $\eta = 0,1$ hartree. Se puede observar una muy buena concordancia entre el resultado numérico (TD-TB) y el analítico basado en la teoría de respuesta lineal.

En una segunda etapa se prosiguió con el estudio de la excitación electrónica considerando el término autoconsistente del hamiltoniano. En la figura 5.3 se muestra la parte imaginaria de la polarizabilidad dinámica en función de ω para distintos valores de U . Se puede observar que la energía de excitación electrónica aumenta conforme el parámetro de Hubbard y la intensidad de la polarizabilidad disminuye a medida que este parámetro aumenta. Para tener una comprensión más profunda acerca de esta observación, se determinó de manera analítica la excitación electrónica a partir de la resolución de la ecuación 5.11. Para ello es necesario calcular la polarizabilidad generalizada del sistema ficticio, $\chi_0(\omega)$:

$$\chi_0(\omega) = \text{Tr} \left[\left(\hat{n} \hat{G}(\omega + \beta) \hat{n} \right) \hat{\rho}_0 \right] + \text{Tr} \left[\left(\hat{n} \hat{G}(-\omega + \beta) \hat{n} \right) \hat{\rho}_0 \right] \quad (5.17)$$

⁵Esta aproximación se denomina RWA, que significa *Rotating Wave Approximation*.

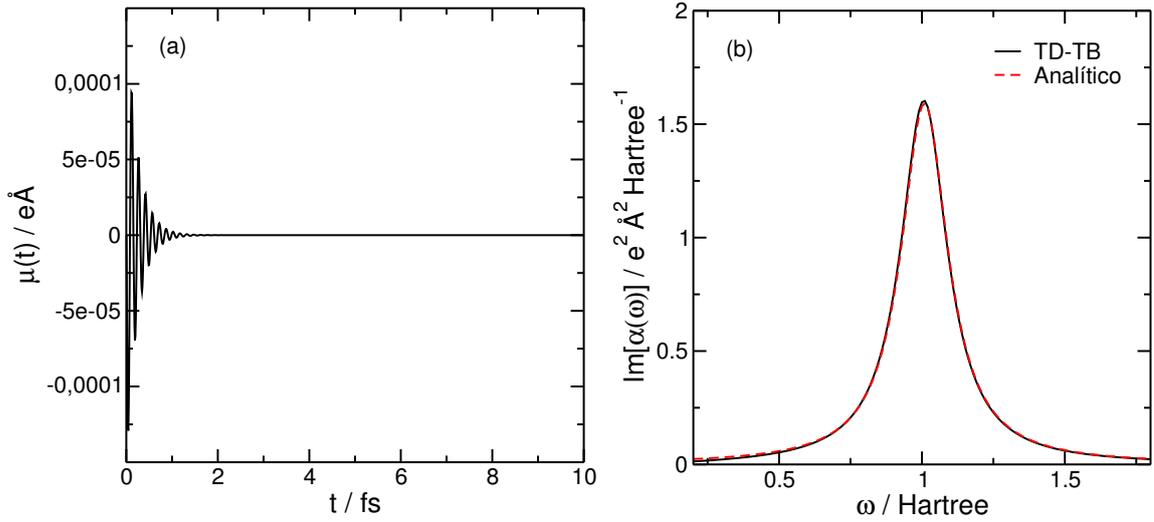


Figura 5.2: (a) Momento dipolar en función del tiempo luego de la aplicación de una atenuación. (b) Parte imaginaria de la polarizabilidad dinámica en función de la energía de excitación para un TLS sin autoconsistencia.

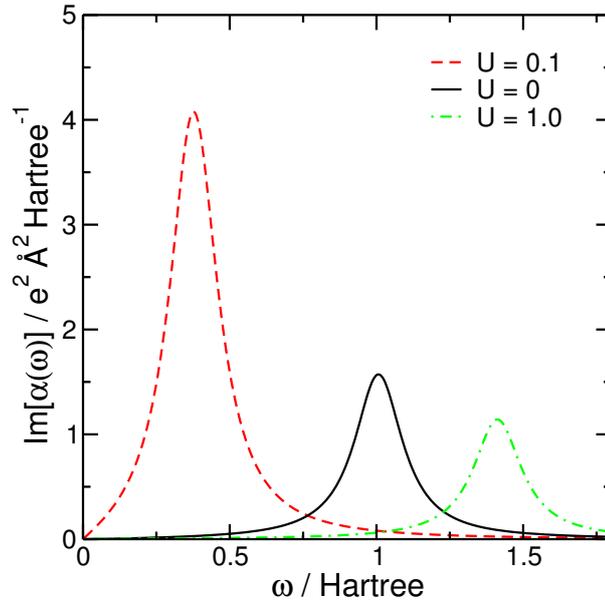


Figura 5.3: Espectro de absorción óptica para el TLS con autoconsistencia. Se ha variado el parámetro de Hubbard.

Luego, para obtener la expresión de la polarizabilidad generalizada del sistema real se necesita conocer el operador autoconsistente, K . Para el TLS este operador es una matriz 2×2 que presenta la siguiente forma:

$$K = 2 \begin{pmatrix} U & \frac{1}{d} \\ \frac{1}{d} & U \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

donde d es la distancia entre los sitios del TLS.

Con este operador en mente y junto con $\chi_0(\omega)$ se puede calcular $\chi(\omega)$ a partir de la

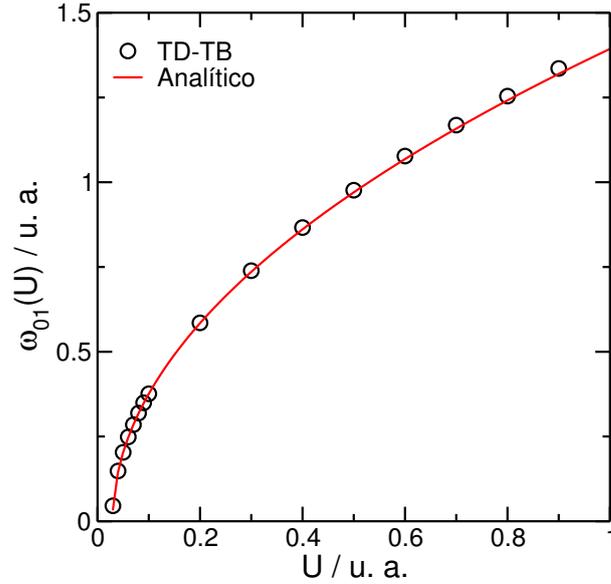


Figura 5.4: Energía de excitación electrónica en función del parámetro de Hubbard. La línea roja es el gráfico correspondiente a la función 5.21.

ecuación 5.9:

$$\chi(\omega) = \begin{pmatrix} \frac{d\beta}{d(\omega^2 - 4\beta(U+\beta)) + 4\beta} & \frac{d\beta}{d(4\beta(U+\beta) - \omega^2) - 4\beta} \\ \frac{d\beta}{d(4\beta(U+\beta) - \omega^2) - 4\beta} & \frac{d\beta}{d(\omega^2 - 4\beta(U+\beta)) + 4\beta} \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

La polarizabilidad dinámica se obtiene a partir de la ecuación 5.10, para el TLS:

$$\alpha(\omega) = \frac{|\mu_{01}|^2 \beta}{\omega^2 - 4 \left(\beta^2 - \frac{\beta}{d} + \beta U \right)} \quad (5.20)$$

Esta expresión se obtiene sin realizar la aproximación RWA y se ha trabajado en unidades atómicas así que el factor $\frac{-1}{2\pi\hbar}$ no se ha tenido en cuenta. La energía correspondiente a la excitación desde el estado fundamental ($|\psi_0\rangle$) al estado excitado ($|\psi_1\rangle$) se obtiene a partir de la determinación de los polos de la ecuación 5.20:

$$\omega_{01} = 2\sqrt{\beta^2 - \frac{|\beta|}{d} + \beta U} \quad (5.21)$$

En la figura 5.4 se muestra la variación de la energía de excitación en función del parámetro de Hubbard obtenido a partir de la dinámica electrónica (TD-TB) y se ha comparado con el resultado analítico (ec. 5.21). Se puede observar que ambos resultados se superponen indicando que la dinámica cuántica numérica está en acuerdo con la teoría.

El corrimiento del espectro de absorción a energías mayores al aumentar el U (figura 5.3) se debe a la dependencia de la energía de excitación con la raíz cuadrada de este parámetro, por otro lado, a partir del teorema del residuo se puede evaluar la función 5.20 en el polo ω_{01} :

$$\alpha(\omega_{01}) = \frac{|\mu_{01}|^2 2|\beta|}{4 \omega_{01}} \quad (5.22)$$

donde se puede observar que el valor de la polarizabilidad dinámica en la energía de excitación se encuentra renormalizada por el factor $\frac{2|\beta|}{\omega_{01}}$ esto es consecuencia de haber

considerado un balance en la distribución de la carga luego de la aplicación del campo eléctrico externo. Este análisis de la variación de la excitación y polarizabilidad electrónica proporcionan una descripción detallada de la influencia de la dureza química de un átomo en la polarizabilidad del mismo. La relación de polarizabilidad y dureza química es un concepto muy conocido que se estudia durante los primeros años de la carrera de grado en química, pero lo interesante en el análisis anterior es la manifestación de este concepto a partir de la dinámica cuántica y en la consideración del balance de carga durante la excitación electrónica (término autoconsistente), si se desprecia el balance de carga en el análisis, la relación entre dureza química y polarizabilidad de un átomo no se manifiesta.

5.3. Estudio del Acoplamiento de la Excitación Electrónica

En esta sección se aplica el modelo TLS descrito en la sección anterior junto con la teoría de TD-DFRT (sección 5.1) para describir la interacción electrónica entre dos sistemas, cuando se varía la distancia y la orientación entre los TLS. Además, se analizará el efecto de la presencia de un campo electrostático en el acoplamiento electrónico. El campo eléctrico estático simula la presencia de un solvente o entorno proteico, donde en ambos casos entran al hamiltoniano como cargas puntuales con geometrías obtenidas por dinámica molecular clásica, este modelo se conoce como QM-MM (en inglés, *Quantum Mechanics Molecular Mechanics*) [112–116]. Este modelo fue introducido en el año 1976 por Warshel y Levitt [112], que junto a Martin Karplus ganaron recientemente el premio Nobel de Química.

5.3.1. Acoplamiento: Dependencia con la Distancia

Consideremos dos TLS idénticos (tienen el mismo valor de β , U y d) que se encuentran colineales y separados por una distancia igual a r . Como el objetivo es estudiar el acoplamiento puramente Coulómbico, generado por la variación de la carga en cada uno de los sistemas, se han despreciado las integrales de acoplamiento entre los TLS.

Cuando se calculan los polos de la polarizabilidad generalizada (ecuación 5.11) se obtienen dos energías de excitación (ec. 5.23). Esto se debe al acoplamiento de la excitación electrónica que rompe la degeneración entre ellas, por lo tanto el dímero presenta dos excitaciones separadas por el doble de la energía de acoplamiento entre las excitaciones del monómero. La desaparición de la degeneración de los estados excitados se conoce como *Davidov splitting* (desdoblamiento de Davidov) [117]. El efecto del acoplamiento electrónico se puede resumir como la formación de un *super TLS* con dos estados electrónicos

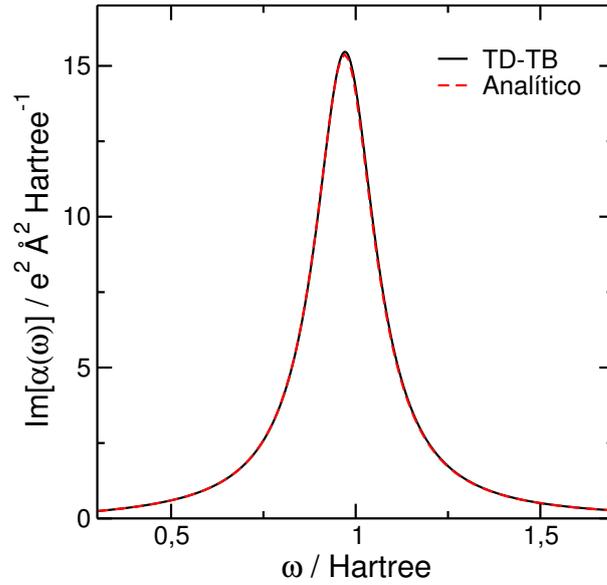


Figura 5.5: Espectro de absorción para dos TLS.

excitados en lugar de dos TLS individuales.

$$\omega_1 = 2\sqrt{\beta^2 + U|\beta| - \frac{|\beta|}{d} \left(\frac{d^3 - d^2r + r^3}{r(d^2 - r^2)} \right)} \quad (5.23a)$$

$$\omega_2 = 2\sqrt{\beta^2 + U|\beta| + \frac{|\beta|}{d} \left(\frac{d^3 - d^2r + r^3}{r(d^2 - r^2)} \right)} \quad (5.23b)$$

La polarizabilidad dinámica de este sistema se obtiene a partir de la ecuación 5.10 y se expresa a continuación:

$$\alpha(\omega) = \frac{|\mu_{01}|^2 2|\beta|}{\omega^2 - 4 \left(\beta^2 + U|\beta| - \frac{|\beta|}{d} \left(\frac{d^3 - d^2r + r^3}{r(r^2 - d^2)} \right) \right)} \quad (5.24)$$

Se puede observar que esta ecuación es similar a la expresión de la polarizabilidad de un solo TLS (ec. 5.20), la diferencia está en el término $\frac{|\beta|}{d}$ que se encuentra multiplicado por el factor de acoplamiento Coulómbico. Por otra parte, se puede destacar que el sistema presenta una sólo excitación electrónica que corresponde a ω_1 . Este resultado indica que ω_2 es una excitación oscura y se puede atribuir a las oscilaciones de los dipolos, donde la excitación de menor energía corresponde a la oscilación en fase. Cuando los dipolos no oscilan en fase hay una interferencia destructiva y la excitación correspondiente no se observa.

Por otro lado, cuando se aplica una perturbación tipo pulso al sistema completo, la transformada de Fourier de la señal atenuada del momento dipolar total genera una sola banda en el espectro de absorción. Esta banda aparece corrida a menor energía con respecto a la excitación del monómero. Cuando se compara este resultado con el analítico (figura

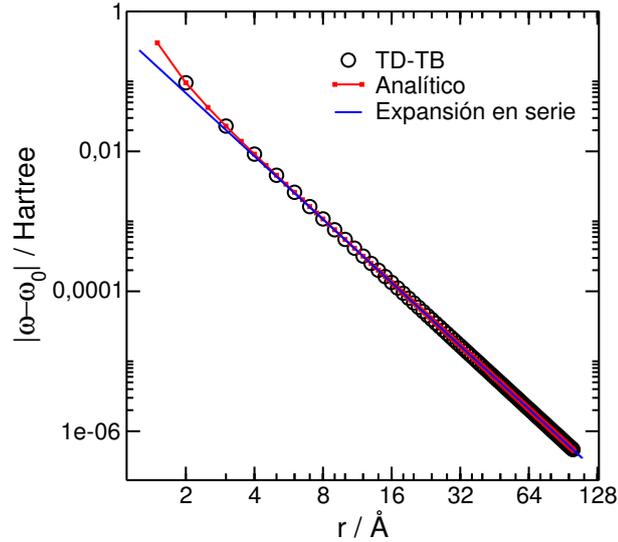


Figura 5.6: Energía de excitación electrónica en función de la distancia entre los TLS. La línea roja es el gráfico correspondiente a la función $E = \frac{2|\beta|\mu_{01}|^2 k_0}{\omega_0 r^3}$

5.5) se puede observar que la banda que se obtiene a partir de la dinámica cuántica se superpone con la excitación de menor energía.

Luego se analizó la variación del acoplamiento de la excitación electrónica en función de la distancia entre los dos TLS, figura 5.6. Se puede observar que el resultado analítico obtenido a partir de la mitad del desdoblamiento de Davidov (línea roja), $(\omega_1 - \omega_2)/2$ donde ω_1 y ω_2 están determinadas por la ecuación 5.23, se superpone con el resultado obtenido a partir de la dinámica electrónica. Por otro lado, cuando se analiza el comportamiento del acoplamiento entre ambos TLS cuando r tiende a infinito se observa que es puramente Coulómbico y se muestra en la ecuación 5.25, donde se ha expandido en serie a $\omega - \omega_0$ para r que tiende a infinito.

$$|\omega - \omega_0| = \frac{|\mu_{01}|^2 2|\beta|}{\omega_{01}} \left(\frac{1}{r^3} \right) + O\left(\frac{1}{r^5} \right) \quad (5.25)$$

Se puede apreciar de esta ecuación que el acoplamiento es función de r^{-3} , es proporcional al momento dipolar de transición y al factor de renormalización de la excitación electrónica debido al término autoconsistente del hamiltoniano de TB (ec. 5.12). Al graficar la ecuación 5.25 (línea azul de la figura 5.6) se puede notar que el acoplamiento “real” para este modelo se desvía del comportamiento Coulómbico cuando r es menor o igual a tres veces la extensión espacial del TLS ($r = 3d$), este resultado está de acuerdo con otros modelos y sistemas [118]. El desvío de la dipolaridad para $r < 3d$ se debe principalmente al haber despreciado los términos multipolares de mayor orden en la expansión en serie (ec. 5.25).

Otra manera de estudiar el acoplamiento entre los TLS es analizando la transferencia de la excitación electrónica de un TLS a otro, cuando se incide una perturbación tipo láser (ec. 2.64). Este tipo de transferencia de excitación electrónica se origina a partir de la interacción dipolo-dipolo entre los estados electrónicos del donador (D) y aceptor (A). Este tipo de transferencia de excitación es no radiativa, es decir, no se tienen en cuenta

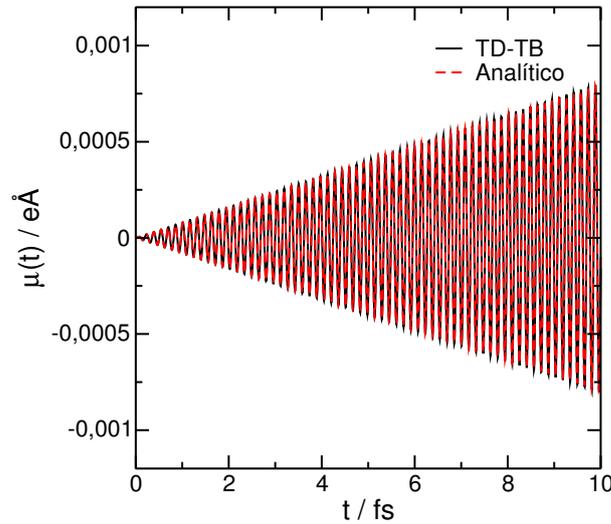


Figura 5.7: Valor de expectativa del momento dipolar de un TLS cuando se perturba con un láser. La línea roja corresponde al gráfico de la función 5.26, donde $\mu_D = 1,0$ u. a., $\omega = 0,98$ hartree y $E_0 = 1 \times 10^{-4}$ V/Å. Para la dinámica electrónica se consideró un sistema autoconsistente, donde $U = 0,5$ u. a.

fenómenos de emisión y de reabsorción del campo eléctrico. La transferencia se produce cuando la excitación electrónica inducida ópticamente ocasiona la oscilación coherente del momento dipolar del donador y se encuentra en resonancia con la diferencia de energía entre los estados electrónicos del aceptor.

Primero se muestra la respuesta de un TLS cuando se ilumina con un láser en sintonía con la diferencia entre los niveles de energía del TLS y tiene una intensidad pequeña. El valor de expectativa del momento dipolar del TLS se puede calcular a partir de las ecuaciones 4.38 y 4.40:

$$\langle \mu_D(t) \rangle = \frac{E_0 |\mu_D|^2}{\hbar \omega} (\sin(t\omega) - t\omega \cos(t\omega)) \hat{r}_D \quad (5.26)$$

donde E_0 es la intensidad del campo eléctrico incidente, μ_D es el momento dipolar de transición, \hat{r}_D es un versor que indica la orientación espacial del valor de expectativa del momento dipolar y ω es la frecuencia de excitación electrónica que es igual a $2\beta/\hbar$. El gráfico de $\langle \mu_D(t) \rangle$ se muestra en la figura 5.7. Se puede observar que la amplitud de las oscilaciones aumenta linealmente con el tiempo como es de esperarse a partir de la teoría de respuesta lineal. En esta figura se muestra el valor de expectativa del momento dipolar obtenido a partir de la dinámica electrónica donde se ha considerado el término autoconsistente del hamiltoniano de TB ($U = 0,5$ u. a. y $d = 1,0$ bohr). Una vez más se puede destacar que el resultado analítico obtenido a partir de graficar la expresión 5.26 se superpone con el resultado numérico.

Por otro lado, las oscilaciones del momento dipolar de este TLS_D, generan un campo eléctrico en algún punto \mathbf{r} , este campo eléctrico se expresa a continuación:

$$\mathbf{E}_D(t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3(\boldsymbol{\mu}_D(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{r}} - \boldsymbol{\mu}_D(t)) \quad (5.27)$$

donde $\boldsymbol{\mu}_D(t)$ es el valor de expectativa del momento dipolar del TLS_D dada por la ecuación 5.26. ϵ_0 es la permitividad del vacío (ver figura 5.8). Suponiendo que en ese punto

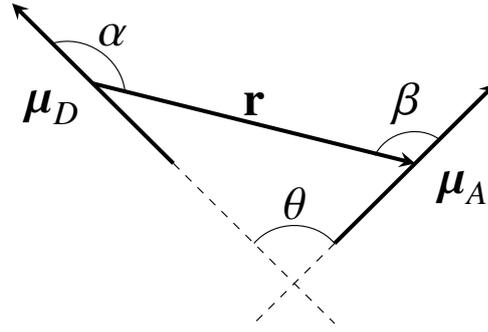


Figura 5.8: Representación de dos TLS separadas por una distancia igual a r . Ambos TLS están caracterizados por un momento dipolar μ_I , θ es el ángulo entre los dipolos, α y β son los ángulos entre cada dipolo y el vector r .

r se encuentra un segundo TLS_A (figura 5.8), el campo eléctrico generado por el primero (TLS_D) perturba al segundo (TLS_A), sustituyendo la expresión del campo eléctrico determinado por la ecuación 5.27 en la ecuación 4.38, el valor de expectación del TLS_A es:

$$\langle \mu_A(t) \rangle \simeq \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0\hbar^2r^3} |\mu_D|^2 |\mu_A|^2 \sin(t\omega) t^2 \left(\cos(\beta) \cos(\alpha) - \frac{1}{2} \sin(\beta) \sin(\alpha) \right) \hat{r}_A \quad (5.28)$$

μ_A es el momento dipolar de transición del TLS_A, α y β son los ángulos entre cada dipolo y el vector r . Si los momentos dipolares de transición de cada TLS se encuentran colineales y en la dirección x del plano cartesiano ($\alpha = \beta = 0$) entonces el valor de expectación del momento dipolar del TLS_A generado por la excitación electrónica del primero es

$$\langle \mu_A(t) \rangle \simeq \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0\hbar^2r^3} |\mu_D|^2 |\mu_A|^2 \sin(t\omega) t^2 \quad (5.29)$$

De la ecuación 5.29 se puede observar que la amplitud del momento dipolar del TLS_A depende de t^2 y del acoplamiento electrónico. Por otra parte, en la figura 5.9 se muestra la dinámica electrónica para un sistema compuesto por dos TLS equivalentes ($U = 0,5$ u. a., $|\mu_A| = |\mu_D| = 1,0 e$ bohr, $|\beta| = 0,98$ hartree) que se encuentran separados por 10\AA y al TLS_D se lo iluminó de manera continua con un láser. En el panel de arriba se muestra la variación del momento dipolar del TLS_D con el tiempo, como se puede observar la amplitud de las oscilaciones aumentan linealmente con el tiempo, como era de esperarse (ec. 5.26). A medida que aumenta el momento dipolar de este TLS, se observa que el $\langle \mu_A(t) \rangle$ comienza a variar en el tiempo indicando la presencia de un campo eléctrico oscilante en el tiempo. También, se puede notar que la amplitud de las oscilaciones aumentan con t^2 y que los momento dipolares de ambos TLS se encuentran desfasados por 2π , estas observaciones indican claramente que la respuesta del TLS_A está descrita por la ecuación 5.29⁶. Estos resultados muestran la transferencia no radiativa de la excitación electrónica del TLS_D al TLS_A que se manifiesta por el acoplamiento electrónico y por las oscilaciones de los momentos dipolares.

Ajustando los extremos locales de todas las oscilaciones de la figura 5.9 (panel de abajo) a una función cuadrática se puede obtener la cantidad de excitación electrónica transferida

⁶ $\sin(\omega t) = \cos(\omega t + 2\pi)$.

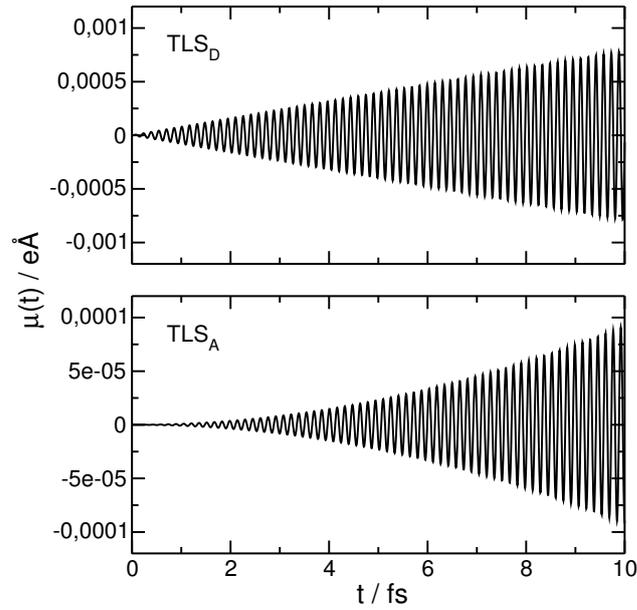


Figura 5.9: Valor de expectación del momento dipolar en función del tiempo para cada TLS cuando se encuentran separados por 10\AA .

desde el TLS_D al TLS_A y permite analizar la naturaleza del acoplamiento cuando se varía la distancia entre ambos TLS. En la figura 5.10 se muestra la variación del momento dipolar del TLS_A en función de la distancia, r , obtenido a partir del método TD-TB y la línea continua es el gráfico de la amplitud de la ecuación 5.29. Se puede observar (al igual que en la figura 5.6) que los resultados numéricos comienzan a desviarse del ideal cuando la distancia entre los sistemas de dos niveles es menor a $9d$ indicando que a distancias pequeñas los términos multipolares son importantes para describir el acoplamiento electrónico.

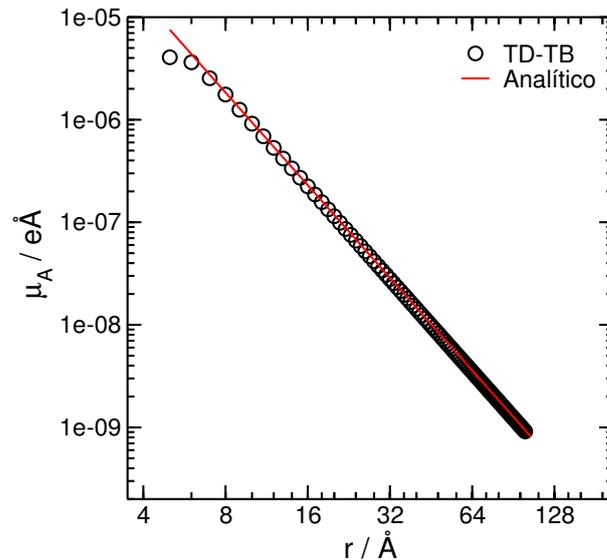


Figura 5.10: Momento dipolar de TLS_A en escala logarítmica. La línea roja corresponde al gráfico de la ec. 5.29 donde se ha ajustado los extremos locales de las oscilaciones a una función cuadrática.

5.3.2. Acoplamiento: Dependencia con la Orientación

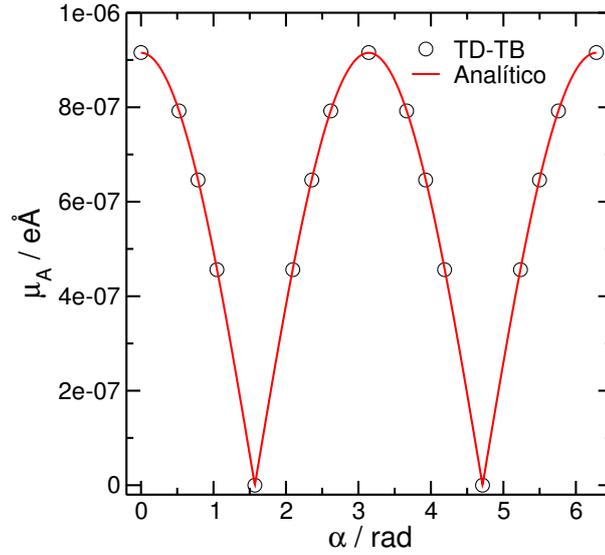


Figura 5.11: Valor absoluto del valor de expectación del momento dipolar del TLS_A en función de β . La distancia entre los dos TLS es igual a 10\AA .

Luego del análisis de la dependencia de la transferencia de la excitación electrónica con la distancia se estudió la variación de esta transferencia con la orientación (figura 5.8). Consideremos que $\alpha = 0$ y se deja variar β , la ecuación 5.29 se puede expresar como:

$$|\langle \mu_A(t) \rangle| \simeq \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 r^3} |\mu_D|^2 |\mu_A|^2 \sin(t\omega) t^2 |\cos(\beta)| \quad (5.30)$$

La variación del valor absoluto del momento dipolar del TLS aceptor se muestra en la figura 5.11, calculado a partir de la dinámica electrónica teniendo en cuenta la autoconsistencia de la carga para ambos sistemas y la distancia entre los TLS se ha mantenido constante e igual a 10\AA . La línea es el gráfico de 5.30 cuando $E_0 = 0,1 \text{ mV/\AA}$, $|\mu_D| = |\mu_A| = 1,0 e\text{\AA}$ y $\omega = 0,98 \text{ hartree}$. Se puede observar que el resultado numérico concuerda con el resultado analítico y el valor absoluto de $\langle \mu_A(t) \rangle$ varía con el valor absoluto de $\cos(\beta)$. Cuando los TLS se encuentran perpendiculares ($\beta = \pi/2$) se observa que no hay transferencia de excitación electrónica desde el TLS_D al TLS_A y la transferencia máxima se consigue cuando ambos TLS se encuentran colineales ($\beta = 0$ y $\beta = \pi$). Además se observa que la transferencia de la excitación es equivalente para los ángulos suplementarios, esto se debe a la simetría del TLS.

5.3.3. Acoplamiento: Presencia de un Campo Electroestático

En esta sección se estudia el efecto de la interacción de un TLS con un campo electrostático generado por una distribución de cargas puntuales. Este modelo se puede utilizar para estudiar dos problemas físicos como la interacción de moléculas con solventes y el estudio de moléculas en entornos proteicos. El hamiltoniano que describe a este modelo se basa

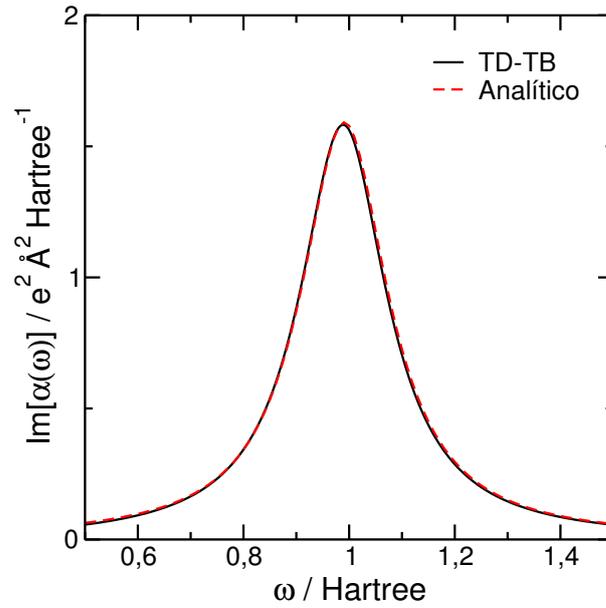


Figura 5.12: Espectro de absorción óptica para el TLS con autoconsistencia en presencia de un campo electrostático.

en 5.12 y se agrega un potencial eléctrico generado por una distribución de cargas discretas:

$$H_{ij} = \beta(1 - \delta_{ij}) + \left(U_i \Delta q_i(t) + k_0 e_0 \sum_{k \neq i} \frac{1}{|r_i - r_k|} \Delta q_k(t) \right) \delta_{ij} + k_0 e_0 \sum_{K=1}^N \frac{Q_K}{R_{Ki}} \delta_{ij} \quad (5.31)$$

donde N es el número total de cargas puntuales, Q_K es el valor de la carga K y R_{Ki} es la distancia entre la carga Q_K y el sitio i . El potencial electrostático modifica las energías de sitio del sistema de dos niveles.

Primero se considera un TLS interactuando con dos cargas puntuales opuestas con igual magnitud (Q), además el sistema de dos niveles se ubica en el centro de las cargas y en la misma dirección que éstas. Para determinar la excitación electrónica del TLS se calculan los polos de la polarizabilidad generalizada (ec. 5.11) y se expresa en la siguiente ecuación

$$\omega = 2 \sqrt{\beta^2 + \frac{16d^2Q^2}{(d^2 - 4r^2)^2} + \frac{(d^2 - 4r^2)(1 - dU)\beta^2}{d\sqrt{16d^2Q^2 + (d^2 - 4r^2)^2}\beta^2}} \quad (5.32)$$

donde r es la coordenada de la carga Q . El primer término de la ecuación 5.32 corresponde a la excitación del TLS sin autoconsistencia, el segundo tiene en cuenta la interacción de los sitios del TLS con el campo electrostático y el último es el factor que renormaliza la excitación electrónica debido a la autoconsistencia.

En la figura 5.12 se muestra el espectro de absorción óptica para el TLS ubicado en el centro del eje que une dos cargas puntuales opuestas pero de igual magnitud ($Q = 0,1$ u. a. y $r = 1,0 \text{ \AA}$). Además, se ha graficado la polarizabilidad dinámica (ec. 5.16) donde el valor de ω_{01} se obtiene a partir de la ecuación 5.32. A partir de la figura 5.12 se puede observar una gran correspondencia entre el resultado analítico y la dinámica electrónica. Por otro lado, la figura 5.13 muestra cómo cambia el espectro de absorción cuando el TLS

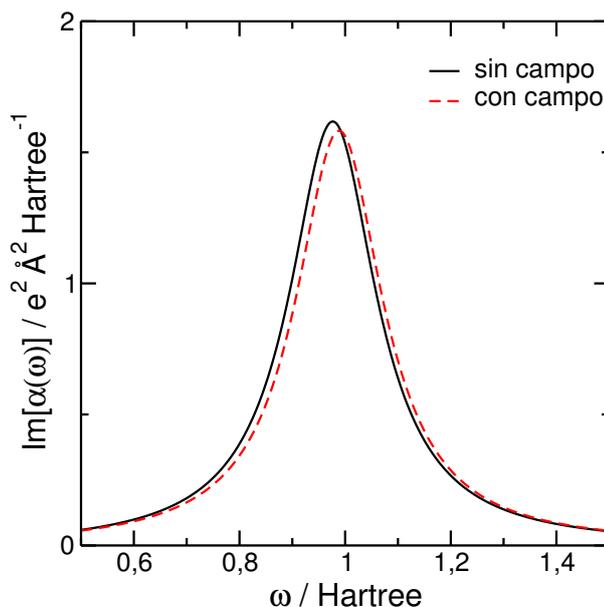


Figura 5.13: Espectro de absorción óptica para el TLS en presencia (y en ausencia) de un campo electrostático.

se encuentra interaccionando con las cargas. Se puede observar que hay un corrimiento de 0,01 u. a. hacia energías mayores y una disminución de la intensidad de la banda de absorción. El corrimiento hipsocrómico se debe a un aumento en la separación de los orbitales moleculares en comparación al sistema en ausencia del campo electrostático. La diferencia de potencial eléctrico que experimenta cada sitio del TLS ocasiona que cada orbital atómico tenga mayor contribución en un orbital molecular que en otro.

A partir de la ecuación 5.32 se puede notar que la excitación electrónica del sistema de dos niveles depende de la distancia entre los sitios y las cargas como también de la magnitud de la carga. Es interesante analizar el efecto que tienen las cargas en la excitación electrónica del TLS cuando se varía la distancia, por lo tanto, en la ecuación 5.33 se muestra la expansión en serie de ω cuando la distancia entre las cargas y el TLS tienden a infinito.

$$\omega - \omega_0 = \frac{d^2 Q^2}{\omega_0} \left[3 - \left(\frac{\omega_0}{2\beta} \right)^2 \right] \left(\frac{1}{r^4} \right) + O\left(\frac{1}{r^6} \right) \quad (5.33)$$

donde ω_0 es la energía de excitación electrónica del TLS en ausencia del campo electrostático (ec. 5.21). En la figura 5.14 se ha graficado $\omega - \omega_0$ en función de la distancia entre las cargas puntuales y el TLS. Además, se ha comparado con la ecuación 5.32 (línea roja) y 5.33 (línea azul). Se puede notar la gran correspondencia entre los resultados analíticos y la dinámica electrónica. Por otro lado, la $\omega - \omega_0$ provee una imagen acerca de la influencia del campo electrostático sobre la excitación electrónica del TLS en ausencia del mismo. La dependencia de esta influencia con r^{-4} se encuentra de acuerdo con la electrostática donde la energía de interacción entre cargas puntuales y un dipolo varía con r^{-4} .

Luego de haber analizado la influencia de un campo electrostático externo en la excitación electrónica de un sistema de dos niveles, se estudió la influencia de este campo en el acoplamiento de la excitación electrónica. En la tabla 5.1 se muestra el acoplamiento entre

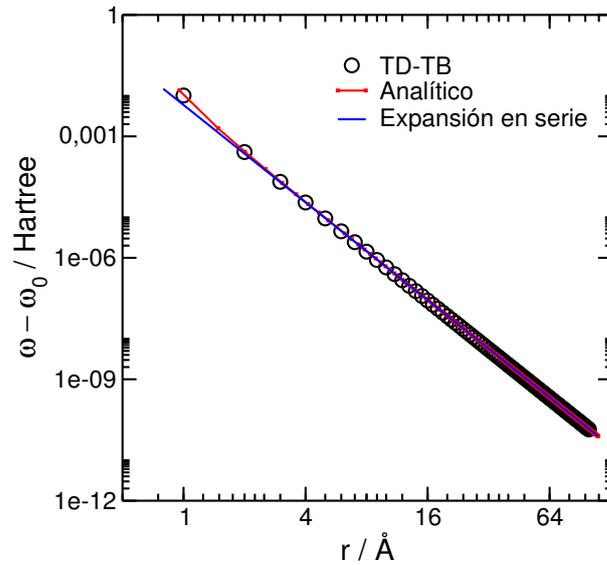


Figura 5.14: Energía de excitación electrónica en función de r . La línea roja es el gráfico correspondiente a la función 5.32.

	ω_0 (Hartree)	ω (Hartree)	$ \omega - \omega_0 $ (Hartree)
Sin campo	0,98	0,97	0,01
Con campo	0,99	0,97	0,02

Tabla 5.1: Acoplamiento electrónico entre dos TLS en presencia y ausencia de un campo electrostático externo.

dos TLS idénticos colineales ubicados entre dos cargas puntuales opuestas que presentan la misma magnitud ($Q = 0,1$ u. a.), donde la distancia entre las cargas y el sitio más próximo es $3,0$ Å. Este acoplamiento se compara con el acoplamiento electrónico cuando no hay un campo electrostático externo. Se puede observar de la tabla 5.1 que la excitación electrónica del sistema cuando está presente el campo y en ausencia del mismo no cambia pero la presencia del campo influye en el acoplamiento, en este caso particular el acoplamiento electrónico entre los dos TLS es mayor comparado con el sistema en ausencia de las cargas.

Por otro lado, se analizó el efecto del campo electrostático generado por las dos cargas puntuales en la transferencia de excitación electrónica desde un TLS a otro. Para ellos se iluminó con un láser a uno de los TLS en la frecuencia de excitación electrónica y se calculó el valor de expectación del momento dipolar del TLS aceptor (ver figura 5.15). Se puede observar de la figura 5.15 que el valor de expectación del momento diopolar del TLS_A en presencia de las cargas puntuales crece de manera más rápida que en ausencia de las mismas. Por lo tanto, se puede afirmar que la presencia de un campo electrostático cambia el acoplamiento de la excitación electrónica y por más que sea pequeño este cambio, es lo suficientemente grande como para influir en la transferencia de la excitación electrónica.

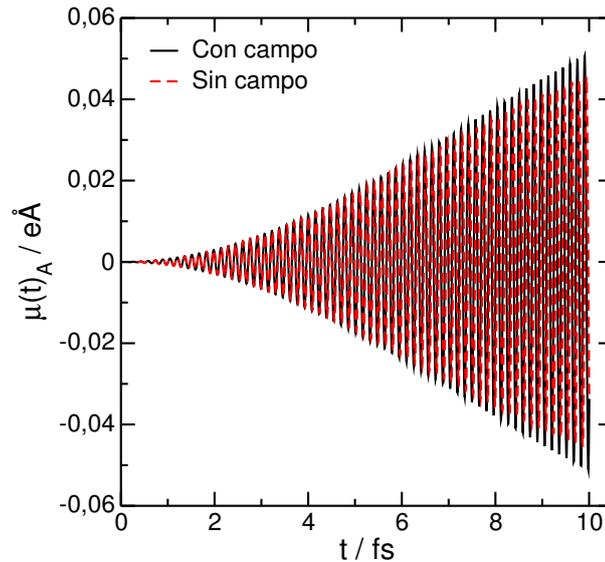


Figura 5.15: Evolución temporal del momento dipolar del TLS aceptor de la excitación electrónica en presencia (negro) y en ausencia (rojo) de un campo electrostático.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió detalladamente la dinámica electrónica de un TLS descrito por un hamiltoniano de TB y conjuntamente con la TD-DFRT se analizó el efecto de la autconsistencia en la respuesta del TLS cuando es perturbado con un campo eléctrico dependiente del tiempo. Se observó una fuerte dependencia de la polarizabilidad dinámica y por consiguiente en la energía de excitación electrónica con el parámetro de Hubbard. Este parámetro está relacionado con la dureza química del sistema y a medida que aumenta este parámetro el sistema presenta una menor polarizabilidad, la intensidad de la banda de absorción disminuye y aumenta la energía de excitación.

Luego se calculó el espectro de absorción de dos TLS idénticos ubicados a una cierta distancia y en la misma dirección, se obtuvo una sola banda de absorción. Por otro lado, a partir de la TD-DFRT se obtuvieron dos excitaciones electrónicas separadas por el doble de la energía de acoplamiento entre las excitaciones del monómero. En base a este resultado se puede concluir que una de las excitaciones es oscura y se atribuye al desfase entre las oscilaciones de los momentos dipolares que produce una interferencia destructiva a la señal.

Posteriormente se analizó el acoplamiento electrónico entre dos TLS, y se estudió la dependencia con la distancia y la orientación. Se observó que el acoplamiento tiene un comportamiento Coulómbico cuando la distancia entre los TLS es mayor a cinco veces la extensión espacial de los mismos y a distancias menores la desviación a este comportamiento se debe a excitaciones cuadrupolares. También, se estudió la influencia del acoplamiento en la transferencia de la excitación electrónica, donde la excitación de un TLS inducida por un láser produce la oscilación del momento dipolar y esta oscilación genera un campo eléctrico que varía en el tiempo en la zona donde se encuentra un segundo TLS. El transporte de la excitación electrónica es no radiativa y se determinó que a distancias

cortas el acoplamiento Coulómbico no puede describir correctamente la transferencia de la excitación.

Por último se estudió la variación de la excitación y el acoplamiento electrónico cuando el sistema se encuentra en presencia de un campo electrostático. Este campo entra en el hamiltoniano como un potencial eléctrico generado por una distribución de cargas puntuales y cambia las energías de sitio del TLS. La excitación electrónica del TLS depende de la distancia entre los sitios y las cargas puntuales, donde el efecto de la interacción entre las cargas y el TLS decae con r^{-4} . El acoplamiento cambia cuando los dos TLS se encuentran en presencia de este campo y se observa un aumento en la transferencia de la excitación electrónica.

Se debe destacar que la resolución analítica de la respuesta de un sistema de dos niveles como por ejemplo el momento dipolar y por consiguiente la energía de excitación permite obtener un panorama más amplio de los parámetros que influyen. Este análisis permite deducir el comportamiento de sistemas más grandes. Además, los resultados analíticos obtenidos al estudiar el TLS pueden ser utilizados como referencia para validar programas de dinámica cuántica, en particular el KRONOS.

Capítulo 6

Pigmentos Fotosintéticos

*No importa que tan hermosa sea tu teoría,
no importa que tan inteligente eres. Si no
está de acuerdo con los experimentos, está
mal.*¹

R. Feynman (1918-1988)

La mayoría de los modelos utilizados para describir la dinámica de la transferencia de la excitación electrónica entre los pigmentos fotosintéticos acoplados a su medio ambiente, utilizan hamiltonianos capaces de proveer una descripción de la evolución coherente de los excitones [119]. Estos modelos requieren información de las energías de excitación de los pigmentos individuales embebidos en su entorno proteico como también de la interacción entre los pigmentos. Estos parámetros por lo general son extraídos de resultados experimentales [120] y suelen ignorar el detalle molecular de estos pigmentos. El trabajo presentado en este capítulo proporciona los parámetros correspondiente a las energías de excitación electrónica como también de los momentos dipolares de transición obtenidos a partir de simulaciones en tiempo real a un nivel totalmente atómico.

Se aplica el método TD-DFTB presentado en el capítulo 2 e implementado en el código **KRONOS** (sección 3.4) para calcular los espectros de absorción y el vector momento dipolar de transición (MDT) para una serie de pigmentos fotosintéticos. A partir de los espectros de absorción se obtiene la energía de excitación electrónica y junto con el vector MDT se comparan los resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios y también con resultados experimentales encontrados en bibliografía. Además se describe la excitación electrónica a partir del análisis de la evolución de las poblaciones y a partir de la densidad de las poblaciones se establecen las características químicas de los pigmentos que juegan un rol importante en la magnitud del MDT.

¹It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong.

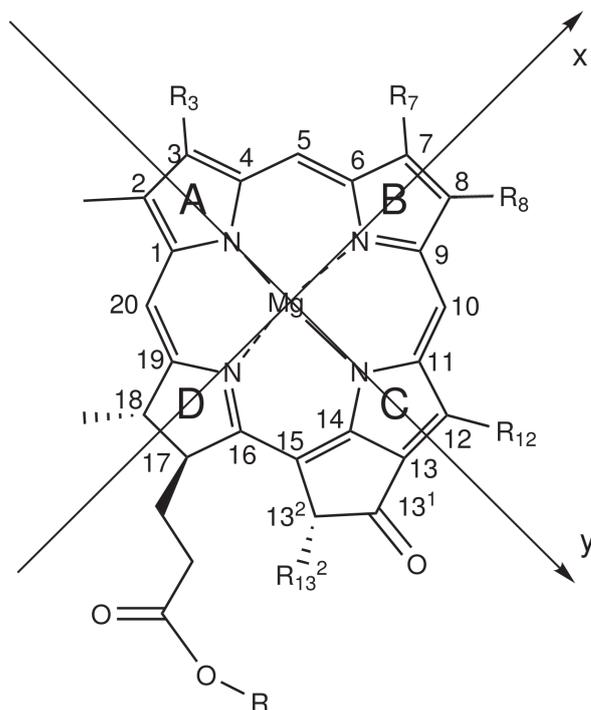


Figura 6.1: Modelo molecular de una clorofila, se muestra la estructura del anillo porfirínico, la numeración de los átomos de carbono y las direcciones de polarización de las excitaciones más importantes. Para llevar a cabo los cálculos, se reemplazó el sustituyente R (una cadena fitol) por el átomo de H.

6.1. Espectros de Absorción

Las clorofilas y bacterioclorofilas representan un componente esencial de los organismos fotosintéticos. Sin ellas, la luz no puede ser absorbida y por lo tanto representan un componente clave para el almacenamiento de energía en los organismos fotosintéticos [6]. La figura 6.1 muestra un esquema de la molécula de clorofila, donde se muestra el anillo porfirínico y la enumeración de los átomos de carbono. Las clorofilas son compuestos del tipo tetrapirrol, al mismo grupo pertenecen las ficocianinas y las ficoeritrinas (pigmentos accesorios en algas azules y rojas) [6]. Constan de cuatro anillos de pirrol unidos por medio de puentes de metilo lo que constituye una porfirina. El tetrapirrol es el cuerpo básico de las porfirinas, dentro de las cuales se incluyen además de las clorofilas, las hemoglobinas y los citocromos. La característica cromófora de la clorofila se debe justamente al sistema de dobles enlaces conjugados generados por la unión de los anillos de pirrol mediante los grupos metino [6]. En el centro del sistema de anillos se encuentra un átomo metálico, para las clorofilas es el magnesio (Mg). El anillo de pirrol C tiene una estructura isocíclica adicional, el anillo de la ciclopentanona. El anillo D está esterificado con un alcohol, el fitol. Es importante destacar que en algunos casos el anillo B puede estar reducido, esto ocurre en algunas bacterioclorofilas. Por otra parte, la figura 6.1 muestra los ejes de polarización para las excitaciones más importantes. Por convención, el eje molecular y de las clorofilas y bacterioclorofilas se define como el eje que pasa a través de los átomos de nitrógeno que se encuentran en los anillos A y C. Por el contrario, el eje molecular x es aquel que

pasa a través de los átomos de nitrógeno de los anillos B y D. El eje molecular z es el eje perpendicular al plano de la molécula [6].

Antes de calcular los espectros de absorción se optimizaron las estructuras moleculares en vacío con el código DFTB+ [87] utilizando el método de gradientes conjugados. Las estructuras moleculares de los pigmentos fotosintéticos se muestra en la figura 6.2 donde se reemplazó el fitol por un átomo de hidrógeno. Este mismo código se utilizó para obtener los archivos de entrada del código KRONOS, en particular, los elementos de matriz del hamiltoniano autoconsistente y no autoconsistente, la matriz de solapamiento y la matriz densidad monoeléctronica inicial. Se utilizó una perturbación externa tipo pulso (ver sección 2.6) para calcular el momento dipolar dependiente del tiempo. Se estableció la intensidad del campo externo en $0,1 \text{ mÅ/V}$, el paso de tiempo (Δt) en $0,0048 \text{ fs}$ y el tiempo total simulado fue 100 fs . A los fines de hacer que la señal dipolar decaiga a cero en el tiempo de simulación se aplica a la misma una amortiguación exponencial con una constante de tiempo de 10 fs previo a su transformación al espacio de frecuencias. Esta amortiguación ocasiona un ensanchamiento uniforme de todas las líneas espectrales. La polarizabilidad media en los tres ejes cartesianos se toma como el espectro de absorción del sistema (ver sección 4.6). Como se indica en la sección 4.6 el tensor completo de polarizabilidad, se obtiene a partir de tres simulaciones independientes en las que la excitación inicial se hace sobre tres ejes mutuamente ortogonales.

Los espectros de absorción de las clorofilas y bacterioclorofilas se encuentran bien caracterizados y han sido estudiados desde su descubrimiento a comienzos del siglo 19. Los espectros presentan esencialmente dos bandas de absorción características, la primera denominada Soret, se encuentra en la región UV y es una banda compleja compuesta de una gran serie de transiciones electrónicas. La segunda, llamada banda Q está en la región visible del espectro. A partir del modelo de *cuatro orbitales*, propuesto por Gouterman en 1961 [122], se conoce que las bandas de Soret y Q se generan mediante excitaciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ cuando los pigmentos son estimulados por luz polarizada en la dirección del plano molecular. Si la molécula es iluminada con luz polarizada sobre el eje molecular y se estimula la transición electrónica denominada Q_y . Por otro lado, la transición electrónica Q_x ocurre cuando la molécula es iluminada con luz polarizada sobre el eje molecular x . En cambio, la banda Soret corresponden a excitaciones de polarización mixta. El color característico de la mayoría de los organismos fotosintéticos está determinado por las regiones de absorción típicas de estas bandas, y en particular por la falta de absorción dentro de la zona verde del espectro.

La figura 6.2 muestra la comparación entre los espectros de absorción experimentales encontrados en la literatura [121] y los calculados utilizando los métodos descritos los capítulo 2 y 4 (secciones 4.6 y 4.3) para una serie de pigmentos fotosintéticos. Lo primero que se puede observar es una muy buena correlación entre las bandas de absorción predichas y observadas. Además, los resultados calculados reproducen las principales diferencias entre los espectros, con la excepción de la intensidad relativa de las bandas de Soret y Q en algunos casos.

Se observa una sola banda Q en el espectro de la Chla (figura 6.2(a)), esta transición electrónica recibe el nombre de banda Q_y . La figura 6.3 muestra los espectros teóricos

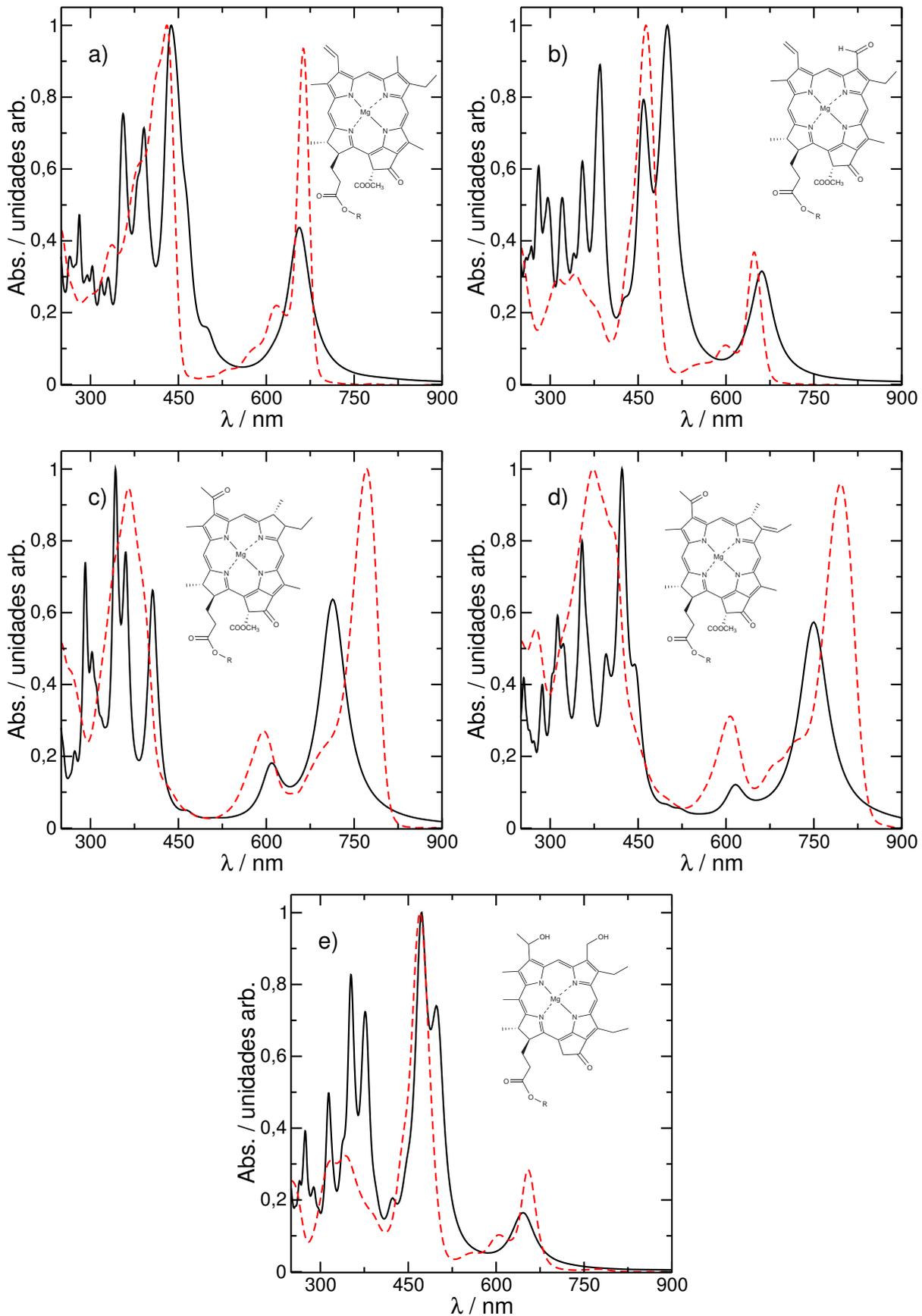


Figura 6.2: Comparación entre los espectros de absorción ópticos calculados (moléculas en vacío) y experimentales para una serie de clorofilas y bacterioclorofilas: (a) Chla, (b) Chlb, (c) BChla, (d) BChlb, (e) BChle. Las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos obtenidos como se explica en el texto, las líneas discontinuas muestran los resultados experimentales de [121]

cuando a la molécula se la ilumina con luz polarizada en la dirección de los ejes principales de la molécula. El espectro de línea continua corresponde a la polarización sobre el eje y mientras que el espectro de línea a trazos corresponde a la polarización sobre eje x . Se puede observar que la banda que aparece a longitudes de onda más largas corresponde a la transición Q_y (línea continua) mientras que la banda que aparece con menor intensidad (línea de trazos) corresponde a la banda Q_x que aparece alrededor de 600 nm, esta banda se oculta dentro de la banda Q_y en el espectro total (figura 6.2(a)). Por otra parte, la Chlb (figura 6.2(b)) se diferencia de la Chla (figura 6.2(a)) en el sustituyente presente en el C_7 , donde el grupo metilo de la Chla ha sido sustituido por un grupo formilo en la primera. Este cambio tiene el efecto de desplazar la banda Q_y unos 10 nm hacia la región del visible. Esto se atribuye al efecto del doble enlace del $C=O$ sobre el sistema conjugado [123].

La principal diferencia entre las bacterioclorofilas y las clorofilas es la estructura de los anillos de pirrol. En el caso de bacterioclorofilas ambos anillos B y D se encuentran reducidos mientras que en el caso de las clorofilas sólo el anillo D está reducido. Comparando los espectros de las bacterioclorofilas (figuras 6.2(c) y 6.2(d)) y las clorofilas (figuras 6.2(a) y 6.2(b)) se puede observar que la banda Q_y se corre a mayores longitudes de onda y su intensidad se incrementa respecto a las de las clorofilas, además, la banda Q_x es más intensa y puede ser identificada claramente, las banda Soret no muestra grandes cambios. La BChlb en el C_8 tiene el grupo $=CH-CH_3$ y por lo tanto se extiende la conjugación del sistema π produciendo de esta manera la estabilización del estado excitado dando como resultado la reducción de las energías de absorción. El espectro teórico y experimental para BChle se muestra en la figura 6.2(e) y es similar al espectro de la clorofila, esto se puede atribuir al anillo de la porfirina que se encuentra parcialmente reducido.

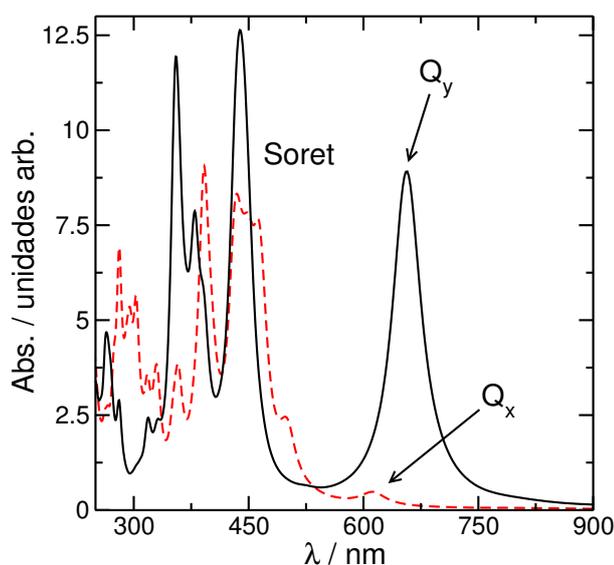


Figura 6.3: Espectros de absorción de la Chla cuando se ilumina a la molécula con luz polarizada sobre el eje x (línea discontinua) y sobre el eje y (línea continua).

6.2. Momento Dipolar de Transición de la Banda Q_y

Experimentalmente [124–128] y teóricamente [129] se ha demostrado que el vector del MDT Q_y de la Chla se desvía ligeramente del eje molecular y . El ángulo de este vector medido a partir del eje molecular y varía desde 26° a -7° [124–129]. La gran variación entre estos resultados se atribuye a los diferentes ambientes en donde se encuentra la Chla en las diferentes situaciones experimentales. Por otro lado, estas pequeñas desviaciones del vector del MDT Q_y tienen poco efecto sobre las propiedades del espectro de absorción, sin embargo son importante en el proceso de transferencia de energía [130].

Como se describió en el capítulo 4, para poder obtener la dirección de la transición electrónica Q_y es necesario calcular el tensor de polarizabilidad, $\alpha(\omega_{Q_y})$, donde ω_{Q_y} es la energía de excitación de la transición Q_y . Este tensor se obtuvo realizando tres simulaciones independientes, donde la perturbación inicial tipo pulso se hace sobre tres ejes mutuamente ortogonales. Luego de la diagonalización de este tensor, el autovector correspondiente al autovalor más grande está asociado con la dirección del MDT.

La tabla 6.1 muestra las coordenadas esféricas de los vectores MDT correspondientes a la transición electrónica Q_y para una serie de pigmentos fotosintéticos. Se observa que para las clorofilas y la BChle el vector se encuentra ligeramente desplazado fuera del plano molecular, θ es aproximadamente igual a 90° , mientras que las bacterioclorofilas tienen su momento dipolar más lejos del plano molecular. El desplazamiento del vector del plano podría estar relacionado con la estructura química de las moléculas. Puesto que, el anillo de la porfirina está sólo parcialmente reducido en las clorofilas y en la molécula de BChle esto conduce a un aumento de la conjugación del sistema π , haciendo que la transición sea más parecida a la transición que se obtendría en una porfirina perfecta. Por otro lado, se observa que el momento dipolar de transición se desplaza ligeramente fuera del eje molecular y , la mayor desviación que se observa para las bacterioclorofila b y la clorofila d .

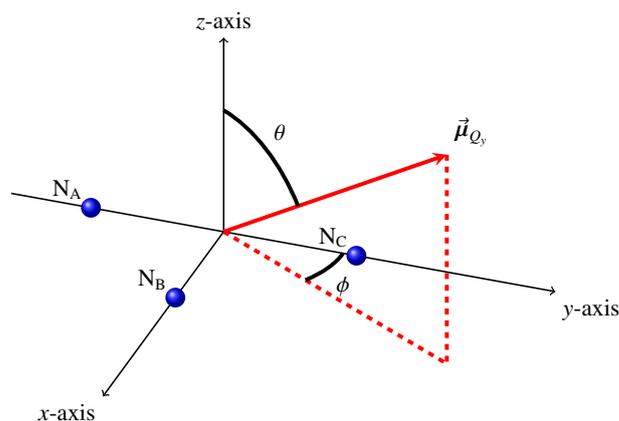


Figura 6.4: Esquema que muestra la dirección del momento dipolar en coordenadas esféricas. N_i es el átomo de nitrógeno correspondiente al i -ésimo anillo. ϕ es el ángulo azimutal de su proyección ortogonal sobre el plano xy , θ es el ángulo polar. μ_{Q_y} es la magnitud del momento dipolar de transición.

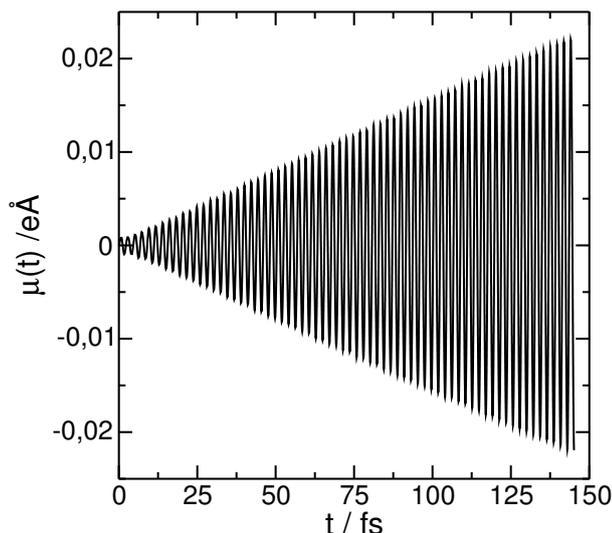


Figura 6.5: Variación temporal del momento dipolar para la Chla en respuesta a una perturbación con un láser continuo. La intensidad del campo es $0,1 \text{ mV/Å}$ y $\hbar\omega_{Q_y} = 1,9 \text{ eV}$ (ver figura 6.2(a)).

La figura 6.5 muestra la variación del momento dipolar con el tiempo para la Chla, cuando se ilumina con láser ($E_0 = 0,1 \text{ mV/Å}$) continuo en sintonía ($\hbar\omega_{Q_y} = 1,9 \text{ eV}$) y en la dirección de la transición electrónica Q_y (ver tabla 6.1). Se puede observar que la respuesta de la molécula cuando se perturba con un láser es equivalente a la respuesta de un TLS (ver figura 5.7) donde la amplitud de las oscilaciones crecen linealmente con el tiempo, como es de esperarse cuando el campo incidente se encuentra dentro del régimen lineal y en la ausencia de mecanismos disipativos. Debido a este comportamiento se puede modelar a cada pigmento como un TLS, donde la diferencia de energía entre los niveles es igual a la energía de la transición electrónica Q_y . Por lo tanto, el valor esperado del momento dipolar para tiempos largos puede aproximarse como sigue

$$\mu(t) \simeq \frac{E_0}{\hbar} |\mu_{Q_y}|^2 t \cos(\omega_{Q_y} t) \quad (6.1)$$

Molécula	$ \mu_{Q_y} ^2$	θ	ϕ	Valores Experimentales*
BChla	44,2	92,9	1,4	37,1
BChlb	36,3	93,4	7,0	—
Chld	25,0	91,3	4,9	—
Chla	23,8	91,5	-2,3	21,0
BChld	19,0	86,9	-1,2	—
BChlc	17,9	88,2	0,6	(20,3 – 34,3)
Chlb	16,5	90,3	-0,9	14,7
BChle	7,4	91,0	3,3	—

Tabla 6.1: Coordenadas esféricas del vector MDT para una serie de pigmentos fotosintéticos. $|\mu_{Q_y}|^2$ es el cuadrado de la magnitud del MDT correspondiente a la transición electrónica Q_y . ϕ es el ángulo medido en sentido antihorario entre el MDT y el eje molecular y , θ es el ángulo formado por el MDT y el eje molecular z . Ver figura 6.4. *[131, 132]

Se puede observar a partir de la ecuación 6.1 que la amplitud de las oscilaciones tiene una dependencia lineal con el tiempo. Con el fin de obtener el valor del momento dipolar de transición, se ajustaron los extremos locales de todas las oscilaciones del momento dipolar a una función lineal y a partir de su pendiente se obtuvo el valor del MDT. La magnitud del momento dipolar también se puede obtener de la diagonalización del tensor de polarizabilidad cuando la perturbación inicial es un pulso, de la misma manera como se realizó para obtener la dirección. Sin embargo, utilizando la señal del momento dipolar a partir de la aplicación de un láser en sintonía con la excitación electrónica proporciona una confirmación de la determinación de la dirección en la ausencia de precesión y se considera que este procedimiento es más fiable, ya que no hay deconvolución, la amortiguación no es necesaria y el resultado se obtiene directamente de la señal dependiente del tiempo.

La tabla 6.1 muestra los valores de los MDT para una serie de pigmentos fotosintéticos en vacío. Comparamos los resultados obtenidos a partir de TD-DFTB con los valores experimentales encontrados en la literatura. Los valores de los MDT en vacío para las moléculas de BChla, Chla y Chlb fueron determinados a partir el análisis de la *cavidad vacía* (en inglés: *empty cavity*) [131, 132]. A partir de datos espectroscópicos de los pigmentos fotosintéticos en diferentes solventes se extrapola a los valores en el vacío utilizando un modelo para la influencia del solvente. El MDT para la molécula de BChlc es un promedio entre valores experimentales obtenidos en diferentes solventes y no se encuentra corregido por la presencia del solvente [132]. Estos son los únicos valores de MDT experimentales encontrados en la literatura y por lo tanto los más comparables con nuestros resultados. Para la BChlb en eter, el valor encontrado es 50 Debye² [133] y para la molécula de Chld el valor es 25 Debye², donde este valor es obtenido con el pigmento unido a una proteína soluble en agua [133].

6.3. Comparación con Cálculos de TD-DFT y CIS

Con el fin de evaluar cuantitativamente la exactitud del método TD-DFTB para la predicción de las energías de absorción y momentos dipolares de transición correspondiente a la banda Q_y , se realizaron cálculos de TD-DFT y HF/CIS² utilizando el programa Gaussian 09 [135] a las geometrías optimizadas a partir de DFTB y en vacío, utilizando como base 6-31+G(d) y el funcional B3PW91. Este funcional ha sido utilizado de manera exitosa para el cálculo de energías de excitación de una serie de pigmentos fotosintéticos [123]. Al incrementar la base a 6-311+G(d,p) no se produjo ningún cambio significativo en las longitudes de onda ni en los momentos dipolares de transición, por lo tanto, se utilizó la base más pequeña para llevar a cabo los cálculos y de esta manera el costo computacional fue menor.

La figura 6.6(a) muestra la diferencia entre las posiciones de las bandas experimentales y predichas a partir de los diferentes tipo de métodos, esto es: TD-DFTB, TD-DFT y CIS.

²HF/CIS (Hartree-Fock/Configuration Interaction Singles) es un método que se considera como el método de HF para estados excitados. Es una aproximación que utiliza orbitales de HF para generar todos los determinantes individuales de estados excitados que serán utilizados en la expansión del método CI [134].

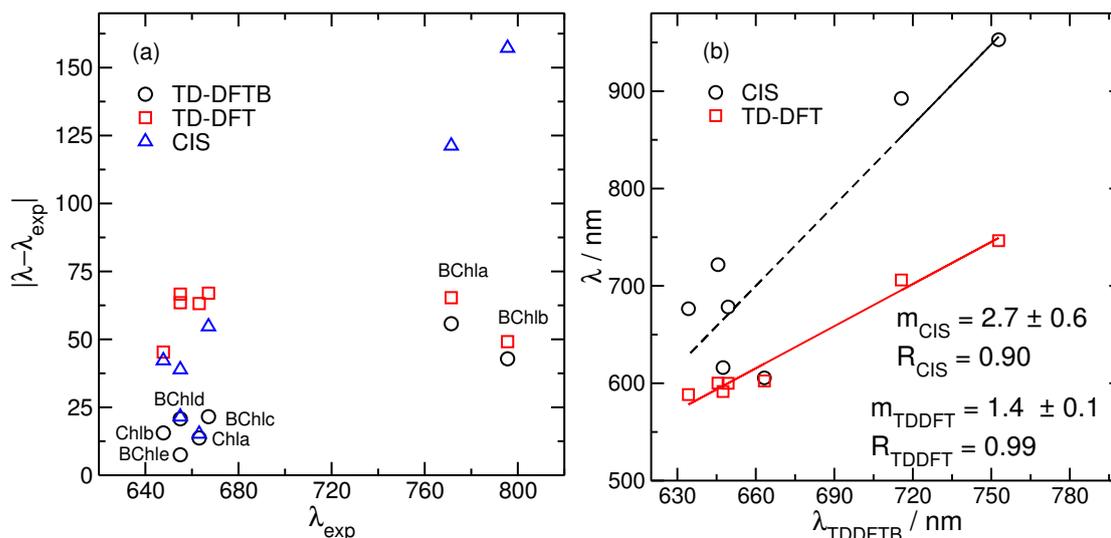


Figura 6.6: Comparación de los errores relativos en la predicción de la energía de absorción de la banda Q_y (a) y gráfico de correlación de las energías de absorción obtenidos por los métodos de TD-DFTB, TD-DFT y CIS (b)

Se puede observar una buena correspondencia entre los métodos de cálculos y los valores experimentales extraídos de bibliografía [121]. Al comparar los tres métodos de cálculo, se puede destacar que los valores de las energías de excitación en el caso del TD-DFTB se encuentran más próximas a los valores experimentales, ya que las bandas obtenidas por el primer método se corren a lo sumo unos 55 nm de las bandas experimentales, en cambio las energías de absorción obtenidas a partir de los métodos de *primeros principios* presentan desviaciones mayores a 70 nm y en algunos casos mayores a 100 nm. Es importante resaltar que teniendo en cuenta la falta de medio en los cálculos, los resultados obtenidos son razonables y permiten asignar las bandas como también analizar los corrimientos en función de los cambios estructurales, lo cual es un resultado importante.

En la figura 6.6(b) muestra la correlación entre los resultados de TD-DFTB/TD-DFT y TD-DFTB/CIS. Se puede observar una buena correlación entre las energías de excitación obtenidas con el método TD-DFTB y aquellas calculadas a partir del método TD-DFT. Esta correlación es esperada ya que el DFTB se deriva de la DFT (sección 2.4), en cambio la correlación entre CIS y TD-DFTB es mucho menor. Con respecto a las intensidades relativas, no existe mucha información en la literatura [136] que permita evaluar la predicción del método TD-DFTB. Sobre la base de los resultados de Baroni *et al.* (basado en la fig. 7 de la referencia [137]) a pesar de tener menor éxito con la predicción de energías, la predicción de las intensidades relativas de la banda Q_y y Soret a partir de cálculos de TD-DFT parecen ser más precisos, al menos para la Chla.

Por otra parte se calcularon los momentos dipolares de transición usando los métodos de TD-DFTB, TD-DFT y CIS (tabla 6.2). Se puede notar de la tabla 6.2 que los resultados obtenidos a partir de TD-DFT y TD-DFTB son bastante similares entre sí. Luego, se compararon estos resultados numéricos con valores experimentales [131, 132] y se puede destacar que los resultados obtenidos a partir de TD-DFTB se encuentran más próximos a los resultados experimentales.

Molécula	$ \mu_{Q_y} ^2$ (TD-DFTB)	$ \mu_{Q_y} ^2$ (TD-DFT)	$ \mu_{Q_y} ^2$ (CIS)	Valores Exp.*
BChla	44,2	53,2	79,7	37,1
BChlb	36,6	48,6	79,7	—
Chld	25,0	31,4	35,2	—
Chla	23,8	29,6	33,6	21,0
BChld	19,0	24,6	20,7	—
BChlc	17,9	23,7	38,2	(20,3 – 34,3)
Chlb	16,5	20,8	25,9	14,7
BChle	7,4	13,2	43,4	—

Tabla 6.2: Comparación entre los valores de MDT, $|\mu_{Q_y}|^2$ (Debye²) calculados y los resultados experimentales encontrados en la literatura.* [131, 132]

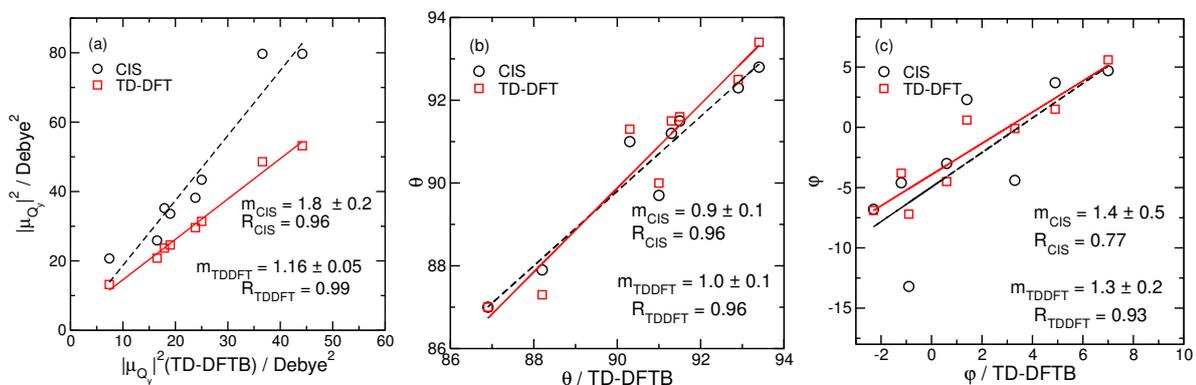


Figura 6.7: Correlación entre los vectores del MDT obtenidos a partir de TD-DFTB, TD-DFT y CIS. (a) Magnitud del MDT (b) ϕ (c) θ . Las líneas corresponden al ajuste lineal de los datos. Se muestran en los gráficos la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (R).

La figura 6.7 muestra la correlación de los vectores MDT obtenidos a partir de cálculos de TD-DFTB, TD-DFT y CIS, nuevamente se puede observar una gran correlación entre los métodos de TD-DFTB y TD-DFT. Por otro lado, se destaca que la correlación entre CIS y TD-DFTB es menor, además comparando los resultados obtenidos a partir CIS con los valores experimentales se observa que los valores de los MDT calculados a partir de CIS se desvían fuertemente. Esta desviación es de esperarse debido a las limitaciones intrínsecas de este método en cuanto a la representaciones de los estados excitados, es decir, este método no contiene la descripción de correlación electrónica dinámica [138] la cual está parcialmente incluida en la TDDFT.

6.4. Estudio Temporal de la Excitación Electrónica

El análisis de la variación temporal de las poblaciones de los orbitales moleculares, cuando el sistema es excitado de manera continua con un láser en sintonía con la excitación de interés, proporciona una comprensión más profunda de la naturaleza de la excitación elec-

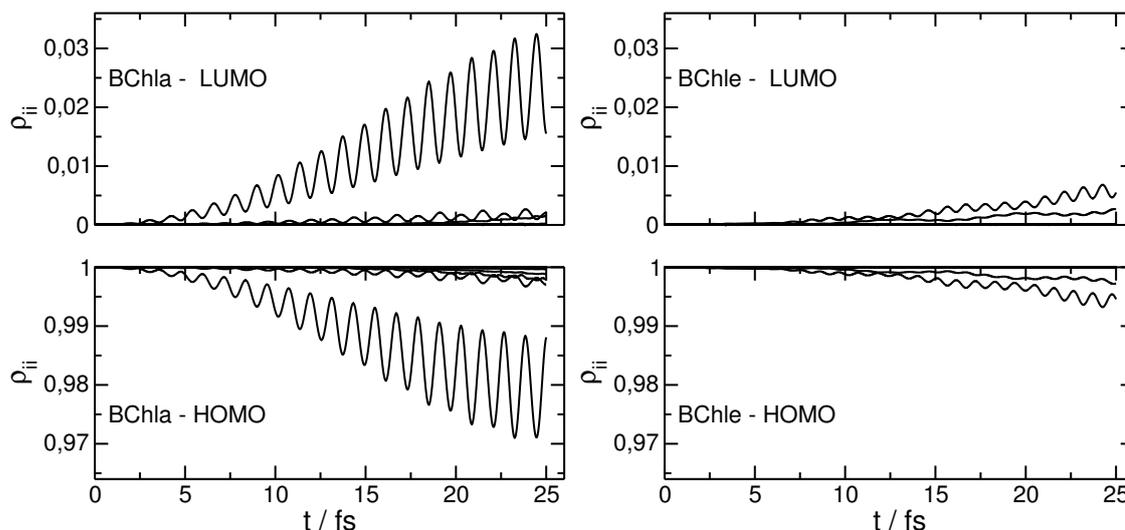


Figura 6.8: Variación temporal de la probabilidad de transición de la BChla (izquierda) y BChle (derecha) en respuesta a una iluminación láser en sintonía con la transición electrónica Q_y .

trónica. Esta población se puede obtener a partir de la rotación de la matriz de densidad de un electrón dependiente del tiempo a la base de orbitales moleculares. Los elementos diagonales de esta matriz densidad rotada representan las poblaciones instantáneas de los orbitales moleculares, mientras que los elementos fuera de la diagonal representan la coherencia entre las diferentes excitaciones. La excitación continua con el láser produce la evolución coherente de un estado, que es una superposición entre el estado fundamental y excitado, por lo tanto, no es un estado excitado puro aunque se puede extraer información importante a partir del análisis de las poblaciones instantáneas.

La figura 6.8 muestra la variación temporal de las poblaciones de los orbitales moleculares para BChla (izquierda) y BChle (derecha), cuando se aplica una perturbación tipo láser. Se ha elegido incluir sólo este par de pigmentos, ya que tienen los valores del MDT más grande y más pequeño respectivamente, para toda la serie de pigmentos fotosintéticos explorada. La superposición coherente y la evolución temporal de los estados, que resulta de la excitación continua del láser es revelada por la naturaleza oscilatoria de las poblaciones. La gran mayoría de las poblaciones se mantienen en el estado fundamental, pero algunos orbitales moleculares cambian su población. Se observa una transferencia clara de población desde el conjunto de orbitales ocupados al conjunto de orbitales moleculares desocupados. A tiempos cortos la transferencia de esta población tiene un comportamiento cuadrático, que está de acuerdo con la teoría de perturbaciones de primer orden [93], y se observa de la figura 6.8 que a tiempos largos la evolución de la población se aleja de la descripción simple de primer orden.

En todos los casos, para cada molécula, los mayores cambios en las ocupaciones de los orbitales moleculares se corresponden con el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, en inglés: *Highest Occupied Molecular Orbital*) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, en inglés: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). La magnitud del momento dipolar de transición de la excitación se evidencia en la amplitud de la oscilación. En el caso de la BChla, la variación temporal de la población es mayor que para la BChle, esto se debe a las grandes diferencias en las secciones transversales que

presenta cada molécula, como se muestra en 6.1. Sin embargo, las excitaciones electrónicas no son transiciones HOMO-LUMO puras y otros orbitales moleculares están involucrados. En el caso de BChle se observan que participan otros dos orbitales moleculares, estos son el HOMO-1 y LUMO+1. Claramente estos dos orbitales son tan importantes como el HOMO y LUMO. En el caso de BChla, un conjunto más grande de orbitales moleculares se puede apreciar en la evolución de las poblaciones, los mayores cambios en las ocupaciones siguen siendo los orbitales correspondientes al HOMO-1 y LUMO+1. En el caso de la BChla, la participación de un conjunto más grande de orbitales moleculares se puede atribuir a su mayor momento dipolar de transición (ver 6.1), donde el campo local que se genera en el interior de la molécula es más fuerte y puede excitar otros pares de orbitales a partir del acoplamiento multipolar ocasionado por el campo local.

Para todos los pigmentos fotosintéticos estudiados, la evolución de las poblaciones en el tiempo pueden ser asignadas de manera similar a la BChla o a la BChle. Este hecho parece estar relacionado con la magnitud del momento dipolar de transición de la excitación electrónica. Se puede esperar que esta complejidad en la evolución de las ocupaciones aumente por el acoplamiento excitónico entre pigmentos cercanos que se encuentran dentro de los complejos antenas. Estos pigmentos se ven influenciados por campos locales altamente inhomogéneos debido no sólo al acoplamiento excitónico sino también a la presencia de la matriz protéica.

Con el fin esclarecer las razones de las diferencias observadas en las magnitudes de los momentos dipolares de transición correspondiente a la excitación electrónica Q_y en los diferentes pigmentos fotosintéticos, se puede considerar que el principal componente de esta excitación es la promoción de un electrón desde el HOMO al LUMO y tratar de producir una imagen de la densidad de transición bajo esta aproximación. En un modelo simple no autoconsistente la densidad de transición dipolar se puede representar en forma gráfica a partir la función:

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) = & |\phi_{\text{HOMO}}(r)|x|\phi_{\text{LUMO}}(r)|^2 \\ & + |\phi_{\text{HOMO}}(r)|y|\phi_{\text{LUMO}}(r)|^2 \\ & + |\phi_{\text{HOMO}}(r)|z|\phi_{\text{LUMO}}(r)|^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

que es básicamente una proyección espacial ponderada entre los orbitales HOMO y LUMO. La razón de la diferencia en la magnitud del momento dipolar de transición entre la BChla y la BChle, se puede ver en la densidad de probabilidad de transición (figura 6.9) que para la primera molécula es mayor. Esto se revela por el mayor volumen encerrado por la isosuperficie, en ambas figuras se ha dibujado el mismo valor de la función. Como se mencionó anteriormente estos dos pigmentos representan los extremos de mayor y menor magnitud del MDT observados entre los pigmentos fotosintéticos estudiados. Además del mayor volumen encerrado por la isosuperficie de la BChla se observa claramente en la figura 6.9 una mayor extensión espacial de la densidad de transición dipolar.

En la posición R3, la BChla presenta un grupo cetona mientras que la BChle tiene un grupo alcohol, y a partir de la figura 6.9 se puede observar que en ese sustituyente la densidad de transición es menor con respecto al grupo cetona. La presencia de este grupo en la posición R3 extiende la conjugación electrónica del anillo porfirínico, en cambio este efecto está ausente en la BChle. Además, la BChla tiene un grupo metilo en la posición

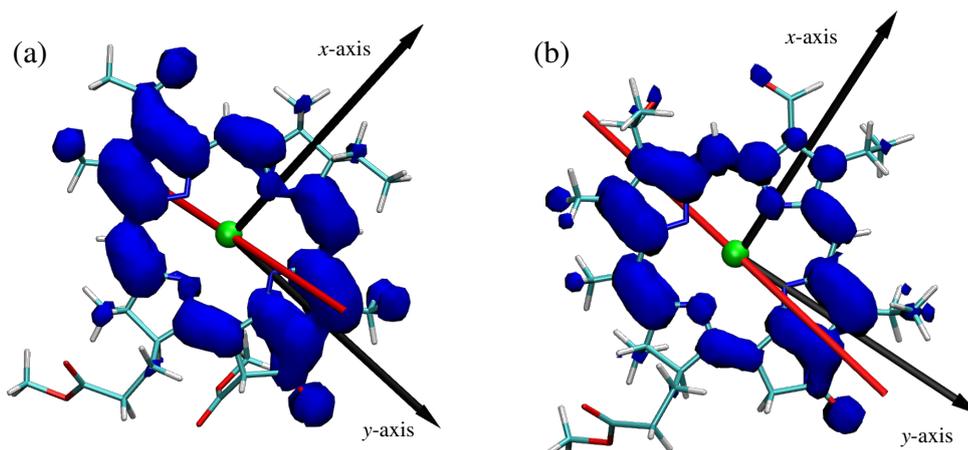


Figura 6.9: Densidad de la probabilidad de transición de (a) BChla y (b) BChle. Se muestra el plano xy y la dirección de la transición electrónica Q_y (línea roja).

R12, este grupo a través del efecto de hiperconjugación extiende la densidad de excitación a los enlaces sigma. Este efecto se encuentra reducido en la BChle donde en la posición R12, esta molécula presenta un grupo etilo. Otra molécula que tiene un momento dipolar de transición grande es la BChlb, esta molécula también tiene un grupo cetona en el sustituyente R3, la diferencia con BChla es la presencia de un grupo $=\text{CH}-\text{CH}_3$ en la posición R8, este sustituyente presenta un menor efecto de hiperconjugación. Los otros pigmentos fotosintéticos que se han estudiado difieren de estas dos moléculas en que el anillo B se encuentra oxidado. La oxidación de este anillo aumenta la conjugación del sistema π en el anillo porfirínico, y por lo tanto se esperaría un momento dipolar de transición superior. Sin embargo, estas moléculas presentan diferentes sustituyentes en la posición R3, la Chld tiene un grupo aldehído, la Chla un grupo etileno, la BChlc y la BChld tienen un grupo alcohol. El efecto del sustituyente en R3 sobre la conjugación electrónica del sistema π en el exterior del anillo de la porfirina es menor, y sugiere que la naturaleza de este sustituyente es el factor más importante, ya que básicamente explica el orden de todas las magnitudes del momento dipolar de transición correspondiente a la excitación electrónica Q_y .

6.5. Conclusiones

En este capítulo se ha aplicado el método TD-DFTB implementado en el código KRONOS para calcular los espectros de absorción y el vector momento dipolar de transición para una serie de pigmentos fotosintéticos. Los espectros de absorción predichos muestran una excelente concordancia con los resultados experimentales y el método puede predecir cuantitativamente las energías de excitación electrónica correspondientes a las bandas Q_x y Q_y con una precisión similar al método TD-DFT, pero con la ventaja de que el TD-DFTB permite tratar sistemas más grandes. Por otro lado, las magnitudes de los momentos dipolares de transición se corresponden con los resultados experimentales extrapolados al vacío. Como es de esperarse, las magnitudes del MDT, los ángulos θ y ϕ presentan una excelente correlación con los resultados obtenidos a partir del método TD-DFT.

Asimismo, se ha proporcionado una imagen de la densidad de probabilidad de transición electrónica correspondiente a la banda Q_y afuera del régimen lineal, como también las principales características químicas de los pigmentos fotosintéticos que regulan la magnitud del MDT. Se ha identificado que los sustituyentes en las posiciones R3 y R12 juegan un papel fundamental junto con la reducción del anillo B en la magnitud del MDT. Por último, es importante destacar que los resultados presentados en este capítulo y comparados con otros métodos de cálculo, como también con resultados experimentales, permiten validar el método de TD-DFTB implementado en el KRONOS.

Capítulo 7

Estudio del Acoplamiento entre Pigmentos Fotosintéticos

*Ante un hecho real, siéntate como un niño pequeño y disponte a abandonar cualquier idea preconcebida, sigue humildemente a la naturaleza dondequiera que te lleve, aun al abismo sea el que sea, o no aprenderás cosa alguna.*¹

T. H. Huxley (1825-1895)

La comprensión acabada de los mecanismos que subyacen la extraordinaria eficiencia de la fotosíntesis ha motivado a los investigadores a desarrollar varios modelos teóricos para alcanzar dicho objetivo. Generalmente la transferencia de la excitación electrónica (TEE) dentro de los complejos antenas se describe mediante dos límites perturbativos dependiendo del acoplamiento entre los estados electrónicos de los cromóforos y los modos vibracionales del baño térmico, utilizado para modelar a la proteína.

Cuando el acoplamiento electrónico entre los pigmentos fotosintéticos es pequeña, este acoplamiento se describe en términos de la interacción dipolo-dipolo correspondiente al primer término no nulo en la expansión multipolar. En este caso se emplean dos aproximaciones, la primera supone que la relajación vibracional del estado excitado es mucho más rápida que la transferencia de energía, y la segunda implica que el acoplamiento con los modos vibracionales es mayor que el acoplamiento entre los cromóforos. Esta última aproximación asegura que la TEE es considerada como un proceso que “salta” entre estados independientes localizados y muestra un comportamiento Markoviano [43, 139]. En este régimen la velocidad de la TEE se describe a partir de la teoría de Förster [140], donde la dinámica de la TEE puede ser predicha a partir de datos espectroscópicos, como el solapamiento entre los espectros de emisión y absorción. Este enfoque ha sido aplicado para describir la física implicada en el estudio de la TEE entre dímeros de BChl_a que se

¹Sit down before fact as a little child, be prepared to give up every preconceived notion, follow humbly wherever and to whatever abysses nature leads, or you shall learn nothing.

encuentran en el anillo B800 del complejo antena LH2 de las bacterias púrpuras [141, 142].

Por otro lado, en el caso de acoplamiento electrónico fuerte, los estados excitados de los pigmentos se mezclan y emerge un nuevo estado deslocalizado. En escalas cortas de tiempo, esta deslocalización conduce a una dinámica coherente no Markoviana que se desplaza en forma de onda hasta que el desfase destruye la coherencia [14, 143]. Cuando la distancia entre los cromóforos es similar a la extensión espacial de las moléculas, las funciones de ondas electrónicas comienzan a solaparse y el intercambio electrónico adquiere relevancia. Para describir el intercambio electrónico se utiliza la teoría de Dexter [144]. Sin embargo, en este caso donde el acoplamiento es fuerte la TEE, ni la teoría de Förster ni la de Dexter son suficientes para describir la TEE. Donde la TEE ocurre en escalas de tiempo más rápidas que la relajación vibracional [24, 119]. La teoría de relajación de Redfield o Lindblad [24, 119] se utiliza para describir este comportamiento, donde se tiene en cuenta de manera explícita el acoplamiento entre los cromóforos y algunos modos vibracionales del baño térmico.

Las aproximaciones teóricas aplicadas para el estudio de este fenómeno se basan en la parametrización de hamiltonianos que contienen información acerca de los acoplamientos entre cromóforos y las energías de excitación electrónica de los pigmentos individuales embebidos en el entorno proteico. La mayoría de estos parámetros son obtenidos a partir de datos experimentales [119, 120, 140, 145–147]. Por otra parte, la descripción del acoplamiento entre los pigmentos se puede obtener a partir de cálculos de química cuántica como por ejemplo el TDC (en inglés: *transition density cube*). Este método provee una representación más realista de las densidades de transición de las moléculas, ya que tiene en cuenta la estructura de las moléculas que interactúan [148]. Madjet y colaboradores han desarrollado un método numérico más eficiente para el cálculo de los acoplamientos entre cromóforos, conocido como TrEsp (en inglés: *transition charges from electrostatic potential method*). El acoplamiento es obtenido a partir del ajuste del potencial electrostático de la densidad de transición en una malla tridimensional usando las cargas atómicas parciales [130].

A pesar de la existencia de una variedad de modelos teóricos y métodos que complementan los resultados experimentales, actualmente no existe un método que lleve a cabo una dinámica cuántica completa a un nivel totalmente atomístico del sistema completo [30, 136], donde se pueda dilucidar adecuadamente la fotofísica de los pigmentos fotosintéticos individuales como así también la evolución dinámica de las excitaciones acopladas cuando se encuentren dentro del entorno proteico. El problema radica en el tamaño del complejo antena que contienen unos miles de átomos y por ende el sistema entero no puede ser simulado con los métodos computacionales actuales [136, 149]. En este capítulo damos un paso más en la comprensión del mecanismo de transferencia de energía. Aplicando el método de TD-DFTB presentado en el capítulo 2 implementado en el código KRONOS (sección 3.4) calculamos el valor de expectación del momento dipolar teniendo en cuenta la información estructural de la molécula. Con este resultado se describe la interacción de un dímero de Chla en función de la distancia y orientación.

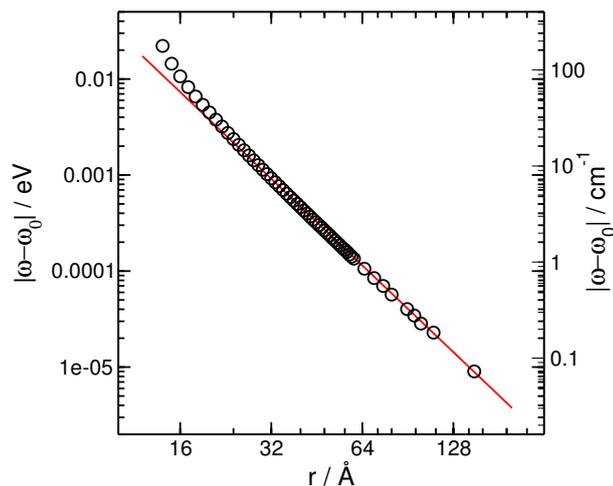


Figura 7.1: Acoplamiento de la excitación electrónica Q_y entre dos Chla (alineadas sobre el eje y) en función de la distancia entre los átomos de magnesio (r). la línea continua al gráfico de la función 5.25

7.1. Dependencia con la Distancia

Como primer paso para el estudio de la transferencia de energía entre pigmentos fotosintéticos en los complejos antenas se analizó el acoplamiento electrónico entre dos Chla separadas por una distancia r . Ambas clorofilas se encuentran en sus geometrías de equilibrio aisladas, además el vector momento dipolar de transición del monómero se encuentra alineado con el eje cartesiano y . La dinámica electrónica se llevó a cabo utilizando el código KRONOS y se perturbó a todo sistema con un pulso ($E_0 = 0,1 \text{ mV/Å}$). Como se describió en el capítulo 5 en la sección 5.3.1, primero se calculan los espectros de absorción del dímero y como era de esperarse, el espectro presenta una sola banda. Hay recordar que el dímero presenta dos excitaciones electrónicas separadas por dos veces el valor de la energía de acoplamiento entre las excitaciones del monómero. El valor inferior de la energía es la combinación lineal de las excitaciones del monómero y es la única activa de las dos ya que los dipolos de monómero oscilan en fase (ver sección 5.3.1).

La figura 7.1 muestra la diferencia de energía entre la banda de absorción de más baja energía (Q_y) del dímero (ω) y la energía de excitación del monómero (ω_0) en función de la distancia entre átomos de Mg (r). Siguiendo el razonamiento expuesto anteriormente (sección 5.3.1), esta diferencia es igual a la energía de acoplamiento entre las excitaciones electrónicas del monómero y es máxima para esta orientación. El HOMO y el LUMO son los orbitales moleculares que tienen mayor participación en la excitación de una Chla entonces, se puede modelar esta excitación con un TLS, donde la diferencia entre los niveles de energía corresponde a la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO. Este valor se lo obtiene a partir de la diagonalización del hamiltoniano autoconsistente del estado fundamental. Esta diferencia corresponde al valor de $2|\beta|$ y para la Chla es igual a 1,4 eV. De la tabla 6.1 se obtiene el valor del momento dipolar de transición, $|\mu_{Q_y}|^2$ y el valor de la excitación electrónica, ω_{Q_y} , se consigue del espectro de absorción 6.2(a). Si se reemplazan estos valores en la ecuación 5.25 y teniendo en cuenta el valor de la constante

de Columb, $k_e = 14,4 \text{ eV}\text{\AA}e^{-2}$ que multiplica a estos factores el acoplamiento entre dos Chla en función de la distancia se expresa en la siguiente ecuación

$$|\omega - \omega_0|(\text{eV}) = 29,99 r^{-3} \quad (7.1)$$

Como se desprende del gráfico (figura 7.1), los resultados comienzan a desviarse del comportamiento exponencial cuando la distancia entre los átomos de magnesio es inferior a 40 Å (que es aproximadamente 3 veces la extensión espacial de la Chla), siendo esta diferencia más evidente a distancias inferiores, esto es, a unos 20 Å se observa que el acoplamiento se desvía totalmente de la ley de potencia. Como se mencionó en el capítulo 5, cuando las moléculas se encuentran ubicadas aproximadamente tres veces la extensión espacial de las mismas el acoplamiento no es puramente dipolar y los términos de orden superior adquieren importancia en la interacción.

En el capítulo 5 en particular en la sección 5.3.1 se mencionó otra manera de estudiar la variación del acoplamiento electrónico: analizando el efecto que tiene la interacción entre dos moléculas en la TEE. Para el sistema comprendido por dos moléculas de Chla alineadas en la dirección de la transición electrónica Q_y , la simulación de la dinámica cuántica comienza con la perturbación de una Chla con un láser continuo, en sintonía con la excitación electrónica ($\omega_{Q_y} = 1,91 \text{ eV}$) y en la dirección de esta transición. Con el fin de permanecer dentro del régimen lineal, la intensidad del campo fue $E_0 = 0,1 \text{ mV}/\text{\AA}$, se permitió que el sistema evolucione en el tiempo y se calculó el momento dipolar de cada uno de los cromóforos según la ecuación 7.2,

$$\boldsymbol{\mu}(t) = e \sum_i^N q_i(t) \mathbf{r}_i \quad (7.2)$$

donde e es la carga elemental, \mathbf{r}_i es la coordenada cartesiana del átomo i y $q_i(t)$ es la carga de Mulliken dada por

$$q_i(t) = \sum_{\nu \in i}^N Z_\nu - 2(\rho S)_{\nu\nu} \quad (7.3)$$

donde Z es la carga nuclear efectiva asociada al átomo i .

En la sección 5.3.1 se describió que la perturbación de una molécula con un láser genera la oscilación temporal del momento dipolar. Esta oscilación de la carga genera un campo eléctrico en la zona donde se encuentra la segunda molécula que varía en el tiempo. La presencia de este campo eléctrico estimula a la molécula y a partir del análisis del valor de expectación del momento dipolar se puede determinar la cantidad de excitación electrónica transferida.

La figura 7.2 muestra la TEE desde la primera molécula a la segunda. En particular, la figura 7.2(a) muestra la variación temporal del momento dipolar del monómero que es perturbado de manera continua con el campo externo. Se puede apreciar que la amplitud de las oscilaciones del momento dipolar crece linealmente con el tiempo, lo que implica que el sistema se encuentra dentro del régimen lineal y en la ausencia de mecanismos disipativos. Por otro lado, la figura 7.2(b) muestra la variación del momento dipolar en el tiempo de la segunda molécula en respuesta a la estimulación por el campo oscilante

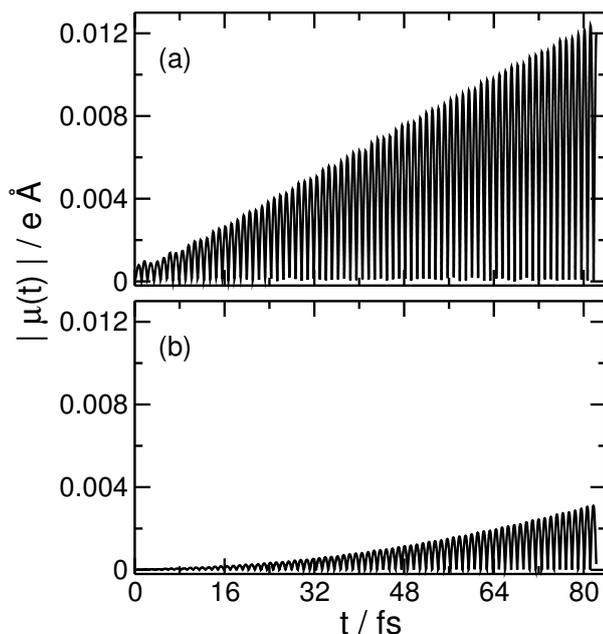


Figura 7.2: Valor absoluto del momento dipolar registrado en función del tiempo para cada una de las Chla en respuesta a una perturbación tipo láser. El campo externo se aplica a una de las moléculas (a) mientras que la otra (b) es estimulada por la oscilación de la carga de la primera. La distancia entre los átomos de magnesio es 21,0 Å y las moléculas se encuentran alineadas a lo largo de la transición Q_y .

generado por la primera. Es importante destacar que además del acoplamiento electrostático, las moléculas pueden interactuar a través de los elementos de matriz no nulos del hamiltoniano de DFTB.

Para tener una imagen clara acerca de esta TEE no radiativa, se analizó la evolución de las poblaciones de los orbitales moleculares durante la excitación de una de las Chla. En la figura 7.3 se muestra la evolución de las poblaciones. En el panel inferior se muestran los orbitales de mayor energía que se despueblan y en el panel superior se muestran los orbitales moleculares de menor energía que se pueblan. Los OM que se encuentran en color azul pertenecen a la Chla que es iluminada con el láser mientras que los OM de color rojo pertenecen a la molécula que acepta la excitación electrónica. Se puede observar que la excitación electrónica se centra en la molécula que es iluminada por el láser, además a tiempos cortos ($0 \text{ fs} < t < 30 \text{ fs}$) los orbitales involucrados en la excitación electrónica pertenecen a esta molécula y varían según t^2 como se espera cuando el sistema se encuentra dentro del régimen lineal. Por otro lado a tiempos mayores ($20 \text{ fs} < t$) se puede observar que los OM de la segunda Chla comienzan a cambiar su ocupación, donde la respuesta de la densidad electrónica de esta molécula cuando se estimula por la presencia del campo generado por la primera varía con t^4 . Este comportamiento también está de acuerdo a que el sistema se encuentre dentro del régimen lineal. Este análisis permite observar en tiempo real la evolución de las poblaciones, donde se muestra la transferencia de la excitación electrónica, además complementa el análisis del momento dipolar de la molécula aceptora.

A partir de la figura 7.2(b) se puede observar que la respuesta de la segunda molécula al

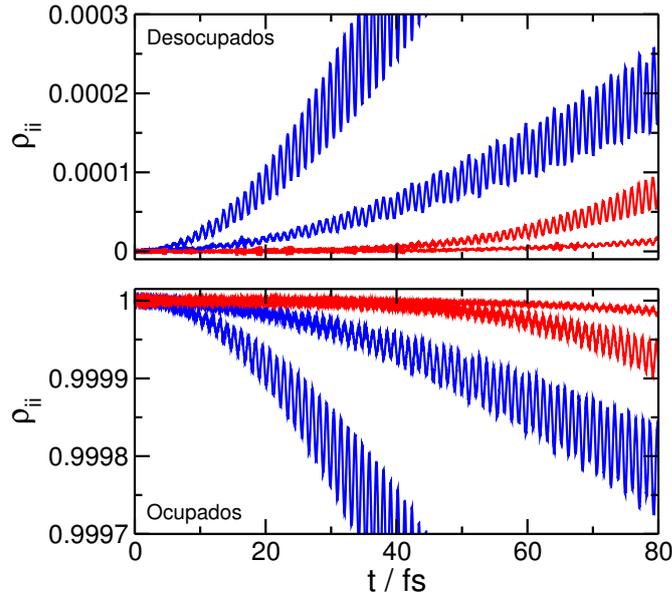


Figura 7.3: Evolución de la población de los orbitales moleculares para cada una de las Chla, en el panel de arriba se grafican los orbitales que se ocupan y en el panel de abajo los orbitales que se desocupan. Las líneas de color azul corresponden a los OM de la Chla que es iluminada por el láser y las líneas rojas corresponden a los OM de la Chla que aceptan la excitación electrónica.

campo generado por la primera es equivalente a la respuesta de un TLS (ver figura 5.9) donde la amplitud de las oscilaciones crece cuadráticamente con el tiempo. Debido a este comportamiento se puede modelar a cada pigmento como un TLS, donde la diferencia de energía entre los niveles es igual a la energía de la transición electrónica Q_y (ω_{Q_y}). De esta manera el valor de expectación del momento dipolar puede aproximarse como sigue

$$\boldsymbol{\mu}^A(t) \simeq \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0\hbar^2r^3} |\boldsymbol{\mu}_D|^2 |\boldsymbol{\mu}_A|^2 \sin(t\omega_{Q_y}) t^2 \left(\cos(\beta) \cos(\alpha) - \frac{1}{2} \sin(\beta) \sin(\alpha) \right) \hat{r}_{Q_y}^A \quad (7.4)$$

donde $|\boldsymbol{\mu}_A|$ y $|\boldsymbol{\mu}_D|$ son los momentos dipolares de transición para la molécula aceptora y donora, respectivamente. $\hat{r}_{Q_y}^A$ es la dirección de la transición electrónica Q_y de la molécula aceptora α and β son los ángulos entre cada momento dipolar y el vector \mathbf{r} (ver la figura 5.8).

Del mismo modo como se discutió anteriormente, el acoplamiento varía con r^{-3} (ec. 8.2), esta interacción entre los pigmentos permite la transferencia de la excitación desde una molécula a otra. En la figura 7.4(a) se ha graficado las amplitudes de oscilación del momento dipolar de la molécula que no se encuentra perturbada con el láser (molécula aceptora), en función de la distancia entre los átomos de magnesio, r . La línea sólida es el gráfico del coeficiente cuadrático de la función analítica del momento dipolar descrita por la ecuación 7.4, donde $|\boldsymbol{\mu}_D|^2 = |\boldsymbol{\mu}_A|^2 = 1,03 \text{ e}^2 \text{ \AA}^2$ (tabla 6.1). Se puede observar que la transferencia de la excitación electrónica se puede describir a través del mecanismo dipolar. Sin embargo, cuando las moléculas se encuentran alrededor de 40 \AA , la transferencia se desvía de este mecanismo y se debe considerar una descripción más detallada del acoplamiento entre los pares de pigmentos, donde se deben considerar los términos de orden superior en la expansión multipolar y el solapamiento de los OM.

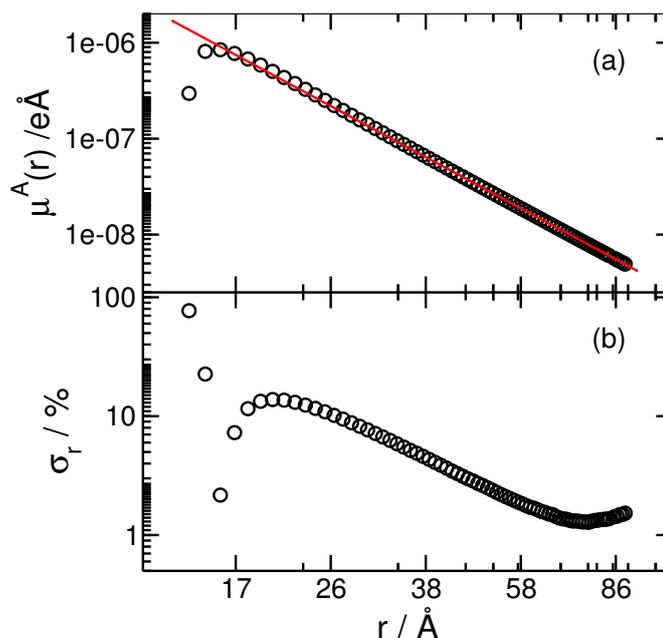


Figura 7.4: (a) Momento dipolar para la molécula aceptora en escala logarítmica μ^A y (b) error relativo porcentual (σ_r) en función de la distancia entre los átomos de magnesio. La línea sólida corresponde al gráfico de la función 7.4 donde $|\mu_D|^2 = |\mu_A|^2 = 1,03 e^2 \text{Å}^2$.

Por otra parte, se puede observar tres regímenes de desviaciones del mecanismo dipolar: a distancias largas ($r > 60 \text{Å}$), la pendiente de la recta correspondiente a la función analítica es menor que la recta generada por la amplitud de las oscilaciones del momento dipolar obtenido por la dinámica electrónica, indicando un error por exceso y se puede atribuir a un error sistemático cometido cuando se ajusta la amplitud de las oscilaciones del momento dipolar con una función cuadrática. Este error aumenta a medida que crece la distancia entre los centros de las moléculas, ya que la magnitud del momento dipolar de la molécula aceptora decrece con r^{-3} . El segundo régimen se observa a distancias intermedias ($17 \text{Å} < r < 60 \text{Å}$), donde el error es por exceso y se debe principalmente a la falta de los términos multipolares en la descripción de la interacción entre los pigmentos. Por último se observa un cambio de régimen abrupto, es decir, el error es por defecto y se atribuye al solapamiento entre los estados electrónicos de ambos pigmentos. Este solapamiento posibilita la transferencia de carga de un cromóforo a otro, desactivando la TEE debido a la disminución en la sección eficaz de los cromóforos ($|\mu_{Q_y}|$), lo que implica un descenso de la intensidad del campo eléctrico oscilante ($\mathbf{E}_D(t)$) alrededor de la molécula aceptora. Cuando se compara este resultado (figura 7.4) con el análisis del acoplamiento obtenido a partir de las energías de excitación electrónica del dímero (figura 7.1), se observa solamente un error por exceso a distancias pequeñas. Esto se debe a la manera de calcular el acoplamiento entre los pigmentos. En el primer caso (ec. 7.4) el acoplamiento depende firmemente del producto del cuadrado de los momentos dipolares de transición ($|\mu_{Q_y}|^2$) de cada cromóforo haciéndolo más sensible a la desactivación de la TEE debido a la transferencia de carga. En cambio cuando se calcula el acoplamiento en base a la energía (ec. 5.25), éste depende del producto entre los momentos dipolares de transición ($|\mu_{Q_y}|$), implicando una menor susceptibilidad en la desactivación de la TEE debido a la transferencia de carga a distancias pequeñas.

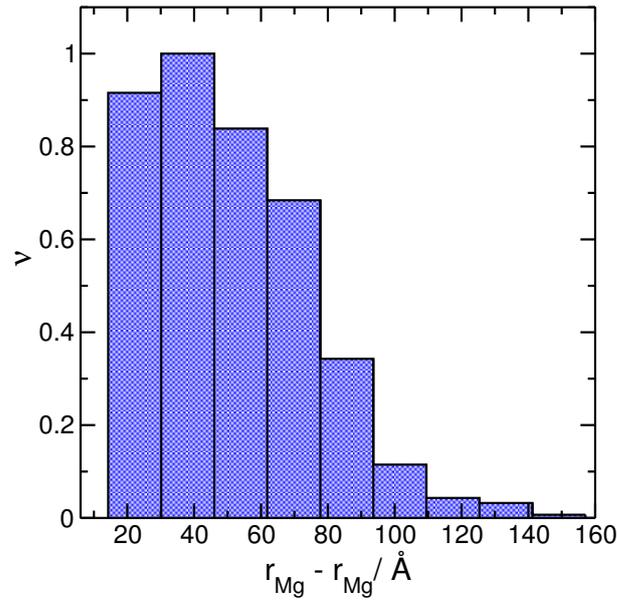


Figura 7.5: Histograma de la distancia entre los pigmentos fotosintéticos en los complejos antenas más comunes en la naturaleza [151–156].

Esto no es un resultado menor ya que los modelos usados para modelar los acoplamientos entre pigmentos fotosintéticos para el estudio de la transferencia de energía tienen en cuenta solamente el término dipolar [145, 150]. En los organismos fotosintéticos hay una notable variedad de antenas, que no muestran una relación aparente entre sí, en cuanto a estructura o incluso en los tipos de pigmentos utilizados [6]. A continuación se construyó un histograma que muestra la distribución de la distancia entre los pigmentos fotosintéticos encontrados en la naturaleza donde la estructura cristalina ha sido bien descrita en [151–156] (ver figura 7.5). Se puede observar de esta figura que la mayoría de los pigmentos se encuentran a 30 Å uno de otros. Por lo tanto, si se quiere utilizar un modelo que describa la transferencia de la excitación en una antena fotosintética, donde el acoplamiento entre los pigmentos es dipolar entonces el resultado que se obtenga presentará un 15 % de error como base (ver figura 7.4(b)).

7.1.1. Dependencia con el Ángulo

En una segunda etapa se estudió la dependencia de la TEE con la orientación de las moléculas (ec. 7.4). Para este propósito se iluminó a una Chla con un láser continuo en sintonía con su excitación Q_y y se calculó el momento dipolar de una segunda Chla ubicada a 20 Å. Se efectuaron varias simulaciones variando la orientación de la molécula aceptora de la excitación electrónica y en la figura 7.6 se muestra la $|\langle \mu_A \rangle|$ en función del ángulo β . Se puede observar que la respuesta de esta molécula cuando es perturbada por el campo eléctrico generado por la primera es equivalente al observado para un TLS (figura 5.11) y tiene la forma de una función coseno. Cuando ambos pigmentos se encuentran perpendiculares el momento dipolar es cero indicando que la segunda molécula no se excita por el campo generado por la primera, y la transferencia de la excitación es máxima cuando ambas moléculas se encuentran colineales.

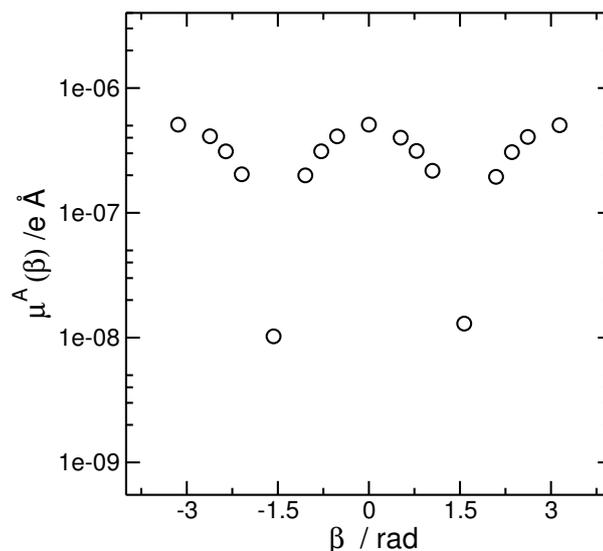


Figura 7.6: Momento dipolar de la molécula aceptora, μ_A en función con el ángulo β . La distancia entre los átomos de Mg es 20 Å.

Un análisis más detallado de la desviación del comportamiento dipolar se consigue analizando la figura 7.7. Esta figura muestra la dependencia del momento dipolar de la molécula aceptora con el $|\cos(\beta)|$ para diferentes distancias entre los átomos de magensio (panel superior), además se muestra el error relativo porcentual entre los resultados numéricos y los analíticos (panel inferior). La dependencia con $|\cos(\beta)|$ brinda una imagen acerca del mecanismo de la transferencia de la excitación, es decir si el momento dipolar varía linealmente con el valor absoluto del coseno la interacción entre los dos pigmentos es puramente dipolar. Como es de esperarse, las desviaciones del comportamiento ideal es mayor cuando cuando $r = 15$ Å, y a medida que aumenta la separación entre los pigmentos las desviaciones comienzan a disminuir. Por otra parte, a partir del gráfico del error relativo se puede observar que el comportamiento no es equivalente cuando los ángulos son suplementarios, esto se debe a que la molécula de Chla no es simétrica.

Cuando los pigmentos se encuentran a 15 o 20 Å el porcentaje de desviación es mayor cuando están alineados y menor cuando la molécula aceptora está orientada a $\pi/4$, esto es de esperarse ya que esta orientación permite un mayor acercamiento entre las moléculas. Por otro lado, a distancias iguales a 30 y 50 Å la desviación de la dipolaridad comienza a decrecer, y cuando están alineadas la desviación es alrededor del 5%. Es interesante destacar que este resultado no es menor, ya que la mayoría de los pigmentos fotosintéticos que se encuentran en la naturaleza (figura 7.5) están separados 40 Å, o en algunos complejos antenas la distancia es menor, además la mayoría de los modelos que estudian la TEE en estos complejos utilizan el modelo de excitones, donde el acoplamiento electrónico entre los pigmentos es puramente dipolar [145, 150, 157], por lo tanto, si se utiliza este modelo para describir la interacción entre las moléculas el error asociado será mayor o a lo sumo igual al 5%. Por último es interesante notar que a estas distancias, cuando las moléculas se encuentran colineales la desviación de la dipolaridad es menor comparada cuando la orientación es $\pi/6$. Esta desviación de la dipolaridad se debe principalmente a errores sistemáticos que se cometen cuando se ajusta con una función cuadrática a la amplitud de las oscilaciones del momento dipolar de la molécula aceptora. El error es mayor en esta

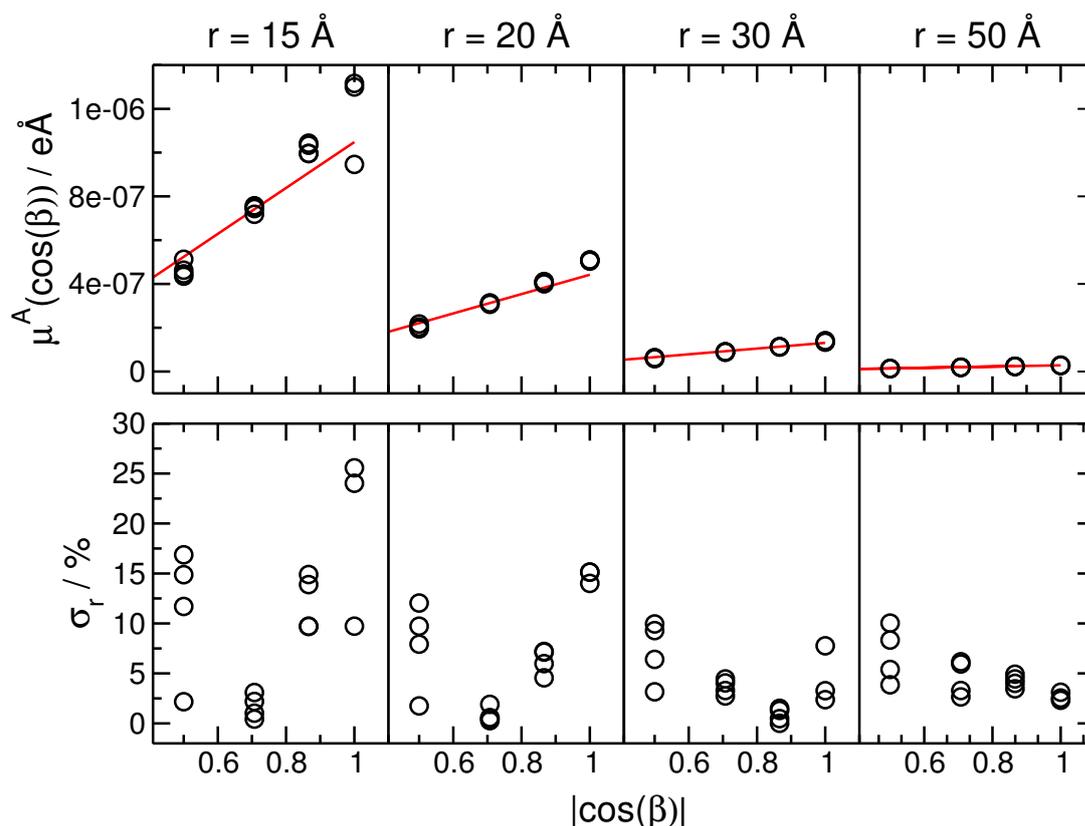


Figura 7.7: Momento dipolar de la molécula aceptora (panel superior) y error relativo porcentual (panel inferior) en función $|\cos(\beta)|$ para distintas distancias (r) entre los átomos de magnesio. La línea sólida es el gráfico de la función 7.4.

orientación ya que el acoplamiento electrónico es menor y por lo tanto, la magnitud del momento dipolar de la molécula aceptora es menor si se compara con la magnitud de este valor de expectación cuando las moléculas se encuentran colineales.

7.2. Conclusiones

En este capítulo se realizó una descripción detallada de la interacción entre los pigmentos fotosintéticos a partir de un modelo completamente cuántico dependiente del tiempo. El método utilizado es el TD-DFTB presentado en el capítulo 2 e implementado en el código KRONOS (sección 3.4). Se calculó el valor de expectación del momento dipolar que presenta toda la información estructural de la molécula. Con este resultado se estudió la interacción de un dímero de Chla en función de la distancia y orientación.

Los resultados de la variación temporal de los momentos dipolares cuando un pigmento es iluminado con un láser y el otro no, se interpretan en términos de un modelo simple de dos niveles (TLS). El crecimiento de la señal dipolar con t^2 como resultado de la evolución completa de la matriz densidad del dímero dentro del modelo DFTB es esperado, si se considera un acoplamiento puramente dipolar entre los pigmentos fotosintéticos. Además, estos resultados muestran diferencias significativas entre el modelo compuesto por dos TLS

interaccionando a través de sus dipolos con la evolución completa de la matriz densidad que tiene en cuenta toda la estructura electrónica de las moléculas. Estas diferencias son importantes cuando la distancia entre los pigmentos es menor o igual a los 20 Å. En la mayoría de los modelos que estudian la TEE en los complejos antenas que se encuentran en la naturaleza utilizan el modelo de excitones, donde el acoplamiento electrónico entre los pigmentos es puramente dipolar [145, 150]. El análisis elaborado en este capítulo indica que todos los modelos que describan la TEE considerando este acoplamiento tendrán asociado un 15 % de error como base. Este resultado no es menor y no se puede despreciar, por lo tanto, en este capítulo se muestra la importancia de tener una descripción atomística en el acoplamiento electrónico.

Capítulo 8

Primer Estudio Atomístico del Complejo Fenna-Matthews-Olson

El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le pueda reportar; la estudia por el gozo que le proporciona, y este gozo se debe a la belleza que hay en ella.¹

Henri Poincaré (1854-1912)

La fotosíntesis es el proceso biológico fundamental que almacena la energía solar como energía química [6]. Existe una gran diversidad de complejos constituidos por pigmentos y proteínas que presentan arquitecturas destacadas para conducir el proceso de captura y almacenamiento de la luz solar. Aparte de las plantas superiores, como los árboles y flores, el 50 % de la fotosíntesis total se lleva a cabo por algas y bacterias [158]. Las cianobacterias, bacterias púrpuras y bacterias verdes dependiente del azufre son algunas de las bacterias más destacadas [159]. Las bacterias verdes del azufre tienen la particularidad de habitar en condiciones anaeróbicas y en zonas donde la intensidad de la luz es muy baja, como por ejemplo en las profundidades de los lagos, por lo tanto, presentan antenas altamente especializadas para capturar los fotones disponibles y transferir la energía hacia los centros de reacción, estas antenas se conocen como clorosomas [6]. En la figura 8.1 se muestra un esquema del aparato fotosintético de la bacteria verde del azufre. La energía solar se absorbe en el clorosoma, que se encuentra en la periferia de la membrana, y se transfiere al centro de reacción (CR) que se encuentra integrado en la membrana. Por lo general, hay 50 centros de reacción por clorosoma, y cada centro tiene disponible unas 5000 bacterioclorofilas que le proveen la energía [160]. Los principales pigmentos fotosintéticos que se encuentran en estas antenas son las BChlc, BChld y BChle [6], estas moléculas se organizan en cilindros coaxiales para formar estructuras en forma de tubos [160]. El clorosoma se encuentra unido al centro de reacción por medio de una base integrada constituida por moléculas de BChla que se unen a proteínas, formando una estructura bidimensional paracristalina [161]. Esta base se encuentra en contacto con el complejo

¹The scientist does not study nature because it is useful to do so. He studies it because he takes pleasure in it, and he takes pleasure in it because it is beautiful.

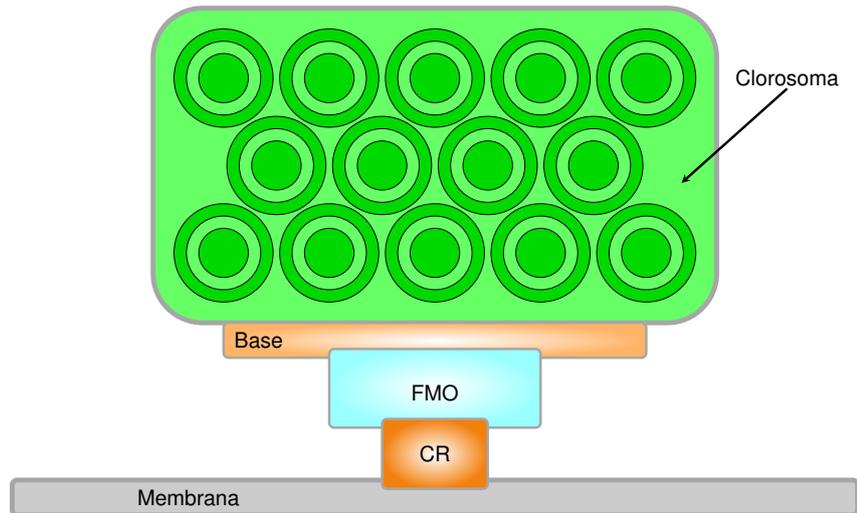


Figura 8.1: Esquema del aparato fotosintético de la bacteria verde dependiente del azufre. La luz se absorbe en una antena denominada clorosoma que contiene hasta 25000 moléculas de BChl. La energía absorbida crea excitaciones electrónicas en estas moléculas y se acumula en la base. Esta base está conectada al centro de reacción a través del complejo FMO. Este complejo actúa como un cable energético y transfiere la energía de excitación al centro de reacción con una eficiencia cercana al 100 %. En el centro de reacción, la excitación se atrapa por medio de reacciones fotoquímicas y se almacena en la forma de energía química.

proteico Fenna-Matthews-Olson (FMO), el cual finalmente transfiere la energía al centro de reacción.

El complejo FMO de la bacteria verde dependiente de azufre denominada *Prosthecochloris aestuarii*, es el primer complejo proteico cuya estructura molecular pudo determinarse a partir de difracción de rayos X [162, 163], y sirve como embudo para la transferencia de energía desde el clorosoma hacia el centro de reacción. Debido a su simple estructura en comparación con otras antenas fotosintéticas y a su solubilidad en agua, este complejo proteico se ha convertido en uno de los más estudiados y caracterizados [14, 164–167]. El FMO es un trímero con simetría axial C3 que contiene ocho moléculas de BChla por monómero (ver figura 8.2). La existencia de la octava bacterioclorofila en el monómero ha sido descubierto recientemente [151, 168, 169] por lo tanto, la mayoría de los estudios previos han tenido en cuenta solamente siete moléculas. La figura 8.2 muestra la estructura del complejo FMO con la enumeración de las moléculas en un monómero. Tronrud *et al.* [151] determinaron la estructura de la FMO con una resolución de 1,3 Å para la *Prosthecochloris aestuarii* y revelaron que la octava BChla se encuentra localizada dentro de una hendidura en la superficie de la proteína. Recientemente, a través de espectrometría de masas, se determinó la orientación de la FMO en la membrana [170], se confirmó la simetría axial C3 del trímero perpendicular a esta membrana, y que la BChla número 3 se encuentra cerca de esta membrana, sirviendo como sumidero de energía al centro de reacción [120, 171, 172]. En cambio, las BChla 1, 6 y 8 se encuentran relativamente cerca de la base del clorosoma [170, 173] y la ubicación junto con la orientación de la octava BChla facilita la transferencia de energía desde la base del clorosoma al centro de reacción aunque la descripción precisa de su papel todavía no ha recibido su total atención [174–176].

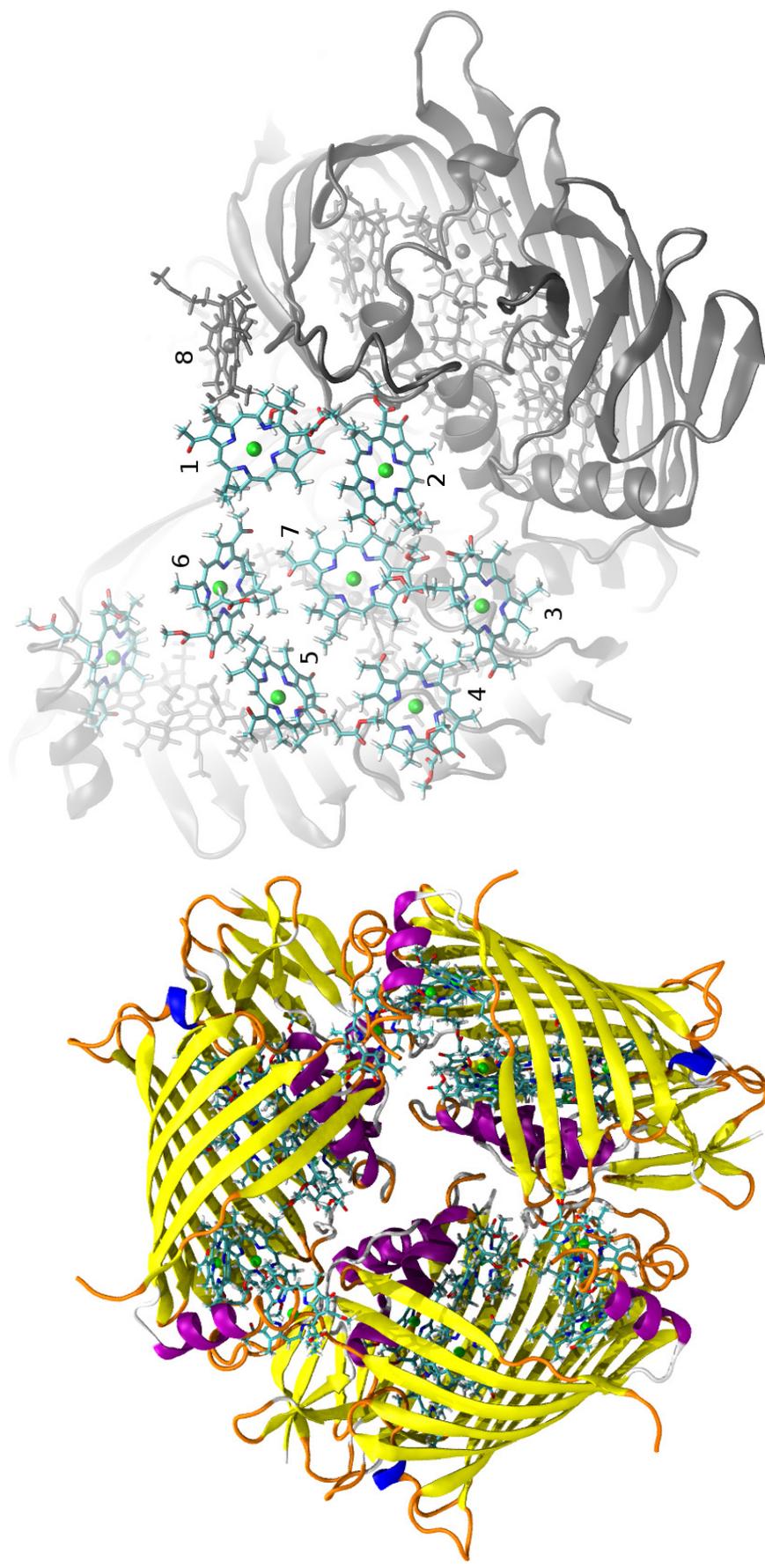


Figura 8.2: (Izquierda) Esquema del complejo FMO, el eje de simetría se encuentra perpendicular al plano del papel. (Derecha) Sobre el monómero se coloca el número de moléculas que se utiliza en este trabajo.

Desde la aparición de la estructura cristalina de alta resolución del complejo FMO numerosos trabajos teóricos han intentado explicar el espectro de absorción óptico a baja temperatura. En la mayoría de estos trabajos, los datos estructurales son utilizados para calcular los acoplamientos entre las excitaciones de cada pigmento que se encuentra en un mismo monómero y las energías de sitios son tratadas como parámetros ajustables [119, 120, 140, 145–147]. Por otro lado, la simulación computacional de la evolución cuántica a nivel atomístico de todo el complejo proteico FMO no es viable debido a los recursos computacionales que se disponen en la actualidad. En este capítulo, se utiliza el método TD-DFTB para calcular el espectro de absorción del complejo FMO sin la proteína. Sin embargo, el efecto electrostático de esta proteína se ha tenido en cuenta como un campo eléctrico estático generado por cargas puntuales, donde la distribución de estas cargas está determinada por la estructura cristalina de la proteína. Además, se excita a la BChl_a 8 y se calcula la TEE en el resto de los pigmentos, donde se describe el efecto electrostático de la proteína en la transferencia de la excitación.

8.1. Espectro de Absorción

Se utilizó la estructura cristalina del complejo FMO de la bacteria *Prosthecochloris aestuarii* para calcular el espectro de absorción (PDB ID: 3EOJ), se eliminó la cadena fitol que presentan las bacterioclorofilas como también se eliminaron las moléculas de agua y aquellos ligandos exógenos que no forman parte del complejo proteico FMO, por otra parte se agregaron los átomos de hidrógeno a las bacterioclorofilas y a la proteína, y se relajaron utilizando el código DFTB+ [87] empleando el método de gradientes conjugados. En la figura 8.3(a) se muestra el espectro de todo el complejo FMO sin la matriz proteica y en la figura 8.3(b) graficaron los espectros de absorción de cada una de las subunidades. En ambos casos, el espectro de absorción es similar al espectro de la molécula de la BChl_a (figura 6.2(c)), la banda Q_y aparece alrededor de los 715 nm al igual que la excitación del monómero y la banda que aparece entre 600 y 650 nm se puede atribuir a la excitación Q_x de la BChl_a (figura 6.2(c)). A pesar de las similitudes entre los espectros de absorción del monómero (figura 6.2(c)) y del complejo, se puede notar claramente que la excitación Q_y se encuentra más desdoblada en el caso de la FMO. Este desdoblamiento se debe principalmente a las diferentes energías de excitación que presenta cada pigmento en el complejo, que vienen dadas por las distintas geometrías moleculares que presentan estas moléculas. Estas diferencias estructurales se deben a los distintos ambientes generado por la proteína donde se encuentra cada pigmento, por lo tanto, se puede observar de manera indirecta la influencia de la matriz proteica sobre las excitaciones electrónicas de los pigmentos fotosintéticos.

Es interesante destacar que el espectro de absorción del trímero y el espectro obtenido de cada subunidad son similares, este resultado está de acuerdo con la simetría axial C₃ que presenta la FMO. Por lo tanto, el análisis de las propiedades ópticas del complejo FMO se realiza con una de las subunidades y a partir de estos resultados se pueden extrapolar al sistema completo.

Cuando se compara el espectro de absorción del FMO calculado con el espectro experi-

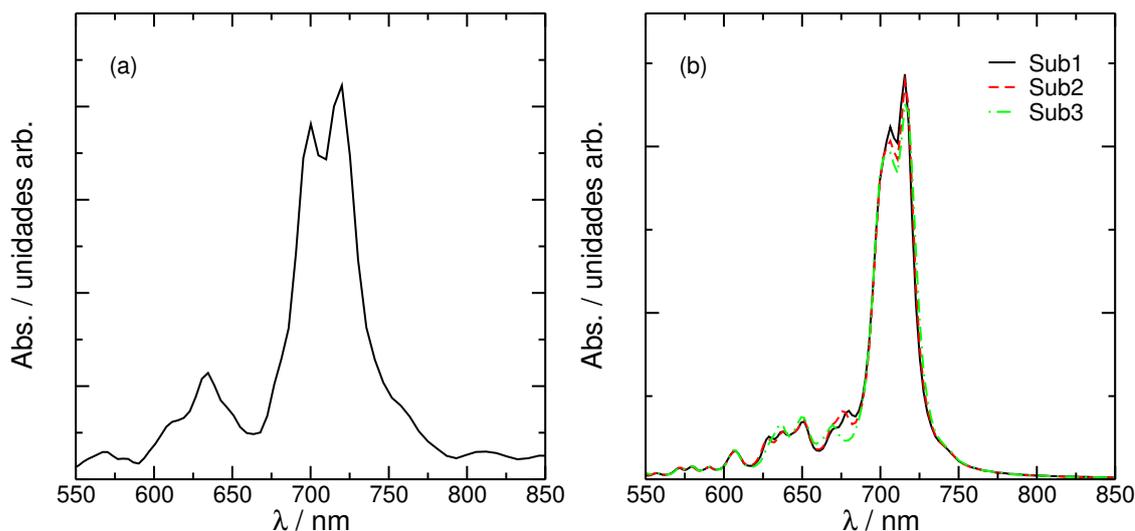


Figura 8.3: Espectros de absorción para el complejo FMO completo sin la matriz proteica (a) y para las diferentes subunidades (b).

mental que se encuentra en la literatura [151, 172] (figura 8.4(b)), se observan grandes diferencias. La principal es el valor de la energía de excitación Q_y , en el espectro experimental esta banda aparece a longitudes de ondas más largas, alrededor de los 810 nm. Esta diferencia se debe principalmente al despreciar el medio, sin embargo no hay que descartar la sobrestimación del método TD-DFTB en la energía de excitación de este pigmento en particular (capítulo 6, figura 6.6(a)). Otra diferencia que se puede apreciar es en cuanto a las intensidades de las bandas, en el espectro calculado (figura 8.3) se observa que la banda Q_y presenta por los menos dos excitaciones electrónicas con intensidades muy parecidas, indicando que la fuerza del oscilador (en inglés: *oscillator strength*) o el momento dipolar de transición (ver ecuación 5.16) correspondiente a cada excitación electrónica son similares. En cambio, el valor del *oscillator strength* para cada excitación en el espectro experimental son bastante diferentes. Por otra parte, se puede observar en el espectro de absorción experimental la aparición de una banda a longitudes de ondas más largas, alrededor de los 820 nm, con una intensidad pequeña pero apreciable como para excluirla en la comparación. Estas desigualdades observadas cuando se compararon los espectros implican que el entorno proteico tiene una influencia muy grande en cuanto a la excitación electrónica, y ha sido estudiada por muchos [21, 26, 177–179]. De esta manera, colocar la interacción pigmento-proteína en el método es crucial para obtener un espectro de absorción que se pueda comparar con los resultados experimentales. Como se mencionó al principio de este capítulo, cada átomo de la proteína se incorporó como una carga puntual, de esta manera la proteína ingresa al hamiltoniano autoconsistente como un campo externo electrostático (modelo QM-MM).

En la figura 8.4(a) se muestra el espectro obtenido para una subunidad del complejo FMO en presencia del campo eléctrico estático generado por los átomos de la proteína, donde las cargas de los átomos se obtuvieron a partir de un cálculo DFTB autoconsistente en las cargas [49, 87] utilizando el código DFTB+ [87]. Lo primero que se puede observar es que el espectro de absorción de la subunidad en presencia de este campo es muy diferente al espectro de la figura 8.3(a). Este resultado indica que el efecto electrostático de la

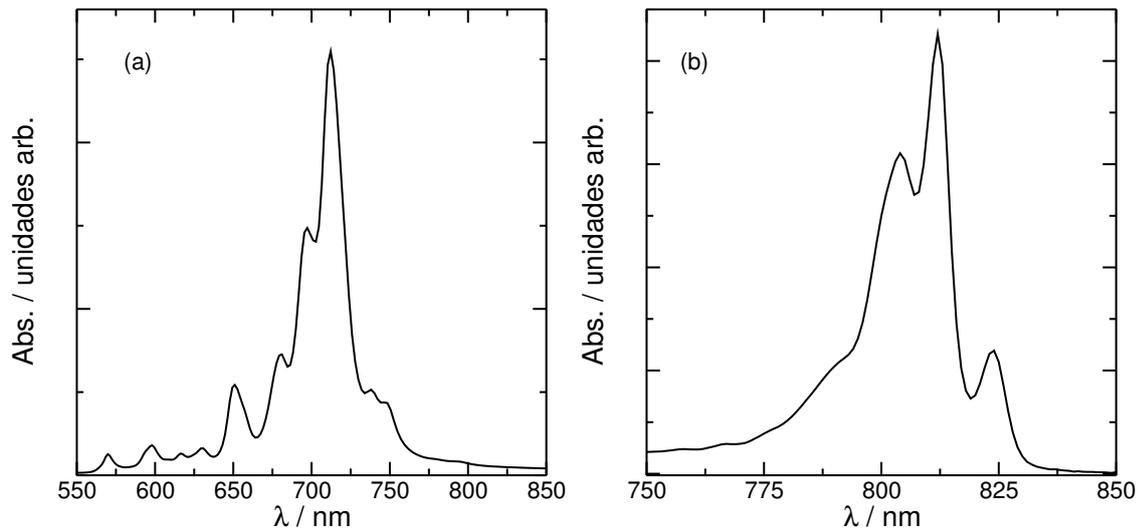


Figura 8.4: (a) Espectro de absorción de una subunidad del complejo FMO en la presencia del campo electrostático generado por los átomos de la matriz proteica. (b) Espectro de absorción del complejo FMO experimental [151].

proteína influye no sólo en las energías de excitación sino también en el acoplamiento entre los pigmentos, como se puede observar de la figura 8.4(a), la banda Q_y se encuentra desdoblada pero las intensidades de las excitaciones electrónicas en este caso son muy diferentes. Por otro lado, se puede observar en el espectro 8.4(b) la aparición de una banda nueva a longitudes de onda más largas al igual que en el espectro experimental.

8.2. Modelo de Excitones

El concepto de excitones fue introducido por primera vez por Frenkel en 1931 [11, 12] para describir de manera general el mecanismo de deslocalización de la excitación electrónica, para explicar la capacidad de los sólidos de absorber la radiación cuántica de alta energía sin que ocurra una fusión local; desde entonces el concepto ha sido aplicado con éxito a diversos sistemas físicos. El modelo de *excitones moleculares* se aplica a sistema que presentan interacciones débiles, donde el excitón está asociado con una excitación en particular [180, 181]. Permite describir la interacción de resonancia entre estados excitados de agregados moleculares, donde estados no degenerados de las moléculas individuales se dividen en las diferentes moléculas debido a las interacciones dipolares.

En esta sección se aplicara este modelo de excitones para describir las propiedades ópticas del complejo FMO, en particular se calcula el espectro de absorción del sistema y se compara con el espectro obtenido a partir del método TD-DFTB. Se analiza el rango donde este modelo puede ser utilizado para describir la excitación electrónica del sistema completo.

8.2.1. Hamiltoniano de Excitones

El hamiltoniano electrónico basado en el modelo de excitones de Frenkel independiente del tiempo, \hat{H}_e se expresa como

$$\hat{H}_e = \sum_{i,j=1}^{Ns} [\delta_{ij}\epsilon_i + (1 - \delta_{ij}) W_{ij}] |i\rangle\langle j| \quad (8.1)$$

donde Ns es el número de sitios. ϵ_i es la energía de la excitación electrónica de interés y W_{ij} es el acoplamiento entre los sitios i y j . Si se considera el acoplamiento dipolar entonces este acoplamiento está determinado por la siguiente ecuación

$$W_{kl} = \frac{\mu_{if}^k \mu_{if}^l}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}^3} [\hat{\boldsymbol{\mu}}_{if}^k \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{if}^l - 3(\hat{\mathbf{r}}_{kl} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{if}^k)(\hat{\mathbf{r}}_{kl} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{if}^l)] \quad (8.2)$$

donde μ_{if}^k es la norma del vector momento dipolar de la transición electrónica de interés del sitio k , $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{if}^k$ es el vector unitario de este vector y $\mathbf{r}_{kl} = r_{kl}\hat{\mathbf{r}}_{kl}$ es el vector que mide la distancia entre los sitios k y l .

En el caso del complejo FMO cada molécula de BChl a se representa como un sitio, $|i\rangle$, que tiene asociado una energía de excitación electrónica Q_y , ϵ_i , y un momento dipolar de transición $\boldsymbol{\mu}_{Q_y}^i$. De la misma manera como se analizó en el capítulo 4 el hamiltoniano que describe la interacción de un sistema con un campo eléctrico dentro de la aproximación dipolar, está determinado por la ecuación 4.11, para este modelo de excitones el hamiltoniano total se expresa como:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (8.3)$$

\hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico descrito por el modelo de excitones (ec. 8.1), $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es la suma de los momentos dipolares de las moléculas individuales y $\mathbf{E}(t)$ es el campo eléctrico externo. Por otro lado, como el sistema se encuentra en el régimen lineal, la respuesta de este sistema ante la perturbación está determinada por la ecuación 4.40:

$$R_{\alpha\beta}(\tau) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - \tau) \sum_{k,l=1}^{Ns} \mu_{Q_y}^{k\alpha} \mu_{Q_y}^{l\beta} [U(t - \tau) - U^*(t - \tau)]_{kl} \quad (8.4)$$

donde α y β son las componentes Cartesianas x , y , o z . $\mu_{Q_y}^{i\gamma}$ es la coordenada γ del momento dipolar de transición electrónica Q_y del sitio i . $U(t - \tau)$ es el operador evolución:

$$U(t - \tau) = \sum_{i=1}^{Ns} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_m(t - \tau) |m\rangle\langle m| \right] \quad (8.5)$$

E_m y $|m\rangle$ son los autovalores y autovectores del hamiltoniano de excitones (ec. 8.1). En el espacio de las frecuencias, la función respuesta cuántica es el tensor de polarizabilidad descrito por la ecuación 4.44. En el modelo de excitones este tensor se expresa como:

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,l=1}^{Ns} \mu_{Q_y}^{k\alpha} [G^-(-\omega) - G^+(\omega)]_{kl} \mu_{Q_y}^{l\beta} \quad (8.6)$$

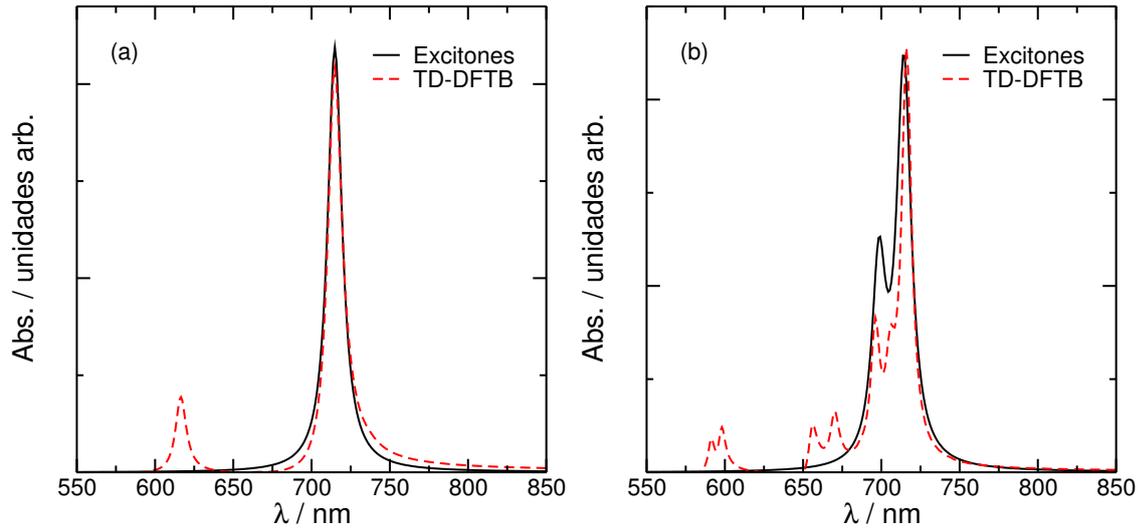


Figura 8.5: Comparación entre los espectros de absorción obtenidos a partir TD-DFDTB y por medio del modelos de excitones (ec. 8.6) para una BChla (a) y para un dímero de BChla (b).

$G^-(-\omega)$ y $G^+(\omega)$ son las funciones de Green avanzada y retardada. De la misma manera como se describió en los capítulos 4 y 5, la excitación electrónica está determinada por los polos de la polarizabilidad dinámica. A partir de la parte imaginaria de la polarizabilidad dinámica se obtiene el espectro de absorción óptico del sistema total.

Para verificar este modelo, se calculó el espectro de absorción de una BChla del complejo, en particular la BChla 1 (ec. 8.6), este espectro se comparó con uno obtenido a partir del método TD-DFTB (figura 8.5(a)). Como se puede observar de la figura 8.5(a), el espectro obtenido a partir del modelo de excitones presenta una banda que aparece a 715 nm y se superpone con la excitación electrónica Q_y del espectro numérico. Por otro lado, se observa que la excitación Q_x de la molécula no es reproducido por el modelo de excitones, ya que no se tuvo en cuenta esta excitación electrónica. La figura 8.5(b) muestra el espectro de absorción de dos moléculas de BChla, la línea continua de color negro corresponde al espectro del modelo de excitones y la líneas discontinua de color rojo es el espectro numérico. Se puede observar del espectro de absorción numérico que la excitación Q_y se encuentra desdoblada, esto se debe a que ambas moléculas no se encuentran colineales y su geometría molecular como se explicó en la sección anterior no son idénticas, ya que se obtuvieron de la estructura cristalina reportada en bibliografía [151]. Del espectro numérico se destacan tres excitaciones que forman parte de la banda Q_y y sus valores son: 715 nm, 706 nm y 696 nm. Se puede apreciar que el espectro de excitones es cualitativamente similar al espectro numérico, este modelo reproduce la excitación que aparece a longitud de onda más larga. Sin embargo, las excitaciones que aparecen a los 706 y 696, el modelo de excitones sobrestima la intensidad de esta última excitación y a la primera no la reproduce. Estas diferencias se puede atribuir a las limitaciones que presenta este modelo para describir el acoplamiento electrónico entre los pigmentos.

Una vez verificado el modelo, se calcularon los espectros de absorción de una subunidad del complejo FMO (figura 8.6(a)) y para la FMO completa sin la matriz proteica (figura 8.6(b)). Se puede observar que para el caso de la subunidad el modelo de excitones puede

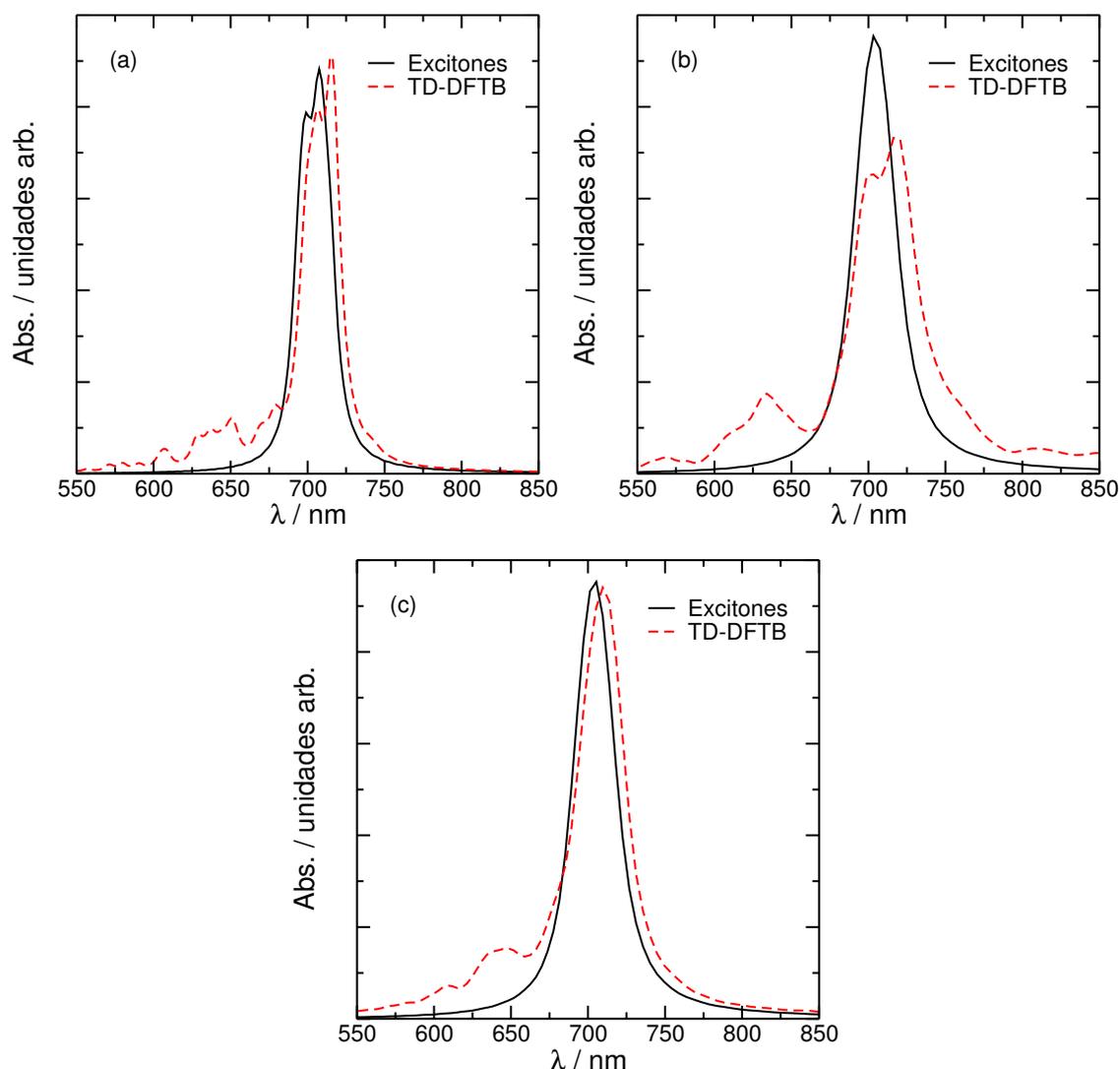


Figura 8.6: Comparación entre los espectros de absorción obtenidos a partir TD-DFTB y por medio del modelos de excitones (ec. 8.6) para una subunidad del FMO (a) y para el FMO (b) y para el FMO con acoplamiento dipolar solamente (c).

reproducir el espectro salvo que las energías de las excitaciones se encuentran sobrestimadas. Por otro lado, a partir de la figura 8.6(b) se puede ver que el espectro de excitones para el complejo FMO es muy diferente al espectro numérico. Esto se puede atribuir (junto con la sobrestimación de las energías de excitación) a la naturaleza del acoplamiento que se utiliza en este modelo.

En la figura 8.6(c) se ha calculado el espectro de absorción del complejo FMO a partir del método TD-DFTB, donde se han hecho iguales a cero los elementos de matriz del hamiltoniano de DFTB que representan al acoplamiento electrónico, que se encuentran determinados por el solapamiento de los orbitales atómicos. Esta aproximación permite considerar interacciones intermoleculares de naturaleza electrostática y se descarta cualquier otro tipo de acoplamiento, por ejemplo, el que proviene del solapamiento entre los OM. En la figura 8.6(c) se compara el espectro numérico con este nuevo hamiltoniano y

el espectro de excitones descrito por la ecuación 8.6, se observa una muy buena concordancia entre ambos espectro salvo por la sobrestimación de la energía. El resultado de que ambos espectros sean similares en la figura 8.6(c), indica claramente que el acoplamiento dipolar que se utiliza en el modelo de excitones no describe correctamente la interacción entre las moléculas del complejo FMO. Por otra parte, la sobrestimación de la excitación electrónica implica que el modelo de excitón molecular no representa adecuadamente la excitación electrónica en el agregado de pigmentos fotosintéticos. Estas dos observaciones señalan que es necesario utilizar algún modelo que considere la estructura electrónica completa es decir, la distribución espacial de la densidad electrónica de las moléculas, para poder detallar de manera correcta las excitaciones dentro de la antena.

Por último, es interesante destacar que el acoplamiento entre las moléculas de una subunidad es prácticamente dipolar, en cambio cuando se tiene el trímero, las subunidades interaccionan no sólo con los dipolos inducidos de las moléculas, sino también con el solapamiento de los OM. En particular la octava molécula de una subunidad, se encuentra muy próxima a la primera de la subunidad adyacente (ver figura 8.2), esto produce que ambos pigmentos se acoplen fuertemente debido al solapamiento de sus orbitales. Por lo tanto, la descripción total del acoplamiento entre las subunidades del complejo no puede ser descrito solamente con la aproximación dipolar.

8.3. Transferencia de la Excitación Electrónica

Evidencias experimentales basadas en espectrometría de masas demuestran que el complejo FMO se asienta en la membrana citoplasmática con su eje de simetría C3 perpendicular a ésta, además revelan que la BChla 3 y la BChla 8 interaccionan con el centro de reacción y la base del cloroplasto, respectivamente [170, 173, 182]. Estas evidencias indican que la octava BChla recibe la excitación electrónica desde la base del clorosoma facilitando la

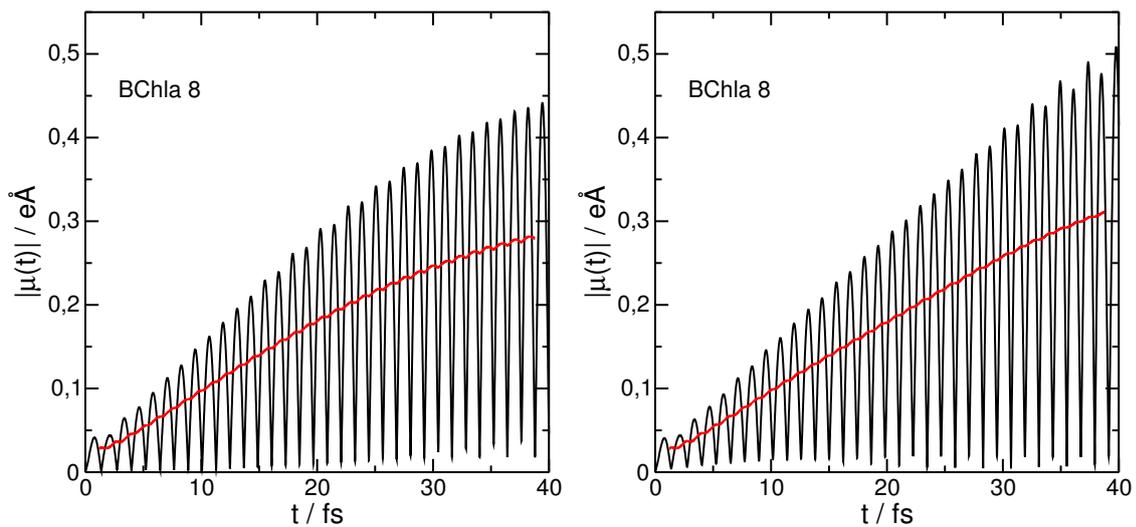


Figura 8.7: Valor absoluto del momento dipolar para la BChla 8 en ausencia (a) y en presencia (b) del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.

transferencia de energía hacia el centro de reacción [183]. Por lo tanto, para analizar el mecanismo de la TEE dentro de este complejo, en esta sección se muestra la evolución de los momentos dipolares de los pigmentos fotosintéticos individuales en el complejo FMO, cuando se ilumina a la octava BChla con un láser continuo, en sintonía y en la dirección de su excitación Q_y . Además, se describe el efecto electrostático de la proteína en el mecanismo de la TEE.

La figura 8.7 muestra la evolución del momento dipolar de la BChla 8 en ausencia (figura 8.7(a)) y en presencia del campo electrostático (figura 8.7(b)). Se puede observar en ambos casos que a tiempos cortos el sistema se encuentra dentro del régimen lineal, ya que las amplitudes de las oscilaciones crecen linealmente con el tiempo. Es interesante notar que el momento dipolar cuando la molécula se encuentra en presencia del campo mantiene esta dependencia lineal por más tiempo, en cambio cuando no está presente el entorno proteico, se puede evidenciar que la molécula a partir de los 20 fs comienza a saturarse. Las diferencias en la evolución del momento dipolar indican claramente que el entorno proteico modifica la sección eficaz de esta molécula, en particular, el campo electrostático aumenta la sección eficaz de la octava BChla, permitiéndole absorber mayor cantidad de energía en menos tiempo.

En una primera etapa se analizó el mecanismo de la TEE en el complejo FMO en ausencia de la matriz proteica, la figura 8.8 muestra la evolución de los momentos dipolares de cada pigmento dentro del complejo cuando la BChla 8 se perturba continuamente con un láser (figura 8.7(a)). La variación temporal de este valor de expectación otorga una imagen acerca del mecanismo de la TEE. De la figura 8.8 se puede observar que el momento dipolar de la BChla 1 ($\langle\mu_1(t)\rangle$) es mayor que el valor de expectación del resto de los pigmentos y se nota que a tiempos cortos ($t < 20$ fs) la amplitud de las oscilaciones de $\langle\mu_1(t)\rangle$ aumenta con t^2 . Estas dos evidencias indican que esta molécula recibe directamente la excitación de la BChla 8, ya que el comportamiento es equivalente al estudiado para dos Chla en el régimen lineal (en el capítulo 7, sección 7.1). Por otra parte, se puede observar que a tiempos largos ($t > 20$ fs) la amplitud de las oscilaciones crece linealmente con el tiempo, implicando un cambio en el régimen de excitación de la BChla 1. Este comportamiento es similar al de una molécula que absorbe directamente la energía del láser, sin embargo la única molécula que es perturbada es la BChla 8. Cuando esta molécula se satura (no puede absorber más energía) emite directamente la energía del láser a los alrededores y las moléculas en las proximidades recibirán esta energía, en este caso particular la molécula que se encuentra más próxima es la BChla 1. Otro pigmento que se encuentra cerca de la octava BChla es el número 6, se puede observar que durante toda la dinámica el crecimiento de los extremos locales de $\langle\mu_6(t)\rangle$ varía con el cuadrado del tiempo indicando que absorbe la energía del campo eléctrico generado por la BChla 8. Por otra parte, los $\langle\mu(t)\rangle$ de los pigmentos 2, 5 y 7 presentan el mismo comportamiento, es decir, las tres moléculas absorben la energía del campo eléctrico generado por la BChla 8 o BChla 1 (en este caso después de los 20 fs). El $\langle\mu_2(t)\rangle$ alcanza valores más grandes en comparación con la BChla 5 y 7, esto se debe a que esta molécula se encuentra más cerca de la BChla 8 y BChla 1 por lo tanto su acoplamiento es mayor. Por otro lado, se descarta la excitación de estos tres pigmentos por parte de la BChla 6, debido a la amplitud de las oscilaciones de su momento dipolar que varía con t^2 , de lo contrario, si la BChla 6 hubiera transferido su excitación a cualquiera de estas moléculas, los extremos locales crecerían con t^4 como se

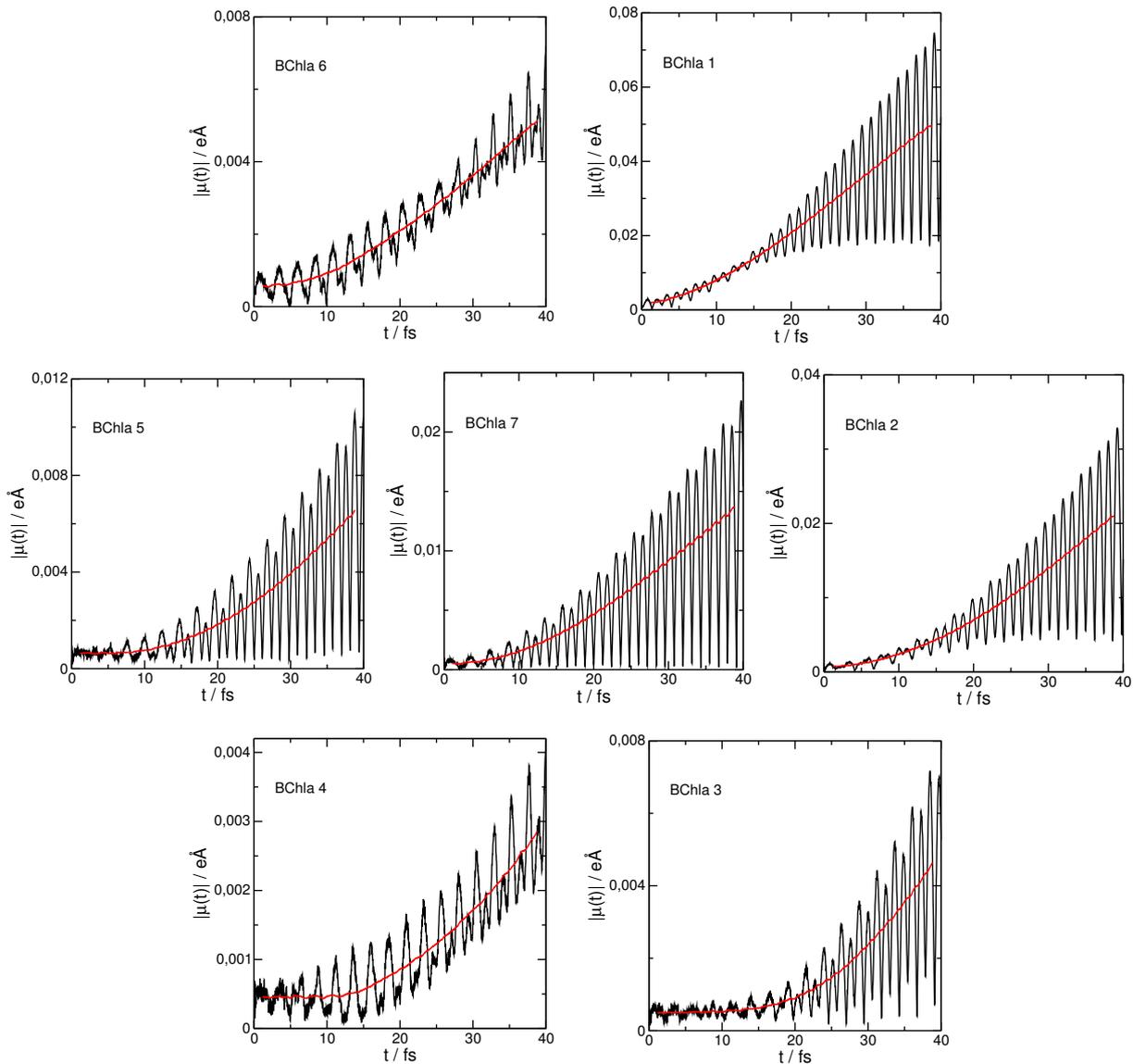


Figura 8.8: Valor absoluto del momento dipolar para los pigmentos dentro de una subunidad en ausencia del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.

espera de la teoría de respuesta lineal. Por último, este comportamiento de cuarto orden en el tiempo se observa en el caso de la variación del momento dipolar de la BChla 3 y 4, donde se puede notar claramente que la BChla número 3 recibe la mayor cantidad de excitación electrónica proveniente de los pigmentos 2, 5 y 7, porque el valor de su momento dipolar es el doble en comparación con el momento dipolar alcanzado por la BChla 4.

El estudio dinámico de la TEE desde la BChla 8 se puede apreciar en la figura 8.10. Esta figura muestra varias fotos del flujo de la excitación electrónica durante la perturbación continua con el láser a la BChla 8. El color es proporcional a la magnitud del momento dipolar en el tiempo donde se capturó la foto. Como se puede observar de esta imagen, la aplicación continua con el láser a la BChla 8 genera la excitación posterior de la BChla 1 y BChla 6, en esta última molécula con menor intensidad. Aproximadamente, hasta los

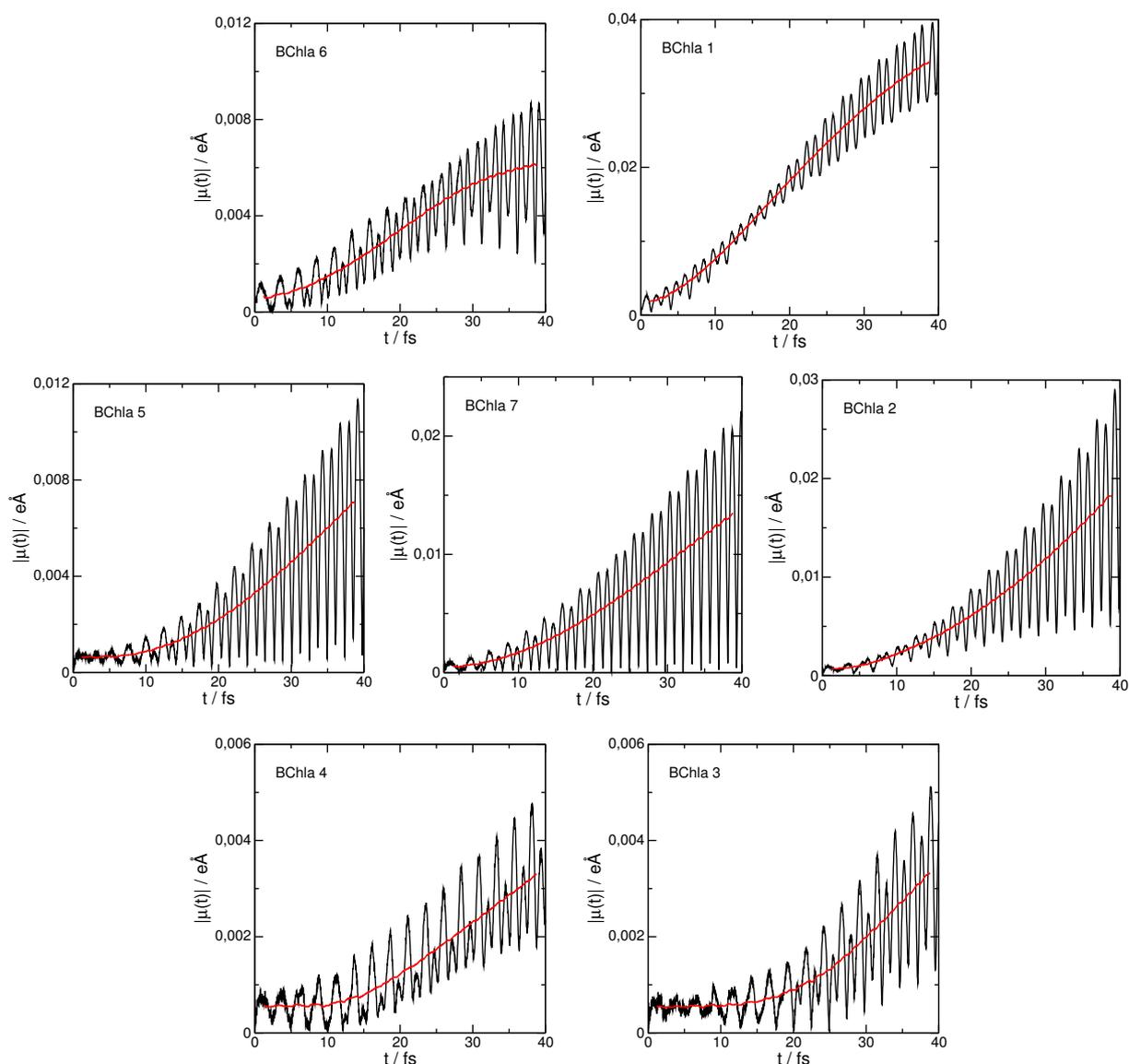


Figura 8.9: Valor absoluto del momento dipolar para los pigmentos dentro de una subunidad en presencia del campo electrostático. La línea roja es la media móvil simple calculada para 500 puntos.

6 fs la molécula que recibe la mayor cantidad de excitación electrónica es la BChla 1 y a partir de lo 9 fs el valor del momento dipolar es lo suficientemente grande como para excitar a la BChla 2. De manera notoria, se puede observar que la excitación electrónica se deslocaliza entre las moléculas número 2, 5 y 7; en esta última molécula se concentra la excitación y luego de los 18 fs converge mayoritariamente a la BChla 3 y una pequeña cantidad a la BChla 4. El transporte de la excitación electrónica en ausencia de la proteína ocurre principalmente a través de un sólo camino que involucra a los pigmentos 1, 2, 7 y 3. Este resultado está de acuerdo con otros trabajos donde reportan que la octava BChla favorece un camino en el transporte de la excitación [184, 185].

A continuación se analizó la influencia del entorno proteico en la TEE. En la figura 8.9 se puede observar que la perturbación de la BChla 8 conduce a la excitación de la BChla

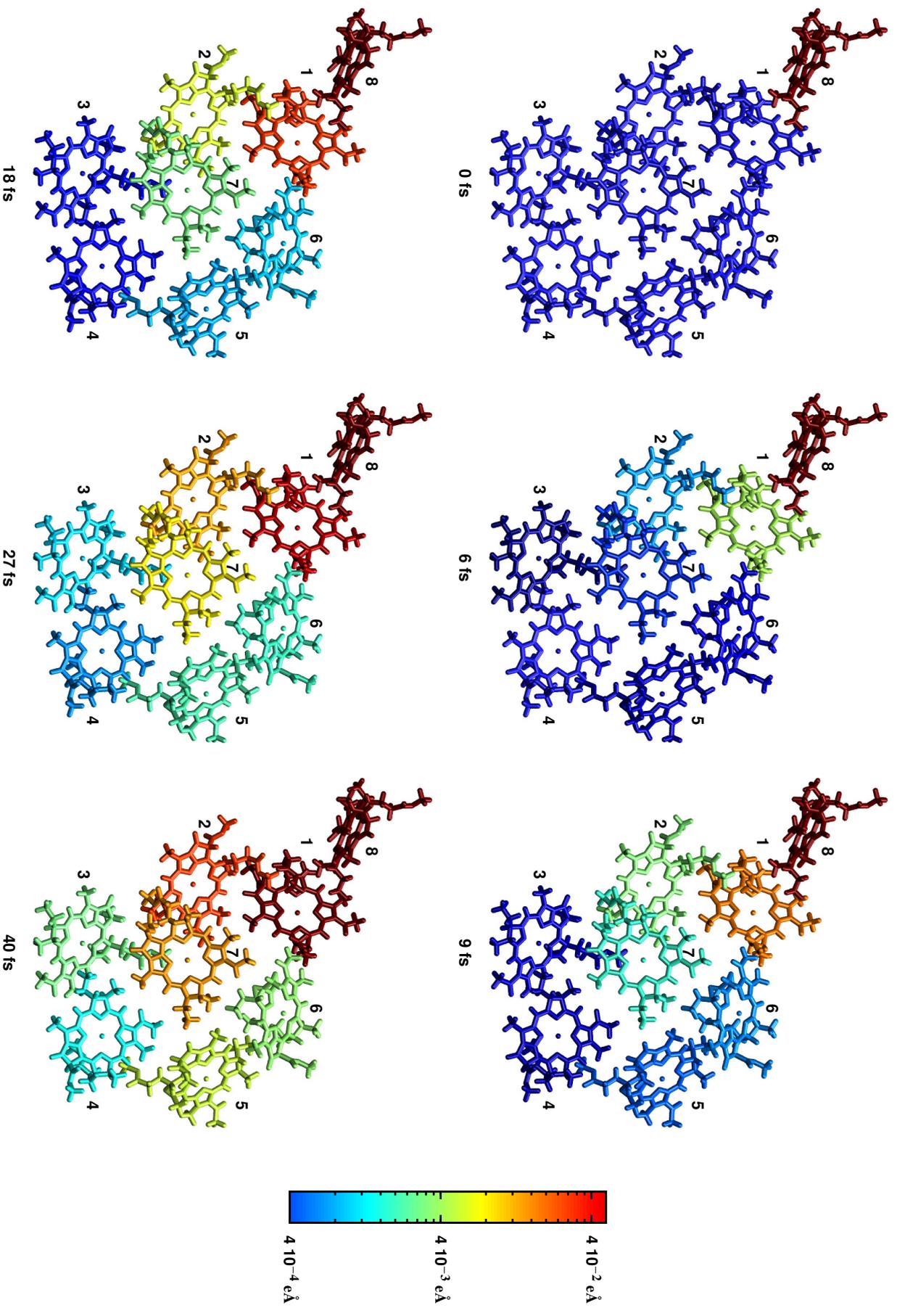


Figura 8.10: Fotos instantáneas de la transferencia de la energía de excitación electrónica en una de las subunidades del complejo FMO en ausencia del entorno proteico. La escala de colores indica la magnitud del momento dipolar.

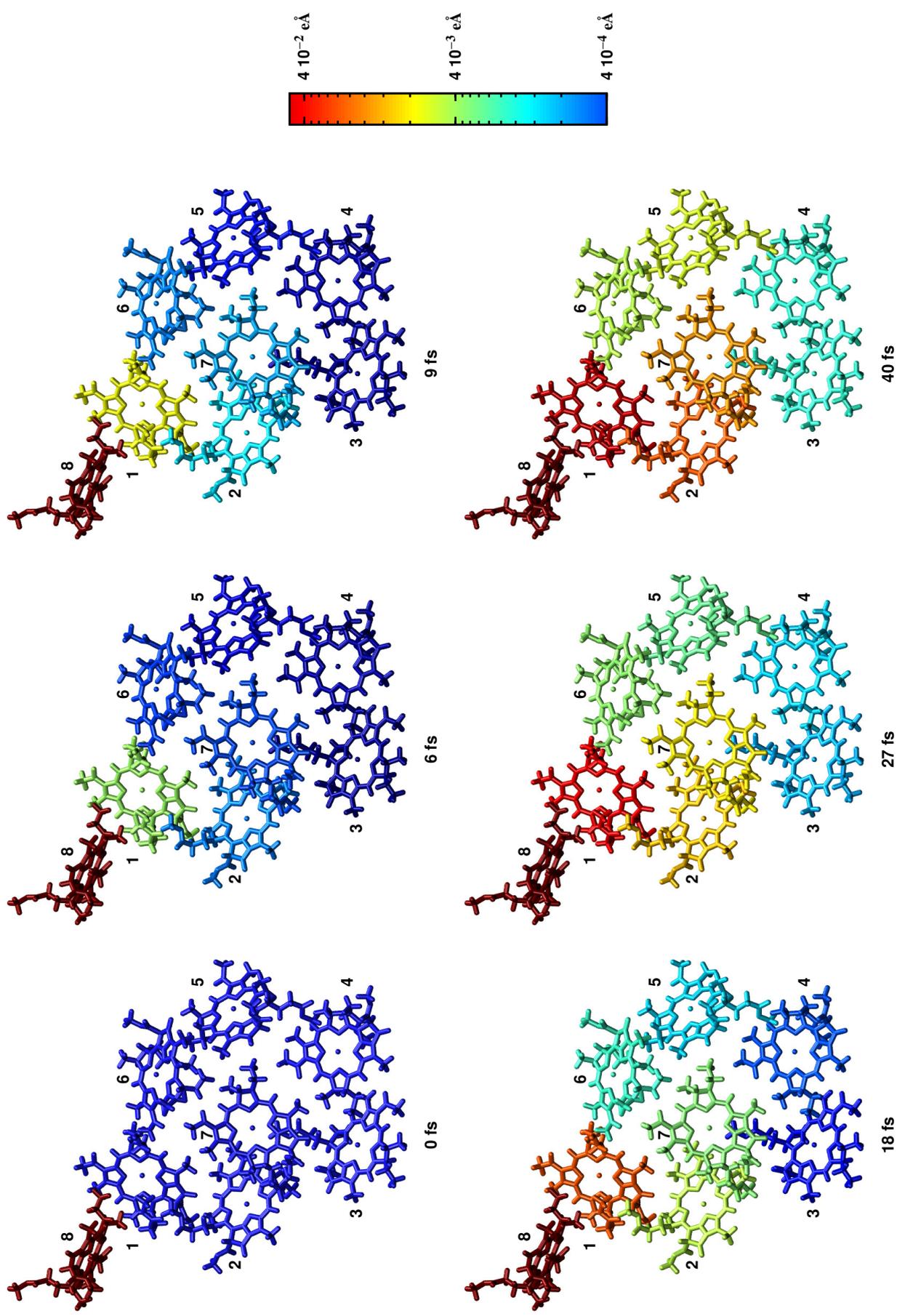


Figura 8.11: Fotos instantáneas de la transferencia de la energía de excitación electrónica en una de las subunidades del complejo FMO en presencia del entorno proteico. La escala de colores indica la magnitud del momento dipolar.

1 y BChla 6, si se compara con la figura 8.8, el $\langle \mu_6(t) \rangle$ es mayor cuando la proteína está presente, indicando que el acoplamiento entre esta molécula con la octava aumenta considerablemente. Además, el valor del momento dipolar que alcanza la BChla 1 es menor cuando está presente el entorno proteico y se debe a dos factores. Primero el acoplamiento con la octava BChla disminuye y como se mencionó anteriormente, la sección eficaz de la BChla 8 aumenta con la presencia del campo electrostático, de este modo puede absorber una mayor cantidad de energía y no la transfiere de manera directa como en el caso anterior. Por otra parte, a los 25 fs se puede observar el inicio de *beats* que marca el comienzo de la emisión (no radiativa) de la excitación electrónica. Nuevamente, las BChla 2, 5 y 7 reciben la excitación de la BChla 8, es interesante destacar que el comportamiento de estos pigmentos fotosintéticos es similar al caso anterior donde la proteína está ausente, lo que implica que el efecto electrostático en estos pigmentos no es muy importante. Por último, estas moléculas le transfieren la misma cantidad excitación electrónica a la BChla 3 y 4, este resultado difiere con el resultado anterior donde la mayor cantidad de excitación la recibe la BChla 3.

Para tener una imagen de la dinámica de la TEE en la subunidad del complejo FMO considerando la presencia del entorno proteico, en la figura 8.11 se muestran fotos del flujo de la excitación electrónica. A $t = 0$ la molécula que se excita es la BChla 8, debido a la perturbación con el láser y se puede observar que hasta los 9 fs la molécula que recibe la excitación es la BChla 1, al comparar con el caso anterior (figura 8.10) se puede notar que la TEE cuando la proteína está presente es más lenta. Luego, a partir de los 18 fs se puede notar que la BChla 2, BChla 5, BChla 6 y BChla 7 se excitan conjuntamente y la excitación electrónica se deslocaliza mayoritariamente en estos pigmentos hasta conducirla a la BChla 3 y 4. Es importante señalar, que la presencia del campo electrostático produce dos caminos principales para la TEE desde la BChla 8, uno que involucra a los pigmentos BChla 1, 2 y 3, otro que comprende a las moléculas 6, 5 y 4. Se puede notar un tercer camino, donde la excitación arriba a la BChla 7 y la transfiere a la BChla 3. Estos resultados determinan que el entorno proteico permite una mayor deslocalización de la excitación electrónica sobre los pigmentos, posibilitando que la excitación electrónica explore una mayor cantidad de caminos de relajación hacia las BChla 3 y 4. En cambio, cuando la proteína no está presente el acoplamiento entre las moléculas favorece un sólo camino, donde la excitación electrónica converge a la BChla 3. Esta deslocalización de la excitación electrónica dentro de la subunidad de la FMO, revela que la naturaleza coherente de la TEE se debe al efecto electrostático de la matriz proteica y no se ha considerado el acoplamiento entre los pigmentos con los modos vibracionales de la proteína.

8.4. Conclusiones

En este capítulo se ha logrado una mejor comprensión del mecanismo de la TEE, a partir de la simulación de la dinámica electrónica en tiempo real del complejo FMO considerando la estructura molecular completa. Las simulaciones se basan en el método de TD-DFTB presentado en el capítulo 2 e implementado en el código *KRONOS* (sección 3.4).

Primero se calculó el espectro de absorción del complejo FMO de la bacteria *Prostheco-*

chloris aestuarii con y sin la matriz proteica, donde el arreglo de los pigmentos se obtiene a partir de la información cristalográfica reportada en [151] (PDB ID: 3EOJ) y el entorno proteico se considera como cargas puntuales que interactúan de manera electrostática con las moléculas. Se evidenció la simetría axial C3 que presenta este complejo cuando se comparó con los espectros de las subunidades individuales. Modelando al complejo (sin la proteína) como un conjunto de excitones donde el acoplamiento es puramente dipolar, el espectro calculado es muy diferente al espectro obtenido a partir del método TD-DFTB. Este resultado muestra la falencia de la aproximación dipolar para describir el acoplamiento y las limitaciones que presenta el modelo de excitones para representar las excitaciones electrónicas de la banda Q_y . Cuando se compara el espectro de la FMO sin la matriz proteica obtenido a partir del método TD-DFTB con el espectro experimental [151] se observaron varias diferencias, las principales fueron en el valor de las excitaciones y en las intensidades de las bandas. Este resultado indicó que la presencia del entorno proteico es importante para describir las excitaciones electrónicas en el complejo. Por otro lado, cuando se agregó la matriz proteica como un campo electrostático, el espectro obtenido difiere significativamente con el anterior y se asemeja al experimental, donde se reproducen las bandas principales. Este es un resultado muy importante ya que es la primera vez que se calcula el espectro de absorción de una subunidad del complejo en presencia de la proteína a partir de una simulación de la dinámica electrónica en tiempo real.

Finalmente, se estudió la TEE en la subunidad del complejo FMO en ausencia y en presencia de la proteína. Se iluminó a la BChla 8 con un láser en sintonía con la excitación electrónica Q_y y se calcularon los momentos dipolares de todos los pigmentos fotosintéticos. Se pudo observar que la excitación continua con el láser a esta molécula produce la variación temporal de su momento dipolar y de esta manera la molécula genera un campo eléctrico oscilante en sus alrededores. Este campo eléctrico tiene la energía suficiente como para excitar a las moléculas más próximas. Cuando la proteína está ausente se observa un camino preferencial en el transporte de la excitación electrónica hacia la BChla 3, este resultado está de acuerdo con otros trabajos reportados en [184, 185]. En cambio, la presencia de la proteína conduce a una transferencia coherente de la excitación electrónica desde la BChla 8 hacia la BChla 3 y BChla 4, donde se pudo determinar por lo menos tres caminos en la TEE.

Es importante destacar que se han señalado en varios trabajos que el acoplamiento entre los pigmentos y la proteína produce la pérdida de la coherencia inclusive a temperaturas bajas, donde la excitación electrónica se deslocaliza en un conjunto de pigmentos que se encuentran fuertemente acoplados [27, 28, 186], por otro lado, se ha reportado que la presencia de la octava BChla produce la pérdida de la coherencia en la excitación electrónica y predomina un sólo camino en el transporte [21, 184, 185]. Estos resultados se basan en modelos donde los pigmentos se describen como excitones que se encuentran acoplados a un baño térmico que simula a la proteína, sin embargo, estos modelos no tienen en cuenta la estructura atómica de los pigmentos. En este capítulo se ha demostrado la importancia de la geometría molecular de todo el sistema. Además con la simulación de la dinámica electrónica de la subunidad del complejo FMO en tiempo real, se ha evidenciado la existencia de coherencia cuántica en el transporte de la excitación electrónica, donde el efecto electrostático de la proteína juega un rol importante y se debe tener en cuenta en los modelos.

Capítulo 9

Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes

*La creación de la física cuántica ha transformado nuestro mundo, trayendo consigo todos los beneficios - y los riesgos - de una revolución científica.*¹

Daniel Kleppner & Roman Jackiw (Science (289):893-898, 2000).

El almacenamiento de la energía solar y la conversión a corriente eléctrica utilizando celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, en inglés: *Dye Sensitized Solar Cells*) fue propuesta por primera vez en 1991 por O'Regan and Grätzel [187]. Desde entonces, las DSSC se han convertido en uno de los temas de investigación más importantes en el campo de las energías renovables [187–191]. Estas celdas están constituidas principalmente por un sensibilizador (un colorante orgánico o un complejo metálico) que se encuentra unido a una película semiconductor nanocrystalina como TiO_2 , ZnO or SnO_2 [192–194]. La luz solar es utilizada como fuente de energía para excitar al colorante y luego los electrones se inyectan en la banda de conducción del semiconductor. Luego, el colorante es regenerado a partir de su estado oxidado por una cupla redox tal como I^-/I_3^- , entre otros [195, 196]. El electrolito se regenera por la reducción de los iones triyoduro en el contraelectrodo y de esa manera se cierra el circuito. De este modo, las DSSC generan electricidad a partir de luz solar sin transformación química de sus componentes. Grätzel desarrolló las DSSC utilizando bipyridilo de rutenio(II) y terpiridina de rutenio(II) [187–191, 197] como sensibilizadores, pero es importante destacar que el rutenio es un metal costoso y su fuente es limitada, por lo tanto, es deseable encontrar nuevos colorantes orgánicos, inorgánicos u organometálicos para el diseño de celdas solares altamente eficientes.

En el proceso de fotoinyección de las DSSC, el paso principal es la transferencia de electrones desde el colorante a la banda de conducción del semiconductor. Este proceso ocurre

¹The creation of quantum physics has transformed our world, bringing with it all the benefits -and the risks- of a scientific revolution.

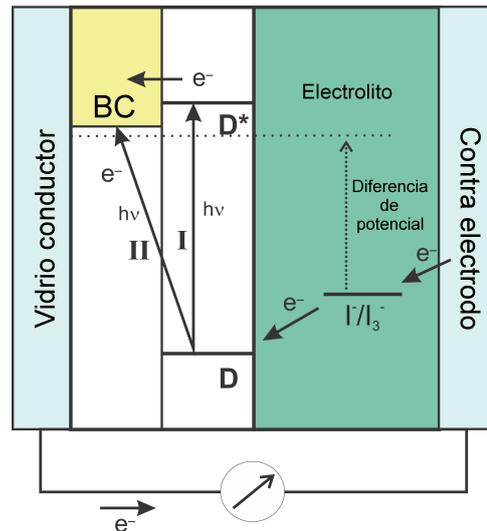


Figura 9.1: Esquema que muestra los mecanismos de inyección electrónica tipo I y II que ocurren en una DSSC.

siguiendo dos mecanismos diferentes (ver la figura 9.1). En el mecanismo indirecto (tipo-I) están involucrados dos pasos: la excitación desde el estado fundamental al estado excitado del colorante, que se produce por la absorción de un fotón, seguido por la transferencia de electrones a la banda de conducción de la nanopartícula semiconductor. El mecanismo directo (tipo-II) ocurre en una sola etapa donde la excitación del colorante inyecta electrones directamente hacia la banda de conducción del semiconductor cuando el colorante es fotoexcitado [198–204]. En el mecanismo de tipo II, una nueva banda de transferencia de carga caracteriza a la excitación directa de electrones a la banda de conducción y se puede observar por medio de los espectros de absorción UV-Vis. En cambio, en el mecanismo tipo tipo-I no se observa una banda nueva en el espectro de absorción UV-Vis.

Diversos estudios teóricos que emplean una gran variedad de técnicas de simulaciones computacionales se han reportado desde el trabajo pionero de Rego *et al.* in 2003 [205–209] para estudiar las propiedades físicas de colorantes adsorbidos en diferentes semiconductores. En un trabajo reciente Sánchez-de-Armas junto con otros colaboradores estudiaron a partir de cálculos de TD-DFT, las propiedades estructurales y electrónicas de diferentes colorantes sobre un grupo pequeño (cluster) de unidades de óxido de titanio, $(\text{TiO}_2)_9$. Describieron sistemáticamente las principales diferencias entre los dos mecanismos de inyección de electrones, mostraron las características cualitativas de los espectros ópticos y llegaron a la conclusión de que el mecanismo indirecto de fotoinyección se produce a través de un orbital localizado principalmente en la molécula. De lo contrario, el mecanismo directo requiere un fuerte acoplamiento electrónico entre la banda de conducción del semiconductor y la molécula, debido a que la excitación involucra dos orbitales, uno localizado en el colorante y el otro en el semiconductor [210].

La transferencia electrónica a través de la interfaz generada por la molécula y el semiconductor es un área de investigación de gran interés en el campo de las DSSC, pero el estudio temporal del proceso de inyección electrónico como un todo todavía no se comprende completamente. En este capítulo se pretende avanzar sobre la comprensión de los mecanismos de fotoinyección de este tipo de celdas solares mediante el tratamiento teórico totalmente

cuántico. Para cumplir con esta tarea se emplean una familia de sensibilizadores (ver la figura 9.2) que se encuentran adsorbidos en la superficie de una nanopartícula de TiO_2 en fase anatasa. La nanopartícula consiste en 90 unidades de TiO_2 , que se construyeron de acuerdo a [201] y se equilibraron a partir de simulaciones de dinámica molecular a 300 K [201]. Esta herramienta teórica permite obtener una imagen temporal completa del fenómeno de fotoinyección electrónica cuando una onda electromagnética incide sobre el sistema.

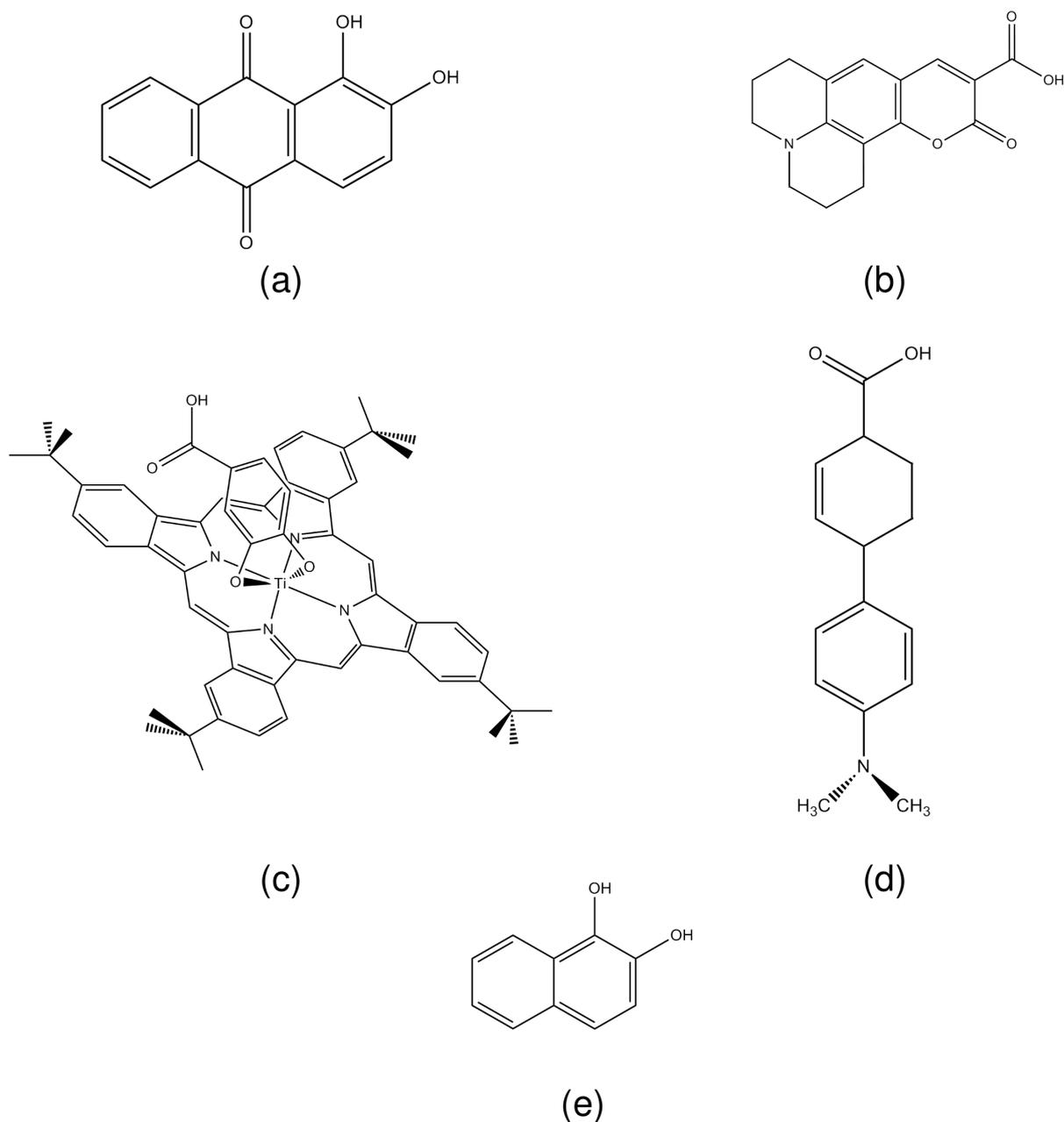


Figura 9.2: Compuestos estudiados como fotosensibilizadores: ALZ (alizarina) (a), C343 (cumarina C343) (b), Pht-Ti (Ti(Ph-tetra-tBu)(catechol-CO₂H)) (c), DA (d), NAP (1,2-naftalenodiol) (e).

9.1. Espectros de Absorción

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, la diferencia entre los mecanismos de inyección de electrones en las DSSC pueden distinguirse cuando se comparan los espectros de absorción del colorante aislado y del colorante adsorbido a la NP [204, 210]. En el mecanismo de inyección directo (tipo II) aparece una nueva banda en el espectro del complejo colorante+NP, que corresponde a la excitación de transferencia de carga, mientras que no se observa ninguna banda nueva en el caso del mecanismo de inyección indirecto (tipo I). Por lo tanto, como primer paso se calcularon los espectros de absorción para los colorantes aislados (figura 9.2) y cuando se adsorbe sobre la NP de TiO₂. Las geometrías de las moléculas aisladas y de los complejos colorante+NP fueron optimizadas utilizando el código DFTB+ donde la optimización del complejo colorante+NP fue restringida a la molécula y a las unidades de TiO₂ más próximas.

En la figura 9.3 se observan los espectros de los colorante libres y adsorbidos sobre la NP. En la tabla 9.1 se muestran las energías de excitación electrónica y se puede observar una buena concordancia con los resultados experimentales que se encontraron en la literatura [210–215]. Hay que destacar que el espectro de la Pht-Ti muestra las bandas características de la molécula de porfirina con una banda en la región UV (banda Soret) y una banda en la región del visible (banda Q) que sugiere una absorción fuerte en esta región y está de acuerdo con resultados experimentales previos [213].

La ALZ, C343, Pht-Ti y el DA (figura 9.3 a, b, c and d) son moléculas que exhiben el mecanismo indirecto de inyección electrónica (tipo I). Esto se puede apreciar en el espectro del complejo colorante+NP, donde no se observa la aparición de ninguna banda nueva cuando se adsorbe la molécula en la NP de TiO₂. Podemos observar, que hay un corrimiento batocrómico (hacia el rojo) mientras que la C343 muestra un corrimiento hipsocrómico (hacia el azul) y no se observan corrimientos significantes para el DA y la Pht-Ti. Por otro lado, el espectro de absorción del NAP muestra la aparición de una banda nueva de transición electrónica ópticamente activa en la región del visible cuando el NAP se adsorbe a la NP de TiO₂. El mismo comportamiento se ha observado para el catecol y cresol [201]. Para todos los casos de la figura 9.3, la absorción que ocurre en la región de energía alta se produce por la excitación de pares electrón-hueco dentro de la NP de TiO₂.

Tabla 9.1: Comparación entre las energías de absorción (eV) para diferentes colorantes sobre TiO₂+NP en vacío obtenidos a partir de TD-DFTB y resultados experimentales que se encuentran en bibliografía.

Colorante	Colorante libre		Colorante+NP	
	TD-DFTB	Valor Exp.	TD-DFTB	Valor Exp.
ALZ	2,5	2,9[211]	2,1	2,47[211]
C343	3,1	2,81[212]	3,3	2,71[210]
Pht-Ti	1,8	1,77[213]	1,8	1,77[213]
DA	3,1	3,17[214]	3,1	3,55[214]
NAP	3,2	3,7[215]	2,7	1,2-3,2[210]

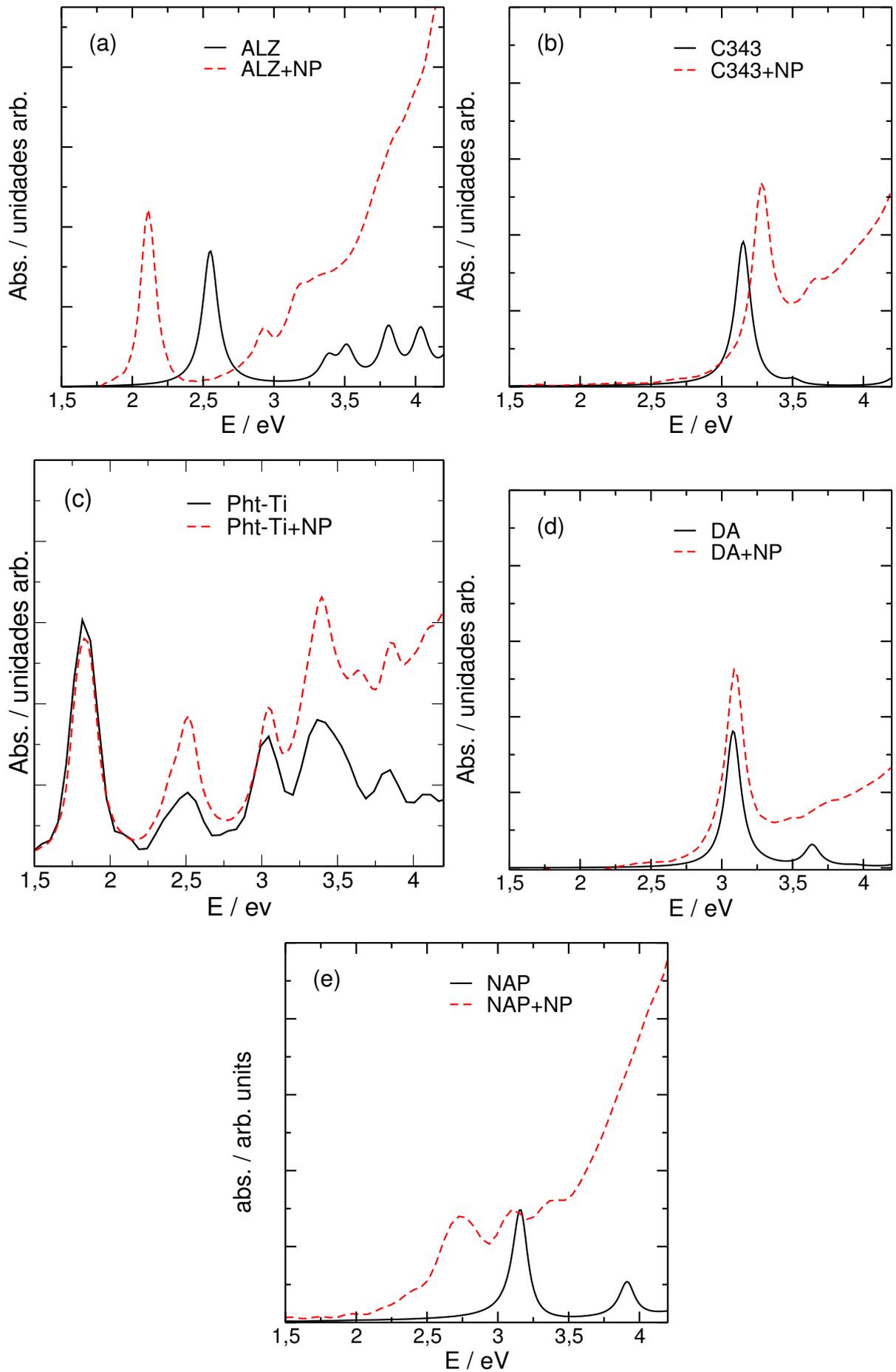


Figura 9.3: Espectros de absorción del colorante libre (línea negra) y del colorante adsorbido en una nanopartícula de TiO_2 (línea roja). ALZ (a), C343 (C343) (b), Pht-Ti (c), DA (d), NAP (e).

Es importante destacar que la ALZ y el NAP son dos moléculas muy similares, donde ambas presentan el mismo grupo anclaje. De la tabla 9.1 se puede observar que el corrimiento hacia el rojo de la banda de absorción para el complejo ALZ+TiO₂ es aproximadamente unos 0,4 eV, mientras que la banda en el espectro de absorción del complejo NAP+TiO₂ aparece corrida unos 0,5 eV con respecto a la banda del colorante libre. Se asigna a la banda del sistema ALZ+TiO₂ como la banda de absorción del colorante libre debido a que no se observa un ensanchamiento de la banda cuando la molécula se adsorbe a la NP. En cambio para el caso del NAP, la adsorción de este cromóforo causa claramente la aparición de una banda ensanchada con respecto al del colorante libre. El campo local en la superficie de la NP es la causa del corrimiento batocrómico de la banda de absorción de la ALZ+TiO₂. La diferencia en los corrimientos se debe principalmente a que la ALZ es una molécula pequeña y por lo tanto la influencia del campo local es muy fuerte. Este efecto es menor o despreciable para moléculas con extensión espacial mayor, debido al corto rango del campo generado en la NP.

Como se puede notar, la ALZ y el NAP presentan estructuras similares y tienen el mismo grupo anclaje. Una pregunta natural que surge es, *¿por qué ambos colorantes presentan diferentes mecanismos de inyección?* La química detrás de estas dos moléculas puede entenderse como sigue: El HOMO del colorante se encuentra fijo en el borde superior de la banda de valencia de la NP, debido al principio de ecualización del potencial electroquímico de electrones [216], estos estados están disponibles para formar enlaces con el grupo anclaje. Considerando básicamente constante el band gap (banda prohibida) de la NP, la extensión de la conjugación π en el colorante mueve el LUMO hacia energías menores desacoplándolo de la banda de conducción del semiconductor. La ALZ y el NAP son ejemplo extremos en donde este efecto se puede ver claramente, ya que comparten el mismo grupo anclaje y por lo tanto el acoplamiento con la NP es similar. Como se puede observar de la figura 9.3, la energía de excitación en el caso de la ALZ es menor que el del NAP, y se encuentra por debajo del borde de absorción del semiconductor, mientras que en el caso del NAP la excitación se encuentra dentro del borde de absorción de la NP.

La figura 9.4 muestra el complejo colorante+NP para el NAP (a) y la ALZ (b), además muestra el HOMO y el LUMO, esta figura destaca las diferencias en las excitaciones electrónicas de ambos sistemas. La excitación del complejo NAP+TiO₂ ocurre desde un orbital ocupado de la molécula hacia estados desocupados en la banda de conducción de la NP, esto corresponde a una excitación con transferencia de carga mientras la excitación electrónica del complejo ALZ+TiO₂ ocurre en la molécula.

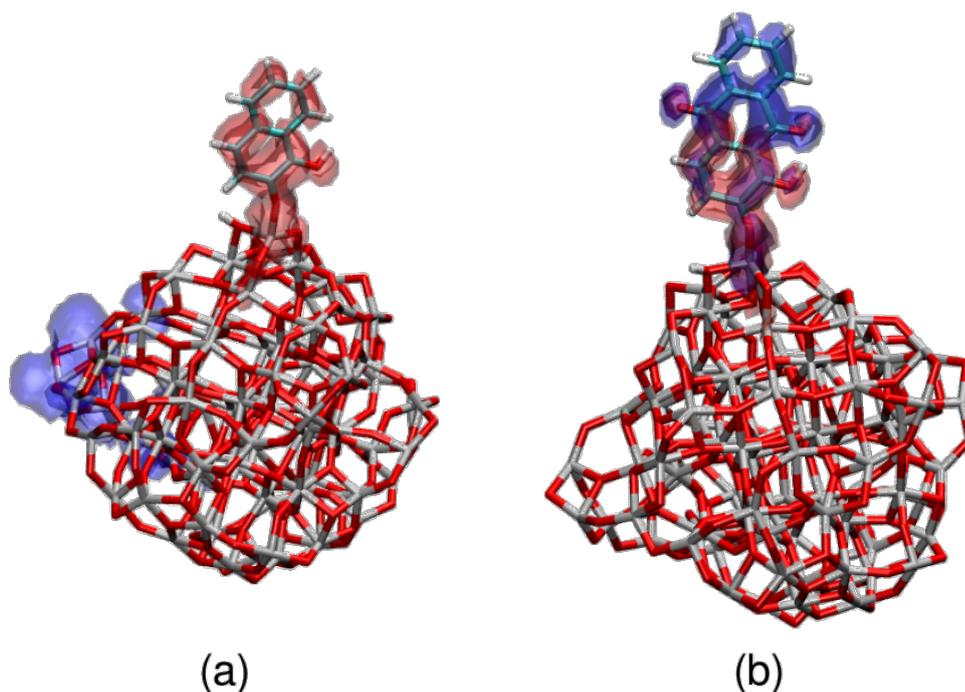


Figura 9.4: Gráfico del orbital molecular ocupado de mayor energía (rojo) y del orbital molecular desocupado de menor energía (azul) para (a) $\text{NAP}+\text{TiO}_2$ y (b) $\text{ALZ}+\text{TiO}_2$, superpuestos sobre las respectivas estructuras atómicas.

9.2. Dinámica Electrónica del Mecanismo de Fotoinyección

Las simulaciones basadas en primeros principios o semiempíricas en el dominio del tiempo ilustran muchas características del proceso de inyección de electrones. Los cálculos de estructura electrónica que se fundamentan en primeros principios, las teorías de velocidad de reacción o tratamientos fenomenológicos más avanzados de transferencia electrónica no pueden capturar plenamente este proceso como ocurre en la naturaleza. Sin embargo, las simulaciones atomísticas en tiempo real se aproximan más a la realidad. Estas simulaciones son capaces de modelar el proceso fotoexcitación inicial y la posterior dinámica de la transferencia de carga hacia el semiconductor. Por lo tanto, con el fin de explorar la dinámica del proceso de excitación electrónica y posterior transferencia de carga, se eligieron dos sistemas que presentan distintos mecanismos de fotoinyección, el complejo $\text{NAP}+\text{TiO}_2$ y el complejo $\text{DA}+\text{TiO}_2$ (ver figura 9.3).

A cada sistema se perturbó con una onda sinusoidal en sintonía con la excitación electrónica de menor energía y en la dirección de polarización del momento dipolar de transición del sistema total. Para analizar el proceso de inyección electrónica, se calcularon las cargas de Mulliken efectivas para el colorante y la NP en función del tiempo durante la excitación con el láser (figura 9.5). Se puede observar que durante la simulación hay una transferencia neta de carga desde el colorante hacia la NP en ambos sistemas. En el caso del $\text{NAP}+\text{TiO}_2$, a tiempos cortos la transferencia de carga presenta una dependencia lineal con el tiempo y está de acuerdo con la teoría de perturbaciones de primer orden, en

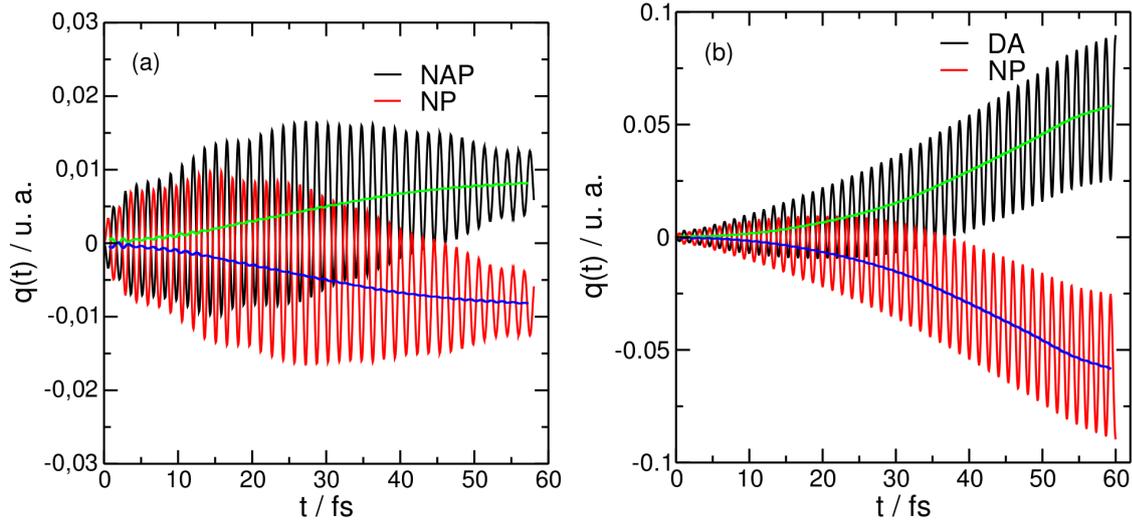


Figura 9.5: Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para el colorante como para la nanopartícula (a) NAP+TiO₂ y (b) DA+TiO₂.

cambio a tiempos largos el sistema evoluciona fuera del régimen lineal.

A fin de comprender la dependencia lineal de la transferencia de carga con el tiempo, se modela al colorante adsorbido sobre la nanopartícula de TiO₂ como un sistema de dos niveles, donde el nivel superior se encuentra acoplado con un conjunto de estados desocupados que representa a la banda de conducción de la nanopartícula. Teniendo en cuenta las mismas aproximaciones que se realizaron en el capítulo 4: aproximación dipolar e intensidad pequeña del campo eléctrico incidente, la población del estado excitado se expresa a continuación²

$$P_e(t) = \frac{\pi}{2} \frac{|\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E}_0|^2}{\hbar^2} t \delta(\omega - \omega_{ge}) \quad (9.1)$$

donde $\boldsymbol{\mu}_{ge}$ es el vector del momento dipolar de transición electrónica entre el estado fundamental y excitado del TLS, \mathbf{E}_0 corresponde a la intensidad del campo aplicado y ω_{ge} es la frecuencia de la excitación electrónica. Esta ecuación es válida para el caso donde la energía del campo incidente es aproximadamente igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y fundamental del TLS (ω_{ge}). En la ecuación 9.1 se puede observar que la ocupación del estado excitado depende linealmente con el tiempo y concuerda con el resultado exhibido en la figura 9.5(a), donde las cargas de Mulliken están relacionadas con las ocupaciones de la matriz densidad a partir de la ecuación 2.56. Si el escape incoherente desde el estado excitado del TLS a la banda de conducción es tratado como una cinética de orden cero, donde la velocidad de decaimiento de la población en el nivel excitado no depende de la ocupación de este estado, la velocidad de transferencia de carga se expresa como:

$$\frac{dP_e(t)}{dt} = \frac{\pi}{2} \frac{|\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E}_0|^2}{\hbar^2} \delta(\omega - \omega_{ge}) \quad (9.2)$$

Esta expresión es muy famosa y se conoce como la regla de oro de Fermi y en este análisis indica que la velocidad del mecanismo de inyección electrónica directo es independiente

²Una descripción más detallada se encuentra en [43, 73, 93]

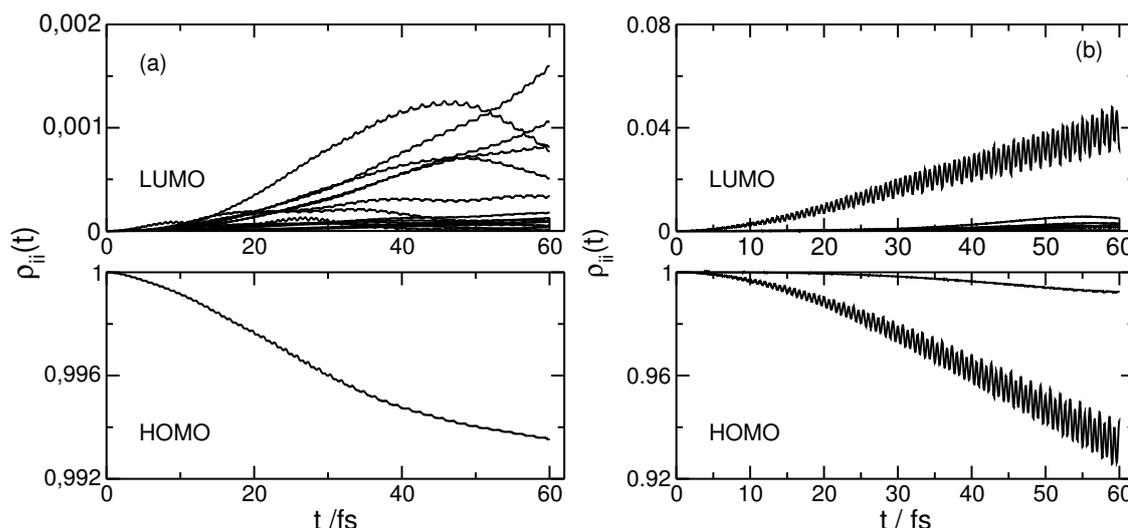


Figura 9.6: Evolución de las poblaciones en función del tiempo para NAP+NP (a) y DA+NP (b).

del tiempo. En cambio, cuando el colorante es el DA la transferencia de carga hacia la NP semiconductor no tiene una dependencia lineal con el tiempo (figura 9.5(b)), por lo tanto no puede ser descrita a partir de la teoría de perturbaciones de primer orden.

La figura 9.6(b) muestra la evolución de las poblaciones de los orbital moleculares para el complejo NAP+NP y la figura 9.6(a) para el DA+NP cuando un láser continuo es aplicado a todo el sistema. La evolución coherente y la superposición de los estados que resulta de la excitación continua es revelada por la naturaleza ondulatoria de las poblaciones. A partir de la figura 9.6 se puede observar que la evolución entre ambos sistemas es muy diferente. Cuando el sistema experimenta un mecanismo indirecto (DA+NP) de inyección electrónica los grandes cambios en la población se encuentran en los orbitales HOMO y LUMO. En cambio, para el mecanismo de inyección electrónica directo (NAP+NP) existe un intercambio de población entre el HOMO y un conjunto grande de estados de mayor energía, donde la excitación se deslocaliza. Este resultado concuerda con el análisis anterior donde la transferencia de carga hacia la banda de conducción para el mecanismo directo se describe a partir de la regla de oro de Fermi. Es importante recalcar que el análisis de la evolución de las poblaciones permite comprender la naturaleza de la excitación electrónica, esta comprensión es crucial para caracterizar el mecanismo de inyección en una DSSC.

9.3. Mecanismo de Inyección de Huecos

En una segunda parte, se estudió la excitación electrónica del complejo Pht-Ti+NP. Según el espectro de absorción (figura 9.3(c)) y la figura 9.7(b) el mecanismo de fotoinyección es indirecto. Cuando se calcula las cargas de Mulliken en función del tiempo para la molécula y la NP (figura 9.7(a)) se observa que la evolución de la carga no tiene una dependencia lineal con el tiempo coincidiendo con el sistema DA+NP. Sin embargo, se observa

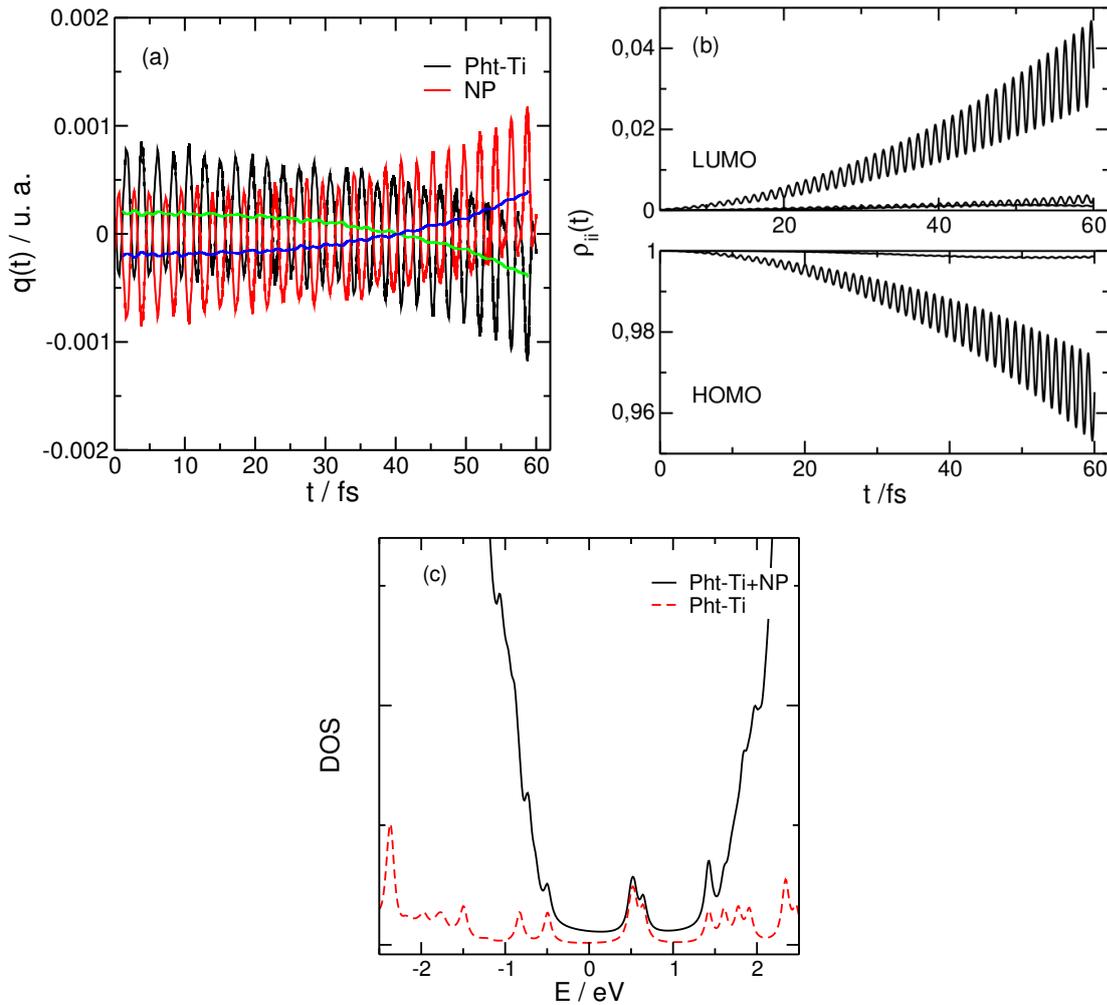


Figura 9.7: (a) Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para Pht-Ti como para la NP. (b) Evolución de las poblaciones en función del tiempo. (c) Densidad de estados total (línea negra) y densidad de estados proyectada sobre el colorante para Pht-Ti+TiO₂.

una transferencia neta de carga en sentido opuesto cuando se compara con el complejo DA+NP, es decir, la carga fluye desde la NP hacia la molécula. Este mecanismo se conoce como inyección de huecos, donde la excitación electrónica del colorante genera carga positiva en la banda de valencia del semiconductor. Este mecanismo es poco frecuente y se ha observado particularmente en DSSC donde el semiconductor es de tipo p como por ejemplo, NiO, CuSCN, CuI [217–219]. Estos materiales se caracterizan por tener un potencial de reducción grande en comparación con los semiconductores tipo n .

Para analizar este comportamiento en detalle se calcularon las densidad de estados total y proyectada sobre la molécula (figura 9.7(c)). Es importante destacar que esta representación de los estados electrónicos estrictamente no es válida, ya que al excitar al sistema con una perturbación (pulso o láser), el término autoconsistente de la carga ocasiona la renormalización del estado excitado (ver capítulo 5, ec. 5.21). No obstante, proporciona una imagen aproximada acerca de la distribución de la energía de los estados electrónicos.

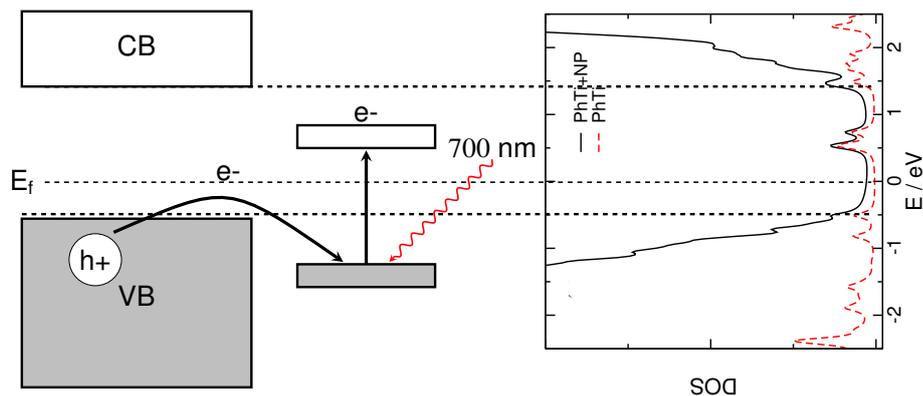


Figura 9.8: Esquema que muestra el mecanismo de inyección de huecos.

La figura 9.7(c) muestra que la Pht-Ti contribuye con estados electrónicos al band gap del semiconductor, en particular, estos estados se encuentran por encima del nivel de Fermi entonces se encuentran desocupados. Estos orbitales moleculares corresponden al LUMO y LUMO+1. Como se puede observar de la figura 9.7(b) los orbitales moleculares que están involucrados en la excitación de la molécula son el HOMO y el LUMO. El orbital HOMO se encuentra en el borde de la banda de valencia de la NP y la excitación electrónica con un láser a 1,8 eV conduce a la ocupación del orbital LUMO. A medida que se puebla el estado excitado el orbital HOMO se desocupa y se genera una vacancia en este orbital (ver figura 9.8). Como este orbital se encuentra en el borde de la banda de valencia, hay estados electrónicos ocupados en el semiconductor que se relajan al orbital HOMO y por lo tanto, hay una transferencia neta de huecos a la NP. Cuando un complejo de este tipo (que presente un mecanismo de inyección de huecos) es parte de una DSSC, la oxidación posterior del colorante se lleva a cabo por una cupla redox que presente un potencial de reducción más positivo que el del cromóforo y este potencial debe ser más negativo que el potencial de reducción de la banda de valencia para garantizar un potencial de circuito abierto considerable [218].

Es interesante destacar lo siguiente, supóngase que se tiene un colorante en el que se puede manipular la conjugación de los electrones π , a medida que aumenta la conjugación el mecanismo de inyección de carga es cada vez más indirecto, es decir, el colorante pasa de tipo-II a tipo-I y si el grupo anclaje se mantiene constante, la carga que va a transferir a la NP pasa de electrones a huecos. Este comportamiento se explica de la misma manera que cuando se analizó el mecanismo de fotoinyección del NAP+NP, ALZ+NP y DA+NP, la extensión de la conjugación mueve el LUMO a energías menores desacoplándolo de la banda de conducción, en el caso de la Pht-Ti+NP el colorante presenta una conjugación π aún mayor por lo tanto, el orbital LUMO se encuentra a energías menores con respecto a la banda de conducción, esto se observa claramente a partir del gráfico de las densidades de estados (figura 9.7(c)) y a partir del espectro de absorción (figura 9.3).

Por otra parte, uno de los factores importantes en el momento construir un sensibilizador es el grupo anclaje. Por lo general se utilizan grupos con ácidos carboxílicos para que puedan adsorberse en la superficie del semiconductor y porque la estructura electrónica de dicho grupo favorece al acoplamiento electrónico [218]. En la figura 9.9 se muestran los orbitales moleculares HOMO y LUMO para la molécula Pht-Ti y para el DA. Se

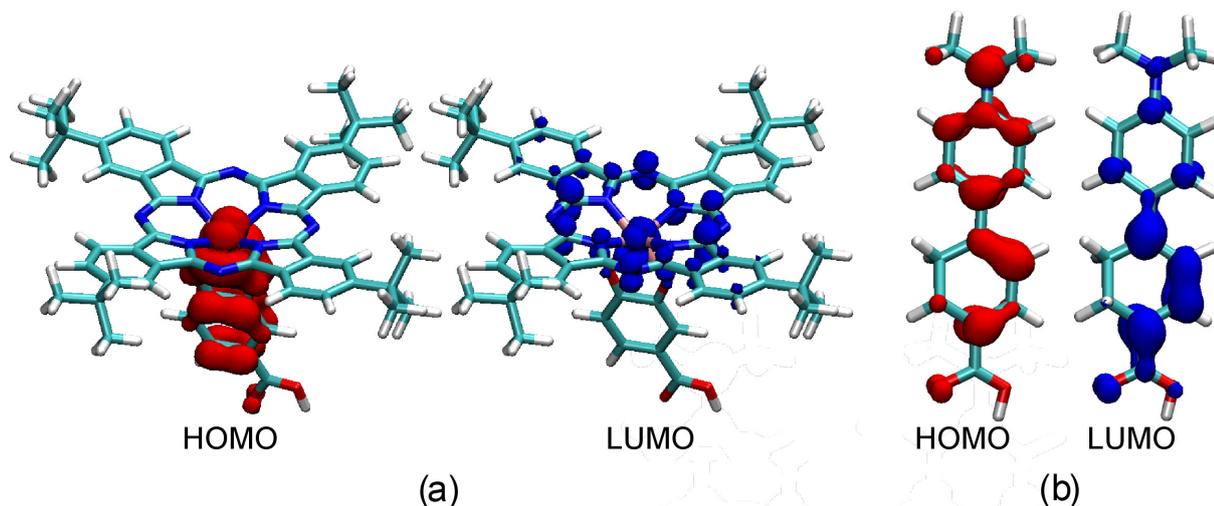


Figura 9.9: HOMO (rojo) y LUMO (azul) para (a) $Pht-Ti+TiO_2$ y (b) $DA+TiO_2$.

puede observar claramente que el orbital HOMO se extiende sobre el grupo anclaje en el caso de la $Pht-Ti+NP$, en cambio es el orbital LUMO el que se extiende sobre el grupo anclaje cuando el colorante es el DA. La excitación continua con el láser ocasiona que el LUMO, en el caso de la $Pht-Ti$ comience a poblarse y genera una carga positiva en el HOMO, como este orbital se encuentra en la región de adsorción a la NP, los electrones del semiconductor que se encuentren en esa zona se van a transferir a ese OM a medida que ocurre la excitación. En cambio, cuando el colorante es el DA, la excitación puebla el LUMO que se encuentra en la zona de unión con la NP y por lo tanto, esta población tiende a transferirse a la NP.

A continuación en la figura 9.10(a) se muestra la variación de las cargas de Mulliken de la $Pht-Ti$ y NP cuando se excita al complejo a 4,2 eV y se observa un comportamiento diferente del complejo $Pht-Ti+NP$, donde la nanopartícula se carga negativamente y el sensibilizador se carga positivamente, indicando la transferencia electrónica hacia la banda de conducción del semiconductor. Por otro lado, se puede observar que la variación de la carga con el tiempo es lineal al igual que en el caso del sistema $NAP+TiO_2$. Por otra parte, en la figura 9.10(b) se muestra la evolución de las poblaciones a medida que se excita al sistema con el láser, se puede apreciar que el orbital HOMO es el que más se despuebla y un conjunto grande de orbitales moleculares de mayor energía se ocupan. Este comportamiento es similar al observado para el complejo $NAP+TiO_2$, lo que sugiere que el mecanismo de inyección de electrones es directo. Este comportamiento se debe principalmente a que la energía con la que se excita al sistema, es lo suficientemente grande como para poblar estados virtuales de mayor energía que el orbital LUMO (ver figura 9.11), como estos estados se encuentran dentro de la banda de conducción la excitación se transfiere directamente al semiconductor al igual que un colorante tipo-II.

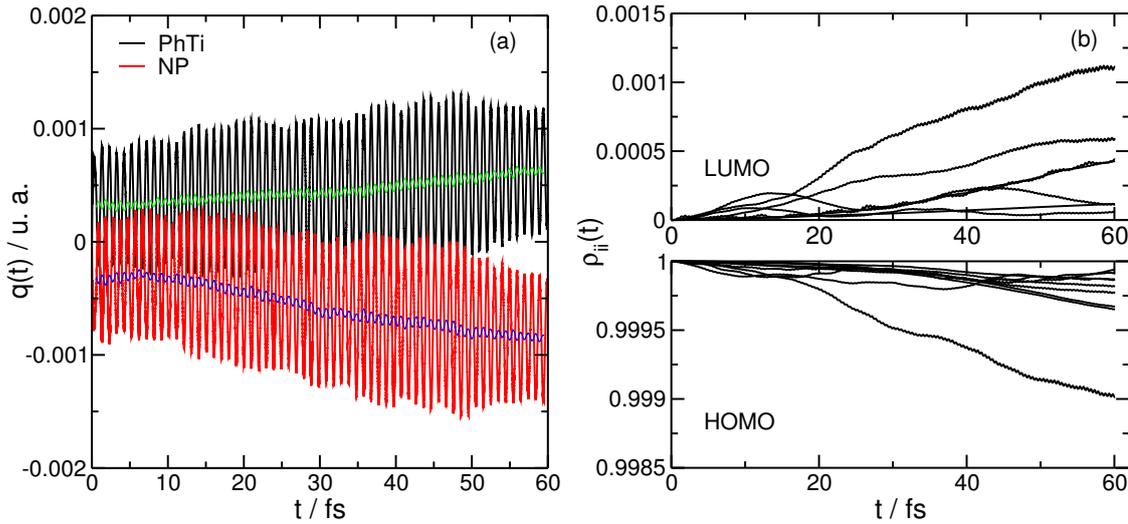


Figura 9.10: (a) Cambios en las cargas de Mulliken con respecto al valor del estado fundamental en función del tiempo tanto para el colorante como para la nanopartícula de Pht-Ti+TiO₂ cuando se excita al sistema a 4,2 eV. (b) Evolución de las poblaciones con el tiempo.

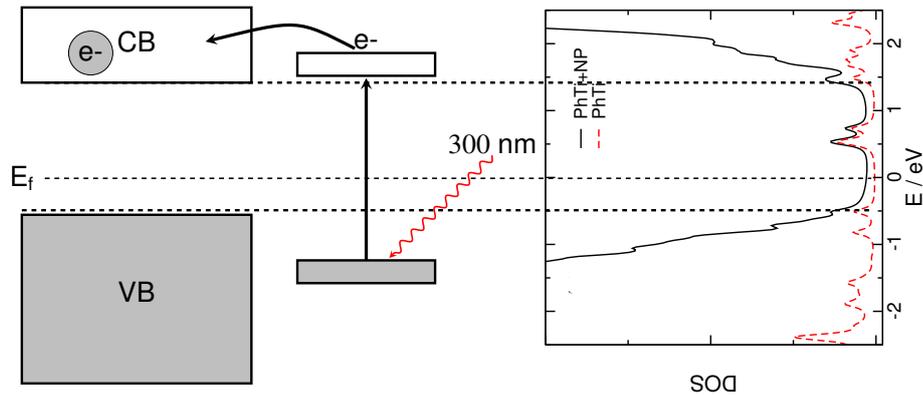


Figura 9.11: Esquema de inyección de electrones para el complejo PhT-Ti+NP.

9.4. Corriente en Función de la Intensidad de E_0

En esta sección se describe otra manera de distinguir el mecanismo de inyección de carga en la nanopartícula semiconductora. En la figura 9.12 se muestra la corriente ($\partial q/\partial t$) en función de la intensidad del campo aplicado (E_0). Se puede observar que en el sistema NAP+TiO₂ la corriente varía linealmente con el cuadrado de E_0 , este comportamiento también se ha observado para otros colorantes como el catecol y cresol [201], en cambio los sistemas PhT-Ti+TiO₂ y DA+TiO₂ presentan una dependencia lineal con el cubo del campo aplicado. Las magnitudes de la pendiente k_t en los tres sistemas es diferente, siendo mayor para el complejo NAP+TiO₂. k_t proporciona una idea acerca del tiempo de fotoinyección, en la literatura los tiempos de inyección para DSSC tipo-I son mayores que para las tipo-II, ya que en esta última los procesos de transferencia de electrones desde la NP al cromóforo es mayor. Por otra parte, los tiempos de fotoinyección para celdas donde se inyectan huecos los tiempos son mucho menores, debido a la lenta difusión de los huecos

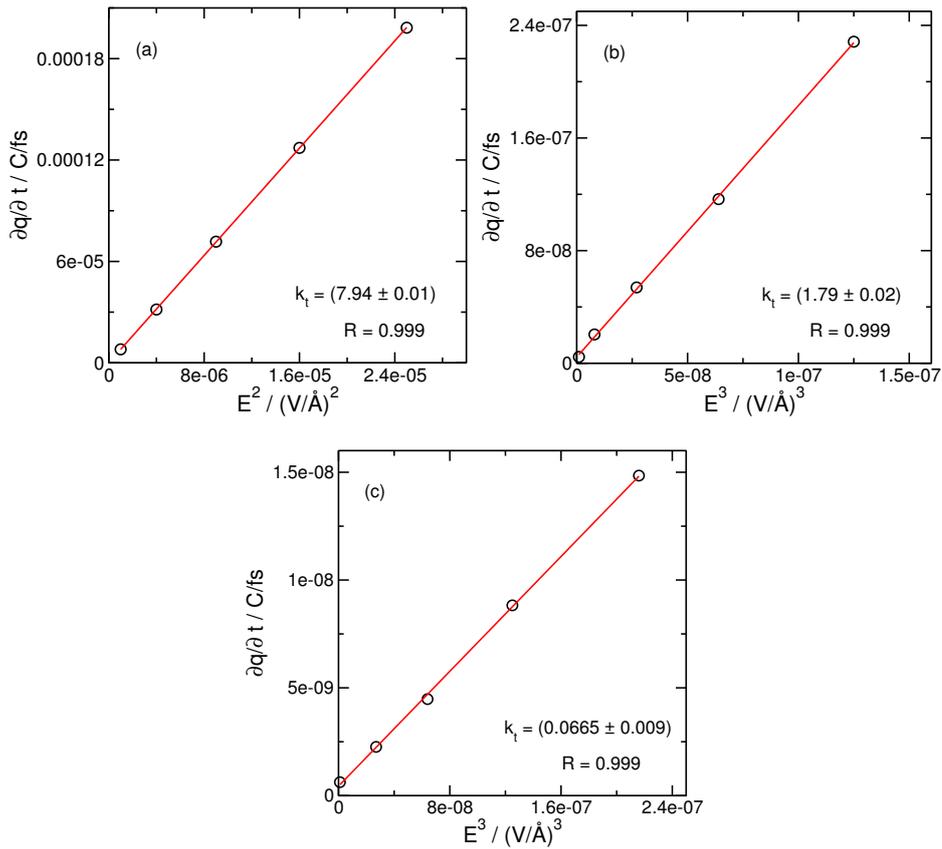


Figura 9.12: Pendiente de las medias temporales de las cargas de Mulliken en función de: E^2 para el NAP (a) y E^3 para (b) Pht-Ti y (c) DA. Las líneas rectas corresponden a la regresión lineal de los datos. La pendiente (k_t) y el coeficiente de correlación (R) se muestran en la figura.

en la banda de valencia. Es importante destacar que los tiempos de fotoinyección predichos no concuerdan con los de literatura, estas diferencias pueden atribuirse a las intensidades de los campos utilizados en los cálculos y en los experimentos, como también a la ausencia de mecanismos de transferencia de electrones asistidos por fonones. La inclusión de fonones podría acelerar el proceso a partir de la captura de electrones dentro de la NP y tal vez pueda ser otro elemento que influya en los tiempos de inyección, por el momento se encuentra más allá de las capacidades del método. Sin embargo, la física cuántica de la inyección electrónica adiabática es capturada por estos cálculos.

La dependencia con E_0^2 para el complejo NAP+NP se explica a partir de la ecuación 9.2, donde el colorante se ha modelado con un TLS y a la banda de conducción con un conjunto de estados desocupados. La dependencia lineal de la carga con el tiempo se explica a partir de teoría de perturbaciones de primer orden. En cambio, la dependencia lineal con E_0^3 , requiere un análisis más profundo para poder explicar este comportamiento. La variación de la corriente con E_0^3 se encuentra más allá de la teoría de perturbaciones de primer orden y el análisis requiere la incorporación de cambios en la estructura electrónica debido a la excitación por el campo. Sin embargo, en cualquiera de los casos la corriente en función de la intensidad del campo aplicado proporciona otra manera de distinguir entre ambos mecanismos de DSSC.

9.5. Conclusiones

En resumen, en este capítulo se utilizó el código KRONOS que se basa en el métodos TD-DFTB para estudiar el mecanismo de fotoinyección en las celdas solares sensibilizadas con colorantes. Este método puede reproducir las características principales de los espectros de absorción del complejo colorante+NP. La aparición de una nueva banda en el espectro indica que el sistema presenta un mecanismo directo (tipo-II). Por otra parte, cuando el complejo colorante+NP presenta un mecanismo indirecto (tipo-I) de inyección de carga, ya sea electrones o huecos, no se observa una banda nueva en el espectro. La banda de transferencia de carga que aparece en el espectro de un colorante tipo-II se debe principalmente a que el orbital LUMO se localiza dentro de la banda de conducción de la nanopartícula semiconductor y por lo tanto se encuentra acoplado con estos estados, la excitación del colorante produce la transferencia simultánea de la carga a la banda de conducción.

Se demostró que mecanismo de inyección electrónica para el mecanismo tipo-II es un proceso de primer orden y puede ser descrita con la regla de oro de Fermi, en cambio para el mecanismo tipo-I el proceso de fotoinyección no puede ser descrito por la teoría de perturbaciones de primer orden y se deben considerar los cambios en la estructura electrónica debido a la excitación con el láser. Además, la evolución de las poblaciones de los orbitales moleculares en el tiempo es muy diferente para ambos mecanismos. Cuando el sistema es clasificado como tipo-I el intercambio de poblaciones involucra un orbital HOMO y un conjunto grande de orbitales de mayor energía que forman parte de la banda de conducción del semiconductor.

Por otro lado, se encontró que el sistema Pht-Ti+TiO₂ presenta un mecanismo de inyección de huecos a la banda de valencia de la nanopartícula cuando la energía de excitación corresponde a la banda de absorción que aparece a menor energía. En cambio, cuando se la excita a energías mayores la molécula inyecta electrones a la banda de conducción de la NP, donde el mecanismo en este caso es directo y similar al observado para el sistema NAP+NP.

Se puede concluir que el análisis de la evolución de las poblaciones proporciona una comprensión clara sobre la naturaleza de la excitación electrónica que es crucial para caracterizar el tipo de mecanismo de inyección en una DSSC. El comportamiento de la corriente en función de la intensidad del campo otorga una marca característica del mecanismo de inyección y la localización de los orbitales moleculares en la región espacial del grupo anclaje provee una idea acerca de si la inyección de carga será de electrones o huecos al semiconductor.

Capítulo 10

Conclusiones Generales

*La enseñanza hace mucho, pero el estímulo lo hace todo.*¹

J. W. Goethe (Carta a A. F. Oser - 1768)

Una idea completa acerca del mecanismo de transferencia de la excitación electrónica en los complejos antenas permitiría diseñar dispositivos moleculares o nanoestructurados capaces de recolectar de manera eficiente la luz solar. Para este propósito es necesario descifrar el arreglo crucial de los cromóforos en el nanodispositivo para que la transferencia de la energía en la antena ocurra con una eficiencia alta. Por lo tanto, es necesario construir métodos computacionales que permitan simular a un nivel atómico el transporte de la excitación dentro de las antenas naturales, para comprender su funcionamiento. En este contexto, esta tesis contribuye al conocimiento general que se tiene hasta el momento en el proceso primario de la fotosíntesis.

Desde la obtención de la estructura cristalina del complejo antena FMO, numerosos trabajos teóricos han intentado explicar su espectro de absorción. Estos trabajos se basan en el modelo de excitones donde las energías de sitios y momentos dipolares de transición se ajustan a parámetros experimentales, otros utilizan aproximaciones como la LR-TDDFT para el cálculo de las energías de excitación y ajustan el potencial electrostático de la densidad electrónica para calcular los momentos dipolares de transición. Sin embargo, en ningún caso se tiene en cuenta la estructura atómica del complejo, en esta tesis se calculó el espectro de absorción del complejo antena FMO completo. Se pudo evidenciar la simetría axial C₃ de este sistema, donde los espectros de cada una de las subunidades son equivalentes. Además, se pudo observar que el espectro de este complejo sin la proteína es muy diferente al espectro experimental. Estas diferencias no sólo se observan en el valor de la excitación electrónica sino también en su aspecto cualitativo, indicando que la proteína juega un rol muy importante en las excitaciones electrónicas de los pigmentos individuales y en el acoplamiento electrónico de estas moléculas.

La proteína se incorporó como un conjunto de cargas puntuales (modelo QM-MM) con la

¹Instruction does much, but encouragement everything.

geometría obtenida a partir de la estructura cristalina, y se calculó el espectro de absorción del agregado de pigmentos fotosintético embebidos en su entorno proteico observándose grandes similitudes con el espectro experimental. Los valores de las excitaciones de los pigmentos individuales no parecen estar afectadas por el campo electrostático de la proteína, no obstante el aspecto cualitativo de las bandas cambiaron y ahora las relaciones entre las intensidades son similares a las experimentales. Además, en el nuevo espectro de absorción aparece una banda de menor intensidad a energía baja al igual que en el espectro experimental. Este resultado confirma la hipótesis de la influencia en los acoplamientos electrónicos del campo electrostático generado por la matriz proteica.

Luego, se estudió desde el punto de vista dinámico la TEE dentro de este complejo antena con y sin la matriz proteica para analizar el rol de esta última en el mecanismo. Para ello se iluminó con un láser a la BChla 8 y se analizó la transferencia de la excitación en el resto del agregado de pigmentos, observándose grandes diferencias entre ambos sistemas. Cuando la proteína está ausente, la excitación evoluciona coherentemente entre los pigmentos fotosintéticos que presentan mayor acoplamiento, y se determinó un camino preferencial en el transporte de la excitación que conduce hacia la BChla 3. En cambio cuando la proteína está presente, el movimiento coherente de la excitación electrónica es mayor en este sistema y se evidenciaron por lo menos dos caminos principales que transportan la excitación electrónica, uno conduce a la BChla 3 y el otro hacia la BChla 4. En ambos casos el flujo es unidireccional desde la octava BChla hacia las moléculas BChla 3 y 4, indicando que el arreglo geométrico de estos pigmentos es el factor principal para la conducción de la excitación hacia el centro de reacción. Por otro lado, el ruido en las energías de excitación y en los acoplamientos electrónicos produce una sintonización en la coherencia permitiendo que la excitación explore otros caminos para llegar a la región del centro de reacción.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) son las celdas solares más prometedoras de la última generación. El funcionamiento de estos dispositivos imitan el proceso de la fotosíntesis, donde cromóforos o pigmentos naturales capturan la luz solar y transfieren carga hacia un electrodo semiconductor, el flujo de carga se puede utilizar como corriente eléctrica o como fuente de energía para llevar a cabo otro proceso como por ejemplo la hidrólisis del agua. El paso fundamental de las DSSC es el proceso de excitación y transferencia de carga donde existen dos mecanismos, el indirecto (tipo-I) que ocurre en dos pasos: primero se produce la excitación del colorante seguido por la transferencia de carga al semiconductor. El segundo mecanismo es el directo (tipo-II) y sucede en un solo paso: la excitación del colorante conduce a la transferencia de carga al semiconductor. Los diferentes mecanismos de fotoinyección se pueden observar en el espectro de absorción óptico, donde aquellas DSSC que presentan el mecanismo directo se observa una nueva banda de transferencia de carga, en cambio en el mecanismo indirecto no se observa una banda nueva en el espectro. En esta tesis, se pudo reproducir las características principales de los espectros de absorción del complejo colorante+TiO₂ para un conjunto amplio de cromóforos.

Por otro lado en esta tesis, se pudo estudiar la dinámica en tiempo real del proceso de fotoinyección donde se demostró que el mecanismo de inyección tipo-II es un proceso de primer orden y puede ser descrito con la regla de oro de Fermi, en cambio para el

mecanismo tipo-I el proceso de fotoinyección no puede ser descrito por la teoría de perturbaciones de primer orden y se debe considerar los cambios en la estructura electrónica debido a la excitación. Además, se observó que la evolución de las poblaciones de los orbitales moleculares en el tiempo es muy diferente en ambos mecanismos de fotoinyección y es una huella del proceso.

Un resultado muy interesante obtenido en el estudio del proceso de fotoinyección, es la observación de un mecanismo de inyección de huecos desde el colorante hacia la nanopartícula semiconductor. Este mecanismo se observó en el sistema $\text{PhTi}+\text{TiO}_2$ donde la excitación del colorante lleva a la transferencia de carga positiva a la banda de valencia de la nanopartícula. La diferencia entre el mecanismo de inyección de electrones y de huecos se atribuyó a la localización de los orbitales moleculares en la región espacial del grupo anclaje. Además, se pudo determinar el papel de la conjugación del sistema electrónico π en el mecanismo de inyección. Si el cromóforo presenta poca conjugación, la fotoinyección ocurrirá directamente (tipo-II), en cambio, a medida que aumenta la conjugación π el mecanismo tiende a ser indirecto (tipo-I). Estos comportamientos se deben principalmente a la estabilización del estado excitado por la conjugación electrónica, donde este efecto desacopla el estado excitado de la banda de conducción del semiconductor. Si la estabilización es muy grande, como es en el caso del complejo $\text{PhTi}+\text{TiO}_2$, el mecanismo no sólo es de tipo-I sino que la carga transferida al semiconductor es positiva.

Para poder estudiar el proceso primario de la fotosíntesis y el proceso de fotoinyección en las DSSC, en esta tesis se utilizó el formalismo TD-DFTB en tiempo real como marco teórico para calcular las propiedades ópticas de estos sistemas. Este método fue implementado en el código *KRONOS*, donde se propaga la matriz densidad reducida de un sólo electrón y el algoritmo de integración es el denominado *Leapfrog*. Este algoritmo ha demostrado ser muy estable incluso durante largos períodos de simulación, también conserva la traza de la matriz densidad y la energía (cuando el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo). Estas dos propiedades se debe principalmente a la reversibilidad del algoritmo y a la hermiticidad del hamiltoniano total. Este método de cálculo ha demostrado ser muy poderoso en cuanto a la predicción de los espectros de absorción como también de sus momentos dipolares de transición de sistemas moleculares complejos, donde los valores obtenidos presentan muy buena concordancia con los valores experimentales encontrados en bibliografía, además la precisión de las energías de excitación es comparable (y en algunos casos es mejor) con resultados de LR-TDDFT. La ventaja de utilizar este método aproximado radica en la posibilidad de estudiar sistemas moleculares complejos compuestos por miles de átomos como por ejemplo el complejo FMO o sistemas colorantes+NP.

Los resultados presentados en esta tesis muestran la importancia que presenta la dinámica cuántica en el estudio de la respuesta de sistemas moleculares complejos cuando se los perturba con agentes externos. La propagación temporal de la densidad electrónica mediante la ecuación de Liouville-von Neumann (ec. 2.50) permite evidenciar, principalmente, el movimiento electrónico junto con la redistribución de la carga, donde ambos fenómenos son de mayor importancia cuando se quiere examinar las excitaciones electrónicas. Además, en esta tesis se desarrollaron modelos analíticos basados en el sistema de dos niveles, que permitieron comprender de manera profunda la física involucrada en las excitaciones electrónicas de grandes sistemas moleculares. Estos modelos son una poderosa herramien-

ta ya que su simplicidad posibilitan obtener una visión amplia de la conducta del sistema, donde la variación de algunos de los parámetros posibilitan identificar de manera fácil los cambios importantes en el comportamiento y sacar conclusiones generales del sistema en cuestión. Por ejemplo, el efecto de la autoconsistencia de la carga que se manifiesta cuando se excita a un sistema produce la renormalización de la energía de la excitación electrónica, por lo tanto esta energía ya no puede ser calculada como la diferencia entre el estado fundamental y el estado excitado. Por otro lado, estos modelos sirven como una guía para corroborar resultados numéricos, y en esta tesis se utilizaron para validar el código de dinámica electrónica denominado **KRONOS**.

Apéndice A

Electrodinámica Molecular Clásica

A.1. Interpretación de la Invarianza de la Gauge

Existe una *libertad de la gauge* en elegir el marco de referencia para medir la fase. En la figura A.1 se muestran dos marcos de referencia posibles relacionados por la rotación del plano. La elección de elegir uno u otro se denomina *elección de una gauge*. Como se puede observar la fase θ depende de la gauge. Una *transformación de la gauge* se puede expresar matemáticamente como:

$$\delta_{\zeta}\theta = \theta' - \theta = \zeta \quad (\text{A.1})$$

La diferencia entre dos fases, θ_1 y θ_2 es independiente de la gauge, esto se demuestra fácilmente:

$$\delta_{\zeta}(\theta_1 - \theta_2) = \delta_{\zeta}\theta_1 - \delta_{\zeta}\theta_2 = 0 \quad (\text{A.2})$$

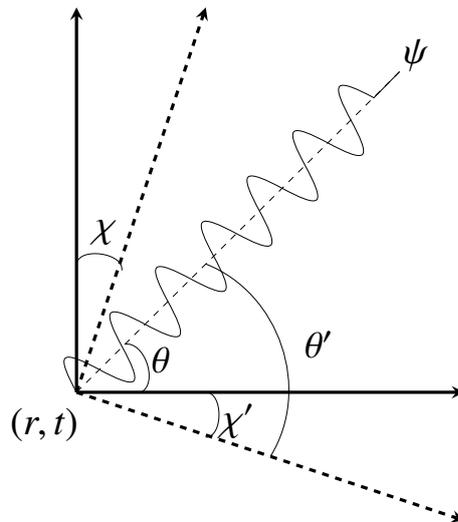


Figura A.1: Esquema que muestra dos marcos de referencia posibles relacionados por la rotación del plano.

Este resultado no es trivial, ya que la propiedad de ser un observable la diferencia entre dos fases es consecuencia de la invarianza de la gauge en electrodinámica.

A.2. Gauge de Columb

Las ecuaciones de Maxwell describen las propiedades de los campos electromagnéticos. Asumiendo que el medio lineal isotrópico y homogéneo, el desplazamiento eléctrico (\mathbf{D}) y la inducción magnética (\mathbf{B}) están relacionados con los campos magnéticos (\mathbf{H}) y eléctrico (\mathbf{E}) a través de la siguiente expresión

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (\text{A.3})$$

Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (\text{A.4a})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A.4b})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.4c})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A.4d})$$

A partir de estas ecuaciones, teniendo en cuenta las expresiones del desplazamiento eléctrico e inducción magnética se obtienen las ecuaciones de onda para los campos electromagnéticos:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \nabla \rho + \frac{1}{\mu \mu_0} \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}, \quad (\text{A.5a})$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = -\mu \mu_0 \nabla \times \mathbf{J} \quad (\text{A.5b})$$

Debido a la divergencia de un rotor idénticamente cero, se sigue que la segunda ecuación de Maxwell se satisface si

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.6})$$

Reemplazando esta última expresión en la tercera ecuación de Maxwell, se sigue que el campo eléctrico se lo puede expresar como sigue:

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (\text{A.7})$$

Donde \mathbf{A} y ϕ son el potencial vector y potencial escalar respectivamente. Los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} están unívocamente determinados a partir de un conjunto de potenciales pero los potenciales \mathbf{A} y ϕ no son unívocos para un conjunto dado de campos. Transformando los potenciales de acuerdo a:

$$\delta_\zeta \phi = \phi' - \phi = -\frac{\partial \zeta}{\partial t}, \quad \delta_\zeta \mathbf{A} = \mathbf{A}' - \mathbf{A} = \nabla \zeta \quad (\text{A.8})$$

Donde $\varsigma = \varsigma(\mathbf{r}, t)$ es una función arbitraria, se puede verificar que las expresiones de los campos y las ecuaciones de Maxwell son invariantes. Esta invariancia es lo que usualmente se denomina **invariancia de la gauge** en electrodinámicas. Las transformaciones A.8 son las correspondientes **transformaciones de la gauge**.

La invariancia de la gauge en electrodinámica, lleva a la conclusión que no todos los componentes del conjunto $\{\phi, \mathbf{A}\}$ son dinámicos. Es decir, transformaciones de la gauge arbitrarias se pueden usar para cambiar los valores de algunos componentes de los campos.

El potencial vector \mathbf{A} , cambia a partir de la transformación de la gauge como $\delta_\varsigma \mathbf{A} = \nabla \varsigma$, es decir cambia por un gradiente puro, donde la rotación de éste se anula, $\nabla \times \nabla \varsigma = 0$. Debido a que \mathbf{A} debe ser diferenciable (A.5) por el teorema de descomposición de Helmholtz [90] este vector se lo puede expresar como la suma de una parte transversal y otra longitudinal.

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\perp + \mathbf{A}^\parallel \quad \text{con} \quad \nabla \cdot \mathbf{A}^\perp = 0, \quad \nabla \times \mathbf{A}^\parallel = 0 \quad (\text{A.9})$$

La transformación de la gauge para el vector potencial se la puede expresar en términos de las componentes transversales y longitudinales:

$$\delta_\varsigma \mathbf{A} = \delta(\mathbf{A}^\perp + \mathbf{A}^\parallel) = \nabla \varsigma^\parallel \quad (\text{A.10})$$

Donde la componente transversal del vector potencial es invariante frente a la gauge mientras que la parte longitudinal depende de la elección de la gauge.

Como una primera conclusión se puede decir que los grados de libertad que son los responsables del carácter no dinámico del conjunto de potenciales son el potencial escalar y la parte longitudinal del potencial vector. Mientras que la componente transversal del potencial vector es dinámico, es decir invariante frente a la transformación de la gauge.

La elección de una gauge se utiliza para resolver problemas de electromagnetismo. La elección astuta de condiciones para la gauge puede llegar a simplificar las ecuaciones las cuales de otra manera son difíciles de resolver. Para partículas cargadas no relativísticas interaccionando con un radiación electromagnética, es conveniente utilizar la gauge de Coulomb. En esta gauge la divergencia del potencial vector es nulo, $\nabla \cdot \mathbf{A}' = 0$. En esta gauge, el potencial vector es igual a:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}'^\perp \quad (\text{A.11})$$

Si se elige al potencial escalar como potencial eléctrico de Coulomb:

$$\phi'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{A.12})$$

Donde $\nabla \cdot \nabla \phi' = -\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{\epsilon\epsilon_0}$ (Ecuación de Poisson). Integrando la gauge temporal (ecuación A.8) se encuentra la expresión para la función de la gauge:

$$\varsigma(\mathbf{r}, t) = \int^t (\phi(\mathbf{r}, t') - \phi'(\mathbf{r}, t')) dt' + \zeta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.13})$$

Si se considera la gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A}' = 0$) en la ecuación A.8, se puede corroborar de manera fácil que

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -\nabla \cdot \nabla \zeta \quad (\text{A.14})$$

Reemplazando con la expresión de la función de la gauge A.13 en A.14, nos queda lo siguiente:

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \nabla \int^t \phi(\mathbf{r}, t') dt' = -\nabla \cdot \nabla \zeta(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int^t \rho(\mathbf{r}, t) dt' \quad (\text{A.15})$$

Por otro lado diferenciando con respecto al tiempo a la ecuación anterior es igual a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \nabla \int^t \phi(\mathbf{r}, t') dt' \right) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.16a})$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.16b})$$

$$-\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{D} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.16c})$$

Llegamos a la expresión de la primera ecuación de Maxwell A.4. Se puede observar de manera trivial que si se hubiera elegido $\phi' = 0$ también se cumple A.15 es independiente del tiempo. Se puede concluir que la gauge de Coulomb fija la componente longitudinal del potencial vector a cero. Por otro lado si se elige el potencial escalar como el potencial eléctrico de Coulomb, se mantiene invariante las ecuaciones de Maxwell y no hay propagación instantánea de las cantidades observables involucradas.

A.3. Hamiltoniano de Acoplamiento Mínimo

El hamiltoniano que describe la interacción de un electrón con un campo electromagnético surge de manera natural del siguiente lagrangiano

$$L = \frac{1}{2m_e} \dot{\mathbf{r}}^2 + e\phi - e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - V(r) \quad (\text{A.17})$$

donde \mathbf{A} es el potencial escalar y ϕ es el potencial vector que describen los campos. Para confirmar que este lagrangiano es adecuado, se demostrará que la ecuación de movimiento para un electrón en presencia de un campo externo está descrito por la *ley de Lorentz*. La ecuación de movimiento se obtendrá a partir del desarrollo de la ecuación Euler-Lagrange.

$$\nabla L = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$e\nabla\phi - e\nabla(\dot{\mathbf{r}}\mathbf{A}) - \nabla V(r) = m_e \ddot{\mathbf{r}} - e \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - e(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} \quad (\text{A.19})$$

Despejando el término de la fuerza

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = e\nabla\phi - e\nabla(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) - \nabla V(r) + e \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} \quad (\text{A.20})$$

Teniendo en cuenta que $\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} = \nabla(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla)\mathbf{A}$ y la ecuación A.7, la ecuación de movimiento es

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) - \nabla V(r) \quad (\text{A.21})$$

A partir de la transformación de Legendre, se puede obtener el hamiltoniano,

$$H = \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} - L \quad (\text{A.22})$$

Teniendo en cuenta que $\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \mathbf{p}$ nos queda que el momento canónico ahora se expresa como $\mathbf{p} = m_e \dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{A}$. Despejando el valor de $\dot{\mathbf{r}}$, se obtiene el hamiltoniano de acoplamiento mínimo:

$$H = \frac{1}{m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) \cdot \mathbf{p} - \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\phi + \frac{e}{m_e} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A} + V(r) \quad (\text{A.23})$$

Reordenando se obtiene la expresión de la ecuación 4.1.

Apéndice B

Funciones de Green

Se define la *función de Green* como el operador evolución que se propaga a $t > t_0$,

$$\hat{G}(t - t_0) \equiv \theta(t - t_0)\hat{U}(t, t_0)$$

Donde $\theta(t - t_0)$ es la función escalón de Heaviside.

Para calcular la siguiente integral

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E + i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \quad (\text{B.1})$$

es necesario calcular la integral de contorno alrededor de los polos que se encuentran en el eje real (figura B.1).

$$\oint_C \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} dz = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E + i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE + \int_{C_1} \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} dz$$

Si se escribe a z en forma polar, $z = Re^{i\theta}$, donde R es un número real positivo (radio) y θ un ángulo, el integrando queda:

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} &= \hat{G}(Re^{i\theta}) e^{-\frac{i}{\hbar} Re^{i\theta}(t-t_0)} \\ &= \hat{G}(Re^{i\theta}) e^{-\frac{i}{\hbar} R(\cos(\theta) + i \sin(\theta))(t-t_0)} \\ &= \hat{G}(Re^{i\theta}) e^{-\frac{i}{\hbar} R(\cos(\theta))} e^{\frac{R}{\hbar} \sin(\theta)(t-t_0)} \end{aligned}$$

Cuando $R \rightarrow \infty$, $\hat{G}(Re^{i\theta}) \rightarrow 0$ (el denominador tiende a ∞), el segundo término varía entre -1 y 1 . Como se puede observar de la figura B.1 el ángulo θ varía entre π y 2π entonces, el $\sin(\theta)$ es negativo y el último término tiende a cero si $t - t_0 > 0$.

A continuación se encuentra la expresión para la integral B.1 para $t > t_0$, donde se tuvo en

cuenta el teorema del residuo de Cauchy, $\oint_C \hat{G}(z) dz = -2\pi i \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ (sentido horario).

$$\begin{aligned} \theta(t-t_0) \oint_C \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} dz &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E+i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \\ -2\pi i \theta(t-t_0) \sum_k |\psi_k\rangle e^{(-\frac{i}{\hbar} E_k(t-t_0))} \langle \psi_k| &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E+i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \\ \theta(t-t_0) \sum_k |\psi_k\rangle e^{(-\frac{i}{\hbar} E_k(t-t_0))} \langle \psi_k| &= -\frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E+i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \\ \theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0) &= -\frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E+i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}^+(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \quad (\text{B.2})$$

donde $\hat{G}^+(E)$ se conoce como *función de Green retardada*, y es igual a:

$$\hat{G}^+(E) = \sum_k \frac{|\psi_k\rangle \langle \psi_k|}{E - E_k + i\eta}$$

Se puede apreciar de B.2 que $\hat{G}^+(E)$ es la transformada de Fourier de $\theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0)$.

$$\begin{aligned} \theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0) &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}^+(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2\pi i} \hat{G}^+(E) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE \\ -\frac{1}{2\pi i} \hat{G}^+(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0) e^{\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dt \\ \hat{G}^+(E) &= -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t_0) \hat{U}(t-t_0) e^{\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dt \end{aligned}$$

La integral de camino alrededor del polo E_n cuando se lo encierra por arriba en sentido *antihorario* (Figura B.1 (b)) es igual a

$$\oint_C \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} dz = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}(E-i\eta) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} dE + \int_{C_1} \hat{G}(z) e^{-\frac{i}{\hbar} z(t-t_0)} dz$$

Con el mismo análisis realizado anteriormente, el segundo término es cero, la diferencia es que $\pi > \theta > 0$ entonces, $\sin(\theta) > 0$ y la integral es cero para todo $t-t_0 < 0$.

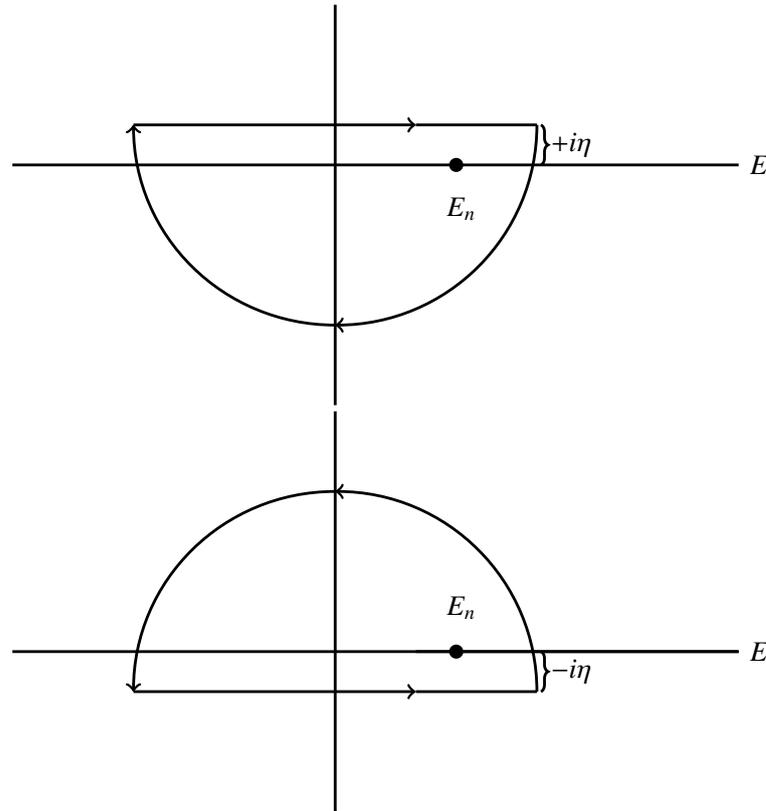


Figura B.1: Gráfico que muestra la integración de camino alrededor del polo

$$\theta(t_0 - t)\hat{U}(t - t_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}^-(E)e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} dE$$

Donde $\hat{G}^-(E)$ se conoce como *función de Green avanzada*, y es igual a:

$$\hat{G}^-(E) = \sum_k \frac{|\psi_k\rangle\langle\psi_k|}{E - E_k - i\eta}$$

La transformada de Fourier inversa es,

$$\hat{G}^-(E) = i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t_0 - t)\hat{U}(t - t_0)e^{\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} dt$$

Bibliografia

- [1] D.B. Guenther. *Astrophys. J.*, 339:1156–1159, 1989.
- [2] M.D. Archer and J. Barber. *Molecular to Global Photosynthesis*. Series on photoconversion of solar energy. Imperial College Press, 2004.
- [3] Shahriar Shafiee and Erkan Topal. *Energy Policy*, 37(1):181–189, 2009.
- [4] Daniel A. Lashof and Dilip R. Ahuja. *Nature*, 344(6266):529–531, 1990.
- [5] W.G. Hopkins. *Photosynthesis and Respiration*. The Green World. Facts On File, Incorporated, 2006.
- [6] Robert E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science Ltd: Oxford, UK, 2002.
- [7] R Emerson and W Arnold. *J. Gen. Physiol.*, 16:191–205, 1932.
- [8] R Emerson and W Arnold. *J. Gen Physiol.*, 15:391–420, 1932.
- [9] O Warburg and E Negelein. *Z. Phys. Chem.*, 106:191, 1923.
- [10] T. Förster. *Delocalized Excitation and Excitation Transfer*. Florida State University, 1965.
- [11] J Frenkel. *Phys. Rev.*, 37:17–44,1276–1294, 1931.
- [12] J Frenkel. *Phys. Z Sowjet*, 9:158–186, 1936.
- [13] Tobias Brixner, Jens Stenger, Harsha M Vaswani, Minhaeng Cho, Robert E Blankenship, and Graham R Fleming. *Nature*, 434(7033):625–8, 2005.
- [14] Gregory S. Engel, Tessa R. Calhoun, Elizabeth L. Read, Tae-Kyu Ahn, Tomáš Mančal, Yuan-Chung Cheng, Robert E. Blankenship, and Graham R. Fleming. *Nature*, 446(7137):782–786, 2007.
- [15] Haiyu Wang, Su Lin, James P. Allen, Joann C. Williams, Sean Blankert, Christa Laser, and Neal W. Woodbury. *Science*, 316(5825):747–750, 2007.
- [16] Elisabetta Collini, Cathy Y Wong, Krystyna E Wilk, Paul M G Curmi, Paul Brumer, and Gregory D Scholes. *Nature*, 463(7281):644–7, 2010.
- [17] Tessa R Calhoun, Naomi S Ginsberg, Gabriela S Schlau-Cohen, Yuan-Chung Cheng, Matteo Ballottari, Roberto Bassi, and Graham R Fleming. *J. Phys. Chem. B*, 113(51):16291–16295, 2009.
- [18] Maximilian Schlosshauer. *Rev. Mod. Phys.*, 76(4), 2004.
- [19] Mohan Sarovar, Akihito Ishizaki, Graham R. Fleming, and K. Birgitta Whaley. *Nature Phys.*, 6(6):462–467, 2010.
- [20] Carsten Olbrich, Thomas L C Jansen, Jörg Liebers, Mortaza Aghtar, Johan Strümpfer, Klaus Schulten, Jasper Knoester, and Ulrich Kleinekathöfer. *J. Phys. Chem. B*, 115(26):8609–21, 2011.

- [21] Sangwoo Shim, Patrick Rebentrost, Stéphanie Valleau, and Alán Aspuru-Guzik. *Biophys. J.*, 102(3):649–60, 2012.
- [22] Alexandra Olaya-Castro, Chiu Lee, Francesca Olsen, and Neil Johnson. *Phys. Rev. B*, 78(8):085115, 2008.
- [23] Ahsan Nazir. *Phys. Rev. Lett.*, 103(14):146404, 2009.
- [24] Akihito Ishizaki and Graham R Fleming. *J. Chem. Phys.*, 130(23):234111, 2009.
- [25] Darius Abramavicius, Benoit Palmieri, Dmitri V Voronine, Frantisek Sanda, and Shaul Mukamel. *Chem. Rev.*, 109(6):2350–408, 2009.
- [26] Frank Müh, Mohamed El-Amine Madjet, Julia Adolphs, Ayjamal Abdurahman, Björn Rabenstein, Hiroshi Ishikita, Ernst-Walter Knapp, and Thomas Renger. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104(43):16862–7, 2007.
- [27] Patrick Rebentrost, Masoud Mohseni, Ivan Kassal, Seth Lloyd, and Alán Aspuru-Guzik. *N. J. Phys.*, 11(3):033003, 2009.
- [28] M B Plenio and S F Huelga. *N. J. Phys.*, 10(11):113019, 2008.
- [29] Jianlan Wu, Fan Liu, Jian Ma, Robert J Silbey, and Jianshu Cao. *J. Chem. Phys.*, 137(17):174111, 2012.
- [30] Gregory D. Scholes, Graham R. Fleming, Alexandra Olaya-Castro, and Rienk van Grondelle. *Nature Chem.*, 3(10):763–774, 2011.
- [31] Stephan Hoyer, Mohan Sarovar, and K Birgitta Whaley. *N. J. Phys.*, 12(6):065041, 2010.
- [32] Y. Cheng and R. Silbey. *Phys. Chem. Lett.*, 96(2):1–4, 2006.
- [33] Felipe Caycedo-Soler, Ferney J. Rodríguez, Luis Quiroga, and Neil F. Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, 104:158302, 2010.
- [34] Peter Horton, Matthew P Johnson, Maria L Perez-Bueno, Anett Z Kiss, and Alexander V Ruban. *FEBS J.*, 275(6):1069–79, 2008.
- [35] Erich Runge and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.*, 52(12):997+, 1984.
- [36] N. T. Maitra, K. Burke, H. Appel, E. K. U. Gross, and R. van Leeuwen. *Reviews of Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, edited by K. D. Sen. Reviews of Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert G. Parr. World Scientific, 2001.
- [37] M a L Marques and E K U Gross. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55(2):427–55, 2004.
- [38] Andrea Marini, Rodolfo Del Sole, and Angel Rubio. *Phys. Rev. Lett.*, 91(25):256402, 2003.
- [39] Kieron Burke, Jan Werschnik, and E K U Gross. *J. Chem. Phys.*, 123(6):62206, 2005.
- [40] a. Domínguez, Bálint Aradi, T. Frauenheim, V. Lutsker, and Thomas A. Niehaus. *J. Chem. Theory Comput.*, pages 4901–4914, October 2013.
- [41] Mark E Casida and M Huix-Rotllant. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 63:287–323, 2012.

- [42] C.A. Ullrich. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2012.
- [43] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, USA, 1995.
- [44] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M.A.L. Marques. *A Primer in Density Functional Theory*. Lecture Notes in Physics. Springer, 2003.
- [45] Kieron Burke. *J. Chem. Phys.*, 136(15):150901, 2012.
- [46] Denis Jacquemin and V Wathelet. Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules. *J. Chem. Theor. Comput.*, pages 2420–2435, 2009.
- [47] Denis Jacquemin, Eric A. Perpeite, Ilaria Ciofini, and Carlo Adamo. *J. Chem. Theor. Comput.*, 6(5):1532–1537, 2010.
- [48] Denis Jacquemin, Eric A. Perpeite, Ilaria Ciofini, Carlo Adamo, Rosendo Valero, Yan Zhao, and Donald G. Truhlar. *J. Chem. Theor. Comput.*, 6(7):2071–2085, 2010.
- [49] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th, S. Suhai, and G. Seifert. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 58(11):7260–7268, 1998.
- [50] G.C. Schatz and M.A. Ratner. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, 2002.
- [51] M Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [52] Elliott H. Lieb. *Int. J. Quantum Chem.*, 24(3):243–277, 1983.
- [53] W Kohn and LJ Sham. *Phys. Rev.*, 140:1133–1138, 1965.
- [54] Cristián G. Sánchez. *Estudio Teórico de la Interfase Electroquímica Mediante Cálculos a partir de Primeros Principios*. PhD thesis, Universidad Nacional de Cordoba, Fac. Cs. Qcas., 2000.
- [55] E Runge and EKH Gross. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, 1984.
- [56] A.P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press, 1993.
- [57] C M Goringe, D R Bowler, and E Hernández. *Rep. Prog. Phys.*, 60(12):1447, 1997.
- [58] Philip W. Payne. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(11):3787–3794, 1977.
- [59] R. O. Jones and O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, 1989.
- [60] M. Finnis. *Interatomic Forces in Condensed Matter*. Oxford series on materials modelling. Oxford University Press, 2003.
- [61] Nicholas Zonias, Pavlos Lagoudakis, and Chris-Kriton Skylaris. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22(2):025303, 2010.
- [62] M.D. Ganji. *Diamond Relat. Mater.*, 18(4):662–668, 2009.
- [63] Vu Ngoc Tuoc. *Comput. Mater. Sci.*, 49(4):S161–S169, 2010.

- [64] Giovanni Garberoglio and Simone Taioli. *Microporous Mesoporous Mater.*, 163:215–220, 2012.
- [65] SM Santos, J Rocha, and L Mafra. *Cryst. Growth Des.*, 13:2390–2395, 2013.
- [66] Karel Berka, Roman a. Laskowski, Pavel Hobza, and Jiří Vondrašílek. *J. Chem. Theor. Comput.*, 6(7):2191–2203, 2010.
- [67] D Ambrosek, a Köhn, J Schulze, and O Kühn. *J. Phys. Chem. A*, 116(46):11451–8, 2012.
- [68] Sunandan Sarkar, Supriya Saha, Sougata Pal, and Pranab Sarkar. *J. Phys. Chem. C*, 116(40):21601–21608, 2012.
- [69] Abhishek K Singh, Evgeni S Penev, and Boris I Yakobson. *ACS nano*, 4(6):3510–4, 2010.
- [70] WMC Foulkes and Roger Haydock. *Phys. Rev. B*, 39(17):12520–536, 1989.
- [71] D. Porezag, Th Frauenheim, Th Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. *Phys. Rev. B*, 51(19):12947–12957, 1995.
- [72] AF Oliveira, Gotthard Seifert, Thomas Heine, and HA Duarte. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(7):1193–1205, 2009.
- [73] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases : Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2006.
- [74] Christian F. A. Negre. *Dinámica Cuántica de Nanosistemas Fuera del Equilibrio*. PhD thesis, Universidad Nacional de Cordoba, Fac. Cs. Qcas., 2010.
- [75]
- [76] Alberto Castro, M. a. L. Marques, J. a. Alonso, G. F. Bertsch, and a. Rubio. *Eur. Phys. J. D*, 28(2):211–218, 2004.
- [77] Y Takimoto, F D Vila, and J J Rehr. *J. Chem. Phys.*, 127(15):154114, 2007.
- [78] Alberto Castro, Miguel a L Marques, and Angel Rubio. *J. Chem. Phys.*, 121(8):3425–33, 2004.
- [79] Kenneth Lopata and Niranjana Govind. *J. Chem. Theor. Comput.*, 7(5):1344–1355, 2011.
- [80] T.a. Niehaus. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 914(1-3):38–49, 2009.
- [81] J. Grotendorst, D. Marx, and A. Muramatsu. *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms*. NIC Series. NIC Directors, 2002.
- [82] J. D. Ramsden and R. W. Godby. *Phys. Rev. Lett.*, 109(3):036402, 2012.
- [83] MAL Marques, NT Maitra, and FMS Nogueira. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. 2012.
- [84] NVIDIA Corporation. *NVIDIA CUDA C Programming Guide*, 2012.
- [85] J. Sanders and E. Kandrot. *CUDA by Example: An Introduction to General-Purpose GPU Programming*. Pearson Education, 2010.

- [86] Xavier Andrade, Joseba Alberdi-Rodriguez, David a Strubbe, Micael J T Oliveira, Fernando Nogueira, Alberto Castro, Javier Muguerza, Agustin Arruabarrena, Steven G Louie, Alán Aspuru-Guzik, Angel Rubio, and Miguel a L Marques. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(23):233202, 2012.
- [87] B. Aradi, B. Hourahine, and Th Frauenheim. *J. Phys. Chem. A*, 111(26):5678–5684, 2007.
- [88] NVIDIA. Cuda toolkit. <http://developer.nvidia.com/object/cuda.html>.
- [89] JH Shirely and S Stenholm. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 10:613–629, 1977.
- [90] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975.
- [91] R. Penrose. *The Road to Reality: A Complete Guide to the Laws of the Universe*. Vintage Series. Vintage Books, 2007.
- [92] H. Goldstein. *Classical mechanics*. Addison-Wesley series in physics. Addison-Wesley Pub. Co., 1980.
- [93] Christopher Gerry and Peter Knight. *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2004.
- [94] R.N. Bracewell. *The Fourier Transform and Its Applications*. McGraw-Hill international editions. McGraw-Hill Education, 2000.
- [95] K.D. Bonin and V.V. Kresin. *Electric-dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*. World Scientific, 1997.
- [96] KJ Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, (8):8543–8551, 1990.
- [97] Paul Kinsler. *Eur. J. Phys.*, 32(6):1687–1700, 2011.
- [98] Alex J Yuffa and John a Scales. *Eur. J. Phys.*, 33(6):1635–1650, 2012.
- [99] Derek A. Long. *The Raman Effect*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002.
- [100] Steven S. Andrews. *J. Chem. Educ.*, 81(6):877, 2004.
- [101] J Werschnik and E K U Gross. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 40(18):R175–R211, 2007.
- [102] AP Peirce, MA Dahleh, and Herschel Rabitz. *Phys. Rev. A*, 37(12):4950–4967, 1988.
- [103] R J Levis, G M Menkir, and H Rabitz. *Science (New York, N.Y.)*, 292(5517):709–13, 2001.
- [104] V Ramakrishna, MV Salapaka, and M Dahleh. *Phys. Rev. A*, 51(2):960–966, 1995.
- [105] Thomas Blasi, Mario F. Borunda, Esa Räsänen, and Eric J. Heller. *Phys. Rev. B*, 87(24):241303, 2013.
- [106] Alberto Castro and E. Gross. *Phys. Rev. E*, 79(5):056704, 2009.
- [107] RS Judson and Herschel Rabitz. *Phys. Rev. Lett.*, 68(March):1500–1503, 1992.
- [108] Herschel a Rabitz, Michael M Hsieh, and Carey M Rosenthal. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5666):1998–2001, 2004.

- [109] H. Rabitz. *Science*, 288(5467):824–828, 2000.
- [110] ME Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In D.P. Chong, editor, *Recent Advances in Density Functional Methods*, chapter 5, pages 155–192. World Scientific, 1995.
- [111] T. N. Todorov. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13(45):10125–10148, 2001.
- [112] A Warshel and M Levitt. *J. Mol. Biol.*, 103:227–249, 1976.
- [113] P a Bash, L L Ho, a D MacKerell, D Levine, and P Hallstrom. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93(8):3698–703, 1996.
- [114] Thom Vreven, K. Suzie Byun, István Komáromi, Stefan Dapprich, John a. Montgomery, Keiji Morokuma, and Michael J. Frisch. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2(3):815–826, 2006.
- [115] Hans Martin Senn and Walter Thiel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(7):1198–1229, 2009.
- [116] Gerrit Groenhof. Introduction to QM/MM Simulations. In Luca Monticelli and Empu Salonen, editors, *Biomolecular Simulation*, volume 924 of *Methods in Molecular Biology*, chapter 3. Humana Press, Totowa, NJ, 2013.
- [117] A. S. Davydov. *Phys. Status Solidi B*, 30(1):357–366, 1968.
- [118] D. Hofmann, T. Körzdörfer, and S. Kümmel. *Phys. Rev. A*, 82(1):012509, 2010.
- [119] Akihito Ishizaki and Graham R. Fleming. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 106(41):17255–17260, 2009.
- [120] J. Adolphs and T. Renger. *Biophys. J.*, 91(8):2778–2797, 2006.
- [121] Niels-Ulrik Frigaard, Kim L. Larsen, and Raymond P. Cox. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 20(2):69–77, 1996.
- [122] M. Gouterman. *J. Mol. Spectrosc.*, 6:138–163, 1961.
- [123] Zuzana Vokacova and Jaroslav V. Burda. *J. Phys. Chem. A*, 111(26):5864–5878, 2007.
- [124] M. Fragata, B. Nordén, and T. Kurucsev. *Photochem. Photobiol.*, 47(1):133–143, 1988.
- [125] Sofia Georgakopoulou, Gert van der Zwan, Roberto Bassi, Rienk van Grondelle, Herbert van Amerongen, and Roberta Croce. *Biochemistry*, 46(16):4745–4754, 2007.
- [126] F. J. Kleima, E. Hofmann, B. Gobets, I. H. van Stokkum, R. van Grondelle, K. Diederichs, and H. van Amerongen. *Biophys. J.*, 78(1):344–353, 2000.
- [127] Martin Linke, Alexandra Lauer, Theodore von Haimberger, Angelica Zacarias, and Karsten Heyne. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(45):14904–14905, 2008.
- [128] Martin Linke, Moritz Theisen, Theodore von Haimberger, Mohamed E. Madjet, Angelica Zacarias, Henk Fidder, and Karsten Heyne. *Chem. Phys. Chem.*, 11(6):1283–1288, 2010.
- [129] Zheng-Li Cai, Maxwell J. Crossley, Jeffrey R. Reimers, Rika Kobayashi, and Roger D. Amos. *J. Phys. Chem. B*, 110(31):15624–15632, 2006.

- [130] M. E. Madjet and T. Renger. *J. Phys. Chem. B*, 110:17268–17281, 2006.
- [131] Robert S. Knox. *Photochem. Photobiol.*, 77(5):492–496, 2003.
- [132] Robert S. Knox and Bryan Q. Spring. *Photochem. Photobiol.*, 77(5):497–501, 2003.
- [133] Arieh Warshel and William W. Parson. *J. Am. Chem. Soc.*, 109(20):6143–6152, 1987.
- [134] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, 1996.
- [135] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, Salvador P., J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Cioslowski J., and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [136] Francesco Buda. *Photosynth. Res.*, 102(2):437–441, 2009.
- [137] Dario Rocca, Ralph Gebauer, Yousef Saad, and Stefano Baroni. *J. Chem. Phys.*, 128(15):154105+, 2008.
- [138] P. Comba. *Modeling of Molecular Properties*. Wiley, 2011.
- [139] V. May and O. Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley, 2011.
- [140] Gregory D. Scholes and Graham R. Fleming. *Adv. Chem. Phys.*, pages 57–129, 2005.
- [141] Villy Sundström, T. Pullerits, and Rienk van Grondelle. *J. Phys. Chem. B*, 103:2327–2346, 1999.
- [142] Clemens Hofmann, Martijn Ketelaars, Michio Matsushita, Hartmut Michel, Thijs J. Aartsma, and Jürgen Köhler. *Phys. Rev. Lett.*, 90:013004+, 2003.
- [143] Yuan-Chung C. Cheng and Graham R. Fleming. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60:241–262, 2009.
- [144] I Burghardt and DA Micha. *Energy transfer dynamics in biomaterial systems*. 2009.
- [145] Melih Şener, Johan Strümpfer, Jen Hsin, Danielle Chandler, Simon Scheuring, C. Neil Hunter, and Klaus Schulten. *Chem. Phys. Chem.*, 12:518–531, 2011.
- [146] Carsten Olbrich and Ulrich Kleinekathöfer. *J. Phys. Chem. B*, 114(38):12427–12437, 2010.
- [147] J. Hsin, J. Strümpfer, M. Şener, P. Qian, C. N. Hunter, and K. Schulten. *New J. Phy.*, 12(8):085005–085025, 2010.

- [148] Brent P. Krueger, Gregory D. Scholes, and Graham R. Fleming. *J. Phys. Chem. B*, 102(27):5378–5386, 1998.
- [149] Thomas Renger. *Photosynth. Res.*, 102:471–485, 2009.
- [150] Masoud Mohseni, Patrick Rebentrost, Lloyd Seth, and Alán Aspuru-Guzik. *J. Chem. Phys.*, 129:174106–1–174106–9, 2008.
- [151] Dale E Tronrud, Jianzhong Wen, Leslie Gay, and Robert E Blankenship. *Photosynth. Res.*, 100:79–87, 2009.
- [152] E Hofmann, P M Wrench, F P Sharples, R G Hiller, W Welte, and K Diederichs. *Science*, 272:1788–1791, 1996.
- [153] P Jordan, P Fromme, H T Witt, O Klukas, W Saenger, and N Krauss. *Nature*, 411:909–17, 2001.
- [154] A Zouni, H T Witt, J Kern, P Fromme, N Krauss, W Saenger, and P Orth. *Nature*, 409:739–43, 2001.
- [155] Aleksander W Roszak, Tina D Howard, June Southall, Alastair T Gardiner, Christopher J Law, Neil W Isaacs, and Richard J Cogdell. *Science (New York, N.Y.)*, 302:1969–72, 2003.
- [156] Miroslav Z. Papiz, Steve M. Prince, Tina Howard, Richard J. Cogdell, and Neil W. Isaacs. *J. Mol. Biol.*, 326:1523–1538, 2003.
- [157] Qing Ai, TC Yen, BY Jin, and YC Cheng. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4:2577–2584, 2013.
- [158] J.C. Pommerville. *Alcamo's Fundamentals of Microbiology*. Jones & Bartlett Learning, 2010.
- [159] R.E. Blankenship, M.T. Madigan, and C.E. Bauer. *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria*. Advances in Photosynthesis and Respiration. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [160] Gert T Oostergetel, Herbert van Amerongen, and Egbert J Boekema. *Photosynth. Res.*, 104(2-3):245–55, 2010.
- [161] Marie Ø stergaard Pedersen, Jarl Underhaug, Jens Dittmer, Mette Miller, and Niels Chr Nielsen. *FEBS Lett.*, 582(19):2869–74, 2008.
- [162] R. E. Fenna and B. W. Matthews. *Nature*, 258(5536):573–577, 1975.
- [163] D.E. Tronrud, M.F. Schmid, and B.W. Matthews. *J. Mol. Biol.*, 188(3):443–454, 1986.
- [164] Hyun Woo Kim, Aaron Kelly, Jae Woo Park, and Young Min Rhee. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(28):11640–51, 2012.
- [165] Leonardo a Pachón and Paul Brumer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(29):10094–108, 2012.
- [166] Julia Adolphs, Frank Müh, Mohamed El-Amine Madjet, and Thomas Renger. *Photosynth. Res.*, 95(2-3):197–209, 2008.
- [167] John M Olson. *Photosynth. Res.*, 80(1-3):181–7, 2004.
- [168] Adam Ben-Shem, Felix Frolow, and Nathan Nelson. *FEBS Lett.*, 564(3):274–80, 2004.

- [169] Dale E Tronrud and James P Allen. *Photosynth. Res.*, 112(1):71–4, 2012.
- [170] Jianzhong Wen, Hao Zhang, Michael L Gross, and Robert E Blankenship. *Biochemistry*, 50(17):3502–11, 2011.
- [171] RJW Louwe and J Vrieze. *J. Phys. Chem. B*, 5647(97):11280–11287, 1997.
- [172] Markus Wendling, Milosz a Przyjalowski, Demet Gülen, Simone I E Vulto, Thijs J Aartsma, Rienk van Grondelle, and Herbert van Amerongen. *Photosynth. Res.*, 71(1-2):99–123, 2002.
- [173] Jianzhong Wen and Hao Zhang. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 106:6134–6139, 2009.
- [174] Carsten Olbrich, Johan Strümpfer, Klaus Schulten, and Ulrich Kleinekathöfer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011(2):1771–1776, 2011.
- [175] *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(2):93–98, 2011.
- [176] Lothar Mühlbacher and Ulrich Kleinekathöfer. *J. Phys. Chem. B*, 116(12):3900–6, 2012.
- [177] Birgit Hein, Christoph Kreisbeck, Tobias Kramer, and Mirta Rodríguez. *New J. Phys.*, 14(2):023018, 2012.
- [178] EL Read, GS Schlau-Cohen, and GS Engel. *Biophys. J.*, 95(July):847–856, 2008.
- [179] Niklas Christensson, Harald F Kauffmann, Tõnu Pullerits, and Tomáš Mančal. *J. Phys. Chem. B*, 116(25):7449–54, 2012.
- [180] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi. *Pure Appl. Chem.*, 11:371–392, 1965.
- [181] M. Kasha. *Spectroscopy of the excited state*, 12:337–363, 1976.
- [182] Hao Zhang, Weidong Cui, Michael L Gross, and Robert E Blankenship. *FEBS Lett.*, 587(8):1012–20, 2013.
- [183] Junkuo Gao, WJ Shi, Jun Ye, and Xiaoqing Wang. *J. Phys. Chem. B*, 117:3488–3495, 2013.
- [184] Jeremy Moix, Jianlan Wu, Pengfei Huo, David Coker, and Jianshu Cao. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:3045–3052, 2011.
- [185] Gerhard Ritschel and Jan Roden. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:2912–2917, 2011.
- [186] Akihito Ishizaki and Graham R. Fleming. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 3(1):333–361, 2012.
- [187] Brian O’Regan and Michael Grätzel. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [188] Takeru Bessho, Eiji Yoneda, Jun-Ho Yum, Matteo Guglielmi, Ivano Tavernelli, Hachiro Imai, Ursula Rothlisberger, Mohammad K Nazeeruddin, and Michael Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(16):5930–4, 2009.
- [189] Michael Grätzel. *Inorg. Chem.*, 44(20):6841–6851, 2005.
- [190] Michael Grätzel. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1788–98, 2009.

- [191] M Grätzel. *Nature*, 414(6861):338–44, 2001.
- [192] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, and R.A.J. Janssen. *Adv. Funct. Mater.*, 16(8):1112–1116, 2006.
- [193] C Y Kwong, W C H Choy, A B Djuri i, P C Chui, K W Cheng, and W K Chan. *Nanotechnology*, 15(9):1156–1161, 2004.
- [194] Toshitada Yoshihara, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Miki Murai, Yoshiaki Tamaki, Kohjiro Hara, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya. *J. Phys. Chem. B*, 108(8):2643–2647, 2004.
- [195] Timofei Privalov, Gerrit Boschloo, Anders Hagfeldt, Per H. Svensson, and Lars Kloo. *J. Phys. Chem. C*, 113(2):783–790, 2009.
- [196] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. *Chem. Rev.*, 110(11):6595–6663, 2010.
- [197] Shane Ardo and Gerald J Meyer. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1):115–64, 2009.
- [198] Filippo De Angelis. *Chem. Phys. Lett.*, 493(4-6):323–327, 2010.
- [199] Eunju Lee Tae, Seung Hwan Lee, Jae Kwan Lee, Su San Yoo, Eun Ju Kang, and Kyung Byung Yoon. *J. Phys. Chem. B*, 109(47):22513–22, 2005.
- [200] Sara E. Koops, Piers R. F. Barnes, Brian C. O’Regan, and James R. Durrant. *J. Phys. Chem. C*, 114(17):8054–8061, 2010.
- [201] Christian F. a. Negre, Valeria C. Fuertes, M. Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez. *J. Phys. Chem. C*, 116(28):14748–14753, 2012.
- [202] F. De Angelis, S. Fantacci, and A. Selloni. *Nanotechnology*, 19(42):424002, 2008.
- [203] Walter R Duncan, William M Stier, and Oleg V Prezhdo. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(21):7941–51, 2005.
- [204] Walter R Duncan and Oleg V Prezhdo. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:143–184, 2007.
- [205] Luis G. C. Rego and Victor S Batista. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:7989–7997, 2003.
- [206] Walter R Duncan and Oleg V Prezhdo. *J. Phys. Chem. B*, 109(38):17998–8002, 2005.
- [207] Walter R Duncan and Oleg V Prezhdo. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(30):9756–62, 2008.
- [208] Dario Rocca, Ralph Gebauer, Filippo De Angelis, Mohammad K. Nazeeruddin, and Stefano Baroni. *Chem. Phys. Lett.*, 475(1-3):49–53, 2009.
- [209] Elena Jakubikova, Robert C Snoeberger, Victor S Batista, Richard L Martin, and Enrique R Batista. *J. Phys. Chem. A*, 113(45):12532–40, 2009.
- [210] Rocío Sánchez-de Armas, Jaime Oviedo, Miguel Ángel San Miguel, and Javier Fdez. Sanz. *J. Phys. Chem. C*, 115(22):11293–11301, 2011.
- [211] Walter R. Duncan and Oleg V. Prezhdo. *J. Phys. Chem. B*, 109(1):365–373, 2005.

- [212] Kohjiro Hara, Tadatake Sato, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Yasuyo Ohga, Akira Shinpo, Sadaharu Suga, Kazuhiro Sayama, Hideki Sugihara, and Hironori Arakawa. *J. Phys. Chem. B*, 107:597–606, 2003.
- [213] Emilio Palomares, M Victoria Martinez-Diaz, Saif a Haque, Tomas Torres, and James R Durrant. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (18):2112–3, 2004.
- [214] Kuan-Fu Chen, Ying-Chan Hsu, Qiongyou Wu, Ming-Chang P Yeh, and Shih-Sheng Sun. *Org. Lett.*, 11(2):377–80, 2009.
- [215] C. Daglish. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(11):4859–4864, 1950.
- [216] Wolfgang Schmickler and Elizabeth Santos. *Interfacial Electrochemistry*. Springer, 2010.
- [217] Marta Buchalska, Joanna Kuncewicz, Elżbieta Świątek, Przemysław Łabuz, Tomasz Baran, Grażyna Stochel, and Wojciech Macyk. *Coord. Chem. Rev.*, 257(3-4):767–775, 2013.
- [218] F Odobel and L Le Pleux. *Acc. Chem. Res.*, 43(8):1063–1071, 2010.
- [219] Jianjun He and H Lindström. *J. Phys. Chem. B*, 103:8940–8943, 1999.