



RIDAA

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



Universidad
Nacional
de Quilmes

Negrín Yuvero, Lázaro Hassiel

Dinámica vibrónica en sistemas moleculares multicromofóricos



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Argentina.

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 2.5

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/ar/>

Documento descargado de RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes de la Universidad Nacional de Quilmes

Cita recomendada:

Negrín Yuvero, L. H. (2024). *Dinámica vibrónica en sistemas moleculares multicromofóricos*. (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Quilmes, Bernal, Argentina. Disponible en RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes <http://ridaa.unq.edu.ar/handle/20.500.11807/4302>

Puede encontrar éste y otros documentos en: <https://ridaa.unq.edu.ar>

Dinámica vibrónica en sistemas moleculares multicromofóricos

TESIS DOCTORAL

Lázaro Hassiel Negrín Yuvero

lhny1990@gmail.com

Resumen

En esta tesis, abordamos el estudio detallado de dinámicas vibrónicas en la transferencia de energía y relajación electrónica de distintos sistemas moleculares multicromofóricos utilizando métodos híbridos clásico/cuánticos en simulaciones de dinámica no adiabática en estados excitados. La tesis abarca el estudio de dinámicas fotoinducidas de distintos tipos de cromóforos: heterodímeros, sistemas donador-aceptor, dendrímeros, monómeros, dímeros y trímeros de perileno diimida (PDI) y *nanobelts* de tipo zigzag.

Con el objeto de evaluar el impacto que direcciones específicas del movimiento nuclear tienen sobre la dinámica fotoinducida, hemos desarrollado un método que permite realizar dinámicas moleculares con restricciones. En particular, nos abocamos al impacto de movimientos nucleares específicos sobre la dinámica vibrónica durante la relajación y redistribución de energía electrónica luego de la fotoexcitación. Este desarrollo contribuye como herramienta adicional para guiar futuros diseños moleculares y respaldar la formulación de modelos teóricos.

En la tesis presentamos la manera en que la utilización de dinámicas moleculares con restricciones permite identificar los modos normales de vibración, o las distintas direcciones particulares de movimiento nuclear, responsables de distintos procesos que ocurren durante la transferencia intramolecular de energía en la relajación electrónica: coherencias, flujos de energía a través de distintos canales y eficiencia en la transferencia donante-aceptor. Esta metodología permite el futuro planteamiento de modelos de dimensionalidad reducida que permitan abordar el proceso considerando solo unas pocas direcciones relevantes de movimiento nuclear.

Finalmente, estudiamos distintos aspectos que pueden afectar el proceso de conversión interna. Por un lado, estudiamos el efecto que apilamientos de unidades de PDI tiene sobre la eficiencia de relajación. En particular, observamos la manera en que el proceso de transferencia de energía entre dos estados electrónicos $SS_{nn+1} \rightarrow SS_{nn}$ excita un conjunto de vibraciones, mayormente vinculados con el acoplamiento vibrónico, que potencian la

subsecuente transferencia de energía entre los estados electrónicos subsecuentes $SSnn \rightarrow SSnn-1$ de manera secuencial según su orden descendente en energía electrónica. Por otro lado, estudiamos el rol que los cambios en las propiedades de simetría de los distintos estados excitados tienen sobre la eficiencia en transferencia de energía entre ellos durante la dinámica de relajación en el *nanobelt* tipo zigzag, modulando la magnitud de los acoplamientos vibrónicos y, consecuentemente, la vida media de los estados electrónicos intermedios

En conjunto, estos estudios ofrecen una perspectiva completa de cómo las dinámicas vibrónicas participan en distintos aspectos de las dinámicas no-adiabáticas en estados excitados de diferentes sistemas moleculares multicromofóricos. Estos hallazgos no solo contribuyen a nuestra comprensión fundamental de los procesos fotofísicos, sino que también tienen implicaciones prácticas para el diseño de materiales y dispositivos con aplicaciones en optoelectrónica y tecnologías relacionadas.



Universidad Nacional de Quilmes
Departamento de Ciencia y
Tecnología

Tesis en opción al grado de doctor:

Dinámica vibrónica en sistemas moleculares
multicromofóricos

Lázaro Hassiel Negrín Yuvero

Director:
Sebastián Fernández Alberti

Buenos Aires, 2023

Agradecimientos

Son muchas las personas que de una u otra forma me han ayudado a transitar este camino. Muy variados han sido los aportes invaluable que atesoro con mucho cariño, que van desde un buen consejo, hasta un abrazo en el momento más necesario. La culminación de esta tesis no solo ha sido un ejercicio académico, se ha enmarcado en una etapa de mi vida de muchos desafíos, derrotas dolorosas y victorias alentadoras, desde lo profesional hasta lo personal.

Quiero comenzar agradeciendo al hombre más valiente que ha existido jamás, al mejor padre que alguien pueda tener. De la misma forma que el sol tiene manchas, mi padre tiene alguna imperfección, pero sólo para recordarnos que es mortal como el resto de nosotros, y así poder valorar aún más cuan cálida es su luz. Se que más pronto que tarde nos volveremos a fusionar en un abrazo eterno.

A Seba, por ser un gran amigo, más que mi director de beca, y por tener una excepcional familia, su mejor parte sin dudas. A Marce y a Tano, mis tíos argentinos. Un poquito más a Marce, y seguro Tano concuerda conmigo, por tener el corazón más grande de Argentina. A Víctor, Royle y Diana, por su amistad sincera y su apoyo en los momentos más difíciles (espero que Bety no se ponga brava por no incluirla de entrada, ella también es una buena amiga). A la manada, encabezada por Don Carlos de la Mancha, compañero de lucha (y de los más sabrosos asados, con perdón de Seba y Tano). A Cinthia, por ayudarme a poner en orden mis pensamientos cuando más lo necesitaba. A todos los amigos que de alguna forma me han ayudado, aunque solo sea con su cariño, que ya es más que suficiente.

A mi esposa, la cosita más Linda de este mundo. Que me ha tenido la paciencia que ni yo mismo me concedo. Que ha convertido los días comunes en buenos y los buenos en maravillosos. Y porque tiene la familia más loca y fabulosa del universo (en las divisiones de bienes yo me quedo con ellos, así que ya está avisada).

Y a la mujer más grande de todos los tiempos. A mí mamá, que siempre vivirá en mis recuerdos, y cada logro que alcance seguirá siendo también de ella. TE AMO MAMÁ.

Índice de Contenidos

<i>Agradecimientos</i>	V
<i>Índice de Contenidos</i>	VII
1. <i>Introducción</i>	1
2. <i>Capítulo 2 Metodología General</i>	5
2.1. <i>Aproximación de Born-Oppenheimer</i>	5
2.1.1. <i>Separación de las variables electrónicas y nucleares. Aproximación adiabática</i>	5
2.2. <i>Interacción de Configuraciones</i>	7
2.3. <i>Método de Campo Medio</i>	10
2.4. <i>Método de Fewest Switches Surface Hopping</i>	14
2.4.1. <i>Cruces Triviales Inevitables</i>	18
2.4.2. <i>Decoherencia electrónica</i>	22
2.5. <i>Cálculo de los estados excitados</i>	23
2.5.1. <i>Localización espacial de las densidades de transición electrónica</i>	26
2.5.2. <i>Método del Mínimo Flujo</i>	28
2.6. <i>Modos Normales de Equilibrio</i>	29
2.7. <i>Restricciones a las vibraciones</i>	33
2.7.1. <i>RATTLE</i>	33
2.7.2. <i>FrozeNM</i>	35
2.8. <i>Descomposición en Valores Singulares</i>	39
2.9. <i>Implementación de NEXMD</i>	41
2.9.1. <i>Condiciones Iniciales</i>	41
2.9.2. <i>Espectro de Absorción y Población Inicial</i>	43
2.9.3. <i>Propagación de los grados de libertad nucleares y electrónicos en estados excitados</i> . 45	
3. <i>Capítulo 3 Dinámica Vibrónica con Restricciones</i>	47
3.1. <i>Modos Normales de Vibración en el 23PPE</i>	48
3.1.1. <i>Detalles computacionales</i>	48

3.1.2.	Congelamiento de modos normales asociados a la dinámica vibrónica.....	50
3.2.	Congelamiento de direcciones de movimiento nuclear de la dinámica vibrónica.	60
3.2.1.	Detalles de las simulaciones.....	60
3.2.2.	Dímero LPP5-PMI.....	61
3.2.2.1.	Rotación de Rodrigues.....	63
3.2.2.2.	Efecto de las deformaciones estructurales sobre la dirección de transferencia de energía donante →aceptor	64
3.2.3.	Heterodímero.....	66
3.2.3.1.	Origen vibrónico de las coherencias.....	66
3.2.4.	Dendrímero 22234PPE.....	69
3.2.4.1.	Rol de los diferentes caminos de relajación.	69
3.3.	Conclusiones.....	74
4.	Capítulo 4 <i>Dinámica Fotoinducida en Sistemas de PDI</i>	75
4.1.	Representación de los NACRs.....	76
4.2.	Dinámica vibrónica fotoinducida en Monómeros de PDI.	78
4.2.1.	Detalles computacionales.....	78
4.2.2.	Dinámica vibrónica fotoinducida de monómeros de PDI.	79
4.3.	Comparación de la Dinámica de Fotoexcitación en Monómero y Dímeros de PDI.	90
4.3.1.	Detalles computacionales.....	90
4.3.2.	Resultados.....	92
4.4.	El Impacto del Apilamiento en la Transferencia de Energía.	99
4.4.1.	Detalles computacionales.....	100
4.4.2.	Efecto del apilamiento sobre la dinámica vibrónica, transferencias de energía intra- e intermoleculares.....	101
4.5.	Conclusiones.....	111
5.	Capítulo 5 <i>Dinámica Fotoinducida en Nanobelt</i>	113
5.1.	Detalles computacionales.....	114
5.2.	Dinámica vibrónica y efectos de simetría de estados.	118
5.3.	Conclusiones.....	127
6.	Conclusiones	129
	Bibliografía.....	131

Introducción

La simulación de los procesos no-adiabáticos en estados excitados de sistemas moleculares orgánicos resulta un desafío metodológico y computacional significativo debido al fuerte acoplamiento electrón-vibración y la presencia de bandas de absorción con múltiples estados excitados acoplados¹⁻³. Además, tanto las distorsiones moleculares dinámicas como estáticas en sistemas moleculares conjugados multicromofóricos pueden influir en la localización del excitón y en las energías relativas de los distintos estados excitados participantes, por lo que es necesario describir con precisión las interacciones electrónicas y vibrónicas involucradas¹. Por lo tanto, estos procesos no pueden describirse mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, donde los grados de libertad electrónicos y nucleares se consideran separados. Existen actualmente diferentes algoritmos computacionales desarrollados para realizar simulaciones no-adiabáticas (i.e. más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer) en estados excitados: NEWTON-X^{4,5}, SHARC⁶⁻⁸, PYXAID^{9,10}, NWChem^{11,12} y NEXMD¹³⁻¹⁵, y se han aplicado a una amplia variedad de materiales orgánicos^{1,16-28}. En esta tesis, utilizamos el paquete NEXMD particularmente desarrollado para este tipo de simulaciones de sistemas orgánicos conjugados multicromofóricos involucrando cientos de átomos (hasta ~200 o más) y decenas de estados electrónicos excitados acoplados.

El diseño de nuevos materiales moleculares, con potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, a menudo se beneficia de la identificación de unos pocos grados de libertad electrónicos y estructurales acoplados que participan predominantemente en los procesos fisicoquímicos clave y están asociados con la función deseada²⁹, como son, una eficiente transferencia intra- e inter-molecular de carga y energía, características particulares de emisión, baja disipación de la energía absorbida, estabilidad y la reactividad molecular, por nombrar algunos. Los detalles atomísticos ofrecidos por las simulaciones de dinámica molecular no-adiabática en estados excitados pueden dificultar la determinación del conjunto reducido de grados de libertad nucleares y electrónicos relevantes. En este contexto, un análisis detallado de estas simulaciones en términos de modos normales vibracionales o direcciones particulares de movimiento nuclear relacionadas con la dinámica vibrónica que participa de estos procesos ayuda a guiar futuros trabajos de síntesis que pretendan optimizar estas características.

Los modos normales de equilibrio (ENMs), calculados típicamente a partir de las segundas derivadas de la energía del estado fundamental (GS) con respecto a las coordenadas nucleares, se utilizan ampliamente para identificar movimientos vibracionales relevantes de moléculas poliatómicas^{30,31}. En particular, las mediciones de espectroscopía IR y Raman suelen interpretarse en términos de asignaciones de bandas vibracionales asociadas con las frecuencias de estos ENMs^{32–36}. En la mayoría de los casos, solo un subconjunto seleccionado de ENMs, los denominados modos normales activos, son los que participan directamente en el proceso físico de interés, como la catálisis enzimática, los cambios conformacionales de las proteínas y la dinámica fotoinducida en las moléculas. Se han desarrollado diferentes técnicas para analizar estas vibraciones relevantes^{37–41}. Por un lado, la identificación de modos normales activos proporciona conocimientos químicos útiles sobre relaciones específicas entre estructura y propiedad que pueden guiar la manipulación de funcionalidades moleculares tecnológicas o biológicas deseadas. Por otro lado, permite construir y evaluar modelos de potenciales de dimensionalidad reducida necesarios para simulaciones de alta fidelidad que incluyan efectos cuánticos nucleares que aborden estos movimientos nucleares dominantes^{38,42} de manera más rigurosa. Una vez identificados los modos normales activos, su impacto ulterior en los aspectos seleccionados de la dinámica puede explorarse realizando simulaciones que restrinjan sus movimientos respectivos selectivamente.

En el ámbito de la dinámica no-adiabática en estados excitados, los ENMs han demostrado ser útiles para el análisis de las vías de relajación y redistribución ultrarrápida de la energía en exceso luego de la fotoexcitación en cromóforos conjugados^{43–48}. Sin embargo, una descripción más eficiente de estos procesos que involucran varios estados electrónicos excitados acoplados requeriría el uso de modos normales de equilibrio de estados excitados (ES-ENMs) calculados en el mínimo de las superficies de energía potencial (PES) correspondientes a los estados excitados^{49,50}.

Existen actualmente una variedad de métodos para realizar simulaciones de dinámica molecular con restricciones de longitudes de enlace, ángulos o ángulos dihedros^{51–62}. Sin embargo, ninguno de ellos se ha extendido para congelar sistemáticamente modos normales específicos. En esta tesis, desarrollamos un nuevo algoritmo llamado FrozeNM para aplicar restricciones de modos normales en simulaciones de dinámica molecular. El algoritmo es una extensión de RATTLE⁵¹, una versión “de velocidad” del algoritmo SHAKE^{52,63} para simulaciones de dinámica molecular. Mientras que tanto SHAKE como RATTLE se desarrollaron originalmente para restringir longitudes de enlace y ángulos, FrozeNM tiene como objetivo incluir restricciones de ENM. Similar a RATTLE, nuestro método se basa en

el algoritmo Verlet de Velocidades^{63–65} utilizando coordenadas cartesianas. FrozeNM garantiza que un conjunto seleccionado de coordenadas colectivas, es decir, modos normales, cumplan con las restricciones requeridas en cada paso de tiempo. FrozeNM se ha implementado en el paquete computacional de dinámica molecular en estados excitados no adiabáticos (NEXMD)^{13–15}, que está disponible de forma gratuita en GitHub (<https://github.com/lanl/NEXMD>). Como ejemplo práctico, utilizamos FrozeNM para analizar el impacto de las restricciones de modos normales en la transferencia intramolecular de energía fotoinducida entre bloques de construcción de dendrímeros de etinileno de polifenileno (PPE).

Sin embargo, los modos normales no siempre están bien definidos, como en el caso de moléculas flexibles con superficies de energía potencial poco profundas y múltiples mínimos en equilibrio térmico. En esta tesis, hemos extendido FrozeNM para realizar dinámicas moleculares restringiendo cualquier dirección de movimiento seleccionada. En particular, nos enfocamos en las direcciones dictadas por los vectores de acoplamiento no adiabático, $d_{\alpha\beta}$, que corresponden a la dirección de las fuerzas nucleares principales cuando tienen lugar interacciones no adiabáticas entre el α – *ésimo* y el β – *ésimo*^{66,67} estado electrónico. De esta manera, obtenemos evidencia definitiva del papel de estas direcciones de movimientos nucleares en diferentes aspectos de los procesos inducidos por la luz. Para ilustrar la utilidad de esta estrategia, se analizan tres aspectos diferentes de sistemas moleculares representativos: la transferencia de energía *donante* $\rightarrow$ *aceptor*, las múltiples vías de relajación de un bloque de construcción de un dendrímero y la coherencia persistente observada en un heterodímero sintético.

Los apilamientos de unidades de perileno diimida (PDI) resultan bloques de construcción prometedores para la optoelectrónica orgánica y la captación de luz. La afinidad de los PDIs para autoensamblarse, junto con sus propiedades ópticas y electroquímicas prometedoras, ha facilitado su uso en dispositivos optoelectrónicos orgánicos, incluidas las celdas solares^{68–71}. Las propiedades optoelectrónicas de los PDI son altamente ajustables mediante funcionalización y pueden formar cristales ordenados, así como agregados autoensamblados^{68–72 73,74}. Por lo tanto, sus propiedades optoelectrónicas pueden modificarse para mejorar la funcionalidad. Para optimizar el provecho de estas propiedades en el contexto de la conversión de energía solar, es necesario entender la naturaleza del proceso de relajación y redistribución intra- e intermolecular de la energía en exceso. En particular, en esta tesis, caracterizamos y comparamos la dinámica vibrónica del monómero, dímero y trímero de PDI de manera de comprender el efecto del apilamiento en estos procesos.

El último estudio que llevamos a cabo como parte de esta tesis, se concentra en un *nanobelt* de tipo zigzag recientemente sintetizado⁷⁵. Los *nanobelts* de carbono son moléculas en forma de cinturón compuestas por anillos de benceno fusionados, similares a segmentos de nanotubos de carbono cilíndricos. Estas estructuras tienen arquitecturas π –conjugadas no planares que introducen tensión adicional en comparación con sus contrapartes lineales. La energía de tensión en nanobelts depende del número de unidades de benceno fusionadas. Están clasificados en tipos silla, quirál y zigzag según el índice quirál de nanotubos de carbono correspondientes. La síntesis de *nanobelts* de tipo zigzag es particularmente difícil y es causa de motivación para estudios teóricos que permitan entender sus propiedades estructurales y ópticas. En particular, el impacto de los cambios en las propiedades de simetría de los distintos estados excitados durante el proceso de relajación y redistribución de la energía electrónica luego de su fotoexcitación.

Capítulo 2

Metodología General

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.

La Aproximación de Born-Oppenheimer (BO)⁷⁶⁻⁷⁹ se destaca como un fundamento teórico esencial en la investigación en mecánica cuántica molecular. Esta aproximación se erige como una herramienta central para el análisis riguroso y la comprensión detallada de sistemas moleculares complejos. En su esencia, la aproximación de BO aborda la tarea de modelar la dinámica de electrones y núcleos en moléculas, reconociendo la significativa discrepancia en sus masas y escalas temporales. Este reconocimiento fundamental establece la premisa de la aproximación de BO: la capacidad de abordar de manera independiente los movimientos de electrones y núcleos, simplificando así la complejidad inherente a la dinámica molecular.

La separación de variables propuesta por la aproximación de BO, al descomponer la función de onda total en componentes electrónicas y nucleares, no solo proporciona un marco teórico sólido, sino que también abre la puerta a una comprensión más profunda de la interacción entre estas entidades fundamentales. Este enfoque estratégico ha sido instrumental en la evolución de la teoría cuántica aplicada a la química.

2.1.1. Separación de las variables electrónicas y nucleares. Aproximación adiabática.

La aproximación de BO es ampliamente utilizada en el estudio de los sistemas moleculares. Sea $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la función de onda total, que depende tanto de las coordenadas electrónicas $\mathbf{r}$, como de las coordenadas nucleares $\mathbf{R}$, la podemos separar en parte nuclear, $\chi_\alpha(\mathbf{R})$, y parte electrónica, $\phi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, que depende paramétricamente de las coordenadas

nucleares, α corre por los distintos estados electrónicos y tanto la función (parte) nuclear como la electrónica son ortonormales.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

El Hamiltoniano molecular puede ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (2.2)$$

Donde $\hat{T}_N$ es la energía cinética nuclear y la podemos expresar como $\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$, y M_a es la masa del átomo a . Por otra parte, $\hat{H}_{el}$ es el Hamiltoniano electrónico, que contiene la energía cinética de los electrones y las interacciones del tipo electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo.

Las funciones de ondas electrónicas son escogidas de forma tal que sean autofunciones del Hamiltoniano electrónico, es decir:

$$\hat{H}_{el} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\alpha}(\mathbf{R}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Donde $E_{\alpha}(\mathbf{R})$ es la energía asociada a cada estado electrónico α , para una configuración fija en $\mathbf{R}$. Sustituyamos ahora la ecuación (2.1) en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Sustituyendo la expresión (2.3) en (2.4), multiplicando por la izquierda $\phi_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, integrando por $\mathbf{r}$ y teniendo en cuenta que las funciones de ondas electrónicas son ortonormales, nos queda las siguientes ecuaciones acopladas:

$$-\left[\sum_a \frac{1}{2M_a} \frac{\partial^2 \chi_\beta}{\partial \mathbf{R}_a^2} + \sum_a \sum_\alpha \left(\frac{\chi_\alpha}{2M_a} \int \phi_\beta^* \frac{\partial^2 \phi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a^2} d\mathbf{r} + \frac{1}{M_a} \frac{\partial \chi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a} \int \phi_\beta^* \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a} d\mathbf{r} \right) \right] + (E_\beta - E) \chi_\beta = 0 \quad (2.5)$$

Donde se omitió la dependencia con las coordenadas electrónicas y nucleares por comodidad en la notación, más adelante volveremos a retomar dichas dependencias. Como parte de la aproximación de BO, se asume que las funciones de onda electrónicas varían muy suavemente con la variación de las coordenadas nucleares, esto permite despreciar los términos $\int \phi_\beta^* \frac{\partial^2 \phi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a^2} d\mathbf{r}$ y $\int \phi_\beta^* \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a} d\mathbf{r}$ (este último se conoce como acoplamiento no adiabático). Nos queda entonces:

$$\hat{T}_N \chi_\beta(\mathbf{R}) + (E_\beta(\mathbf{R}) - E) \chi_\beta(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.6)$$

De esta forma tenemos un par de ecuaciones desacopladas ((2.3) y (2.6)), que describe la evolución de los estados electrónicos y nucleares en un sistema molecular. En el caso en que solo se desprecie el término $\int \phi_\beta^* \frac{\partial^2 \phi_\alpha}{\partial \mathbf{R}_a^2} d\mathbf{r}$, estamos en presencia de la aproximación adiabática⁷⁶⁻⁷⁹. Precisamente, este será el caso para las dinámicas no-adiabáticas en estados excitados en el marco de esta tesis.

2.2. Interacción de Configuraciones.

Un posible camino para la determinación de las funciones de ondas electrónicas en estados excitados es la aproximación de Interacción de Configuraciones (CI, por sus siglas en inglés, *Configuration Interaction*)^{78,81}. La expansión de la función de onda CI se puede

realizar en términos de distintos tipos de interacciones, lo cual proporciona una visión más detallada de la correlación electrónica. Además, podemos tener en cuenta la ocupación o no de los distintos orbitales atómicos. A continuación, presento una expansión CI simplificada hasta las interacciones triples:

$$\begin{aligned}\Psi_{CI} &= c_0\phi_0 + \sum_{a,i} c_i^a \phi_i^a + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \sum_{a<b<c, i<j<k} c_{ijk}^{abc} \phi_{ijk}^{abc} + \dots \\ &= \sum_{l=0} a_l \Phi_l\end{aligned}\tag{2.7}$$

Por cada superíndice y subíndice se lleva a cabo una sumatoria:

- ϕ_0 : configuración de referencia, usualmente determinadas dentro del marco de la Teoría de Hartree-Fock (HF) ^{76–79,81}.
- ϕ_i^a : excitación de un electrón desde un orbital i ocupado a uno desocupado a .
- ϕ_{ij}^{ab} : dos excitaciones simples, una desde un orbital ocupado i hacia uno desocupado a y otra desde uno ocupado j a uno desocupado b .
- ϕ_{ijk}^{abc} : tres excitaciones simples, desde los orbitales ocupados i, j, k a los desocupados a, b, c , respectivamente.

El último término a la derecha, en la expresión (2.7), contiene todos los posibles casos de coeficientes y funciones de onda (por ejemplo, si $l = 0$ entonces $a_0 = c_0$ y $\Phi_0 = \phi_0$). Esta notación nos simplifica mucho la expresión matricial H del Hamiltoniano $\hat{H}$ del sistema:

$$H = \begin{bmatrix} E_0 & H_{01} & H_{02} & H_{03} & \dots \\ H_{10} & E_1 & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{20} & H_{21} & E_2 & H_{23} & \dots \\ H_{30} & H_{31} & H_{32} & E_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\tag{2.8}$$

Donde E_i es la energía de la configuración Φ_i , y $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, aquí hemos hecho uso de *bra-kets* para simplificar la notación. La determinación de los coeficientes en la expansión CI se realiza mediante la diagonalización de la matriz H . Estos coeficientes se obtienen al resolver el problema de valores propios siguiente:

$$HC = EC \quad (2.9)$$

Donde C es un vector columna que contiene los coeficientes que deseamos obtener y E es la energía total del sistema. La diagonalización proporciona los valores propios E y los correspondientes vectores propios C . De la ortonormalidad de las funciones de onda ϕ_i^a , ϕ_{ij}^{ab} y ϕ_{ijk}^{abc} se desprende la condición de normalidad de los coeficientes de la expansión CI⁸¹ ($c_0^2 + \sum_{a,i} (c_i^a)^2 + \sum_{a<b,i<j} (c_{ij}^{ab})^2 + \dots = 1$).

La Interacción de Configuración, al centrarse en orbitales ocupados y desocupados, ofrece una perspectiva detallada de la correlación electrónica en sistemas cuánticos complejos. La inclusión de interacciones simples, dobles, triples, etc., enriquece la descripción teórica y proporciona una base sólida para comprender fenómenos cuánticos más precisos, pero a su vez encarece el proceso de cómputo. Como solución a esto último es usual reducir la expresión (2.7) hasta el segundo término, es decir, tener en cuenta solo las excitaciones electrónicas simples. Esta aproximación es conocida como Interacción de Configuraciones *Singles* (CIS)^{78,81}, y la expresión que la describe es:

$$\Psi_{CIS} = c_0 \phi_0 + \sum_{a,i} c_i^a \phi_i^a \quad (2.10)$$

Este último enfoque fue el utilizado en esta tesis, debido a su fácil implementación y al enorme ahorro de tiempo de cálculo que supone su uso, en contraste con el método CI.

En la presente tesis, las funciones Φ_l se obtienen utilizando el método semiempírico *Austen Model 1* (AM1)⁸²⁻⁸⁴ que permite calcular eficientemente en forma aproximada propiedades moleculares, como geometría, energías y frecuencias vibratorias.

2.3. Método de Campo Medio.

En el ámbito de la mecánica cuántica molecular, el método de campo medio, conocido también como el método de Ehrenfest^{88,89}, se presenta como una muy buena herramienta para abordar sistemas moleculares complejos. Este método, fundamentado en la distinción entre las partículas cuánticas (electrones) y las partículas clásicas (núcleos), aborda la dinámica molecular al reconocer que los núcleos se desplazan sobre un campo medio, influenciado por la interacción con los electrones. La separación entre estas dos categorías de partículas permite escribir la función de onda total dependiente del tiempo de los electrones y núcleos como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \chi(\mathbf{R}, t)\Xi(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

Donde hemos escrito la función de onda total del sistema como el producto de las funciones de ondas de los núcleos o partículas clásicas ($\chi(\mathbf{R}, t)$) y los electrones o partículas cuánticas ($\Xi(\mathbf{r}, t)$).

Si escribimos el Hamiltoniano total del sistema como:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_R + \hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

siendo $\hat{T}_R$ el operador de energía cinética de los núcleos, $\hat{T}_r$ el operador de energía cinética de los electrones, $V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ el potencial de interacción entre cada par de partículas y $\hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ el Hamiltoniano electrónico; podemos escribir la función de onda $\Xi(\mathbf{r}, t)$ como combinación lineal de las funciones base ortonormales CIS (ver sección anterior), $\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ⁸⁸:

$$\Xi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\beta} c_{\beta}(t) \Phi_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{\beta}(\mathbf{R}) dt' \right] \quad (2.13)$$

donde $c_\beta(t)$ son números complejos normalizados, y las $\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ son autofunciones de $\hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, es decir:

$$\hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_\beta(\mathbf{R})\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

y

$$E_\beta(\mathbf{R}) = \int \Phi_\beta^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R})d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Otra forma de escribir la ecuación (2.13) es la siguiente⁸⁸:

$$\Xi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\beta} a_\beta(t)\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.16)$$

con

$$a_\beta(t) = c_\beta(t)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_\beta(\mathbf{R})dt'\right] = c_\beta(t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}S_\beta(\mathbf{R})\right] \quad (2.17)$$

donde hemos definido la acción clásica como $S_\beta(\mathbf{R}) = -\int_0^t E_\beta(\mathbf{R})dt'$, y cumple con:

$$\dot{S}_\beta(\mathbf{R}) = -E_\beta(\mathbf{R}) \quad (2.18)$$

Las amplitudes $a_\alpha(t)$ son la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, tal como se muestra en el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas⁸⁸⁻⁹⁰:

$$\frac{\partial a_\alpha(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_\alpha(\mathbf{R}) a_\alpha(t) - \sum_{\beta \neq \alpha} a_\beta(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

Siendo $\dot{\mathbf{R}}$ la velocidad correspondiente a la coordenada nuclear $\mathbf{R}$. El vector de acoplamiento no adiabático ($\text{NACR}_{\alpha\beta}$) y el término escalar de acoplamiento no adiabático ($\text{NACT}_{\alpha\beta}$) se definen respectivamente como⁸⁸⁻⁹⁰:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) &= \int \Phi_\alpha^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Phi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta} = \left\langle \Phi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \frac{d\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{dt} \right. \right\rangle \quad (2.21)$$

También podemos escribir (2.17) como⁸⁸:

$$a_\alpha(t) = c_\alpha(t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_\alpha(\mathbf{R}) \right] = \left(c_\alpha^{\Re}(t) + i c_\alpha^{\Im}(t) \right) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_\alpha(\mathbf{R}) \right] \quad (2.22)$$

en donde $c_\alpha^{\Re}(t)$ y $c_\alpha^{\Im}(t)$ hacen alusión a la parte real y a la parte imaginaria de los coeficientes $c_\alpha(t)$, respectivamente. Si sustituimos la ecuación (2.22) en (2.19), y desacoplamos parte real e imaginaria, obtenemos:

$$\begin{aligned} \dot{c}_\alpha^{\Re}(t) &= -\sum_{\beta \neq \alpha} \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \left[c_\beta^{\Re}(t) \cos \left(\frac{S_\beta(\mathbf{R}) - S_\alpha(\mathbf{R})}{\hbar} \right) - \right. \\ &\quad \left. c_\beta^{\Im}(t) \sin \left(\frac{S_\beta(\mathbf{R}) - S_\alpha(\mathbf{R})}{\hbar} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\dot{c}_\alpha^{\Im}(t) = -\sum_{\beta \neq \alpha} \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \left[c_\beta^{\Im}(t) \cos\left(\frac{S_\beta(\mathbf{R}) - S_\alpha(\mathbf{R})}{\hbar}\right) + c_\beta^{\Re}(t) \sin\left(\frac{S_\beta(\mathbf{R}) - S_\alpha(\mathbf{R})}{\hbar}\right) \right] \quad (2.24)$$

Aunque en teoría las amplitudes $a_\alpha(t)$ a lo largo de una trayectoria de campo medio vienen dadas por la ecuación (2.19), en la práctica lo que se suele propagar son las ecuaciones (2.18), (2.23) y (2.24).

Como se planteó al inicio de la sección, las partículas lentas se moverán sobre un potencial promedio de los estados electrónicos, de modo que nos queda que la fuerza $\mathbf{F}_k$ sobre el núcleo clásico k es:

$$\mathbf{F}_k = \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_k} \left[\int \Xi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H}_r(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Xi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] \quad (2.25)$$

Luego de los desarrollos anteriores, también podemos rescribir la ecuación (2.25) como:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k = & -\sum_{\alpha} a_{\alpha}^*(t) a_{\alpha}(t) \nabla_{\mathbf{R}_k} E_{\alpha}(\mathbf{R}_k) \\ & - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} a_{\beta}^*(t) a_{\alpha}(t) \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_k) (E_{\alpha}(\mathbf{R}_k) - E_{\beta}(\mathbf{R}_k)) \end{aligned} \quad (2.26)$$

de más fácil implementación numérica. El primer término a la derecha corresponde a un promedio sobre todos los estados electrónicos considerados, ponderado por sus respectivas poblaciones. El segundo termino corresponde a la contribución no-adiabática.

2.4. Método de Fewest Switches Surface Hopping.

El método EHR lleva a la subvaloración de estados de baja probabilidad de población, ya que la aproximación no captura adecuadamente su contribución al proceso global. Además, cuando existen grandes diferencias de energía y gradientes entre las superficies de los diferentes estados electrónicos igualmente poblados, el potencial promedio pierde su significado físico. En muchos casos, esta diferencia entre los gradientes de los distintos estados electrónicos excitados suele jugar un rol significativo en el proceso de conversión interna que conduce a la relajación electrónica y vibracional.

La propuesta de abordar este último problema mediante el método de saltos cuánticos (SH o *Surface Hopping*) es válida y reconocida en la literatura^{67,90,91}. El método de SH se basa en la propagación de los grados de libertad nucleares sobre una única superficie de energía potencial (en nuestro caso los estados obtenidos de CIS (ver sección 2.2) a cada tiempo de dinámica, permitiendo el cambio o “salto” de superficie de acuerdo con cierta probabilidad dictada por cambios en la función de onda electrónica. Existen diferentes variantes de este método, en esta tesis empleamos el algoritmo *Fewest Switches Surface Hopping* (FSSH)^{67,90,92}. La característica distintiva del método FSSH reside en su eficiente manejo de las transiciones entre estados electrónicos, con el propósito específico de minimizar el número de cambios de la superficie de energía potencial electrónica sobre la que se propagan los núcleos durante la evolución temporal de la simulación. Este enfoque implica la integración concertada de las ecuaciones de movimiento clásicas para los núcleos y la dinámica cuántica para los electrones, permitiendo introducir el efecto no-adiabático (i.e. más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer), que la transferencia de población entre estados electrónicos tiene sobre la dinámica de los núcleos, mediante “saltos” del movimiento nuclear entre ellos. Si bien estos “saltos” hacen que cada trayectoria de SH carezca de sentido físico, el promedio sobre todas las trayectorias permite una correcta descripción del proceso.

En términos más técnicos, el FSSH utiliza probabilidades de salto derivadas de las poblaciones cuánticas y, mediante el uso de criterios específicos, determina cuándo y cómo se producirán los cambios de estado. La premisa fundamental es identificar la trayectoria más probable, minimizando los saltos entre estados electrónicos y optimizando el seguimiento de la evolución temporal del sistema. Esta capacidad del FSSH lo posiciona como una herramienta excepcional para abordar la complejidad de sistemas moleculares, especialmente aquellos en los que las transiciones cuánticas desempeñan un papel crucial.

La evolución de los grados de libertad nucleares a lo largo de la superficie del estado excitado $E_\alpha(\mathbf{R})$ viene dada por la ecuación:

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_{\mathbf{R}_k} E_\alpha(\mathbf{R}) \quad (2.27)$$

En cuanto a los grados de libertad electrónicos, al igual que en el método de EHR, representemos la función de onda electrónica como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{\beta} c_{\beta}(t) \Phi_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{\beta}(\mathbf{R}) dt' \right] \quad (2.28)$$

expresión idéntica a la ecuación (2.13), y en donde cada término juega el mismo rol. Siguiendo el mismo procedimiento planteado en la sección anterior para el método de EHR, llegaremos a las ecuaciones (2.23), y (2.24), a propagar a lo largo de una trayectoria.

La matriz densidad dependiente del tiempo se puede expresar en términos de los elementos, $a_{\alpha\beta}(t) = a_{\alpha}^*(t)a_{\beta}(t)$, y utilizando la expresión $a_{\alpha}(t) = a_{\alpha}^{\Re}(t) + ia_{\alpha}^{\Im}(t)$, obtenemos:

$$a_{\alpha\beta}(t) = a_{\alpha}^{\Re}(t)a_{\beta}^{\Re}(t) + a_{\alpha}^{\Im}(t)a_{\beta}^{\Im}(t) + i \left(a_{\alpha}^{\Im}(t)a_{\beta}^{\Re}(t) - a_{\alpha}^{\Re}(t)a_{\beta}^{\Im}(t) \right) \quad (2.29)$$

Los elementos diagonales, $a_{\alpha\alpha}(t) = a_{\alpha}^*(t)a_{\alpha}(t) = \left(a_{\alpha}^{\Re}(t) \right)^2 + \left(a_{\alpha}^{\Im}(t) \right)^2$, representan las probabilidades de ocupación de los autoestados adiabáticos instantáneos o poblaciones electrónicas y los elementos no diagonales definen la coherencia⁹⁰. Al derivar $a_{\alpha\alpha}(t)$ respecto al tiempo, obtenemos la expresión para el flujo de probabilidad:

$$\dot{a}_{\alpha\alpha}(t) = \sum_{\beta \neq \alpha} -2\text{Re}\{a_{\alpha\beta}(t)\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}\} = \sum_{\beta \neq \alpha} b_{\alpha\beta}(t) \quad (2.30)$$

donde hemos definido $b_{\alpha\beta}(t) = -2\text{Re}\{a_{\alpha\beta}(t)\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}\}$. Recordemos que un pilar fundamental de este método es el cálculo de las probabilidades de salto. Para simplificar la explicación del método, consideremos solo dos estados electrónicos α y β . Si consideramos el número de trayectorias en el estado actual α en el tiempo t como $N_\alpha(t)$, la probabilidad $g_{\alpha\beta}$ de abandonar este estado hacia el estado β durante un pequeño intervalo $[t, t + \Delta t]$, se puede formular a través del cambio relativo de la población en ese estado^{90,92}:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{N_\alpha(t) - N_\alpha(t + \Delta t)}{N_\alpha(t)} \quad (2.31)$$

Lo siguiente que asumimos durante el salto, del estado α al β , es que el número de trayectorias en cada uno puede ser expresados como $N_i(t) = a_{ii}(t)N(t)$, donde N es el número total de trayectorias, que se supone lo suficientemente grande, e $i = \alpha, \beta$. Esto nos permite reescribir la ecuación (2.31) como⁹⁰:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{a_{\alpha\alpha}(t)} \quad (2.32)$$

Si multiplicamos y dividimos la ecuación (2.32) por Δt , nos queda:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t)}{\Delta t} \frac{\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} \quad (2.33)$$

Para un Δt lo suficientemente pequeño, podemos afirmar que $\dot{a}_{\alpha\alpha}(t) \approx -(a_{\alpha\alpha}(t) - a_{\alpha\alpha}(t + \Delta t))/\Delta t$, quedando entonces:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{b_{\beta\alpha}(t)\Delta t}{a_{\alpha\alpha}(t)} \quad (2.34)$$

Como se plantea en la referencia ⁹⁰, si $g_{\alpha\beta}$ es negativa, se fuerza a que sea cero, puesto que una probabilidad que no sea positiva no tiene sentido físico. Para determinar si salta se genera un número aleatorio ζ , tal que $0 < \zeta < 1$, y si $g_{\alpha\beta} > \zeta$ se considera que ocurre un salto del estado α al β . Para el caso de múltiples estados, este criterio puede ser generalizado como ^{90,93–95}:

$$\sum_{\gamma=1}^{\beta} g_{\alpha\gamma} < \zeta \leq \sum_{\gamma=1}^{\beta+1} g_{\alpha\gamma} \quad (2.35)$$

Si se cumplen los criterios de salto, la trayectoria salta y continua su evolución sobre la superficie de energía potencial $E_{\beta}(\mathbf{R})$, asociada al estado electrónico β . Si para la actual posición atómica $\mathbf{R}$, $E_{\alpha}(\mathbf{R})$ y $E_{\beta}(\mathbf{R})$ difieren será necesario reescalar las velocidades para conservar la energía total del sistema⁹⁰. Este ajuste de las velocidades suele hacerse en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ ⁴³, otra opción es reescalar las velocidades en las mismas direcciones que estaban en el paso de tiempo anterior al evento de salto⁹⁶. En esta tesis ambas opciones fueron empleadas según fuera conveniente y más adelante se expondrá cada elección. Por otra parte, si $E_{\alpha}(\mathbf{R}) - E_{\beta}(\mathbf{R}) + K_{\alpha}(\mathbf{R}) < 0$, donde $K_{\alpha}(\mathbf{R})$ es la energía cinética del sistema en el estado α al momento del salto, este es rechazado y se lo denomina “salto prohibido”.

En este punto, es importante destacar las diferencias entre ambos métodos híbridos clásico/cuánticos, i.e., EHR y SH utilizados en esta tesis. Mientras que EHR permite una más eficiente convergencia de los resultados respecto al número de trayectorias, su costo computacional es mayor. En primer lugar, EHR requiere el cálculo de los gradientes sobre todos los estados electrónicos involucrados mientras que SH solo requiere el cálculo del gradiente sobre el estado en que se propagan los núcleos a un tiempo dado. En segundo lugar, la fuerza en el método de EHR depende de los acoplamientos no-adiabáticos $\mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ (ecuación (2.20)), al igual que la propagación de los coeficientes electrónicos (ecuación (2.19)). Esto hace que la propagación nuclear y electrónica requiera el mismo paso de integración. Sin embargo, esto no es así en SH, donde los núcleos se propagan según la

ecuación (2.27). Esto permite, en el caso de SH utilizar pasos de integración distintos para la propagación nuclear y electrónica. Esto es, se pueden utilizar varios pasos de propagación de los coeficientes electrónicos por cada paso de propagación nuclear. Por otro lado, EHR resulta un método más adecuado en casos en que los estados electrónicos permanezcan acoplados durante largos tiempos de dinámica, cosa que obligaría al método de SH a generar demasiados saltos durante las simulaciones. Otra desventaja del método de SH respecto al método de EHR es la existencia de saltos prohibidos, que impiden la consistencia entre las variaciones de las poblaciones electrónicas y la variación de fracción de trayectorias en los distintos estados electrónicos. En lo que respecta a las ventajas de SH respecto a EHR, cabe mencionar las situaciones en que el movimiento nuclear específico sobre una única superficie electrónica juega un rol esencial en el proceso fotoinducido, aspecto que se ve atenuado en las simulaciones EHR. Por otro lado, SH se presenta adecuado en regiones en que estados suficientemente poblados no se encuentran acoplados y presentan diferencias significativas en sus gradientes, en estos casos las dinámicas EHR basadas en un potencial promedio no resulta físicamente correcta. Por otro lado, SH permite detectar eventos o caminos de transferencia de energía minoritarios que pasan desapercibidos en las simulaciones EHR.

2.4.1. Cruces Triviales Inevitables.

Los Cruces Triviales Inevitables (*Trivial Unavoided Crossings*) se refieren a eventos en dinámicas moleculares donde estados electrónicos no interactuantes experimentan cruces permitidos^{97,98} (ver **Figura 2.1**) En sistemas moleculares multicromofóricos, pueden existir estados electrónicos cuyas densidades están localizadas en distintas subunidades, pero comparten un mismo rango estrecho de energía. A pesar de que estos estados no presentan interacciones directas entre sí por estar localizados en distintas partes de la molécula, pueden experimentar cambios en su orden energético debido a fluctuaciones relativas de la geometría de las distintas subunidades. Estos cruces se denominan "triviales" porque suceden sin la necesidad de una interacción directa entre los estados, y son "inevitables" ya que ocurren de manera natural en el curso de la dinámica molecular y presentan una muy fuerte localización en el punto de cruce entre ambas superficies

En el contexto de simulaciones fotoexcitadas, la ocurrencia de estos cruces triviales inevitables puede tener implicaciones significativas en la evolución de la dinámica electrónica de las moléculas^{97–100}. La identificación precisa y la comprensión de estos eventos son cruciales para una representación fiel de los procesos fotoquímicos, evitando

interpretaciones erróneas y garantizando una simulación precisa de los fenómenos subyacentes. Un cruce trivial inevitable no detectado puede conducir a la interpretación errónea de una transferencia instantánea de energía entre distintas subunidades o partes de la molécula.

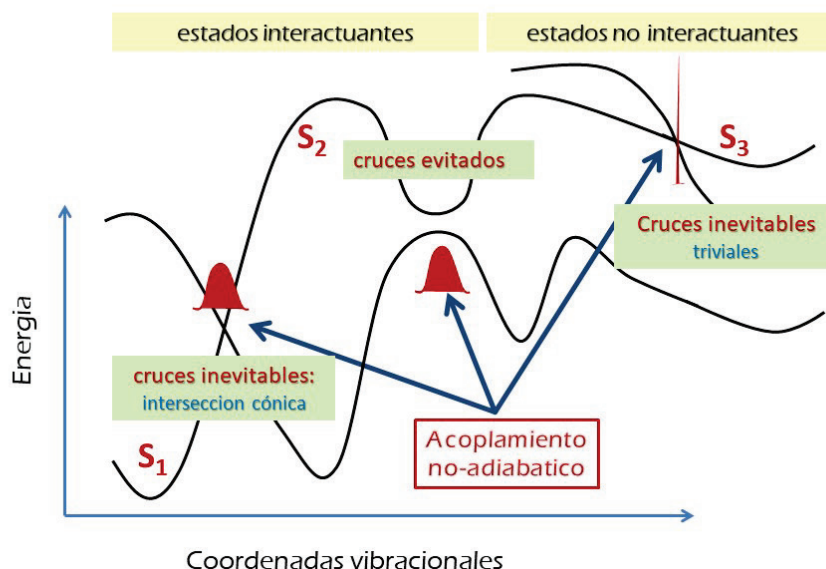


Figura 2.1. Representación esquemática de los distintos tipos de cruces posibles entre estados electrónicos durante simulaciones de dinámica no-adiabática en estados excitados.

En el contexto de las simulaciones NEXMD^{13–15}, que incorporan la propagación numérica de grados de libertad cuánticos y clásicos, los cruces triviales inevitables pueden pasar desapercibidos debido al paso finito de tiempo que impide generalmente la detección del momento exacto del intercambio de estados (en el punto exacto del cruce, los estados electrónicos adiabáticos están degenerados y su acoplamiento es infinito, tal como se esquematiza en la **Figura 2.1**, y por lo tanto el algoritmo de FSSH lo detectaría). Para superar este desafío, se implementa el algoritmo Min-Cost^{101–104}, permitiendo un seguimiento temporal preciso de las identidades de los estados durante la simulación.

La aplicación del algoritmo Min-Cost se erige como una herramienta esencial para abordar desafíos numéricos específicos asociados con los cruces triviales inevitables. Al

rastrear temporalmente las identidades de los estados, se asegura coherencia en la asignación de estados a lo largo de la simulación.

El objetivo fundamental del algoritmo Min-Cost es encontrar la asignación óptima entre dos conjuntos dados, minimizando la "costosa" tarea de realizar estas asignaciones. En nuestro caso, los conjuntos corresponden a los estados electrónicos en momentos de tiempo consecutivos.

El procedimiento comienza con la construcción de una matriz de costos $C = \{c_{\alpha\beta}\}$, donde $c_{\alpha\beta}$ representa el costo asociado con la asignación del estado α en el tiempo t al estado β en el tiempo $t + \Delta t$. En nuestro caso, estos costos se derivan del cuadrado de la matriz de solapamiento, $S(t; t + \Delta t)$ ^{97,98}:

$$c_{\alpha\beta} = -S_{\alpha\beta}^2(t; t + \Delta t) \quad (2.36)$$

Donde hemos incluido el signo "−", con el objetivo de obtener el resultado que maximice estos costos (solapamientos), en lugar de minimizarlos, y $s_{\alpha\beta}(t; t + \Delta t)$ corresponde a los elementos matriciales de $S(t; t + \Delta t)$:

$$S_{\alpha\beta}(t; t + \Delta t) = \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \cdot \Phi_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta t)) \quad (2.37)$$

Siendo $\Phi_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ y $\Phi_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta t))$ las funciones de onda electrónicas adiabáticas CIS, mientras que $\mathbf{r}$ y $\mathbf{R}$ son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Una vez construida la matriz de costos, el algoritmo Min-Cost determina una asignación de estados que minimiza la suma total de los costos. Esto no es más que encontrar una permutación f_{α} que garantice que sea mínima la traza de la función z , dada por^{98,101,103}:

$$z = \sum_{\alpha} c_{\alpha f_{\alpha}} \quad (2.38)$$

En adici3n, en el procedimiento de reasignaci3n de estados, se imponen restricciones adicionales para garantizar la coherencia f3sica de los resultados. Una de ellas consiste en limitar la reasignaci3n a estados adyacentes ($\alpha = \beta \pm 2$)⁹⁸. Con esto se evita la asignaci3n err3nea de estados con diferencias energ3ticas significativas.

Durante las simulaciones NEXMD, nos encontramos con cruces "triviales" inevitables, donde los acoplamientos no adiabáticos varían según la cercanía al punto exacto de cruce ⁹⁸. Las reasignaciones predichas por superposiciones máximas pueden ser contrarrestadas por saltos, dependiendo de la intensidad de los acoplamientos no adiabáticos detectados. Para abordar este desafío, evaluamos posibles reasignaciones del estado actual β . Si la reasignaci3n revela una superposici3n máxima superior a un umbral S_{lim} entre el nuevo estado β y el antiguo estado α , procedemos a reasignar β a α , intercambiando poblaciones, anulando acoplamientos y evitando la evaluaci3n de la probabilidad de salto. Sin embargo, si aún estamos en presencia de una superposici3n máxima, pero esta es inferior al umbral, esto indica que detectamos cierta mezcla entre estados y, por lo tanto, su acoplamiento (esquematizado en la **Figura 2.1**). En estos casos, pasamos a hacer la evaluaci3n en un paso de tiempo más pequeño, recalculando la superposici3n de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
S_{\alpha\beta} \left(t + n \frac{\Delta t}{N_c}; t + (n+1) \frac{\Delta t}{N_c} \right) \\
= \phi_{\alpha} \left(\mathbf{r}; \mathbf{R} \left(t + n \frac{\Delta t}{N_c} \right) \right) \cdot \phi_{\beta} \left(\mathbf{r}; \mathbf{R} \left(t + (n+1) \frac{\Delta t}{N_c} \right) \right)
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Donde $n = (0, 1, \dots, N_c)$ y N_c es cierto número en el que se divide el intervalo de tiempo $(t, t + \Delta t)$. Si, aun así, la condici3n no se cumple, interpretamos que estamos en presencia de un cruce inevitable entre estados interactuantes, donde la mezcla de estados depende de la intensidad de sus acoplamientos no adiabáticos. En este escenario, nos encontraríamos en la situaci3n de una intersecci3n c3nica entre estados y permitimos que el sistema evolucione en el estado β y evaluamos las probabilidades de transici3n de acuerdo con el método FSSH.

Como se señala en la referencia ⁹⁸, es crucial destacar que el valor del umbral S_{lim} separa de manera arbitraria los cruces inevitables entre estados interactuantes de los “triviales” entre estados no interactuantes. Cuando el algoritmo Min-Cost detecta una reasignación, con valores de $S_{\alpha\beta}$ ligeramente inferiores a S_{lim} se interpretan como cruces inevitables entre estados interactuantes (en todos los sistemas estudiados, la falta de simetría en el sistema debido a las fluctuaciones térmicas hace que todos los cruces sean inevitables y no hay cruces evitables), lo que da lugar a cambios en las poblaciones electrónicas correspondientes. Valores mayores a S_{lim} se consideran cruces inevitables “triviales” entre estados no interactuantes, con una probabilidad de 1 para que la población del estado α en t se reasigne al estado β en $t + \delta t$, con $t < \delta t \leq \Delta t$. Así, el estado electrónico adiabático actual experimenta cambios a lo largo de la simulación NEXMD, ya sea según las predicciones de saltos hechas dentro del marco de FSSH o por cruces inevitables detectados por el algoritmo Min-Cost.

2.4.2. Decoherencia electrónica.

La coherencia electrónica se refiere a la propiedad de mantener relaciones cuánticas bien definidas entre estados de un sistema electrónico a lo largo del tiempo^{105,106}. En términos simples, implica que las propiedades cuánticas permanecen sin cambios durante la evolución temporal del sistema, como la superposición de estados, la diferencia de fase y la interferencia cuántica. Sin embargo, la coherencia puede perderse debido a la interacción con el entorno, fenómeno conocido como decoherencia electrónica^{107,108}, donde perturbaciones externas llevan a la pérdida de relaciones cuánticas, siendo esencial para comprender la transición de sistemas cuánticos hacia comportamientos más clásicos en contacto con el entorno. En el caso de métodos híbridos clásico/cuánticos, como son EHR y SH utilizados en esta tesis, la pérdida de coherencia del subsistema cuántico (electrónico) se debe a fluctuaciones introducidas por el subsistema clásico (nuclear).

La decoherencia electrónica es un fenómeno crítico en FSSH^{108–116}. En el enfoque estándar de Tully^{90,108,117}, la propagación de los coeficientes electrónicos considerando una única fuerza nuclear (y mismas velocidades $\dot{\mathbf{R}}$ en el término $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ de la ecuación (2.21)) calculada sobre un mismo estado electrónico sobre una partícula, cuando debería considerarse la contribución de distintos paquetes de ondas nucleares que evolucionan sobre distintos estados electrónicos, conduce a una sobreestimación de la coherencia. Esta

particularidad se acentúa más en sistemas donde las simulaciones no pueden extenderse a más de unos cientos debido al costo computacional. La introducción de decoherencia es crucial para mejorar la precisión de las simulaciones, ya que refleja la transición de comportamientos cuánticos a clásicos.

Para abordar la decoherencia en FSSH, se han propuesto varios métodos^{109–116}. En esta tesis empleamos el enfoque de *Instantaneous Decoherence* (ID)¹⁰⁸ o Decoherencia Instantánea, que restablece instantáneamente los coeficientes cuánticos después de un salto. Este método se basa en la suposición de que los paquetes de ondas divergentes se separarán instantáneamente en el espacio de fase, evolucionando de manera independiente. En este procedimiento, la función de onda electrónica se reinicia como un estado puro, permitiendo que los coeficientes evolucionen según la ecuación (2.19). Durante este proceso, el paquete de ondas electrónico se ensancha, transfiriendo parte de la población a otros estados y permitiendo saltos en el sistema clásico. Después de cada salto, permitido o prohibido, los coeficientes cuánticos se reinician, asignando un coeficiente de 1 al estado actual y haciendo 0 las poblaciones de los demás estados. Se ha demostrado¹⁰⁸ que el enfoque ID proporciona un método simple y económico para incluir la decoherencia en simulaciones de dinámica molecular no adiabática.

2.5. Cálculo de los estados excitados.

Como se ha planteado en trabajos anteriores^{93–95,118}, la aproximación CEO (*Collective Electron Oscillator*)^{119,120}, base del método NEXMD^{13–15} que utilizamos en esta tesis, se fundamenta en la resolución de la ecuación de movimiento de Hartree-Fock dependiente del tiempo (TDHF)^{81,121}. Esta ecuación modela la evolución de la matriz densidad de un solo electrón en presencia de un campo eléctrico externo¹¹⁹:

$$\rho_{mn}(t) = \langle \Psi(t) | c_m^\dagger c_n | \Psi(t) \rangle \quad (2.40)$$

donde $|\Psi(t)\rangle$ es la función de onda de múltiples electrones, $c_m^\dagger$ es el operador de aniquilación y c_n el de creación. Los índices n y m corresponden a las funciones base ortonormales e independientes linealmente de los orbitales atómicos (AO) $\{\chi_n\}$.

La matriz de densidad monoeléctronica:

$$\rho_{mn}^{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha | c_m^\dagger c_n | \Phi_\beta \rangle \quad (2.41)$$

se definen mediante los autoestados adiabáticos electrónicos α y β , donde las funciones de ondas ($\Phi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ y $\Phi_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$) asociadas a dichos estados son definidas en el marco aproximación CIS^{78,81}. Como se plantea en la referencia ⁹⁵, ρ^{gg} corresponde a la matriz densidad del estado fundamental¹²², mientras que $\rho^{g\alpha} = \xi_\alpha$ representa las matrices de densidad de transición (TD)¹¹⁹, que describen los cambios en la matriz densidad inducidos por transiciones ópticas desde el estado fundamental g hacia los estados excitados α , y son las autofunciones del operador de Liouville $\mathbf{L}$ para dos partículas^{119,121}:

$$\mathbf{L}\xi_\alpha = \Omega_\alpha \xi_\alpha = [\mathbf{F}(\rho^{gg}), \xi_\alpha] + [\mathbf{V}(\xi_\alpha), \rho^{gg}] \quad (2.42)$$

Donde Ω_α denota las energías electrónicas de transición para la excitación desde g hacia α , los autovectores ξ_α son ortonormales y el símbolo $[\dots]$ denota el conmutador de operadores. Por otra parte $\mathbf{F}(\rho^{gg})$ es la matriz de Fock para un solo electrón, con elementos matriciales $F_{mn}(\rho^{gg})$ de la forma¹¹⁹:

$$F_{mn}(\rho^{gg}) = h_{mn} + V_{mn}(\rho^{gg}) \quad (2.43)$$

$V_{mn}(\rho^{gg})$ contiene las interacciones Coulombianas:

$$V_{mn}(\rho^{gg}) = \sum_{k,l}^K \rho_{kl}^{gg} \left(\langle ml|nk \rangle - \frac{1}{2} \langle ml|kn \rangle \right) \quad (2.44)$$

donde los índices m , n , k y l varían sobre las funciones base de los orbitales atómicos y $\langle ml|nk \rangle$ es la integral doble bielectrónica, que representa las interacciones Coulombianas entre dos electrones:

$$\langle ml|nk \rangle = \int \chi_m^*(\mathbf{r}_1) \chi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_n(\mathbf{r}_1) \chi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.45)$$

con $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ como las coordenadas de cada electrón. Mientras, h_{mn} es el Hamiltoniano central de un solo cuerpo que describe la energía cinética y la atracción nuclear de un electrón:

$$\begin{aligned} h_{mn} &= \left\langle m \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^k \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|} \right| n \right\rangle \\ &= \int \chi_m^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|} \right) \chi_n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2.46)$$

Donde $\mathbf{R}_a$ representa las coordenadas nucleares del átomo a .

Como se señala en la referencia ¹¹⁸, en la resolución de la ecuación (2.42), se obtienen las energías de los estados excitados. Con estas soluciones, los gradientes de los estados excitados se calculan como:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \Omega_{\alpha} = Tr(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{F}(\rho^{gg}) \rho_{\alpha\alpha}) + Tr(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{V}(\xi_{\alpha}^{\dagger}) \xi_{\alpha}) \quad (2.47)$$

donde Tr hace alusión a la traza y $\rho_{\alpha\alpha}$ se define como:

$$\rho_{\alpha\alpha} = \left[[\xi_{\alpha}^{\dagger}, \rho^{gg}], \xi_{\alpha} \right] + Z_{\alpha\alpha} \quad (2.48)$$

y la matriz $Z_{\alpha\alpha}$ se calcula resolviendo la ecuación lineal:

$$\mathbf{L}Z_{\alpha\alpha} = - \left[\left(\left[[\rho^{gg}, \xi_{\alpha}^{\dagger}], \mathbf{V}(\xi_{\alpha}) \right] + \mathbf{V} \left(\frac{1}{2} [\xi_{\alpha}^{\dagger}, \rho^{gg}], \xi_{\alpha} \right) \right), \rho^{gg} \right] \quad (2.49)$$

Además, el método CEO^{123,124} permite calcular los vectores de acoplamiento no adiabático (NACR _{$\alpha\beta$}) entre dos estados excitados α y β , así como los términos de acoplamiento no adiabático (NACT _{$\alpha\beta$})^{118,125–128}:

$$\mathbf{d}_{\alpha\beta} = \frac{\text{Tr}(\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{F}(\rho^{gg}) \rho_{mn}^{\alpha\beta})}{\Omega_{\alpha} - \Omega_{\beta}} \quad (2.50)$$

y

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta} = \frac{\text{Tr} \left(\frac{d\mathbf{F}(\rho^{gg})}{dt} \rho_{mn}^{\alpha\beta} \right)}{\Omega_{\alpha} - \Omega_{\beta}} \quad (2.51)$$

Fundamentales para las simulaciones de dinámicas moleculares no-adiabáticas en estados excitados.

2.5.1. Localización espacial de las densidades de transición electrónica.

Retomemos la expresión (2.41), esta vez escrita para la transición del estado básico g a un estado excitado α :

$$\rho_{mn}^{g\alpha} = \langle \Phi_g(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | c_m^\dagger c_n | \Phi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \quad (2.52)$$

Como se plantea en la referencia ¹²⁹, los elementos diagonales ($\rho_{mm}^{g\alpha}$) representa variación de la densidad electrónica en el orbital atómico m producto de la excitación, mientras que los elementos no diagonales $\rho_{mn}^{g\alpha}$ ($m \neq n$) representan la probabilidad de transferencia electrónica entre los orbitales m y n ⁹⁵. Esta metodología permite analizar la relajación y redistribución de energía durante la dinámica molecular no adiabática en el estado excitado¹³⁰.

La fracción de la densidad de transición del estado electrónico α localizada en cada cromóforo específico X de un sistema molecular multicromofórico se obtiene mediante:

$$\delta_X^\alpha = (\rho^{g\alpha})_X^2 = \sum_{n_A m_A} (\rho_{n_A m_A}^{g\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{n_C m_C} (\rho_{n_C m_C}^{g\alpha})^2 \quad (2.53)$$

el subíndice A corre por los átomos correspondientes al fragmento X , mientras que el subíndice C corre por los átomos compartidos entre dos fragmentos. Para que sea válida esta expresión fue necesario utilizar el criterio de normalización $\sum_n (\rho_{nn}^{g\alpha})^2 = 1$, propio de CIS^{78,81}.

Asociado al cálculo de δ_X^α , podemos definir el número de participación (PN , del inglés *Participation Number*):

$$PN = \left[\sum_X^{N_d} (\delta_X^\alpha)^2 \right]^{-1} \quad (2.54)$$

PN nos permite conocer cuán localizada ($PN \approx 1$) o deslocalizada ($PN \approx \#$ total de fragmentos del sistema) está la energía del sistema. Rigurosamente, PN no solo

se emplea para el análisis de la distribución de δ_X^α , en esta tesis se utilizará también en otros contextos, explicitados en cada caso.

2.5.2. Método del Mínimo Flujo

El Método del Mínimo Flujo¹³¹ fue desarrollado para analizar y comprender la transferencia de energía vibracional en sistemas moleculares durante dinámicas no adiabáticas. Aunque originalmente se utilizó para estudiar cómo la energía vibracional se distribuye y fluye entre los modos normales instantáneos (INM)¹³¹ de una molécula y el baño solvente, en nuestra tesis nos enfocaremos en el flujo de δ_X^α entre las distintas unidades X de una molécula. Este enfoque permite obtener información detallada sobre los cambios en la transferencia de energía a lo largo del tiempo, identificar las unidades del sistema como donantes oceptoras de energía, y nos proporciona una descripción completa de la dinámica energética en sistemas moleculares complejos. A continuación, presentaremos los puntos clave del procedimiento:

1. Matriz F de Flujo de δ_i :

- En este paso se introduce la matriz F para mapear la transferencia de energía (o δ_X^α) en el sistema. Esta tiene que cumplir con ser antisimétrica ($F_{ij} = -F_{ji}$) y de dimensiones $N \times N$, donde N es el número total de unidades que conforman el sistema.

2. Criterio de Flujo Mínimo:

- Primero clasificamos las unidades como donantes (D) oceptoras (A) según los cambios en la δ_i . Será donante (D) si δ_i disminuye ($\Delta\delta_i < 0$), y aceptora (A) si δ_i aumenta ($\Delta\delta_i > 0$), donde i corre por las unidades que conforman el sistema. La variación de la δ_i para un intervalo de tiempo $[t_k, t_{k+1}]$ se calcula como: $\Delta\delta_i(t_k) = \delta_i(t_{k+1}) - \delta_i(t_k) = \sum_{j=1}^N F_{ij}$.
- Luego, seleccionamos la matriz F de forma que minimice la cantidad de energía intercambiada entre unidades. Para garantizar esto se considera que δ_i fluye exclusivamente de las unidades D a las A .

3. Transferencia de Energía y Probabilidades de Flujo:

- Ahora introducimos la probabilidad de flujo de δ_i entre las unidades i y j :

$$P_{ij} = \frac{|\Delta\delta_i|\Delta\delta_j}{\delta_{int}^2} \quad (i \in D, j \in A) \quad (2.55)$$

donde $\delta_{int} = \sum_{i \in D} |\Delta\delta_i| = \sum_{i \in A} \Delta\delta_j$.

- Luego proponemos: $F_{ij} = \delta_{int} P_{ij}$. Lo que nos permite plantear la siguiente definición:

$$F_{ij} = -F_{ji} = \frac{|\Delta\delta_i|\Delta\delta_j}{\delta_{int}} \quad (i \in D, j \in A) \quad (2.56)$$

- Si queremos conocer el flujo acumulado a un tiempo t_k , solo necesitamos emplear la siguiente expresión: $F_{ij}^{ac}(t_k) = \sum_{s=0}^k F_{ij}(t_s)$.

2.6. Modos Normales de Equilibrio.

Los modos normales de equilibrio (ENM, del inglés *Equilibrium normal modes*)^{76,132}, en el contexto de la teoría de vibraciones moleculares, se refieren a las vibraciones permitidas para una molécula en su estado de equilibrio. Cada modo normal representa una vibración independiente de la molécula. En general, hay $3N$ modos normales para una molécula con N átomos. Estos modos incluyen traslaciones, rotaciones y vibraciones.

La energía cinética de vibración puede ser escrita como:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N m_a [(\dot{x}_a)^2 + (\dot{y}_a)^2 + (\dot{z}_a)^2] \quad (2.57)$$

Donde x_a , y_a y z_a son las coordenadas cartesianas del átomo a , por cuestiones prácticas es usual escoger un sistema de referencia fijo en el cuerpo. Si introducimos ahora los desplazamientos cartesianos ponderados en masa^{96,132}, $q_{3a-2} = \sqrt{m_a}(x_a - x_{0,i})$, $q_{3a-1} = \sqrt{m_a}(y_a - y_{0,i})$ y $q_{3a} = \sqrt{m_a}(z_a - z_{0,a})$, respecto a las coordenadas de equilibrio $\mathbf{R}_{0,a} = (x_{0,a}, y_{0,a}, z_{0,a})$, la energía cinética queda como¹³²:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.58)$$

Por otra parte, la energía de la superficie potencial sobre la que evoluciona la molécula puede ser expresada en función de los desplazamientos ponderados por masa q_i ($V = V(q_0, q_1, \dots, q_{3N})$). Un desarrollo de Taylor de V , alrededor de la posición de equilibrio $\mathbf{R}_0$, nos deja con la siguiente expresión¹³²:

$$V = V(\mathbf{R}_0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V(\mathbf{R}_0)}{\partial q_i} \right) q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_0)}{\partial q_i \partial q_j} \right) \partial q_i \partial q_j + \dots \quad (2.59)$$

Ya que estamos en un punto de extremo (mínimo de energía), $\left(\frac{\partial V(\mathbf{R}_0)}{\partial q_i} \right) = 0$, y si truncamos el desarrollo hasta la segunda derivada, nos queda entonces:

$$V = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_0)}{\partial q_i \partial q_j} \right) \partial q_i \partial q_j \quad (2.60)$$

El término $\left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_0)}{\partial q_i \partial q_j} \right)$ corresponde a los elementos matriciales H_{ij} de la matriz Hessiana $\mathbf{H}$ ^{76,132} ponderada por la masa. Para conocer las ecuaciones de movimiento que gobiernan al sistema es necesario desarrollar la siguiente expresión:

$$\frac{d^2 q_j}{dt^2} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (2.61)$$

Resolviendo la derivada $\partial V / \partial q_j$, se obtiene:

$$\ddot{q}_j + \sum_{k=1}^{3N} H_{jk} q_k = 0 \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (2.62)$$

Que consiste en un set de ecuaciones acopladas. Lo ideal sería trabajar con ecuaciones desacopladas. Con este fin escribimos los desplazamientos ponderados por masa como combinación lineal de unas nuevas coordenadas Q_i que cumplan con esto¹³²:

$$q_j = \sum_{i=1}^{3N} l_{ji} Q_i \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (2.63)$$

Donde l_{ji} son coeficientes por determinar. Si pasamos a una notación matricial, podemos plantear:

$$\mathbf{q} = \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad (2.64)$$

Aquí $\mathbf{q}$ y $\mathbf{Q}$ son vectores columnas que contienen a los elementos q_j y Q_i respectivamente, mientras $\mathbf{L}$ contiene a los elementos matriciales (coeficientes) l_{ji} . Siguiendo esta idea, la energía potencial la podemos escribir como:

$$V = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{q} \quad (2.65)$$

Donde $\mathbf{q}^\dagger$ es la traspuesta de $\mathbf{q}$. Sustituyendo (2.64) en (2.65) podemos escribir:

$$V = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{L}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad (2.66)$$

Donde hemos hecho uso de las propiedades $(\mathbf{L}\mathbf{Q})^\dagger = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{L}^\dagger = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{L}^{-1}$, al ser $\mathbf{L}$ una matriz de número reales. Si ahora escogemos $\mathbf{L}$ de forma tal que sea la matriz de los autovectores de $\mathbf{H}$, podemos escribir:

$$V = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 \quad (2.67)$$

Aquí $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal que contiene los autovalores ω_i^2 de $\mathbf{H}$. Desde aquí es fácil deducir el nuevo set desacoplado de ecuaciones de movimiento:

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i^2 = 0 \quad (2.68)$$

Para la energía cinética tenemos:

$$K = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \mathbf{L}^\dagger \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad (2.69)$$

En donde hemos vuelto a hacer uso de una notación matricial. A su vez, las componentes Q_i se pueden escribir como combinación lineal de los desplazamientos ponderados por masa, de forma que:

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N} l_{ji} q_j = \sum_{j=1}^{3N} L_{ji} S_j \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.70)$$

Donde $L_{3i-x,j} = \sqrt{m_i} l_{3i-x,j}$ ($x = 1,2,3$), $S_{3i-2} = (x_i - x_{0,i})$, $S_{3i-1} = (y_i - y_{0,i})$ y $S_{3i} = (z_i - z_{0,i})$ ⁹⁶. De este modo, los modos normales de vibración quedan definidos por sus coordenadas Q_i en el espacio de los modos (q_j en el espacio cartesiano) y sus frecuencias de vibración $f_i = \omega_i/2\pi$.

El estudio de los modos normales de equilibrio en una molécula es fundamental en la descripción de sus propiedades vibracionales. Nos proporciona información valiosa para comprender y caracterizar la dinámica molecular, la estabilidad y las propiedades del sistema bajo exploración.

2.7. Restricciones a las vibraciones.

2.7.1. RATTLE

El algoritmo RATTLE⁵¹, es un procedimiento para integrar las ecuaciones de movimiento de moléculas con restricciones internas manteniendo el uso de las coordenadas cartesianas como variables dinámicas. Su obtención se deriva del método SHAKE^{52,63}, obtenido para ser empleado en Verlet^{63,65,133} o Leap-Frog^{63,134}, mientras que RATTLE es desarrollado para Verlet de Velocidades⁶³⁻⁶⁵. Habiendo planteado esta relación, y aunque el desarrollo histórico de estos dos algoritmos pasa primero por desarrollar SHAKE, en este trabajo obtendremos directamente las expresiones para RATTLE.

Partamos de las ecuaciones de movimiento de Verlet de Velocidades⁶³⁻⁶⁵:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.71)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2.72)$$

Donde $\mathbf{F}$ hace alusión a las fuerzas físicas de interacción intermolecular e intramolecular. Cuando existen restricciones internas, estas ecuaciones se pueden reescribir como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{G}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.73)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{G}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{G}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2.74)$$

$\mathbf{G}$ incluye las fuerzas asociadas con las restricciones.

Un problema importante asociado con el uso de esta ecuación es que incluso si se conociera y usara la $\mathbf{G}$ exacta, las restricciones intramoleculares eventualmente se violarían debido al hecho de que el algoritmo no es exacto. Se plantea entonces una aproximación para $\mathbf{G}$ que requiera que $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ y $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ satisfagan las restricciones (al menos hasta una precisión deseada). Nuestras ecuaciones podrían quedar entonces como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{G}_R(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.75)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{G}_R(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{G}_R(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2.76)$$

donde $\mathbf{G}_R$ es la aproximación que se propone y se determina a cada paso temporal de forma que cumpla con las restricciones impuestas.

El enfoque descrito es efectivo para determinar las posiciones, ya que podemos emplear un esquema iterativo similar al presentado en la siguiente sección para calcular $\mathbf{G}_R(t)$. Sin embargo, resulta impracticable utilizar este mismo enfoque para calcular las velocidades. De acuerdo con la ecuación (2.76), es necesario evaluar $\mathbf{G}_R(t + \Delta t)$ para determinar $\mathbf{v}(t + \Delta t)$. No obstante, no es posible encontrar un esquema iterativo sencillo que satisfaga tanto las restricciones de las velocidades como las restricciones de las posiciones $\mathbf{r}(t + 2\Delta t)$ que se determinarán en el siguiente paso temporal y que, además, dependen de las propias velocidades $\mathbf{v}(t + \Delta t)$. Para solucionar este problema sustituiremos la aproximación $\mathbf{G}_R(t + \Delta t)$ por $\mathbf{G}_V(t)$, de tal forma que cumpla las restricciones impuestas a las velocidades. De esta manera primero encontramos $\mathbf{G}_R(t)$ de forma que se cumplan las restricciones impuestas a las posiciones y luego hallaremos $\mathbf{G}_V(t)$ asegurándonos que se cumplan las restricciones de las velocidades.

Siguiendo el razonamiento anterior la ecuación para las velocidades queda ahora como:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{G}_R(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{G}_V(t)}{2m} \Delta t \quad (2.77)$$

2.7.2. FrozeNM

El algoritmo FrozeNM fue concebido inicialmente para “congelar” ENMs⁹⁶, pero se ha demostrado su validez a la hora de restringir cualquier set de direcciones ortogonales¹³⁰. En esta sección describimos la deducción de sus ecuaciones originales para restringir el movimiento de modos normales⁹⁶:

Consideremos un sistema molecular con R restricciones a los modos normales $\{Q\}$, de tal forma que el modo normal j –ésimo está congelado en su valor inicial, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\sigma_j(t) = Q_j(t) - Q_j(0) = \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} \{S_k(t) - S_k(0)\} = 0 \quad (j = 1, \dots, R) \quad (2.78)$$

Si a las ecuaciones clásicas del movimiento le aplicamos sus correspondientes multiplicadores de Lagrange λ_j las podemos escribir como:

$$m_{S_i} \ddot{S}_i(t) = -\frac{\partial E}{\partial S_i} - \frac{\partial}{\partial S_i} \sum_{j=1}^R \lambda_j(t) \sigma_j(t) \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.79)$$

Donde m_{S_i} es la masa del átomo i –ésimo asociado a S_i , y se asume que hay una asignación única entre cada λ_j y Q_j .

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{\partial \sigma_j(t)}{\partial S_i} = \frac{\partial}{\partial S_i} \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} (S_k(t) - S_k(0)) = L_{ij} \quad (j = 1, \dots, R; i = 1, \dots, 3N) \quad (2.80)$$

podemos describir la ecuación (2.79) como:

$$m_{S_i} a_i(t) = F_i(t) - \sum_{j=1}^R \lambda_j(t) L_{ij} = F_i(t) + G_{R_i}(t) \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.81)$$

donde $a_i(t)$ es la aceleración, además de definir la fuerza $F_i(t)$ como $-\partial E/\partial S_i$ y a $G_{R_i}(t) = -\sum_{j=1}^R \lambda_j(t) L_{ij}$ como las restricciones a nuestro sistema, como vimos en la sección anterior.

De acuerdo con el algoritmo Verlet de Velocidades⁶³⁻⁶⁵, el desplazamiento sin restricciones S_i^u a cada paso temporal Δt es calculado como:

$$S_i^u(t + \Delta t) = S_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2 F_i(t)}{2m_{S_i}} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.82)$$

donde $v_i(t)$ es la velocidad en la dirección de $S_i(t)$. Cuando le agregamos las restricciones nos queda:

$$\begin{aligned} S_i(t + \Delta t) &= S_i^u(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_{S_i}} G_{Ri}(t) \\ &= S_i^u(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{2m_{S_i}} \sum_{j=1}^R \lambda_j(t) L_{ij} \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.83)$$

Como la ecuación (2.78) debe ser válida en todo momento de la propagación, utilizando las ecuaciones (2.82) y (2.83) obtenemos:

$$\begin{aligned} \sigma_j(t + \Delta t) &= Q_j(t + \Delta t) - Q_j(t) \\ &= \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} \left\{ v_k(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2 F_k(t)}{2m_{S_k}} \right\} - \frac{\Delta t^2}{2} \sum_{i=1}^R \lambda_i(t) \sum_{k=1}^{3N} \frac{L_{kj} L_{ki}}{m_{S_k}} = 0 \end{aligned} \quad (2.84)$$

$(j = 1, \dots, R)$

Como la matriz L es ortogonal, de lo que se desprende que $\sum_{k=1}^{3N} l_{kj} l_{ki} = \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} m_{S_k}^{-1} L_{ki} = \delta_{ji}$, obtenemos:

$$\lambda_j(t) = 2\Delta t^{-2} \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} \left\{ v_k(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2 F_k(t)}{2m_{S_k}} \right\} \quad (j = 1, \dots, R) \quad (2.85)$$

En el algoritmo Verlet de Velocidades⁶³⁻⁶⁵, las nuevas velocidades se obtienen como:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}(a_i(t) + a_i(t + \Delta t))\Delta t \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.86)$$

Empleando la ecuación (2.81) podemos escribir:

$$\begin{aligned} v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_{S_i}} \left\{ (F_i(t) + F_i(t + \Delta t)) - \sum_{j=1}^R L_{ij} (\lambda_j(t) + \lambda_j(t + \Delta t)) \right\} \\ &= v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_{S_i}} (F_i(t) + F_i(t + \Delta t) + G_{R_i}(t) + G_{R_i}(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (2.87)$$

$(j = 1, \dots, 3N)$

donde $G_{R_i}(t + \Delta t) = -\sum_{j=1}^R L_{ij}\lambda_j(t + \Delta t)$. Como ya discutimos en la sección anterior, la ecuación (2.87) no puede ser usada para obtener $v_i(t + \Delta t)$ ya que $G_{R_i}(t + \Delta t)$ y por consiguiente $\lambda_j(t + \Delta t)$ no se pueden ser obtener de un esquema simple de iteración. Para resolver este problema se define $G_{R_i}(t + \Delta t) = G_{V_i}(t)$, que es lo mismo que hacer $\lambda_j(t + \Delta t) = \gamma_j(t)$, quedando ahora la ecuación (2.87) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} v_i(t + \Delta t) &= v_i^u(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m_{S_i}} (G_{R_i}(t) + G_{V_i}(t)) \\ &= v_i^u(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2m_{S_i}} \sum_{j=1}^R L_{ij} (\lambda_j(t) + \gamma_j(t)) \end{aligned} \quad (2.88)$$

$(i = 1, \dots, 3N)$

donde las velocidades sin restricciones están dadas por la expresión:

$$v_i^u(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_{s_i}} (F_i(t) + F_i(t + \Delta t)) \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.89)$$

Para obtener los valores $\gamma_j(t)$, utilizamos la ecuación de las velocidades de los ENMs, escrita en este caso en función de sus coordenadas cartesianas:

$$\dot{Q}_i(t + \Delta t) = \sum_{k=1}^{3N} L_{ki} v_k(t + \Delta t) \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (2.90)$$

Teniendo en cuenta que $\dot{Q}_i(t + \Delta t) = 0$ para las R restricciones de los ENMs, y substituyendo la ecuación (2.88) en (2.90) finalmente obtenemos:

$$\gamma_j(t) = 2\Delta t^{-1} \sum_{k=1}^{3N} L_{kj} v_k^u(t + \Delta t) - \lambda_j(t) \quad (j = 1, \dots, R) \quad (2.91)$$

En total, las ecuaciones (2.83), (2.85), (2.88) y (2.91) resumen la aplicación del algoritmo FrozeNM. Generalizar el método para el “congelamiento” de otras direcciones ortogonales no supone una gran dificultad, como se indica en la sección 3.2.1.

2.8. Descomposición en Valores Singulares

En el análisis vibrónico de los sistemas tratados en esta tesis, serán de gran utilidad los NACRs. Con el fin de facilitar el trabajo con dichos vectores es conveniente la construcción de una base vectorial ortonormal que sirva de representación de los NACRs recopilados en cada set de trayectorias propagadas. Con este fin utilizaremos el método de Descomposición en Valores singulares (SVD, por *Singular Value Decomposition*)^{135–137}.

El método SVD es especialmente útil para encontrar una base ortogonal para cualquier matriz $\mathbf{A}$ de tamaño $M \times N$, con $M \geq N$ y, en particular, para expresar $\mathbf{A}$ como una combinación lineal de estos vectores. Dicho método consiste en descomponer $\mathbf{A}$ en tres matrices $\mathbf{U}$, $\mathbf{W}$ y $\mathbf{V}^T$ de la siguiente forma:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{V}^T \quad (2.92)$$

La matriz $\mathbf{W}$ es una matriz diagonal de tamaño $N \times N$ y contiene los valores singulares de $\mathbf{A}$. Estos valores son números reales no negativos dispuestos en orden descendente a lo largo de la diagonal, es decir, $\mathbf{W}$ tiene la forma de una matriz diagonal con valores singulares $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k$, donde k es el rango de $\mathbf{A}$. Los valores singulares son especialmente importantes en el método SVD porque representan la magnitud o importancia relativa de cada vector singular en la transformación de la matriz $\mathbf{A}$.

La matriz $\mathbf{U}$ es de tamaño $M \times N$ y contiene los vectores singulares izquierdos (llamados así por su relación con los valores singulares contenidos en $\mathbf{W}$). Estos vectores forman una base ortogonal para el dominio de $\mathbf{A}$. Están contenidos como columnas ortogonales en la matriz $\mathbf{U}$ y son fundamentales para transformar las coordenadas originales de $\mathbf{A}$ en un sistema de coordenadas nuevo y ortogonal. Se ordenan de acuerdo con la importancia de los valores singulares correspondientes en la matriz $\mathbf{W}$, es decir, los primeros vectores singulares en $\mathbf{U}$ tienen una contribución más significativa a la representación de $\mathbf{A}$ que los vectores singulares posteriores.

La matriz $\mathbf{V}^T$ es la transposición de una matriz $\mathbf{V}$, de tamaño $N \times N$. Al igual que $\mathbf{U}$, $\mathbf{V}$ también contiene columnas ortogonales entre sí. Estas columnas forman una base para el codominio de $\mathbf{A}$. En otras palabras, las columnas de $\mathbf{V}$ representan los "vectores singulares derechos" que permiten la transformación del sistema de coordenadas ortogonal de $\mathbf{U}$ a las coordenadas originales de $\mathbf{A}$.

Para encontrar una base para la matriz $\mathbf{A}$ utilizando SVD, podemos considerar los primeros k vectores singulares izquierdos en $\mathbf{U}$, donde k es el rango de $\mathbf{A}$ (número de valores singulares no nulos). Así, podemos expresar $\mathbf{A}$ como una combinación lineal de los k primeros vectores singulares izquierdos, ponderados por los valores singulares correspondientes de la matriz $\mathbf{W}$. De esta manera, el método SVD nos permite encontrar una

representación compacta y precisa de la matriz $\mathbf{A}$ mediante la combinación lineal de los vectores singulares más importantes.

Esta propiedad del método SVD es valiosa en aplicaciones como reducción de dimensionalidad y compresión de datos, ya que podemos aproximar $\mathbf{A}$ utilizando solo los primeros k vectores y sus valores singulares asociados, lo que puede ser mucho más eficiente en términos computacionales y de almacenamiento.

En nuestro caso en concreto, construimos la matriz $\mathbf{A}$ de dimensión $3N \times K$, siendo N es el número de átomos de nuestro sistema y K la cantidad de NACRs de interés recopilados de nuestras trayectorias, incluidos como vectores columnas de $\mathbf{A}$.

2.9. Implementación de NEXMD.

En esta sección se intentará dar una visión ilustrativa y resumida sobre cómo se implementa el paquete NEXMD^{13–15}. Con tal objetivo, el esquema de la **Figura 2.2** muestra un diagrama de flujo del paquete.

2.9.1. Condiciones Iniciales.

En nuestras simulaciones NEXMD, los métodos FSSH y EHR requieren propagar un conjunto de trayectorias independientes. En esto juega un rol esencial la preparación de las condiciones iniciales. Este paso es fundamental para asegurar un muestreo inicial adecuado del espacio conformacional que represente el conjunto equilibrado de moléculas en las condiciones termodinámicas dadas.

Para lograr esto, realizamos una dinámica de Born-Oppenheimer prolongada en el estado fundamental. Durante esta dinámica, permitimos que el sistema alcance el equilibrio

térmico. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico, continuamos la dinámica para generar un conjunto de posiciones y velocidades iniciales que servirán como punto de partida para las simulaciones de estados excitados.

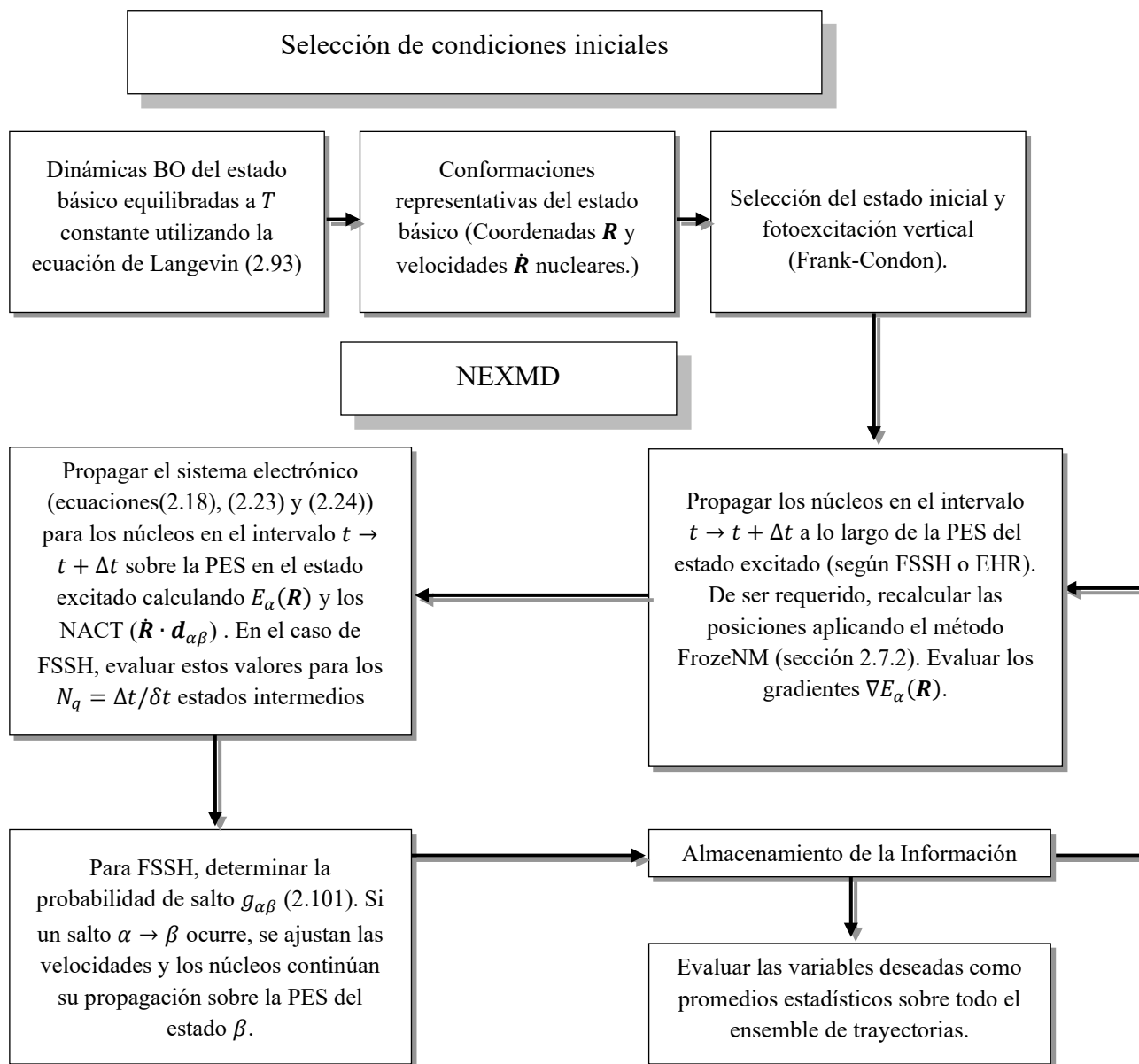


Figura 2.2. Diagrama de flujo del algoritmo NEXMD.

Este enfoque nos permite obtener condiciones iniciales adecuadas que reflejen el equilibrio termodinámico del sistema. Al garantizar que las moléculas estén en un estado equilibrado antes de la excitación electrónica, podemos obtener resultados más precisos y realistas en nuestras simulaciones NEXMD. Este paso preliminar es esencial para capturar de manera efectiva los fenómenos de transferencia de energía y procesos fotoinducidos en el sistema molecular.

La ecuación de movimiento de Langevin a temperatura constante para el núcleo de masa M_i , en el estado fundamental es^{13,138}:

$$M_i \ddot{R}_i(t) = -\nabla E_g(\mathbf{R}(t)) - \gamma M_i \dot{R}_i(t) + \mathfrak{F}_i(t) \quad (2.93)$$

Donde $R_i(t)$, $\dot{R}_i(t)$ y $\ddot{R}_i(t)$ son su posición en el tiempo t , y su velocidad y aceleración, respectivamente. Por su parte, $\mathfrak{F}_i(t)$ es una fuerza estocástica que depende de la temperatura y del coeficiente de fricción γ y está determinada por¹³⁸:

$$\langle \mathfrak{F}_i(t) \mathfrak{F}_j(t + \Delta t) \rangle = 2M_i \gamma k_B T \delta_{ij} \delta(\Delta t) \quad (2.94)$$

donde δ_{ij} y $\delta(\Delta t)$ son las funciones delta de Kronecker y de Dirac, mientras que k_B es la constante de Boltzmann. El símbolo $\langle \ \rangle$ denota un promedio sobre el tiempo.

2.9.2. Espectro de Absorción y Población Inicial.

En el proceso de simulación de espectros de absorción molecular, se realizan cálculos de energías E_α y fuerzas de oscilador f_α para cada estado excitado α , teniendo en cuenta las geometrías muestreadas. Las fuerzas de oscilador están relacionadas con la intensidad de absorción de cada estado electrónico y se calculan mediante la ecuación⁷⁶:

$$f_\alpha = \frac{2}{3} \Delta E_{0\alpha} \mu_{0\alpha}^2 \quad (2.95)$$

aquí, $\Delta E_{0\alpha} = E_\alpha - E_0$ es la diferencia de energía entre el estado excitado α y el estado fundamental, $\mu_{0\alpha} = \langle \phi_0 | p | \phi_\alpha \rangle$ representa el momento dipolar de transición, donde p es el momento dipolar eléctrico definido en función de las cargas q_i en las coordenadas r_i como $p = \sum_i q_i r_i$, mientras, ϕ_0 es la función de onda electrónica del estado fundamental y ϕ_α es la función de onda correspondiente al estado excitado α

En función de esto podemos determinar la absorbancia de nuestro espectro como¹³:

$$A_\alpha(E) = f_\alpha \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_\alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.96)$$

Esta ecuación se corresponde con una distribución gaussiana, donde $\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}}$ y $FWHM$ es el ancho a la mitad de la altura de la distribución. Los valores de E alrededor de E_α se calculan como^{94,95}:

$$E = E_\alpha - 2FWHM + \frac{4kFWHM}{N_p} \quad (k = 1, \dots, N_g) \quad (2.97)$$

aquí, N_p es el número de puntos con los que vamos a construir nuestra curva gaussiana.

Para determinar la probabilidad P_α de que un determinado estado electrónico α sea poblado, luego de que sobre el sistema actúe un láser de energía E_l , se utiliza la siguiente expresión¹³:

$$P_\alpha(E) = f_\alpha \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E_l - E_\alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.98)$$

En donde se ha tenido en cuenta que la excitación ocurre en una ventana de Franck-Condon^{13,139}. Para asegurarnos que la probabilidad sea normalizada, hacemos:

$$P'_\alpha(E) = \frac{P_\alpha}{\sum_{\beta=1}^N P_\beta(E)} \quad (2.99)$$

Con el objetivo de simular la realidad, generamos un número aleatorio ε ($0 < \varepsilon < 1$), que nos permitirá seleccionar el estado electrónico k que se puebla inicialmente, según el criterio¹³:

$$\sum_{\alpha=1}^k P'_{\alpha-1}(E) < \varepsilon < \sum_{\alpha=1}^k P'_\alpha(E) \quad (2.100)$$

Las fluctuaciones térmicas y la determinación estocástica de los estados iniciales contribuyen a la variabilidad en el número de estados adiabáticos entre diferentes configuraciones¹³. Además, para evitar la sincronización entre las trayectorias, se asigna una semilla aleatoria única a cada trayectoria mediante el generador de números¹³.

2.9.3. Propagación de los grados de libertad nucleares y electrónicos en estados excitados.

En esta tesis hemos empleado dos métodos distintos para propagar los grados de libertad nucleares. En el caso de EHR, los núcleos se mueven bajo la influencia de un potencial medio, donde la fuerza que los mueve viene caracterizada por la ecuación (2.26). Mientras, para el caso FSSH, los núcleos evolucionan en una superficie de energía potencial de un único estado excitado a la vez (ecuación (2.27)).

En ambos casos, EHR y FSSH, para resolver las ecuaciones de movimiento nuclear se utiliza el algoritmo de Verlet de Velocidades⁶³⁻⁶⁵. Los coeficientes electrónicos, dados por

las ecuaciones (2.23) y (2.24), se hallan utilizando el algoritmo de Runge-Kutta-Verner de 5to y 6to orden^{140–142}. De esta manera, dichas ecuaciones se resuelven simultáneamente a lo largo de la trayectoria $\mathbf{R}(t)$, lo cual es esencial para la propagación híbrida cuántica-clásica.

En la dinámica electrónica ultrarrápida, es necesario utilizar un paso de tiempo cuántico pequeño, $\delta t \leq \Delta t$, para la propagación de los coeficientes electrónicos. En cada paso de tiempo clásico, Δt , se calculan las fuerzas, mientras que, en cada paso de tiempo cuántico, δt , se evalúan las energías de los estados excitados $E_\alpha(\mathbf{R}(t))$ y los vectores de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ entre todos los pares de estados excitados. Las coordenadas nucleares en $t + n\delta t$ ($n = 0, \dots, N_q - 1 = (\Delta t/\delta t) - 1$) se obtienen utilizando las ecuaciones de Verlet de Velocidades con $\dot{\mathbf{R}}$ y $\ddot{\mathbf{R}}$ evaluados en t , y de ser requerido, luego de dicha propagación, las coordenadas pueden ser modificadas a través del método FrozeNM, explicado en la sección 2.7.2.

Es importante que el valor de δt sea lo suficientemente pequeño para capturar los picos de fuertes acoplamientos no adiabáticos y evitar subestimar la transferencia de población electrónica^{94,95}. En el caso de EHR, los acoplamientos no adiabáticos inciden tanto en la propagación de los coeficientes electrónicos (ecuaciones (2.23) y (2.24)) como en la propagación nuclear (ecuación (2.26)). Este sugiere la utilización de un mismo paso de integración para ambas propagaciones. Sin embargo, en FSSH, el acoplamiento no adiabático no aparece en las ecuaciones de propagación nuclear (ecuación (2.27)) y por lo tanto pueden utilizarse pasos cuánticos δt y clásicos Δt distintos tal que $\delta t < \Delta t$. Las probabilidades de salto $g_{\alpha\beta}$ se calculan en cada Δt mediante la suma de las contribuciones $b_{\beta\alpha}$ de todos los δt incluidos en un mismo intervalo clásico ($\Delta t = N_q \delta t$)⁹⁴. Esto se logra reemplazando la expresión $b_{\beta\alpha} \Delta t$ de la ecuación (2.34) por $b_{\beta\alpha} \delta t$, obteniendo así la ecuación para el cálculo de las probabilidades de salto:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\delta t \sum_{j=1}^{N_q} b_{\beta\alpha}}{a_{\alpha\alpha}} \quad (2.101)$$

Capítulo 3

Dinámica Vibrónica con Restricciones

En el diseño de nuevos materiales moleculares y sólidos, uno de los principales desafíos radica en identificar los grados de libertad electrónicos y estructurales que desempeñan un papel fundamental en los procesos fisicoquímicos que tienen lugar. Estos procesos abarcan desde la transferencia de carga y energía hasta la relajación no radiativa, la estabilidad molecular y la reactividad, entre otros. En esta búsqueda por comprender la dinámica molecular en sistemas complejos, los modos normales de vibración desempeñan un papel clave. Estos modos describen las oscilaciones colectivas de átomos en una molécula y son fundamentales para entender sus propiedades y comportamientos. Sin embargo, en sistemas con movimientos nucleares complejos, la identificación exclusiva de los modos normales puede no ser suficiente para capturar todos los aspectos relevantes.

El origen de FrozeNM se encuentra en la congelación de los modos normales de vibración⁹⁶, pero su adaptación permite también restringir selectivamente direcciones específicas de movimiento¹³⁰ más allá de estos modos. Esto nos brinda una herramienta poderosa para focalizar la atención en los movimientos nucleares claves involucrados en procesos de transferencia de energía y relajación en sistemas multicromofóricos.

En este capítulo, exploraremos la importancia de la aplicación del algoritmo FrozeNM en simulaciones de dinámica molecular no-adiabática para estudiar procesos fotoinducidos en sistemas moleculares multicromofóricos. Mediante el congelamiento de los modos activos o de las direcciones específicas de movimiento, podremos elucidar los mecanismos de relajación y redistribución electrónica y vibracional con un enfoque preciso y detallado. Los resultados mostrados a continuación han sido publicados y forman parte de las referencias^{96,130}.

3.1. Modos Normales de Vibración en el 23PPE.

Para ilustrar un ejemplo práctico, hemos empleado el algoritmo FrozeNM para analizar el impacto que tiene las restricciones impuestas a los modos normales de vibración en la transferencia de energía no adiabática que ocurre entre bloques de construcción de dendrímeros de polifenileno etinileno (PPE). Previamente, el código NEXMD ha sido aplicado exitosamente para simular la relajación y redistribución electrónica y vibracional intramolecular en varios dendrímeros PPE^{15–17,143–146}. Nosotros nos centraremos en el sistema modelo 23PPE, representado en la **Figura 3.1** (a), compuesto por unidades cromóforas lineales de PPE con dos y tres anillos unidos mediante sustitución *meta*. Este sistema molecular comparte similitudes con dendrímeros de captación de luz más complejos, como el nanostar^{147–151}, y la ramificación *meta* es relevante para la localización de excitaciones dentro de cada fragmento lineal. El sistema 23PPE ha demostrado ser altamente eficiente en la transferencia electrónica y vibracional unidireccional del segmento de dos anillos lineales al segmento de tres anillos^{15,145,146}. Durante este proceso de transferencia de energía ultrarrápida, los acoplamientos no adiabáticos participan con la colaboración de algunos modos normales activos en estados excitados^{49,66}. Por lo tanto, el sistema 23PPE representa un buen modelo para analizar las contribuciones de los modos normales en la relajación electrónica ultrarrápida y no adiabática que se produce después de la fotoexcitación. Nuestros resultados demuestran que, al congelar un pequeño subconjunto de modos normales activos, caracterizados por su contribución en la dirección de la transferencia de energía, es posible ralentizar significativamente la relajación electrónica, lo que destaca la utilidad y versatilidad de la herramienta FrozeNM en diversas aplicaciones.

3.1.1. Detalles computacionales.

La fotoexcitación y subsiguiente relajación electrónica del sistema molecular 23PPE (ver **Figura 3.1** (a)) es simulada utilizando el paquete NEXMD^{13–15}. En este caso en particular el algoritmo empleado para propagar los núcleos fue FSSH. Las simulaciones de dinámica molecular en estados excitados se realizaron a energía constante. Las condiciones iniciales se obtuvieron a partir de coordenadas y velocidades recolectadas de 1 ns de una simulación equilibrada de dinámica molecular en el estado fundamental a 300 K con un coeficiente de fricción de Langevin $\gamma = 20.0 \text{ ps}^{-1}$. Para cada conjunto de restricciones seleccionadas de modos normales de equilibrio, se realizaron seiscientas (600) trayectorias individuales de NEXMD a partir de estas condiciones iniciales, promoviendo

instantáneamente el sistema al segundo estado excitado S_2 . Se utilizaron pasos de tiempo

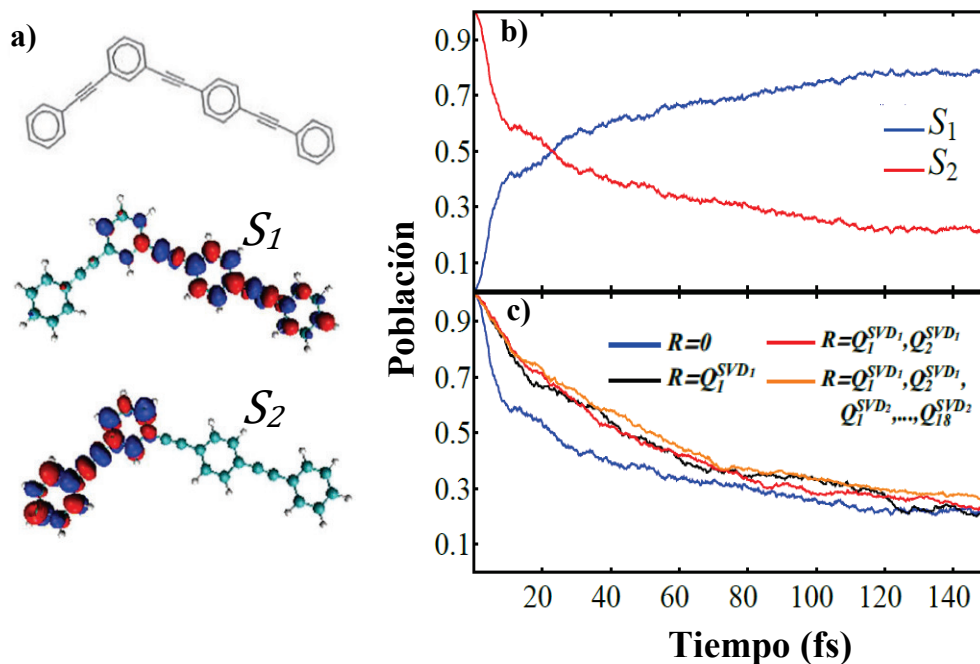


Figura 3.1. (a) Representación esquemática del cromóforo conjugado 23PPE, compuesta por unidades lineales de poli (fenileno etinileno) de dos y tres anillos, unidas por meta-sustitución. También se muestran la localización de las densidades de transición electrónica para los estados S_1 y S_2 en el mínimo del estado fundamental. (b) Evolución temporal de las poblaciones de los estados electrónicos S_1 y S_2 promediadas en un conjunto de trayectorias, sin restricciones a los modos normales. (c) Comparación de la evolución temporal de la población promedio del estado S_2 obtenida a partir de simulaciones NEXMD. $R = 0$ indica simulaciones sin restricciones. Los ENMs que se congelan en cada conjunto de simulaciones están etiquetados con un superíndice para indicar el vector SVD y un subíndice para indicar el n -ésimo modo con la mayor superposición con $d_{12}^{SVD1/2}$.

clásicos de $0.5 fs$ y $0.1 fs$ para la propagación de los núcleos en la dinámica del estado fundamental y estados excitados, respectivamente. Los coeficientes electrónicos fueron propagados con un paso de tiempo cuántico de $0.025 fs$. Se aplicaron tratamientos específicos de decoherencia (sección 2.4.2) y se tuvo en cuenta los cruces triviales inevitables (sección 2.4.1). De acuerdo con el método FSSH, se requieren ajustes en las velocidades nucleares para conservar la energía total después de los saltos entre estados

electrónicos. La dirección en la que se reescala comúnmente la velocidad $v_i(t)$ de cada átomo i en el sistema molecular corresponde a la dirección del vector de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$. Para evitar el efecto que este reescalamiento podría tener en el flujo vibracional intramolecular durante la relajación electrónica, las velocidades atómicas se reescalaron en las mismas direcciones que tenían en el paso de tiempo anterior al evento de salto⁴³.

3.1.2. Congelamiento de modos normales asociados a la dinámica vibrónica.

La molécula es excitada inicialmente a su estado excitado singlete S_2 , localizado en un segmento lineal de dos anillos y luego relaja al estado S_1 de menor energía, localizado en el segmento de tres anillos^{15,145,146}. La **Figura 3.1** (a) indica que los estados S_2 y S_1 están mayormente localizados en las unidades lineales de dos y tres anillos de PPE, respectivamente. Por lo tanto, la relajación electrónica $S_2 \rightarrow S_1$ implica una redistribución de la energía del bloque dos anillos al de tres anillos. La **Figura 3.1** (b) muestra la evolución en el tiempo de las poblaciones promedio de los estados S_1 y S_2 obtenidas de simulaciones sin restricciones, es decir, sin el uso del algoritmo FrozeNM, lo que permite la participación de todos los modos normales de vibración. Como se informó previamente en la referencia¹⁴⁶, se puede observar una transferencia ultra rápida de la población electrónica desde el estado inicialmente poblado S_2 hacia el estado inferior S_1 en una escala de tiempo de alrededor de cientos de femtosegundos.

Como siguiente paso, realizamos simulaciones con restricciones utilizando el método FrozeNM. Como se ha mencionado anteriormente en las referencias^{1,49}, $\mathbf{d}_{12}$ representa la dirección de la transferencia de energía vibrónica efectiva $S_2 \rightarrow S_1$. Por lo tanto, analizamos el efecto de introducir sistemáticamente restricciones en los modos normales de acuerdo con su contribución a este vector. Para ello, se define un vector representativo $\mathbf{d}_{12}^{SVD}$ asociado a la transición $S_2 \rightarrow S_1$ mediante la construcción de una matriz $\mathbf{A}$ de dimensión $3N \times K$, donde K es el número de trayectorias NEXMD que presentan una transición $S_2 \rightarrow S_1$ efectiva. Se define una transición $S_2 \rightarrow S_1$ efectiva, o salto, como la última transición $S_2 \rightarrow S_1$ sin retroceso $S_1 \rightarrow S_2$ durante el resto de la dinámica de la trayectoria. La matriz $\mathbf{A}$ se construye con columnas que representan $\mathbf{d}_{12}$ en el momento de la transición $S_2 \rightarrow S_1$ efectiva en cada una de las K trayectorias NEXMD. La matriz $\mathbf{A}$ representa una caracterización numérica de

los vectores de acoplamiento no adiabático en una intersección cónica muestreada por un conjunto de trayectorias de MD.

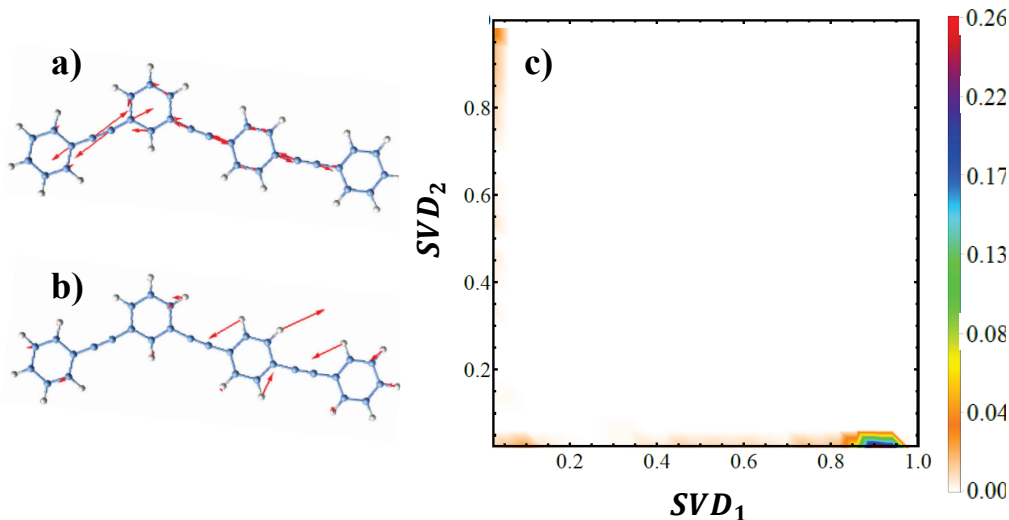


Figura 3.2. (a) $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$, (b) $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$, (c) gráfico de densidad de superposición de cada $\mathbf{d}_{12}$ del conjunto con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ contra la superposición de cada $\mathbf{d}_{12}$ del conjunto con $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$. La barra de colores a la derecha indica la densidad de probabilidad.

A continuación, se obtiene una base del set de vectores columnas contenidos en $\mathbf{A}$, aplicando el algoritmo SVD explicado en la sección 2.8. De manera resumida, la matriz $\mathbf{A}$ se expresa como $\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{V}^T$, donde $\mathbf{U}$ es una matriz columna-ortogonal de $3N \times K$, y sus columnas proveen el set de vectores bases. Por su parte, $\mathbf{V}$ y $\mathbf{W}$ son matrices columna-ortogonales y diagonales de $K \times K$, respectivamente. Denotamos $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$ como las primeras dos columnas de la matriz $\mathbf{U}$ con los valores asociados más grandes de ω_i (sección 2.8) (mostrados en la **Figura 3.2** (a) y (b)). Estos dos vectores pueden describir más del 80% de la contribución de los vectores originales $\mathbf{d}_{12}$ del conjunto y 74% si solo se tiene en cuenta $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$. Por lo tanto, pueden considerarse como los principales representantes de todo el conjunto. Esto se refleja en la **Figura 3.2** (c), donde se muestra la distribución de los valores del producto escalar de cada $\mathbf{d}_{12}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ versus el correspondiente producto escalar entre los mismos $\mathbf{d}_{12}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$. $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ muestra una buena representación de la mayoría de los vectores originales $\mathbf{d}_{12}$ y solo una minoría de ellos está expresada por $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$. Los vectores $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$ pueden interpretarse como acoplamientos no adiabáticos principales que representan las dos principales direcciones de transferencia de energía $S_2 \rightarrow S_1$. Como se

señala en la referencia ¹⁴⁶, las principales contribuciones a $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ provienen de los movimientos de estiramiento en la dirección de los enlaces etinileno, especialmente los enlaces correspondientes a la unidad lineal de dos anillos. Además, la deslocalización de $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ entre las unidades lineales de dos y tres anillos PPE permite el acoplamiento entre los estados S_1 y S_2 localizados de manera diferente (ver **Figura 3.1** (a)).

El algoritmo FrozeNM se puede aplicar a los modos normales del estado fundamental o de estados excitados ($ES - ENM(S_\alpha)$, $\alpha = 0,1,2$). Es importante destacar que los $ES - ENM(S_2)$ permiten obtener mejores representaciones de $\mathbf{d}_{12}$ (es decir, menos modos normales están involucrados en la dinámica) en comparación con $ES - ENM(S_1)$ o $ENM(S_0)$, ya que el acoplamiento no adiabático es particularmente fuerte en el mínimo de S_2 (ya que está cerca de la intersección cónica) y afecta la estructura de los modos normales⁴⁹. Por lo tanto, en este trabajo realizamos las simulaciones NEXMD con restricciones mediante el algoritmo FrozeNM utilizando los $ES - ENM(S_2)$ y, por simplicidad, los denotamos como ENM. La lista completa de valores c_i , obtenidos al proyectar $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$ sobre la base de los $ES - ENM(S_2)$, se muestra como parte de la información suplementaria de la referencia ⁹⁶. En la **Tabla 3.1** se recogen los primeros diez casos de mayor superposición.

Tabla 3.1. Valores absolutos de la superposición (producto interno) de cada $ES - ENM(S_2)$ con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$. Las frecuencias de los ENMs se indican en cm^{-1} .

<i>Modo #</i>	$ \mathbf{d}_{12}^{SVD1} \cdot \mathbf{Q}_i $	$[cm^{-1}]$	<i>Modo #</i>	$ \mathbf{d}_{12}^{SVD2} \cdot \mathbf{Q}_i $	$[cm^{-1}]$
144	0.939	3624.6	93	0.39	1235.5
42	0.105	601.8	130	0.326	3193.5
121	0.090	1793.3	135	0.292	3201
123	0.086	1898.5	128	0.28	3192.9
46	0.084	656.6	96	0.197	1312.5
57	0.082	842.4	84	0.186	1172.7
114	0.077	1714.8	98	0.183	1318.2
79	0.075	1115.5	143	0.168	3211.8
125	0.075	2464.6	80	0.157	1120.1
71	0.074	998.9	131	0.155	3193.9

Una inspección más detallada de $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$ se puede realizar proyectándolos en el conjunto de base de los modos normales de vibración $ES - ENM(S_2)$:

$$\mathbf{d}_{12} = \sum_{i=1}^{3N} c_i \mathbf{Q}_i \quad (3.1)$$

donde $c_i = \mathbf{d}_{12} \cdot \mathbf{Q}_i$. El número de participación (PN) de estas proyecciones se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$PN = \left(\sum_{i=1}^{3N} (c_i)^4 \right)^{-1} \quad (3.2)$$

El valor de PN representa el número de modos normales de vibración (ENMs) que contribuyen a $\mathbf{d}_{12}$. Valores de $PN \approx 3N$ indican que $\mathbf{d}_{12}$ está totalmente deslocalizado con contribuciones de todos los ENMs, mientras que $PN \approx 1$ indica que $\mathbf{d}_{12}$ es idéntico a un único ENM. Se han obtenido valores de PN de 1.3 y 17.3 para $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$, respectivamente, lo que indica que se requiere al menos 1 – 2 y 17 – 18 ENMs para representar estos vectores. Por lo tanto, con el fin de analizar el impacto de estas direcciones de movimientos nucleares en los tiempos de transferencia de energía $S_2 \rightarrow S_1$, se realizaron simulaciones NEXMD con restricciones, congelando los dos primeros ENMs que tienen la mayor superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ (es decir, aquellos con los mayores valores de $(c_i)^2$, ver ecuación (3.1)) y los 18 ENMs que tienen la mayor superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.1** (c). Aquí, para aclarar qué ENMs $\{\mathbf{Q}\}$ están congelados, los hemos etiquetado con un superíndice para indicar el vector $SVD1/2$ y un subíndice que indica su orden descendente de superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1/2}$, esto es $\mathbf{Q}_1^{SVD1}$ corresponde al modo normal de mayor solapamiento con el vector $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$. Se puede observar un impacto significativo de estas restricciones de ENM en los primeros tiempos de la relajación electrónica inmediatamente después de la fotoexcitación. Sin embargo, parece que el congelamiento de modos adicionales que no sean aquellos con el mayor solapamiento con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ no tiene efectos adicionales. Esto se debe a dos características. Por un lado, el ENM 144, que tiene la mayor superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$, presenta una superposición significativa (0.94), mientras que la segunda superposición más grande (ENM 42) es solo de 0.11 (ver **Tabla 3.1**). Por lo tanto, se espera que el impacto del congelamiento de este último en la

dirección principal de la relajación electrónica sea menor. Por otro lado, $\mathbf{d}_{12}^{SVD2}$ representa solo una minoría de los vectores originales de $\mathbf{d}_{12}$ y, por lo tanto, también se espera que su impacto en la relajación electrónica sea menor. Después de los primeros ~ 80 fs de dinámica,

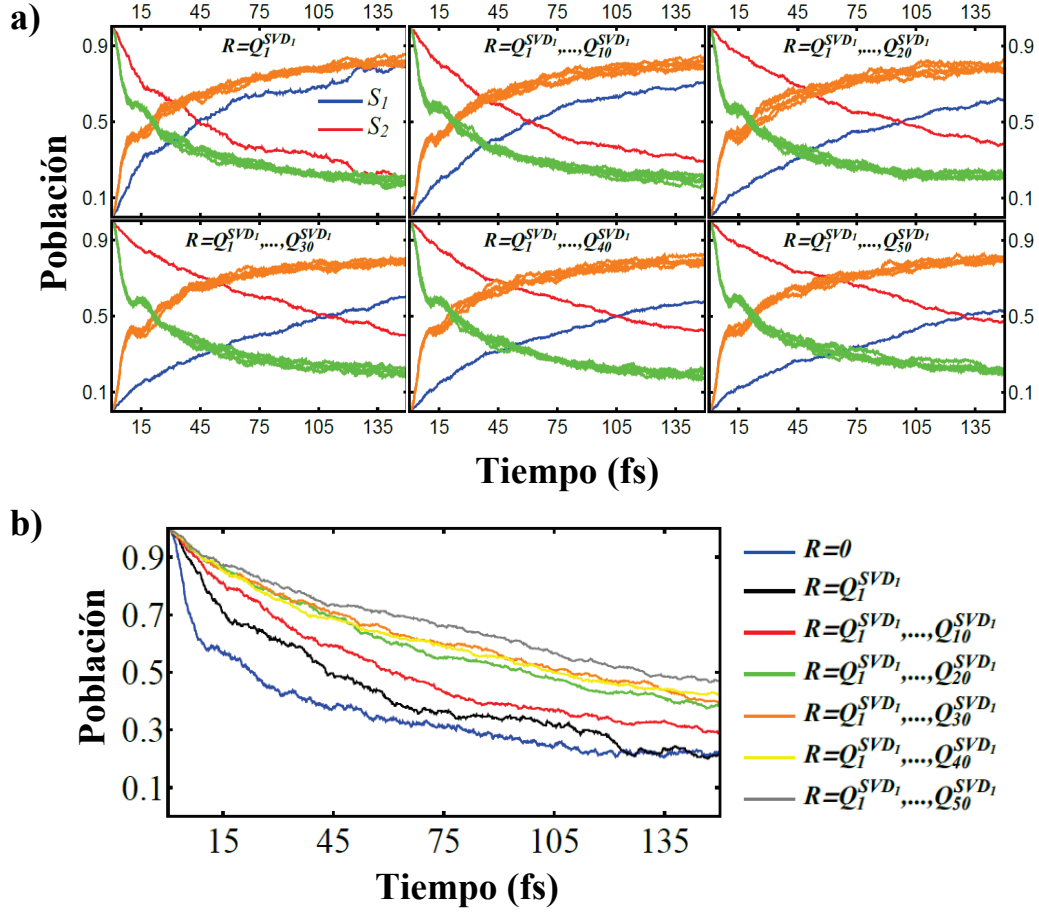


Figura 3.3. (a) Evolución temporal de las poblaciones promedio de los estados electrónicos S_1 y S_2 calculadas con un subconjunto diferente de las restricciones R de ENMs, seleccionadas en orden decreciente de superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$. Los ENM que están congelados en cada conjunto de simulaciones están etiquetados con un subíndice para indicar el modo i —ésimo con la mayor superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$. También se muestran las poblaciones de los estados S_1 (amarillo) y S_2 (verde) obtenidas a partir de diez nuevos conjuntos de simulaciones NEXMD con restricciones realizadas sobre subconjuntos de referencia de R modos seleccionados al azar. (b) Comparación de la evolución temporal de la población promedio del estado S_2 para simulaciones con diferentes restricciones.

el sistema molecular parece encontrar diferentes caminos de transferencia electrónica de energía $S_2 \rightarrow S_1$.

Para explorar aún más el efecto de las restricciones de ENM en la relajación electrónica de 23PPE, realizamos simulaciones NEXMD aumentando gradualmente el número de restricciones R de los ENMs seleccionados de acuerdo con el orden decreciente de las superposiciones con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$ (ver **Tabla 3.1**). Las configuraciones iniciales para estos nuevos conjuntos de simulaciones fueron las mismas 600 configuraciones originales seleccionadas para las simulaciones NEXMD sin restricciones. El efecto de las restricciones en cada conjunto seleccionado de R modos activos se validó estadísticamente mediante comparación con los resultados obtenidos con el congelamiento de un número equivalente R de modos seleccionados al azar. Para cada subconjunto R de modos, se construyeron diez nuevos subconjuntos de R modos seleccionados al azar. Estos nuevos subconjuntos se consideraron como referencias y, para cada uno de ellos, se realizaron seiscientas (600) trayectorias individuales de NEXMD con las mismas configuraciones iniciales. La **Figura 3.3** muestra que la relajación electrónica se ralentiza significativamente con el aumento del número de restricciones de los ENMs seleccionados en orden decreciente de superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$. Los valores resultantes de tiempo de vida media (es decir, el tiempo necesario para que la población S_2 alcance un valor de 0.5) son 23.1, 43.1, 60.6, 98.3, 109.9, 107.3 y 132.9 fs para las simulaciones sin restricciones, y con restricciones de 1, 10, 20, 30, 40 y 50 modos congelados, respectivamente. Esto no ocurre en los subconjuntos de ENMs seleccionados al azar, donde los valores promedio correspondientes de tiempo de vida media permanecen iguales que para la dinámica sin restricciones en toda la serie (22.0 ± 1.5 fs). Es decir, el enlentecimiento de la relajación está relacionado con la anulación de las vibraciones involucradas en la dinámica vibrónica y no debido a una simple reducción de los grados de libertad nucleares que sirven como un baño efectivo para moléculas grandes.

El enlentecimiento observado en la relajación electrónica en las simulaciones con restricciones de los ENMs puede ser analizada en términos de los cambios en los valores relativos del acoplamiento no adiabático entre los estados S_1 y S_2 . La evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas está dictada por el término de acoplamiento $NACT_{12} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12}$. Por lo tanto, congelar aquellos modos normales que contribuyen más a la dirección $\mathbf{d}_{12}$ conduce a valores disminuidos de $NACT_{12}$ con una reducción subsiguiente de las tasas de transferencia electrónica entre estados. La **Figura 3.4** muestra la evolución en el tiempo del $NACT_{12}$ calculado durante las diferentes simulaciones con restricciones de los modos normales de equilibrio. Podemos observar una disminución significativa inicial del acoplamiento en las simulaciones con restricciones en comparación con las no restringidas.

Además, a lo largo de las simulaciones, confirmamos la disminución gradual del $NACT_{12}$ a medida que aumenta R . Es importante destacar que los picos en el comportamiento de esta cantidad son relevantes para las energías cuasi degeneradas de los estados S_1 y S_2 , lo que

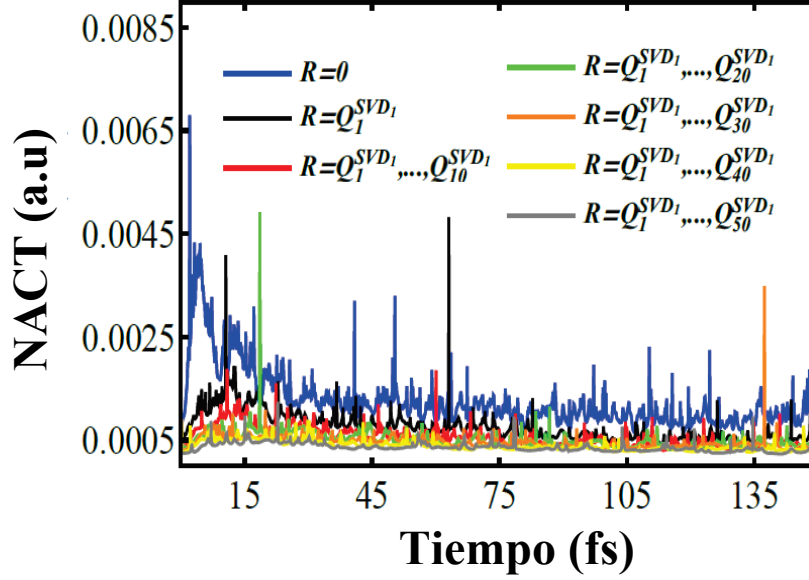


Figura 3.4. Evolución temporal del valor promedio de $NACT_{12}$ calculado con diferentes subconjuntos de R restricciones de ENMs seleccionados en orden decreciente de superposición con d_{12}^{SVD1} .

evidencia que la trayectoria está muestreando la intersección cónica. Observamos además en la **Figura 3.4** que estos picos persisten incluso en las simulaciones con restricciones, aunque a tasas de aparición reducidas. Esto significa que la dinámica todavía puede muestrear diferentes regiones de la intersección cónica, cuando algunas coordenadas vibracionales están congeladas.

En este punto, resulta interesante analizar el efecto de las restricciones en el flujo de energía vibracional que ocurre simultáneamente con la transferencia y relajación de energía electrónica. La energía cinética vibracional $K(t)$ se puede descomponer en contribuciones individuales $K_i(t)$ de cada ENM de la siguiente manera:

$$K(t) = \sum_{i=1}^{3N} K_i(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{Q}_i)^2 \quad (3.3)$$

y la energía vibracional total asociada a un determinado ENM se obtiene del teorema virial, $E_i(t) = 2K_i(t)$. Las **Figura 3.5** (a) y (b) muestran las energías vibracionales promedio $E_i(t)$ para los modos normales individuales en el momento de la transición efectiva $S_2 \rightarrow S_1$ (t_{hop}). Además del ENM 144, se puede apreciar un conjunto de ENMs activos con frecuencias (ν_i) en el rango de aproximadamente $[1790, 2470] \text{ cm}^{-1}$ (es decir, del ENM 121

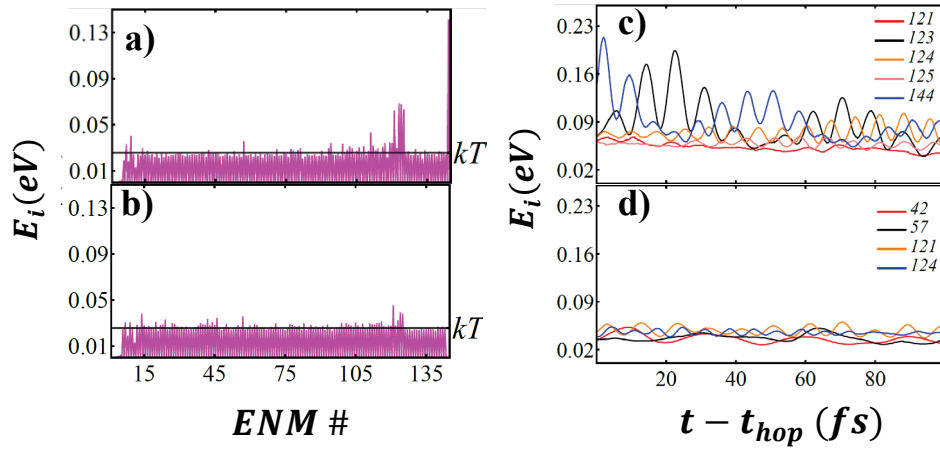


Figura 3.5. (a) y (b) Energías vibracionales promedio E_i en el momento de las transiciones efectivas $S_2 \rightarrow S_1$ calculadas sin restricciones y al restringir el ENM 144 (es decir, el ENM con la mayor superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$), respectivamente. (c) y (d) Energías vibracionales promedio E_i de los modos activos durante las simulaciones NEXMD en función del tiempo de retraso, $\tau = t - t_{hop}$, con relación al momento de la transición no adiabática $S_2 \rightarrow S_1$, calculadas sin restricciones y al restringir el ENM 144, respectivamente.

al 125) tiene valores de $E_i(t) > kT$. Esta situación cambia una vez que el modo 144 está restringido, ya que el exceso de energía en este conjunto de modos disminuye significativamente. Es decir, congelar el modo normal 144 no solo afecta el flujo vibracional en esta dirección, sino que también conduce a una redistribución de energía vibracional con menor participación del conjunto previamente identificado de modos activos. Un entendimiento adicional se puede obtener al analizar el promedio de $E_i(t)$ como función del tiempo de retraso, $\tau = t - t_{hop}$, en relación con la transición efectiva $S_2 \rightarrow S_1$. Esto se

muestra en las **Figura 3.5** (c) y (d) para unos pocos modos activos seleccionados. Observamos que el ENM 144 (con una superposición promedio de 0.94 con la dirección de acoplamiento entre estados, ver **Tabla 3.1**) actúa como un modo donante cuya energía se transfiere al conjunto de ENMs aceptores del 121 al 125 después de la transición $S_2 \rightarrow S_1$. Una vez que el ENM 144 está congelado, estos modos no pueden recibir un exceso adicional de energía electrónica con la misma eficiencia que antes, lo que conduce a una transferencia de energía electrónica y vibracional menos eficiente.

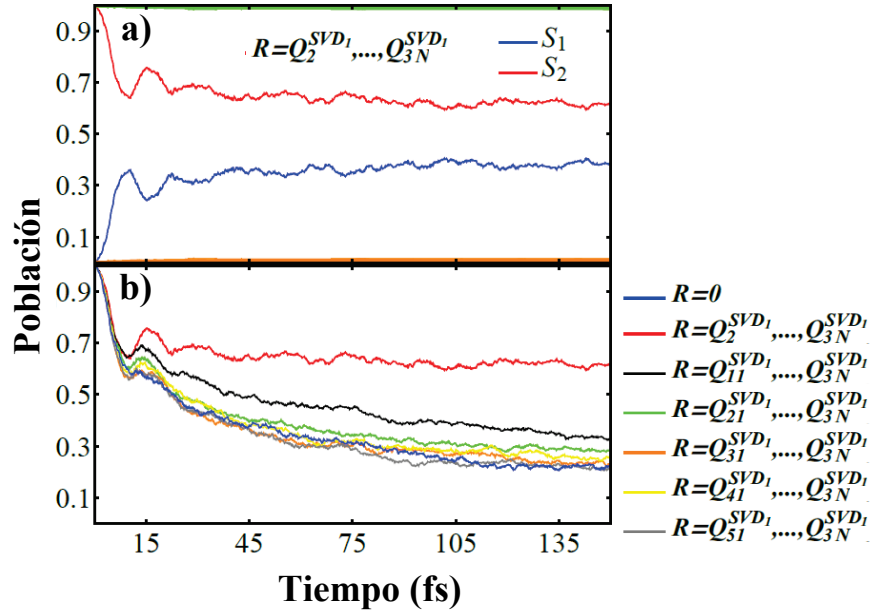


Figura 3.6. (a) Evolución temporal de las poblaciones promedio de los estados S_1 y S_2 cuando la dinámica involucra solo un grado de libertad nuclear. Como referencia, se muestran las poblaciones de los estados S_1 (amarillo) y S_2 (verde) para simulaciones donde un ENM seleccionado al azar permanece sin congelar. (b) Comparación de la evolución temporal de la población promedio del estado S_2 para diferentes simulaciones con restricciones cuando solo se restringen R grados de libertad nucleares.

Las simulaciones con restricciones nos permiten medir directamente el rol de vibraciones específicas en el proceso dinámico estudiado. Como alternativa a este procedimiento, podemos analizar el efecto de congelar vibraciones que no son relevantes para el proceso dinámico de interés y, por lo tanto, proponer modelos de dimensionalidad

reducida. Con este propósito, hemos realizado simulaciones con restricciones de ENMs en las que todos menos unos pocos ENMs fueron congelados, es decir, cálculos que consideran solo unos pocos grados de libertad nucleares. La **Figura 3.6** muestra los resultados obtenidos al congelar todos los ENMs excepto aquellos previamente congelados en la **Figura 3.3**, para ejemplificar un caso en el que el sistema molecular solo puede moverse a lo largo de unos pocos grados de libertad nucleares selectivos. Comenzamos con el análisis de una situación simple en la que solo un grado de libertad nuclear está descongelado. Cuando solo el ENM 144 participa, observamos una relajación electrónica eficiente pero aún más lenta en comparación con la simulación no restringida mostrada en la **Figura 3.1** (b). Como referencia, la **Figura 3.6** (a) también muestra los resultados de otros diez conjuntos de simulaciones que comienzan con las mismas 600 configuraciones iniciales seleccionadas para el conjunto original, donde solo se permitió el movimiento en la dirección de un modo normal seleccionado al azar. Como era de esperar, no se encontró relajación electrónica en las escalas de tiempo ultrarrápidas para estas 10 simulaciones de referencia. La **Figura 3.6** (b) señala que al aumentar sistemáticamente el número de ENMs participantes, seleccionados en orden decreciente respecto a la superposición con $\mathbf{d}_{12}^{SVD1}$, solo se necesitan alrededor de 20 modos (es decir, el 14% del total de grados de libertad nucleares) para lograr un acuerdo cualitativo razonable con las simulaciones de dimensión completa.

Hasta aquí FrozeNM ha sido probado como vía de inclusión de restricciones a modos normales en simulaciones *ab initio* de dinámica molecular. La utilidad del algoritmo presentado se ha demostrado al analizar el impacto de las restricciones en modos normales en la transferencia de energía ultrarrápida y la relajación electrónica después de la fotoexcitación del sistema 23PPE. Nuestros resultados demuestran que las tasas de relajación pueden reducirse significativamente al congelar un pequeño subconjunto bien definido de modos normales activos, caracterizados por su contribución al vector de acoplamiento no adiabático alineado con la dirección de transferencia de energía. Este efecto no se observa al restringir un subconjunto de modos normales seleccionados al azar.

El algoritmo FrozeNM puede utilizarse como una herramienta eficiente para descubrir el papel de ciertas vibraciones en procesos moleculares específicos que no son fácilmente identificables mediante otros procedimientos. Una vez que se identifican los modos normales relevantes, su impacto en aspectos seleccionados de la dinámica molecular puede explorarse de manera directa mediante simulaciones con restricciones, como lo hemos demostrado en nuestro ejemplo de aplicación. Además, FrozeNM es útil para guiar el desarrollo de hamiltonianos de dimensionalidad reducida que pueden utilizarse para un

tratamiento más preciso de la dinámica no adiabática, como la explotación de efectos cuánticos nucleares en las direcciones seleccionadas de movimiento.

3.2. Congelamiento de direcciones de movimiento nuclear de la dinámica vibrónica.

En la sección anterior, se puso a prueba el algoritmo FrozeNM a la hora de “congelar” modos normales en nuestras simulaciones. Este estudio ha demostrado que las tasas de transferencia de energía ultrarrápida y relajación electrónica pueden reducirse significativamente al congelar un pequeño subconjunto de modos normales activos involucrados en la dinámica vibrónica. Estos modos normales se caracterizan por su contribución al vector de acoplamiento no adiabático, $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$, que corresponde a la dirección del movimiento nuclear involucrado en la transferencia electrónica entre los estados electrónicos α y β . Sin embargo, los modos normales no siempre están bien definidos, como en el caso de moléculas flexibles con superficies de energía potencial poco profundas y múltiples mínimos de conformación metaestables. En el resto del capítulo pondremos a prueba el método FrozeNM ya no congelando modos normales, sino restringiendo directamente el movimiento nuclear en la dirección del vector $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$. De esta manera, obtenemos evidencia definitiva del papel de estas direcciones de movimientos nucleares en diferentes aspectos de los procesos fotoinducidos. Para ilustrar la utilidad de esta estrategia, se analizan tres aspectos representativos diferentes en diferentes sistemas moleculares: una transferencia de energía de donante a aceptor, las múltiples vías de relajación de un bloque de construcción de dendrímero y la coherencia vibrónica persistente observada en un heterodímero sintético.

3.2.1. Detalles de las simulaciones.

Se llevaron a cabo simulaciones no adiabáticas del dímero LPPP5-PMI (sección 3.2.2) y del dendrímero 22234PPE (sección 3.2.4) utilizando FSSH, mientras que las simulaciones del heterodímero sintético (sección 3.2.3) se realizaron utilizando EHR. Las condiciones iniciales se obtuvieron a partir de una simulación de dinámica molecular en estado fundamental equilibrada de 1 ns con el sistema equilibrado a temperatura ambiente

(300K) utilizando el termostato de Langevin con un coeficiente de fricción de 20 ps^{-1} . Se utilizaron pasos de tiempo clásicos de 0.5 fs y 0.1 fs para la propagación de los núcleos en las simulaciones en estado fundamental y no adiabáticas, respectivamente. Las simulaciones no adiabáticas se llevaron a cabo a energía constante. Las simulaciones FSSH incluyen correcciones para la decoherencia (sección 2.4.2) y para los cruces triviales inevitables (sección 2.4.1), y se siguió el mismo criterio expuesto en la sección 3.1.1 en el reescalamiento de las velocidades luego de los saltos entre estados electrónicos.

El método de descomposición en valores singulares (SVD) (sección 2.8) fue empleado para obtener las direcciones representativas de todo el set de vectores $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ seleccionados a lo largo de cada trayectoria; y la aplicación de FrozeNM se hace con una ligera modificación de las expresiones (2.78) y (2.79):

$$\sigma_j(t) = \mathbf{SVD}_j(t) - \mathbf{SVD}_j(0) = 0 \quad (j = 1, \dots, R) \quad (3.4)$$

$$m_{S_i} \ddot{S}_i(t) = -\frac{\partial E}{\partial S_i} - \frac{\partial}{\partial S_i} \sum_{j=1}^R \lambda_j(t) u_{ij} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (3.5)$$

donde u_{ij} son los elementos de la matriz $\mathbf{U}$ que se obtiene de aplicar el método SVD, y $\mathbf{SVD}_j$ son las vectores columnas que constituyen dicha matriz. El resto de las variables coinciden con las definiciones hechas en las secciones 2.6 y 2.7.2. Estas modificaciones conducen igualmente a las expresiones (2.83), (2.85), (2.88) y (2.91), que como ya se planteó en la sección 2.7.2, resumen la aplicación del algoritmo FrozeNM.

3.2.2. Dímero LPP5-PMI.

Los canales vibratorios están determinados por características topológicas de las superficies de energía potencial, cuyas interacciones mutuas se manifiestan como acoplamientos vibrónicos intercromóforos. Su resistencia a las distorsiones estructurales introducidas por las fluctuaciones térmicas garantiza una transferencia eficiente de energía

en condiciones ambientales. Además, las transferencias de energía suelen estar sujetas a cambios conformacionales.

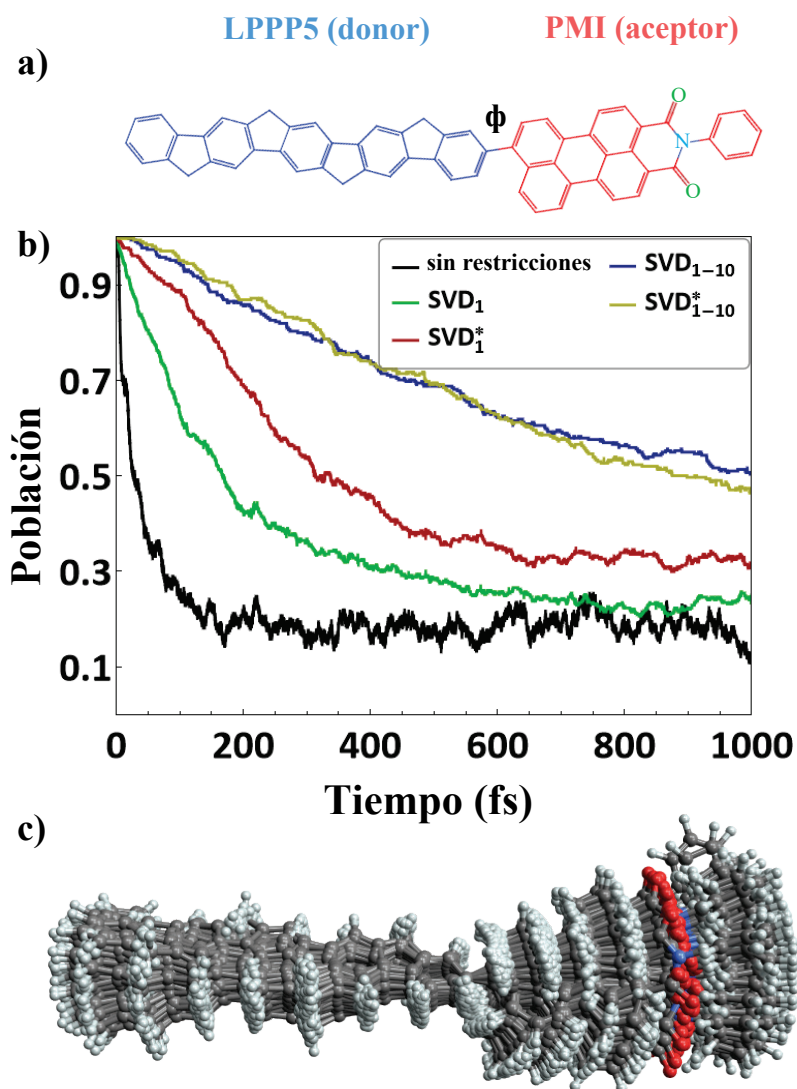


Figura 3.7. (a) Estructura química del dímero LPPP5-PMI. (b) Comparación de la evolución temporal de la población promedio del estado S_2 para simulaciones no restringidas y simulaciones que restringen la primera (SVD_1) y las primeras 10 (SVD_{1-10}) direcciones. El asterisco indica la inclusión de la rotación de Rodrigues. (c) Superposición de imágenes instantáneas obtenidas de dinámica molecular en el estado fundamental que indican la flexibilidad conformacional de la molécula.

A continuación, hemos analizado el impacto de congelar la dirección del vector de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{12}$ en la transferencia de energía de donante a aceptor en el sistema de díada molecular donante–aceptor unido covalentemente, que comprende una unidad donante oligomérica de poli(para-fenileno) de tipo escalera (LPPP5) enlazada covalentemente con una unidad aceptora de perilenomonimida (PMI)^{152,153} (ver **Figura 3.7** (a)). Estudios previos han demostrado una transferencia de energía unidireccional eficiente entre dos estados electrónicos, S_2 y S_1 , localizados en las partes donante y aceptora de la molécula, respectivamente. Esta transferencia eficiente de energía involucra únicamente unos pocos modos normales activos de alta frecuencia³⁷.

3.2.2.1. Rotación de Rodrigues.

Antes de continuar, es importante presentar la fórmula de rotación de Rodrigues¹⁵⁴, debido a su utilización en la obtención de los resultados que se discutirán en la siguiente sección. Este procedimiento puede ser utilizado para rotar un vector en el espacio, dado un eje y un ángulo de rotación. En el trabajo actual, aplicamos la fórmula para rotar los componentes del vector de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{12}$ que pertenecen al aceptor PMI alrededor del ángulo diedro Φ que lo conecta con el donante LPPP5 (ver **Figura 3.7** (a)). Si definimos $\Delta\Phi$ como la diferencia entre los valores del ángulo diedro Φ evaluados en una estructura molecular obtenida en el momento de la transferencia efectiva de energía $S_2 \rightarrow S_1$ y su valor en la geometría de equilibrio $\mathbf{R}_0$, podemos calcular:

$$\mathbf{d}_{12}'' = \mathbf{d}_{12}' \cos \Delta\Phi + (\mathbf{k} \times \mathbf{R}) \sin \Delta\Phi + \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{12}') (1 - \cos \Delta\Phi) \quad (3.6)$$

Aquí, $\mathbf{d}_{12}'$ es el vector que contiene los componentes de $\mathbf{d}_{12}$ que pertenecen al aceptor PMI, $\mathbf{k}$ es un vector unitario en la dirección del enlace central que define el ángulo diedro Φ . De esta manera, los momentos de $\mathbf{d}_{12}$ se pueden calcular como:

$$\mathbf{d}_{12} = \sum_{j \in \text{donor}} \mathbf{d}_{12}^j + \sum_{j \in \text{acceptor}} \mathbf{d}_{12}''^j \quad (3.7)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.7) se puede usar para redefinir $\mathbf{d}_{12}$ con respecto a un ángulo diedro de referencia común Φ_0 que, en el trabajo actual, es $\Phi_0 = 0$.

3.2.2.2. Efecto de las deformaciones estructurales sobre la dirección de transferencia de energía donante $\rightarrow$ aceptor

Las direcciones representativas de $\mathbf{d}_{12}$ se obtienen como vectores $\mathbf{SVD}_i$ con sus respectivas ponderaciones, en orden descendente, que indican su grado de representatividad. Es decir, $\mathbf{SVD}_1$ corresponde a la dirección más representativa para el conjunto completo de vectores $\mathbf{d}_{12}$ a lo largo del conjunto de trayectorias y abarca movimientos nucleares concertados delocalizados entre el donante y el aceptor (ver **Figura 3.8**). La superposición promedio entre el $\mathbf{SVD}_1$ y el $\mathbf{d}_{12}$ original es de 0.90 ± 0.16 , lo que indica que solo el $\mathbf{SVD}_1$ es suficiente para representarlos adecuadamente. La **Figura 3.7** (b) muestra que la relajación electrónica se desacelera una vez que se realizan dinámicas no adiabáticas al restringir $\mathbf{SVD}_1$, y que este efecto es más pronunciado cuando se restringen las primeras 10 direcciones $\mathbf{SVD}$ ($\mathbf{SVD}_{1-10}$). Estos resultados destacan el impacto significativo que estas direcciones de movimiento nuclear tienen en el proceso de transferencia de energía fotoinducida.

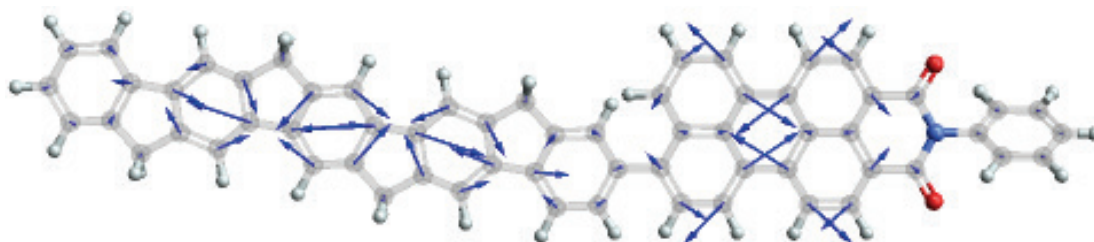


Figura 3.8. Representación del $\mathbf{SVD}_1$ sobre el complejo LPPP5-PMI asociada al conjunto de vectores $\mathbf{d}_{12}$ en el momento de las transiciones efectivas $S_2 \rightarrow S_1$.

La presencia de un ángulo diedro flexible Φ que conecta las unidades cromofóricas del donante y el aceptor introduce cambios en la orientación relativa entre ellos, como se muestra en la **Figura 3.7** (c). La amplia distribución de Φ para el muestreo conformacional del estado fundamental a temperatura ambiente indica una superficie de energía potencial

poco profunda (ver **Figura 3.9**)³⁷ con dos conformaciones con orientaciones relativas preferenciales en $\Phi \approx 65^\circ$ y $\Phi \approx 111^\circ$ y una barrera entre ellas inferior a $k_B T$ ³⁷.

Después de la fotoexcitación a S_2 , la dinámica del estado excitado introduce cambios en los valores de Φ debido al pozo potencial más profundo, resultando en una distribución

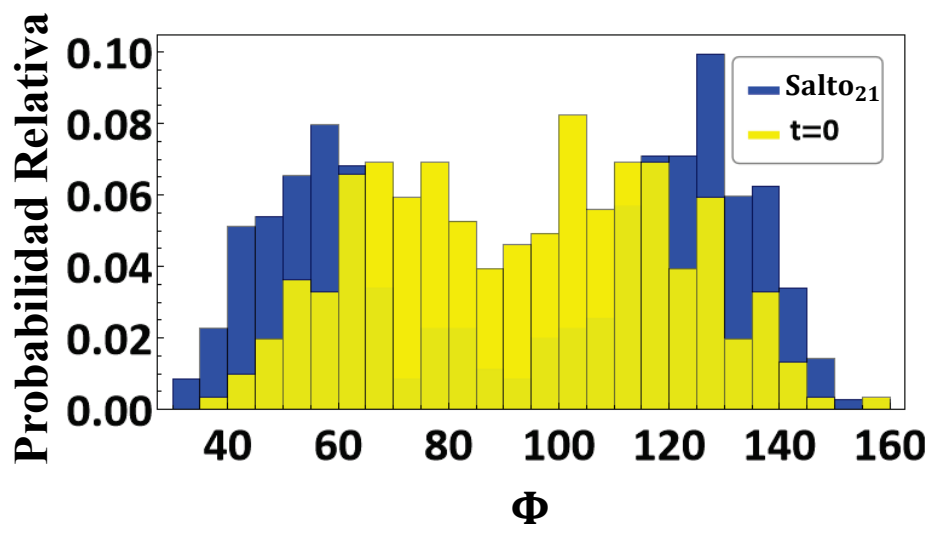


Figura 3.9. Histograma de los valores del ángulo diedro Φ de la diada LPPP5-PMI al comienzo ($t = 0$ fs) y en el momento del salto $S_2 \rightarrow S_1$.

bimodal en el momento de la transferencia del donante al aceptor (es decir, salto $S_2 \rightarrow S_1$). Esto podría limitar la eficiencia real de la dirección selectiva del movimiento nuclear como la principal vía de transferencia de energía. Para investigar este problema, se puede emplear la fórmula de rotación de Rodrigues. La aplicamos al conjunto de vectores $\mathbf{d}_{12}$ para crear un nuevo conjunto de $\mathbf{d}'_{12}$ con $\Phi = 0^\circ$, para el cual se realiza un nuevo análisis SVD y se obtiene un nuevo conjunto de direcciones **SVD***. Estas direcciones **SVD** se pueden restringir durante las simulaciones mediante la aplicación de la rotación de Rodrigues en cada paso temporal antes de aplicar el algoritmo de restricción, después de lo cual el sistema molecular regresa a su valor original de Φ en ese instante. La **Figura 3.7** (b) indica que la relajación electrónica experimenta una mayor desaceleración al incluir la rotación de Rodrigues, revelando que el procedimiento esbozado permite una mejor identificación de la dirección eficiente de transferencia de energía. Por último, las simulaciones no adiabáticas que restringen las primeras 10 direcciones **SVD** resultan en una desaceleración aún mayor de la relajación, ya

sea utilizando la rotación de Rodrigues o no, lo que indica que el conjunto de estos movimientos nucleares comparte un subespacio de movimiento neto equivalente en ambos casos.

3.2.3. Heterodímero.

Los flujos vibracionales pueden respaldar coherencias vibro-electrónicas persistentes entre estados electrónicos, como ha sido confirmado mediante espectroscopía electrónica bidimensional (2D)^{155–159}. Un ejemplo representativo que presenta este fenómeno es el heterodímero sintético rígido mostrado en la **Figura 3.10** (a), donde se han detectado experimentalmente coherencias de larga duración bajo la forma de oscilaciones cuánticas vibro-electrónicas¹⁵⁹. Estas fueron confirmadas como oscilaciones ultrarrápidas de las poblaciones electrónicas S_1 y S_2 en simulaciones no adiabáticas previas utilizando EHR y clonación múltiple ab initio (AIMC)^{160,161}. Estos estudios sugieren que las oscilaciones observadas son asistidas por vibraciones y que un exceso de energía cinética debido al paso de la intersección cónica se canaliza en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. Un conjunto de modos normales específicos de alta frecuencia controla el intercambio periódico de energía entre los monómeros¹⁶⁰. Estas oscilaciones coherentes observadas experimentalmente entre estados electrónicos no pueden ser reproducidas por simulaciones FSSH no adiabáticas.

3.2.3.1. Origen vibrónico de las coherencias.

En este trabajo, hemos realizado simulaciones EHR fotoexcitando inicialmente al estado S_2 restringiendo la dirección del $\mathbf{d}_{12}$. Se realizó un análisis SVD utilizando un conjunto de $\mathbf{d}_{12}$ con las magnitudes más altas en todo el conjunto de trayectorias. La **Figura 3.10** (c) muestra la evolución temporal calculada de las poblaciones para los estados S_1 y S_2 al restringir la dirección del $\mathbf{SVD}_1$. No se observa un comportamiento oscilatorio como el experimentado en simulaciones no restringidas (**Figura 3.10** (b))¹⁶⁰. Además, al realizar dinámicas no adiabáticas introduciendo restricciones en todos los grados de libertad excepto $\mathbf{SVD}_1$ (es decir, las $3N - 1$ direcciones $\mathbf{SVD}$ s ortogonales a $\mathbf{SVD}_1$, donde N es el número de

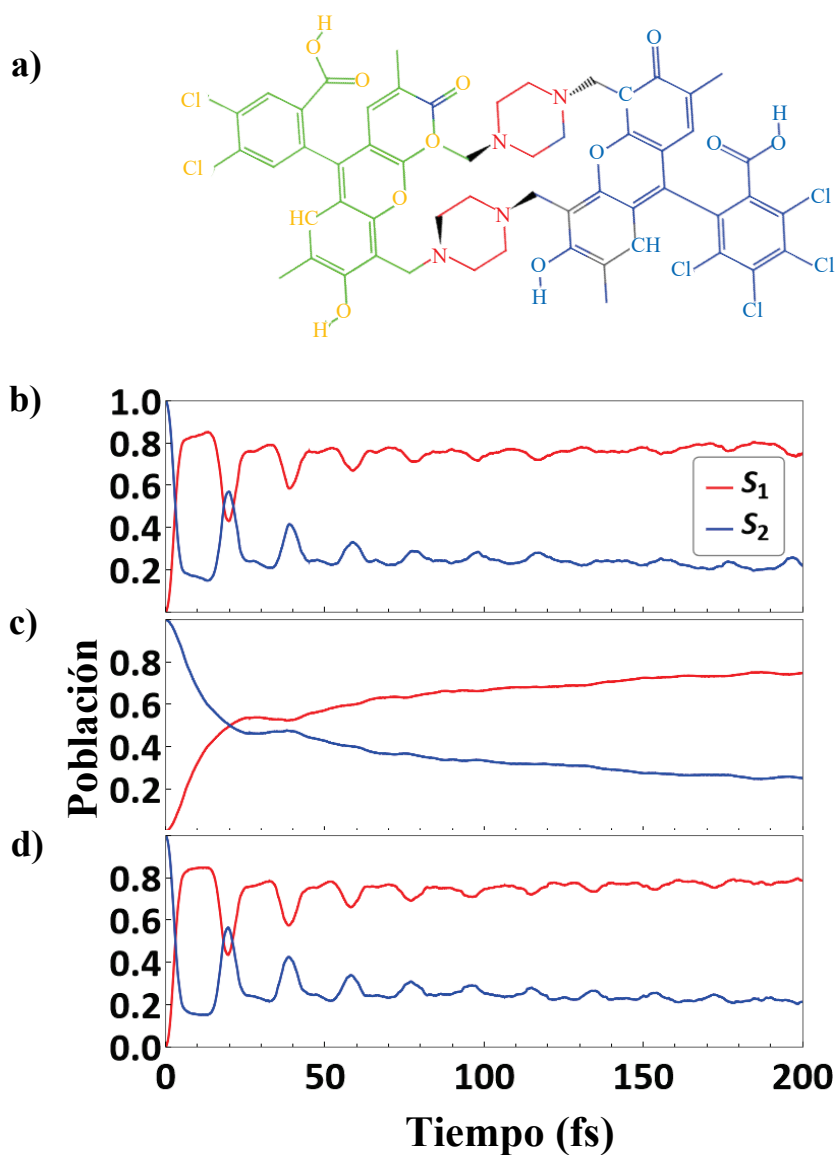


Figura 3.10. (a) Estructura química del heterodímero sintético; (b)-(c) evolución temporal de la población promedio de los estados S_1 y S_2 para simulaciones (b) sin restricciones; (c) que restringen la dirección de SVD_1 ; (d) restringiendo todos los grados de libertad excepto SVD_1 .

átomos en la molécula), las oscilaciones se recuperan, como se muestra en la **Figura 3.10** (d). Por lo tanto, se confirma que las coherencias observadas experimentalmente tienen

origen vibrónico y el movimiento nuclear en la dirección del d_{12} es el grado de libertad nuclear clave en el proceso, afectando positivamente la eficiencia de transferencia de energía intermolecular.

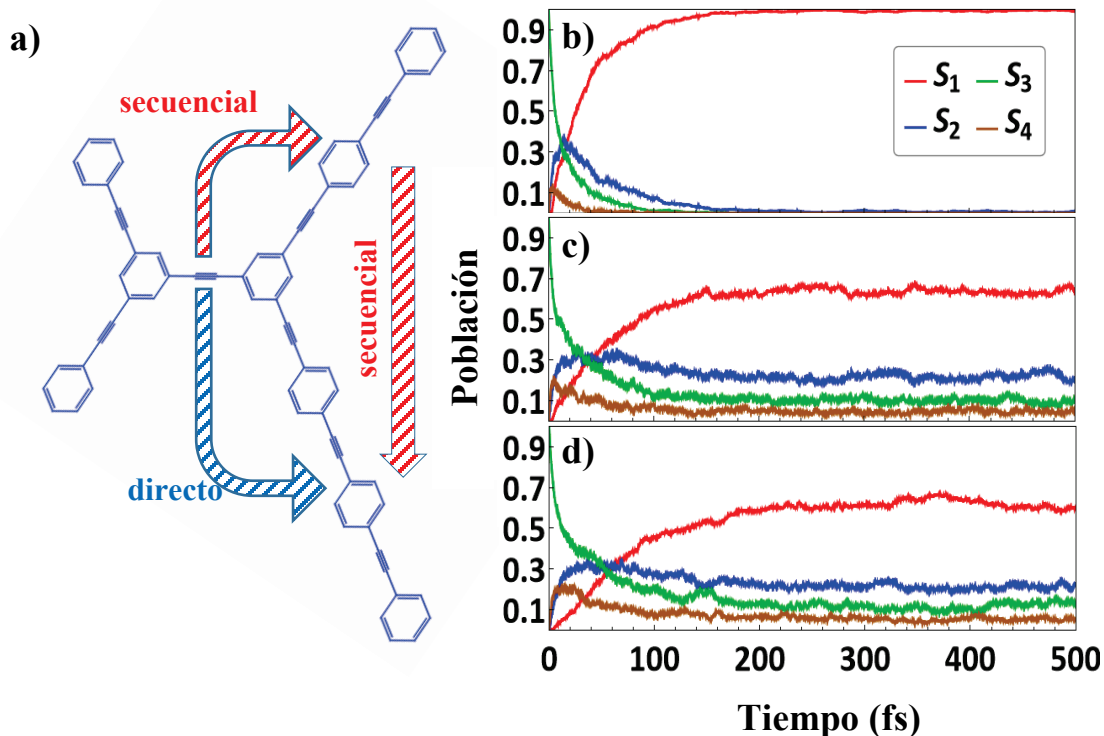


Figura 3.11. (a) Estructura química del bloque de construcción del dendrímero de poli (fenileno etinileno) (PPE) 22234PPE que indica las vías de transferencia de energía directas y secuenciales; evolución temporal de la población promedio de los diferentes estados electrónicos excitados durante (b) simulaciones sin restricciones y restringiendo (c) los dos primeros vectores **SVD** en el caso de la transición de S_2 a S_1 , (d) los primeros cinco vectores **SVD** representativos de la transición de S_3 a S_2 .

3.2.4. Dendrímero 22234PPE.

La dinámica fotoinducida de sistemas moleculares multicromofóricos desencadena procesos de relajación y redistribución de energía electrónica y vibracional que pueden involucrar diversas rutas de transferencia de energía. La importancia relativa de estas vías puede determinarse mediante el seguimiento de sus flujos de energía correspondientes^{156,157}, y al restringir modos normales específicos⁴. Además, estas técnicas pueden revelar rutas de transferencia de energía alternativas y menos evidentes. La confirmación definitiva del papel de estas diferentes vías en la transferencia de energía entre cromóforos puede lograrse mediante simulaciones de dinámica molecular en estados excitados no adiabáticos en las cuales se seleccionan movimientos nucleares para su congelación selectiva.

3.2.4.1. Rol de los diferentes caminos de relajación.

En el marco de esta tesis hemos realizado dinámicas no adiabáticas con restricciones de un dendrímero de poli (fenileno etinileno) (PPE), denominado 22234PPE, donde los números indican las longitudes de las unidades cromofóricas lineales de PPE (ver **Figura 3.11** (a)). Los segmentos lineales de PPE están unidos por meta-sustituciones que rompen la conjugación π y localizan excitones dentro de cada fragmento lineal de PPE, impidiendo una

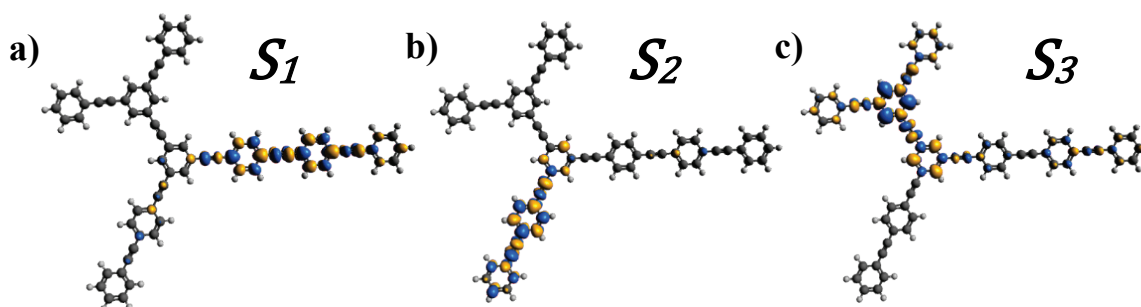


Figura 3.12. Localización de las densidades de transición electrónica para los estados S_1 , S_2 y S_3 en el mínimo de estado fundamental del bloque de construcción del dendrímero de poli (fenileno etinileno) (PPE), conocido como 22234PPE.

mayor deslocalización de electrones en el entramado del dendrímero^{155,160}. Es decir, los fragmentos lineales de PPE actúan como unidades cromofóricas débilmente acopladas.

La **Figura 3.12** muestra la localización de las densidades de transición electrónica para los tres estados excitados más bajos calculados en el mínimo del estado fundamental. La evolución temporal de las poblaciones en cada estado excitado electrónico después de la fotoexcitación al estado S_3 se muestra en la **Figura 3.11** (b-d). La dinámica no adiabática sin restricciones (**Figura 3.11** (b)) indica una relajación ultra rápida de la energía a S_1 , con S_2 actuando como estado intermedio. Además, se realizan dos tipos de simulaciones no adiabáticas con restricciones: simulaciones que restringen la dirección $\mathbf{d}_{23}$ y simulaciones que restringen la dirección $\mathbf{d}_{12}$. Con este propósito, se realiza un análisis SVD equivalente para ambos tipos de acoplamientos no adiabáticos. La representatividad de los vectores resultantes $\mathbf{SVD}_i$ se puede evaluar proyectando los $\mathbf{d}_{ij}$ originales sobre la base de los $\mathbf{SVD}$ s correspondiente. Las distribuciones de los valores de PN obtenidos a partir del conjunto de $\mathbf{d}_{23}$ y $\mathbf{d}_{12}$ en el momento de las transiciones efectivas $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$, respectivamente, se muestran en la **Figura 3.13**. Se obtiene un pico en 1.6 para el conjunto de $\mathbf{d}_{12}$ y picos en

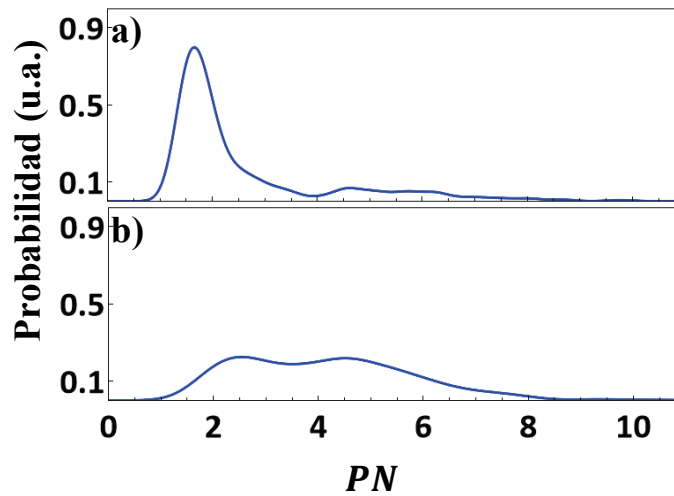


Figura 3.13. Distribuciones de los valores de PN obtenidos a partir del conjunto de (a) $\mathbf{d}_{12}$ en el momento de las transiciones efectivas $S_2 \rightarrow S_1$, y (b) $\mathbf{d}_{23}$ en el momento de las transiciones efectivas $S_3 \rightarrow S_2$.

2.5 y 4.5 para el conjunto de $\mathbf{d}_{23}$. Por lo tanto, se realizan simulaciones restringiendo los dos primeros vectores SVD en el caso de la transición $S_2 \rightarrow S_1$ y los primeros cinco vectores $\mathbf{SVD}$

representativos de la transición $S_3 \rightarrow S_2$. La **Figura 3.11** (c, d) muestra que se observa una desaceleración equivalente en la relajación electrónica para ambos casos. Durante la relajación electrónica, la molécula experimenta una transferencia de energía ultra rápida desde los segmentos de unidades lineales de 2 *anillos* a los segmentos de unidades lineales de 3 y 4 *anillos*. Se producen dos vías diferentes de transferencia de energía: tipos de transferencia de energía secuencial 2 *anillos* $\rightarrow$ 3 *anillos* $\rightarrow$ 4 *anillos* y transferencia de energía directa 2 *anillos* $\rightarrow$ 4 *anillos* (evitando el segmento intermedio de 3 *anillos*)¹⁴⁹.

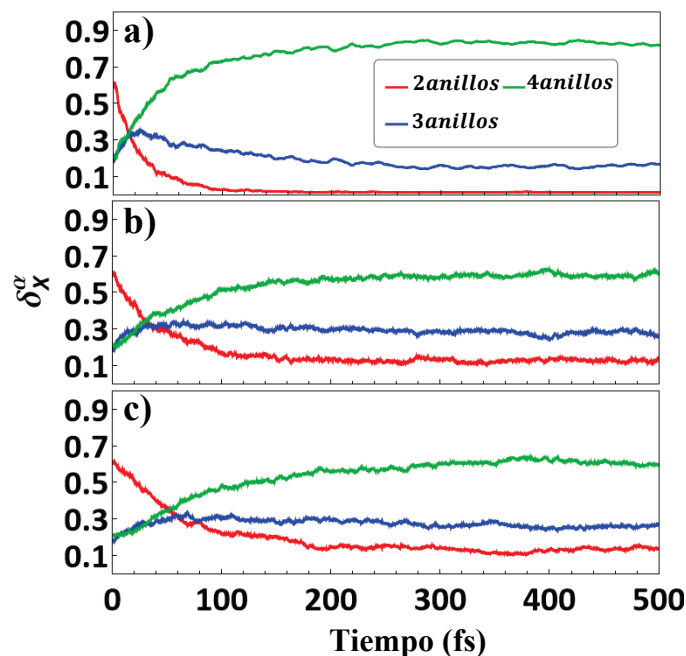


Figura 3.14. Evolución temporal de la fracción de densidad de transición electrónica $\delta_X^\alpha(t)$, localizada en los segmentos de unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos* durante (a) simulaciones sin restricciones, y restringiendo (b) los dos primeros vectores **SVD** en el caso de la transición $S_2 \rightarrow S_1$, (c) los primeros cinco vectores **SVD** representativos de la transición $S_3 \rightarrow S_2$.

Los cambios correspondientes en la localización de la densidad de transición electrónica que siguen la evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas, para cada tipo de simulación, se muestran en la **Figura 3.14**, donde se representa la fracción promedio de densidad de transición electrónica, $\delta_X^\alpha(t)$ (sección 2.5.1), localizada en los segmentos de unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos*. Las transferencias efectivas de energía a través de las

diferentes vías también se pueden monitorear utilizando el flujo de densidad de transición (sección 2.5.2). La **Figura 3.15** muestra los flujos acumulados entre unidades. Durante la dinámica no adiabática no restringida, aproximadamente el 54% del flujo de densidad de transición electrónica recibido por la unidad lineal de 4 *anillos* proviene de una transferencia directa de 2 *anillos* $\rightarrow$ 4 *anillos* y aproximadamente el 46% de la vía secuencial 2 *anillos* $\rightarrow$ 3 *anillos* $\rightarrow$ 4 *anillos*. Se obtienen valores equivalentes para las simulaciones con restricción a los $\mathbf{d}_{23}$. Sin embargo, la situación cambia en las simulaciones con restricción a los $\mathbf{d}_{12}$. Aquí se obtienen valores de aproximadamente el 67% y el 33% para cada tipo de transferencia, respectivamente. Esto representa un aumento relativo significativo de $\approx 25\%$ en la vía directa 2 *anillos* $\rightarrow$ 4 *anillos*. Según trabajos anteriores, las principales contribuciones a los acoplamientos no adiabáticos entre unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos* corresponden a los enlaces triples¹⁶². Es decir, los movimientos nucleares en la dirección del estiramiento de los enlaces etinileno están relacionados con la eficiencia de la transferencia de energía. La transferencia vibracional intramolecular simultánea que tiene lugar durante la relajación electrónica se puede monitorear mediante la evolución en el

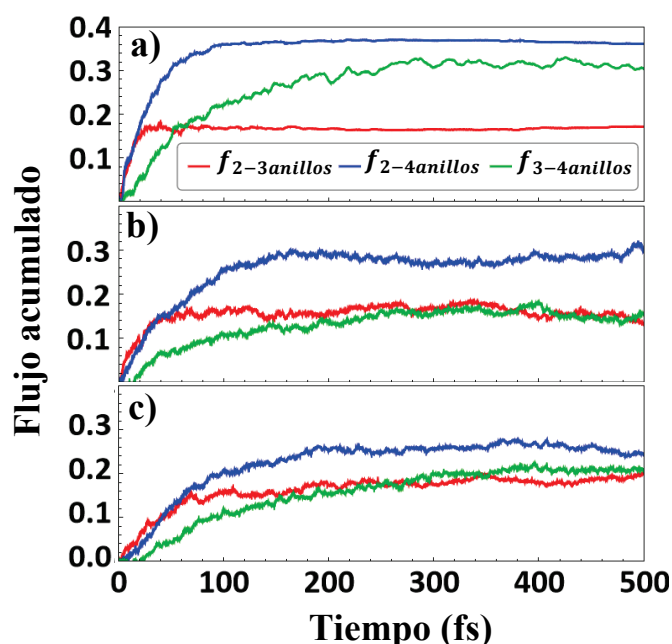


Figura 3.15. Flujos acumulados entre unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos* durante la evolución temporal de la fracción de densidad de transición electrónica, $\delta_X^\alpha(t)$, localizada en los segmentos de unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos* durante (a) simulaciones sin restricciones, y restringiendo (b) los dos primeros vectores **SVD** en el caso de la transición $S_2 \rightarrow S_1$, (c) los primeros cinco vectores **SVD** representativos de la transición $S_3 \rightarrow S_2$.

tiempo de las longitudes de los enlaces etinileno (**Figura 3.16**). Después de una excitación inicial de los enlaces triples localizados en los fragmentos con unidades lineales de 2 *anillos*,

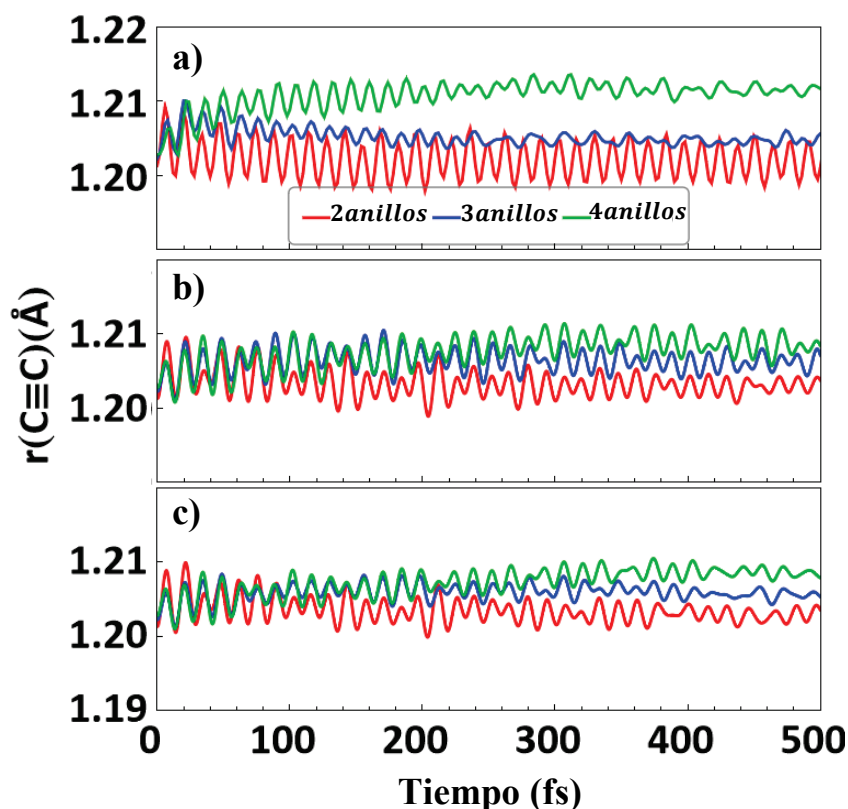


Figura 3.16. Evolución temporal de las longitudes promedio de los enlaces etinileno de las unidades lineales de 2, 3 y 4 *anillos* durante (a) simulaciones sin restricciones, y restringiendo (b) los dos primeros vectores **SVD** en el caso de la transición $S_2 \rightarrow S_1$, (c) los primeros cinco vectores **SVD** representativos de la transición $S_3 \rightarrow S_2$.

tiene lugar una excitación ultrarrápida de los enlaces triples localizados en la unidad lineal de 3 *anillos*. La relajación subsiguiente de estos enlaces conduce a una excitación final de los enlaces triples localizados en la unidad lineal de 4 *anillos*. La excitación de estos enlaces es mayor para las simulaciones no restringidas en comparación con las restringidas, de acuerdo con los cambios expresados por la localización de la densidad de transición electrónica mostrada en la **Figura 3.14**,.

3.3. Conclusiones.

En resumen, nuestros resultados amplían la comprensión del uso de la dinámica no adiabática con restricciones como una herramienta valiosa *in silico* para evaluar el impacto de la dinámica vibrónica en diversas características de los procesos de transferencia de energía. La identificación y cuantificación de los movimientos nucleares y las coordenadas de reacción responsables de las principales vías de transferencia de energía electrónica representan información sumamente valiosa. Nuestros ejemplos representativos de dinámica no adiabática ilustran el efecto de estos movimientos nucleares específicos en las tasas de transferencia de energía, la aparición de dinámicas coherentes electrón-vibracionales y la eficiencia de canales específicos de relajación fotoinducida. En consecuencia, creemos firmemente que este análisis y la capacidad del software pueden ser empleados para orientar y poner a prueba futuros diseños moleculares en la búsqueda de propiedades fotofísicas específicas, así como para respaldar la formulación de modelos teóricos reducidos para simular conjuntos moleculares más amplios, y facilitar el desarrollo de simulaciones más precisas que exploren los efectos cuánticos nucleares en estos movimientos nucleares específicos.

Capítulo 4

Dinámica Fotoinducida en Sistemas de PDI

La transferencia de energía en materiales orgánicos ha recibido una atención extensa debido a su importancia en la conversión de energía solar, como en las celdas solares orgánicas, así como en la fotosíntesis natural y artificial^{163–168}. Este proceso implica la migración dirigida de excitaciones electrónicas (excitones), lo que conduce a la canalización de energía. Los cromóforos orgánicos absorben eficientemente la energía solar, la cual puede ser dirigida hacia un centro de reacción para ser transformada en energía química o convertida en portadores de carga libres para generar corriente eléctrica. En ambos casos, la eficiencia de la fotoconversión depende de las tasas relativas asociadas con la transferencia de energía y decaimiento radiativo^{169,170}. Para comprender y controlar estos procesos y diseñar materiales más eficientes, es necesario entender las vías de relajación de los estados excitados involucrados.

Una forma de ajustar el flujo de energía y el decaimiento de las excitaciones ópticas en materiales orgánicos es mediante el diseño de agregados^{157,171–173}. Por ejemplo, el apilamiento de cromóforos orgánicos puede llevar a un flujo de energía a largas distancias al aumentar el tiempo de vida radiativo, mediante acoplamientos electrónicos intermoleculares^{171,172}. Además, tanto en sistemas fotosintéticos naturales como artificiales, las coherencias electrónicas e intermoleculares (vibrónicas) pueden llevar a una transferencia y conversión eficiente de energía^{174–177}. En estos sistemas, las vibraciones del entorno proteico (baño de fonones) impactan significativamente en la evolución de estas coherencias¹⁷⁷. La fotoexcitación generalmente resulta en una excitación simultánea de electrones y núcleos, conocida como un estado vibrónico^{73,178}. Posteriormente, durante la conversión interna, que generalmente ocurre en escalas de tiempo menores a 1 ps¹⁷⁹, la energía fluye unidireccionalmente de los grados de libertad electrónicos a los vibracionales (relajación no radiativa), con los electrones y núcleos tendiendo hacia el punto de menor energía en la superficie de energía potencial del estado excitado^{37,180}. La vida útil y migración del exceso de energía electrónica y vibracional en los estados excitados determinan su eficiencia en la conversión de energía solar. Otros procesos de relajación, como *intersystem crossings* y decaimientos radiativos, pueden tener escalas de tiempo mucho más largas y generalmente ocurren en varios nanosegundos o más¹⁸¹. Desde el punto de vista

espectroscópico, las escalas de tiempo asociadas con la conversión interna de energía se pueden extraer de la espectroscopía resuelta en el tiempo. Comprender el comportamiento atómico de estas vías de relajación puede llevar a proponer nuevas estructuras químicas o arreglos intermoleculares para controlarlos, mejorando así el diseño de materiales para la conversión de energía solar^{164,182}.

En este capítulo, a través de simulaciones de dinámica molecular no adiabática en estados excitados, estudiaremos sistemas moleculares compuestos por uno a tres cromóforos de peryleno-3,4,9,10-tetracarboxiimida (PDI), como un sistema modelo ideal para entender las relaciones complejas entre la estructura y las dinámicas fotoinducidas (ver **Figura 4.17**). Los derivados apilados de PDI son un ejemplo prometedor de ensamblaje molecular con fuertes interacciones $\pi - \pi$, que presentan propiedades de absorción óptica y autoensamblado favorables^{68,183–185}. Debido al amplio interés en las propiedades y aplicaciones de las PDIs, existen investigaciones extensas de sus propiedades ópticas^{2,186–193}, pero un número limitado de estudios de dinámica de estados excitados^{173,194–196}. Los resultados expuestos en este capítulo han sido publicados y forman parte de las referencias 197–199.

4.1. Representación de los NACRs.

Como hemos visto en los capítulos anteriores, la dirección del vector de acoplamiento no-adiabático (NACR), $\mathbf{d}_{ij}$ representa la dirección de la transferencia de energía vibrónica efectiva $S_j \rightarrow S_i$. Con objeto de llevar a cabo análisis de dicha transferencia energía en el ensemble de trayectorias se hace necesario definir los vectores representativos $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$ asociados a las transiciones $S_j \rightarrow S_i$. Para esto construimos una matriz $\mathbf{A}$ de dimensión $3N \times K$, donde K es el número de trayectorias NEXMD que presentan una transición $S_j \rightarrow S_i$ efectiva (definimos una transición efectiva, o salto, como la última transición $S_j \rightarrow S_i$ sin retroceso $S_i \rightarrow S_j$), donde las columnas son los $\mathbf{d}_{ij}$ en el momento de la transición. Luego se obtiene una base del set de vectores columnas contenidos en $\mathbf{A}$, aplicando el algoritmo SVD explicado en la sección 2.8. De manera resumida, la matriz $\mathbf{A}$ se expresa como $\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{V}^T$, donde $\mathbf{U}$ es una matriz columna-ortogonal de $3N \times K$, y sus columnas proveen el set de vectores bases. Por su parte, $\mathbf{V}$ y $\mathbf{W}$ son matrices columna-ortogonales y diagonales de

$K \times K$, respectivamente. Denotamos $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$ como las primeras k columnas de la matriz $\mathbf{U}$ con los valores asociados más grandes de ω_i (sección 2.8)

Los vectores $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$ pueden proyectarse adicionalmente sobre el conjunto de bases de los ENMs ($\{\mathbf{Q}_i\}, (i = 1, \dots, 3N)$) evaluado en la geometría óptima del estado excitado más bajo S_1 :

$$\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k} = \sum_{l=1}^{3N} c_l^k \mathbf{Q}_l \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (4.1)$$

con $c_l^k = \mathbf{d}_{ij}^{SVD,k} \cdot \mathbf{Q}_l$. El número de participación (PN) de estas proyecciones se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$PN = \left(\sum_{l=1}^{3N} (c_l^k)^4 \right)^{-1} \quad (4.2)$$

El valor de PN representa el número de modos normales de vibración (ENMs) que contribuyen a $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$. Valores de $PN \approx 3N$ indican que $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$ está totalmente deslocalizado con contribuciones de todos los ENMs, mientras que $PN \approx 1$ indica que $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,k}$ es idéntico a un único ENM.

Además, la energía cinética vibracional $K_i(t)$ asociada a un ENM, $\mathbf{Q}_i$, dado se calcula utilizando las velocidades correspondientes $\dot{\mathbf{Q}}_i$ como:

$$K_i(t) = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{Q}}_i)^2 \quad (4.3)$$

y la correspondiente energía vibracional total puede obtenerse de manera aproximada a partir del teorema virial, $E_i(t) = 2K_i(t)$.

4.2. Dinámica vibrónica fotoinducida en Monómeros de PDI.

En esta sección, llevamos a cabo un análisis exhaustivo de los modos vibracionales que desencadenan la conversión interna de energía en el monómero de PDI, considerando tanto su forma original como su versión simetrizada. Nuestra principal motivación radica en discernir y comprender en detalle la intrincada conexión existente entre estos modos vibracionales específicos y la manera en que modulan la localización espacial de la función de onda electrónica. Al explorar estas interacciones vibracionales y electrónicas, buscamos arrojar luz sobre los mecanismos subyacentes a la relajación de energía en el contexto del monómero de PDI.

4.2.1. Detalles computacionales.

La fotoexcitación y la subsiguiente relajación electrónica y vibracional de la PDI simétrica (s-PDI) y la PDI asimétrica (a-PDI) (ver **Figura 4.1** (a)) se han simulado utilizando el paquete NEXMD y el modelo de Hamiltoniano semiempírico AM1. Las simulaciones NEXMD se realizaron a energía constante. Las condiciones iniciales se recopilaron de una trayectoria de dinámica molecular de estado fundamental equilibrada de 1 ns de duración de s-PDI y a-PDI en condiciones ambientales ($T = 300\text{ K}$) con un termostato de Langevin y un coeficiente de fricción de 20 ps^{-1} . Se realizaron trescientas (300) y seiscientas (600) simulaciones individuales de NEXMD para s-PDI y a-PDI, respectivamente. Estas trayectorias de estado excitado se iniciaron a partir de las condiciones iniciales previamente recopiladas al fotoexcitar instantáneamente (excitación Frank-Condon) la molécula al segundo estado excitado S_2 . Se utilizó un paso de tiempo clásico de 0.5 fs para la propagación de núcleos en la dinámica de estado fundamental. Para las simulaciones de NEXMD, se utilizó un paso de tiempo clásico de 0.1 fs para la propagación de los núcleos dentro del marco de FSSH y un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs para propagar los coeficientes electrónicos. También se han considerado tratamientos específicos de decoherencia (sección 2.4.2) y de los cruces triviales inevitables (sección 2.4.1) en estas

simulaciones. Las geometrías del estado fundamental de s-PDI y a-PDI se optimizan con el

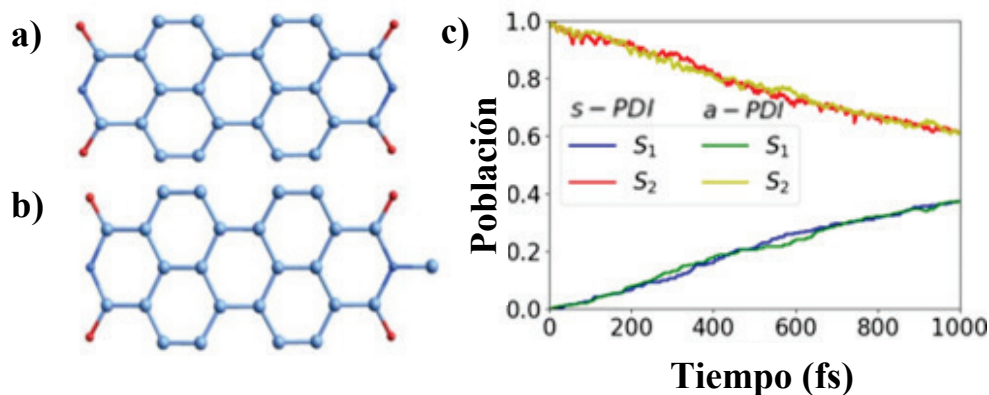


Figura 4.1. Representación esquemática de (a) las estructuras simétricas (s-PDI) y (b) asimétricas (a-PDI) del PDI: C (grande en azul), N (pequeño en azul), O (rojo). Los átomos de hidrógeno se omiten. (c) Poblaciones promedio simuladas en función del tiempo de los estados electrónicos S_1 y S_2 obtenidos a partir de la fracción del conjunto de trayectorias en cada estado durante las simulaciones NEXMD.

Hamiltoniano AM1 en el código NEXMD. Los modos normales de las moléculas se calculan utilizando el método AM1.

4.2.2. Dinámica vibrónica fotoinducida de monómeros de PDI.

Se realizaron simulaciones NEXMD en las PDI simétricas s-PDI y asimétricas a-PDI, mostradas en las **Figura 4.1** (a) y (b), respectivamente. Después de su excitación inicial al estado S_2 , ambas moléculas tienen tiempos de relajación muy similares (**Figura 4.1** (c)). Es decir, la ruptura de la simetría en la s-PDI no afecta la relajación electrónica no radiativa. En este punto, es importante mencionar que la relajación electrónica mostrada en esta sección difiere ligeramente de la reportada en la sección 4.3 ya que en la presente hemos agregado el tercer estado excitado, S_3 , que es degenerado con S_2 , a las simulaciones NEXMD. La Figura 4.2 muestra gráficos de densidad de transición electrónica de los estados S_1 , S_2 y S_3 que reflejan la deslocalización electrónica de sus funciones de onda. S_1 es un estado

completamente deslocalizado, mientras que S_2 y S_3 son transiciones mucho más localizadas con dos planos nodales en el medio de la molécula. Estos estados S_2 y S_3 casi degenerados interactúan fuertemente durante la dinámica con localización periódica en los lados de la molécula (**Figura 4.2**) antes de relajarse a la función de onda del estado S_1 , como detallaremos más adelante. Por lo tanto, durante la fase inicial de nuestras simulaciones de

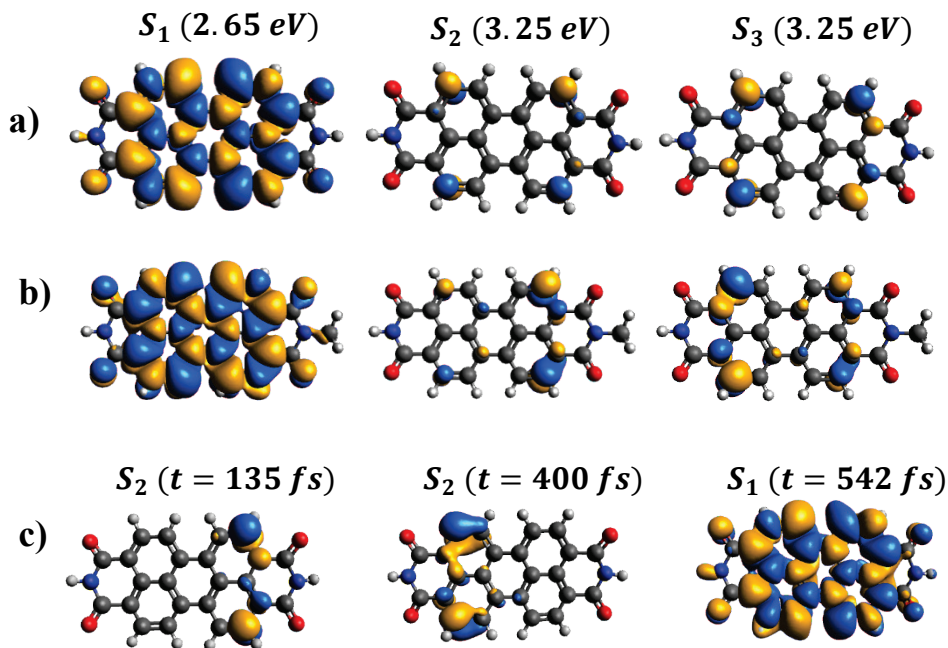


Figura 4.2. Densidades de transición electrónica en el espacio real para estructuras tomadas de la geometría mínima del estado fundamental de (a) s-PDI, y (b) a-PDI; y (c) estructuras tomadas de una trayectoria típica de s-PDI.

estados excitados, los estados adiabáticos S_2 y S_3 intercambian activamente sus poblaciones, y su identidad adiabática se intercambia. Este rápido intercambio de ida y vuelta se produce de manera incoherente sin llevar a una población significativa efectiva de S_3 . Esto introduce un comportamiento de desfase en el estado S_2 que ralentiza su relajación final a S_1 .

Como se describió en la sección 4.1, se realizó una descomposición en valores singulares (SVD) de los $\mathbf{d}_{12}$, recopilados de las diferentes simulaciones NEXMD en el momento de las transiciones efectivas $S_2 \rightarrow S_1$, para obtener los movimientos atómicos representativos asociados. Para confirmar la representatividad de $\mathbf{d}_{12}^{SVD,k}$, evaluamos su

superposición con el conjunto original de vectores $\mathbf{d}_{12}$. La **Figura 4.3** (a) muestra la distribución de la superposición entre $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ (es decir, $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ de s-PDI) y los $\mathbf{d}_{12}$ originales. La distribución presenta un valor promedio de superposición de 0.9. Es decir, todas las simulaciones NEXMD experimentan la transición efectiva $S_2 \rightarrow S_1$ a través de una vía común de transferencia de energía en la dirección de $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$. En el caso de a-PDI, como se muestra en la **Figura 4.3** (b), observamos que aproximadamente la mitad de las simulaciones siguen la transferencia de energía en la dirección del correspondiente $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y la otra mitad en la dirección de $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$ sin situaciones que involucren una mezcla entre ambas. Aquí, $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$ tienen los mismos valores promedio de superposición de 0.9. Dado que hay dos tipos de trayectorias distintas dictadas por la

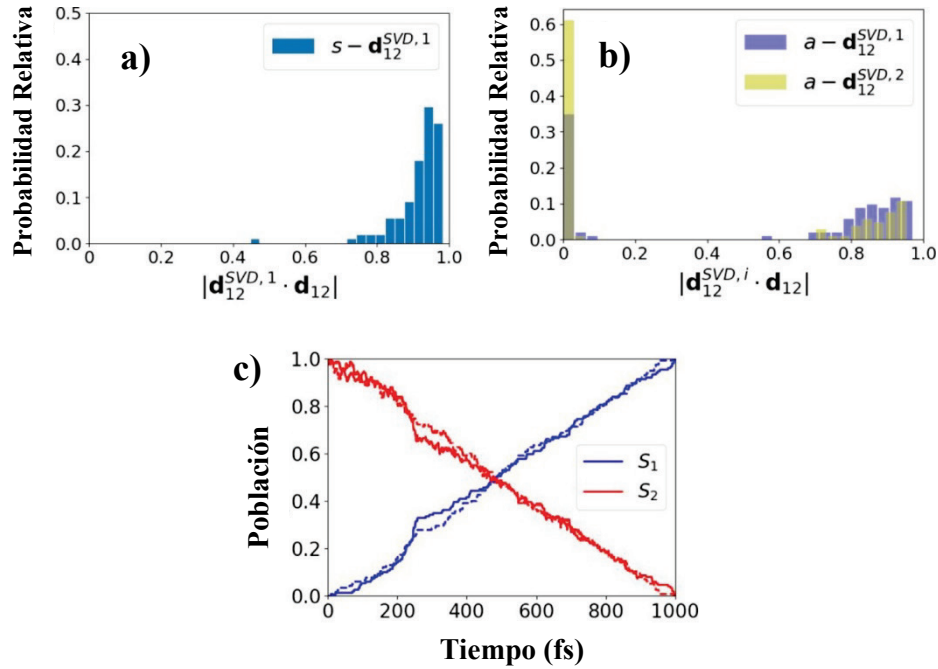


Figura 4.3. (a) Histograma del valor absoluto de la superposición entre (a) $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ con respecto a los $\mathbf{d}_{12}$ originales obtenidos durante las simulaciones NEXMD para s-PDI. (b) Histograma del valor absoluto de la superposición entre $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ ($i = 1, 2$) con respecto a los $\mathbf{d}_{12}$ originales obtenidos para a-PDI. (c) Poblaciones promedio de los estados electrónicos S_1 y S_2 en función del tiempo, para las simulaciones de a-PDI para transiciones efectivas $S_2 \rightarrow S_1$. Las vías de relajación representadas por $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ ($a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$) se indican con curvas sólidas (discontinuas).

transferencia de energía en la dirección $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ o en la dirección $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$, dividimos las simulaciones de a-PDI de acuerdo con su dirección de transferencia $S_2 \rightarrow S_1$. La **Figura 4.3 (c)** muestra que estas dos direcciones de acoplamiento vibrónico conducen a tiempos de relajación equivalentes. Para aclarar esta observación, en la **Figura 4.4** se representan $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ ($i = 1, 2$). Observamos que $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ implica movimientos

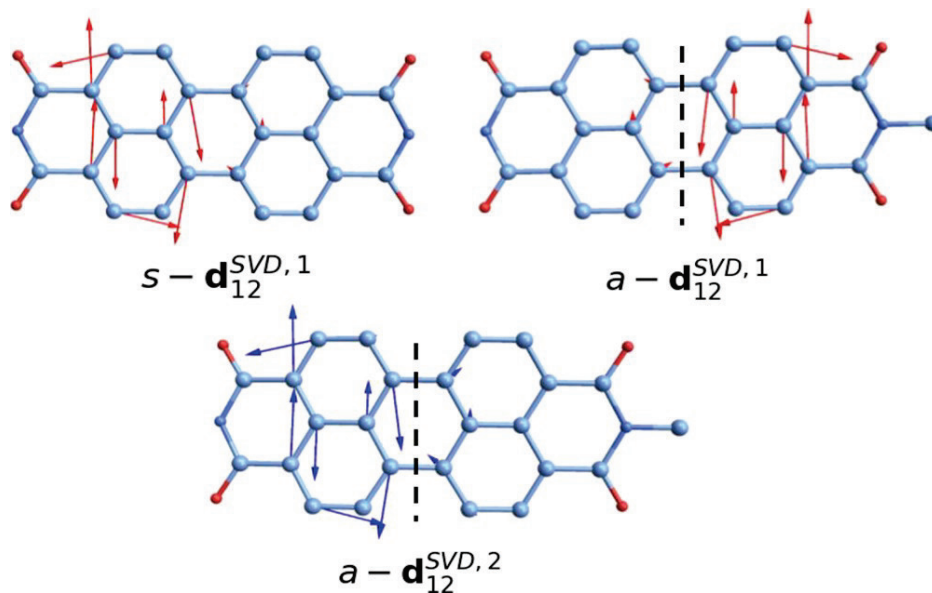


Figura 4.4. Representación de los diferentes $\mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ asociados con los acoplamientos vibrónicos para las dinámicas no adiabáticas de s-PDI y a-PDI. La línea vertical discontinua separa las moléculas en los dos segmentos que tienen la misma dinámica vibrónica.

equivalentes, pero involucrando diferentes lados de la molécula, separados por una línea vertical punteada como se muestra en la **Figura 4.4**, que colapsan en un único vector $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ en el caso de s-PDI debido a la simetría molecular.

Una mayor comprensión de la dinámica vibrónica concomitante a la relajación de la energía electrónica puede ser proporcionada al inspeccionar la localización de la densidad de transición electrónica ($\rho^{g\alpha}$, ver sección 2.5.1). La **Figura 4.5 (a)** muestra un histograma del número de veces que cambia la localización de $\rho^{g\alpha}$ entre las dos mitades de la molécula durante la dinámica. Esto se sigue calculando la fracción de $\rho^{g\alpha}$ localizada en un lado de las moléculas y se denota como δ_X^g (ver sección 2.5.1). Se observa un promedio de alrededor de

12 intercambios durante 1 ps después de la fotoexcitación, ya sea para s-PDI o a-PDI. Es decir, lejos de estar estáticamente localizada en un lado de la molécula, $\rho^{g\alpha}$ cambia constantemente su localización entre ambas mitades. La inspección de simulaciones

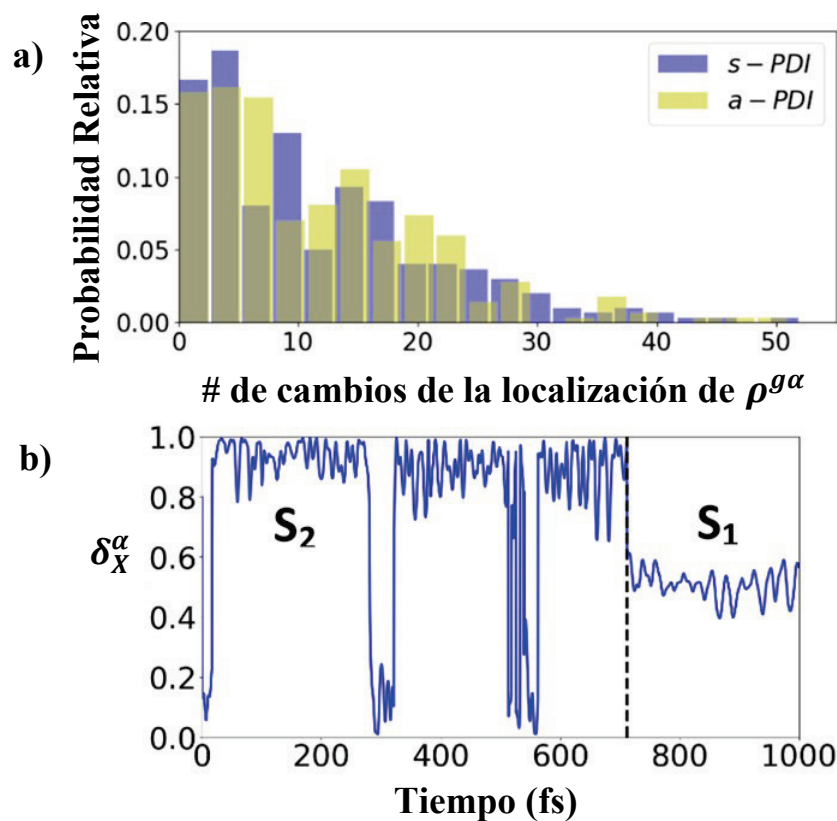


Figura 4.5. (a) Histograma del número de veces que la localización de la densidad de transición electrónica ($\rho^{g\alpha}$) cambia entre las dos mitades de s-PDI y a-PDI durante la dinámica fotoexcitada; (b) fracción de $\rho^{g\alpha}$ (δ_X^α) localizada en uno de los lados de s-PDI en función del tiempo para una trayectoria típica.

individuales (ver **Figura 4.5** (b)) revela que estos cambios de localización ocurren mientras el sistema molecular evoluciona en la superficie de energía potencial S_2 . Estos cambios cesan una vez que la energía se transfiere al estado S_1 . La misma dinámica se observa tanto para s-PDI como para a-PDI. Los análisis de la localización de las densidades de transición electrónica de S_1 y S_2 demuestran (**Figura 4.2**) que S_1 está completamente delocalizada en toda la molécula, mientras que S_2 está localizada en algunos sitios específicos, lo que la hace más susceptible a distorsiones estructurales dinámicas que afectan diferentes lados de la molécula.

Vale la pena mencionar que estos tiempos de relajación de singletes son significativamente más rápidos que los tiempos de *intersystem crossings* con estados tripletes previamente reportados^{200,201} en la escala de más de ~ 400 ps. Por lo tanto, después de la

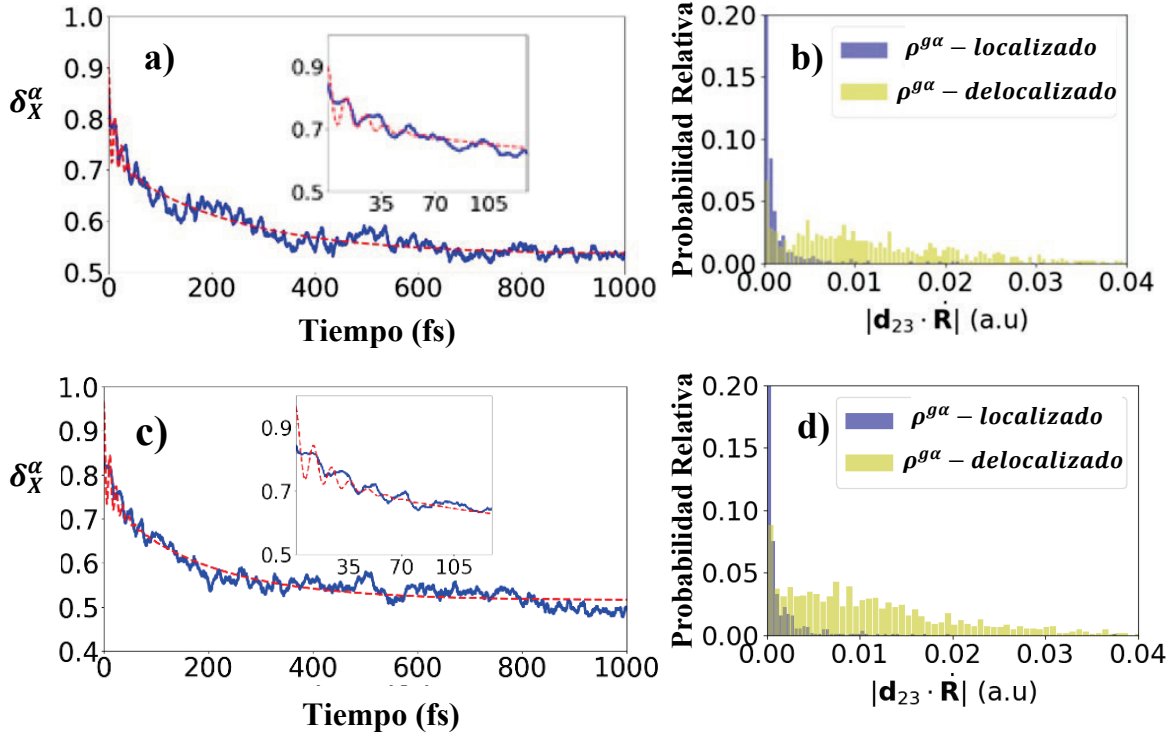


Figura 4.6. (a) Evolución en el tiempo del valor promedio de δ_X^α en el lado con la fracción inicial más grande de δ_X^α (es decir, $\delta_X^\alpha > 0.5$ en $t = 0$ fs) para s-PDI; (b) distribución de los valores absolutos de los acoplamientos $|\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_{23}|$ para los casos de s-PDI con $\rho^{g\alpha}$ completamente localizado (es decir, $\delta_X^\alpha \sim 1$) en un lado y deslocalizado (es decir, $\delta_X^\alpha \sim 0.5$) entre ambos lados. (c) Evolución en el tiempo del valor promedio de δ_X^α en el lado con la fracción inicial más grande de δ_X^α (es decir, $\delta_X^\alpha > 0.5$ en $t = 0$ fs) para a-PDI; (d) distribución de los valores absolutos de los acoplamientos $|\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_{23}|$ para los casos de a-PDI con $\rho^{g\alpha}$ completamente localizado (es decir, $\delta_X^\alpha \sim 1$) en un lado y deslocalizado (es decir, $\delta_X^\alpha \sim 0.5$) entre ambos lados. La curva obtenida a partir del ajuste a la ecuación (4.4) se muestra con una línea roja discontinua.

fotoexcitación inicial al estado S_2 , la molécula experimenta una fuerza en la dirección de

$\mathbf{d}_{12}^{SVD,1/2}$ y alterna la localización de $\rho^{g\alpha}$ entre los dos lados, lo que lleva a intercambios a lo largo de las simulaciones. La evolución de la fracción promedio de $\rho^{g\alpha}$ (δ_X^α) en un lado se muestra en la **Figura 4.6** (a). La parte seleccionada corresponde a la fracción inicial más grande de $\rho^{g\alpha}$ (es decir, $\delta_X^\alpha > 0.5$ en $t = 0$ fs). Luego, las curvas se ajustan a la función:

$$f(t) = a - \frac{(a-b)}{2} \left\{ e^{-t/\tau_1} + \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \right] e^{-t/\tau_2} \right\} \quad (4.4)$$

donde T es el período de las oscilaciones rápidas iniciales, τ_1 es el tiempo de decaimiento, y τ_2 es el tiempo de decoherencia vibrónica. Los parámetros obtenidos de los ajustes se proporcionan en la **Tabla 4.1**. Observamos recurrencias persistentes iniciales en ambos sistemas, siendo ligeramente más rápidas en a-PDI ($T = 27.9$ fs) en comparación con s-PDI ($T = 27.4$ fs). Además, mientras que ambos sistemas tienen diferencias en τ_1 , se obtienen valores similares de $\tau_2 \sim 18$ fs. La simetría de s-PDI requiere la identificación del lado con una fracción inicial más grande δ_X^α de $\rho^{g\alpha}$. Con tal asignación, observamos que, a lo largo de todo el conjunto de trayectorias, PDI no cambia aleatoriamente su localización $\rho^{g\alpha}$, sino que lo hace coherentemente de manera oscilatoria. Debido a esto, la energía vibracional excitada no se distribuye al azar.

Según la **Figura 4.5** (b), las oscilaciones observadas en la **Figura 4.5** (a) se deben a movimientos moleculares en la superficie de energía potencial S_2 . Con el fin de comprender el origen de este comportamiento, se han analizado las interacciones de S_2 con su estado S_3 cuasi-degenerado. La **Figura 4.5** (b) muestra la distribución de los valores absolutos de los acoplamientos $|\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{23}|$ (ver ecuación (2.21)) para los casos en los que $\rho^{g\alpha}$ está completamente localizado en un lado de la molécula y está deslocalizado entre ambos lados (es decir, $\delta_X^\alpha \sim 0.5$). En el curso de las relajaciones no adiabáticas, la dinámica vibracional distinta en los lados de la molécula resulta en su mezcla y cruce, lo que lleva a los cambios observados en la localización de $\rho^{g\alpha}$, como se muestra en la **Figura 4.5**.

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos del ajuste de la dinámica de densidad de transición electrónica a la ecuación (4.4).

	s-PDI	a-PDI
a	0.53	0.52
b	0.9	1
T (fs)	27.43 ± 0.04	27.93 ± 0.04
τ_1 (fs)	234.8 ± 2.1	185.8 ± 1.6
τ_2 (fs)	18.9 ± 0.6	18.1 ± 0.6

^a T corresponde al período de las oscilaciones rápidas iniciales, mientras que τ_1 y τ_2 se refieren a los tiempos de decaimiento y decoherencia vibrónica, respectivamente.

En este punto, es interesante analizar la proyección de los vectores $\mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ sobre la base de modos normales. Para evaluar el número de modos normales que contribuyen a los $\mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ se calcula el número de participación, PN (ecuación (4.2)). Se obtuvieron valores de aproximadamente 4, 4 y 6 para $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$, $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$, respectivamente. Esto significa que todos estos vectores se distribuyen en unos pocos modos normales, ya que se requieren solo alrededor de 4, 4 y 6 modos para describir cada uno de estos vectores en función de los modos normales. Los modos normales con los valores de superposición más altos con respecto a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1/2}$ se presentan en la **Tabla 4.2**. Modos normales con los valores de superposición más altos con respecto a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1/2}$ ^a. Los modos #104 y #106 (#113 y #112) contribuyen de manera dominante a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ ($a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$). Estos vectores se representan en la **Figura 4.7**. En el caso de s-PDI, los modos #104 y #106 corresponden a vibraciones deslocalizadas en toda la molécula con movimientos igualmente distribuidos para cada lado (**Figura 4.7** (a), (b)). Sin embargo, los modos de a-PDI no se distribuyen simétricamente, con fracciones de 0.2 y 0.8 (0.8 y 0.2) para #112 (para #113) en la mitad de la molécula con y sin el grupo $-CH_3$, respectivamente (**Figura 4.7** (c), (d)). Es decir, cada vibración está más localizada en un lado u otro. La asimetría introducida en la molécula de PDI por el grupo metilo perturba el equilibrio de movimientos entre los dos lados para los modos asociados a la dinámica vibrónica.

Tabla 4.2. Modos normales con los valores de superposición más altos con respecto a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1/2a}$.

$s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$		$a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$		$a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$	
<i>Modo #</i>	$ \mathbf{d}_{12}^{SVD,1} \cdot \mathbf{Q}_i $	<i>Modo #</i>	$ \mathbf{d}_{12}^{SVD,1} \cdot \mathbf{Q}_i $	<i>Modo #</i>	$ \mathbf{d}_{12}^{SVD,2} \cdot \mathbf{Q}_i $
106 (1797)	0.36	113 (1796)	0.47	112 (1795)	0.32
104 (1795)	0.28	109 (1774)	0.16	109 (1774)	0.22
100 (1728)	0.09	107 (1726)	0.08	113 (1796)	0.13
81 (1421)	0.04	97 (1557)	0.03	88 (1391)	0.04
38 (621)	0.02	105 (1687)	0.02	108 (1760)	0.03
89 (1529)	0.02	92 (1462)	0.02	98 (1576)	0.03
78 (1373)	0.02	41 (616)	0.02	93 (1486)	0.02
115 (3198)	0.02	79 (1252)	0.02	41 (616)	0.02
74 (1273)	0.01	108 (1760)	0.01	77 (1230)	0.02
39 (633)	0.01	88 (1391)	0.01	43 (636)	0.02

^aLas frecuencias, entre paréntesis, están dadas en cm^{-1} .

Es importante señalar que, en todos los casos, los modos seleccionados para s-PDI y a-PDI corresponden a modos dentro del rango de $[1770,1800] cm^{-1}$. Además, observamos que, en el caso de s-PDI, una superposición lineal de los modos #104 y #106 cuasi degenerados conduce a vibraciones completamente localizadas en uno u otro lado de la molécula (**Figura 4.7 (c)**). Estas combinaciones localizadas se alinean mejor con la dirección del vector $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$, lo que lleva a una superposición casi unitaria (0.98); tal como se observa al comparar las **Figura 4.4** y **Figura 4.7 (c)**. En consecuencia, la proyección de $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ sobre la base de modos normales en s-PDI, modificada al incluir estas combinaciones, reduce el valor correspondiente de PN de ~ 4 a ~ 2 . Es decir, la combinación lineal de estos dos modos cuasi degenerados coincide con la vía más eficiente de disipación de energía. La situación es diferente en el caso asimétrico de a-PDI, donde las combinaciones de los modos #113 y #112 no parecen tener el mismo impacto.

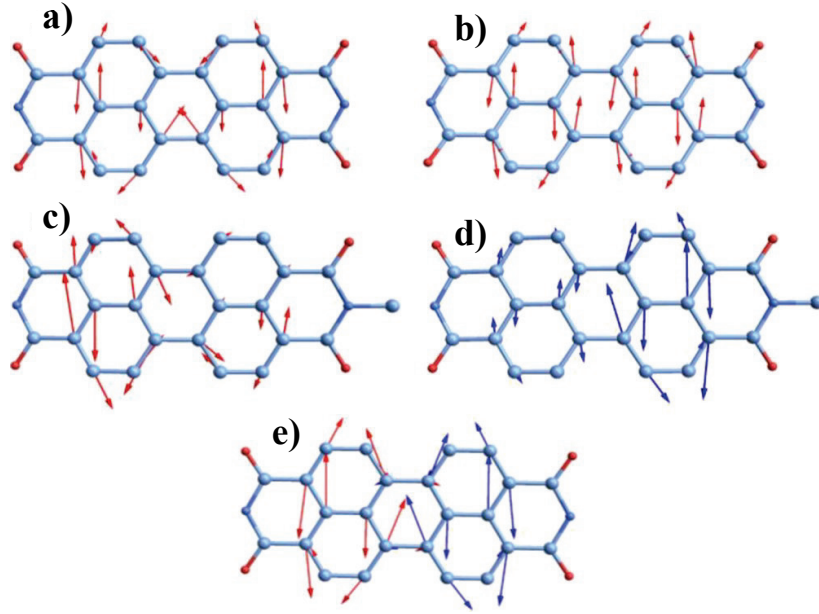


Figura 4.7. Modos normales que proporcionan las principales contribuciones a $\mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$. (a) Modo #104 y (b) #106 que contribuyen a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$; (c y d) modos #113 y #112 asociados con $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,2}$, respectivamente; (e) superposiciones #104 + #106 (rojo) y #104 - #106 (azul).

Debido a que las transiciones electrónicas o saltos para la transferencia de energía de S_2 a S_1 ocurren en momentos diferentes en el conjunto de trayectorias, el proceso concomitante de transferencia de energía vibracional no puede ser adecuadamente analizado en términos del tiempo de simulación efectivo. Un análisis más adecuado se puede lograr mediante el seguimiento de la energía cinética vibracional $E_i(\tau)$ (ver sección 4.1) en función del tiempo de retardo $\tau = t - t_{hop}$, donde t_{hop} es el tiempo de transferencia no adiabática de energía electrónica efectiva $S_2 \rightarrow S_1$. El tiempo de retardo τ corresponde al momento en que el movimiento nuclear se activa debido a la deposición de energía electrónica en las vibraciones en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. La **Figura 4.8** muestra la energía vibracional promedio $E_i(\tau)$ en función de τ para aquellos modos seleccionados que se superponen significativamente con diferentes vectores $\mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ (**Figura 4.4**). Solo se muestran aquellos modos con valores de $E_i(\tau)$ significativamente mayores que $kT = 26 \text{ meV}$. Los demás modos son inactivos y actúan como un conjunto de osciladores armónicos acoplados en los que el exceso de energía vibracional, que queda después de la

transferencia de energía electrónica $S_2 \rightarrow S_1$, finalmente se dispersa a tiempos más largos. Es interesante observar que, para s-PDI, la combinación de los modos #104 + #106 recibe casi toda la cantidad de energía vibracional en contraposición a la combinación de los modos #104 – #106 y los modos considerados individualmente. Es decir, los cambios de localización espacial de $\rho^{g\alpha}$, mostrados en la **Figura 4.5**, son el resultado de excitar inicialmente combinaciones de modos normales vibracionales localizados en ambos lados de la molécula que son responsables de la dinámica vibrónica que conduce a la relajación final a S_1 . Por lo tanto, la localización transitoria de $\rho^{g\alpha}$ en cada lado está dictada por las fluctuaciones estructurales introducidas por estos modos.

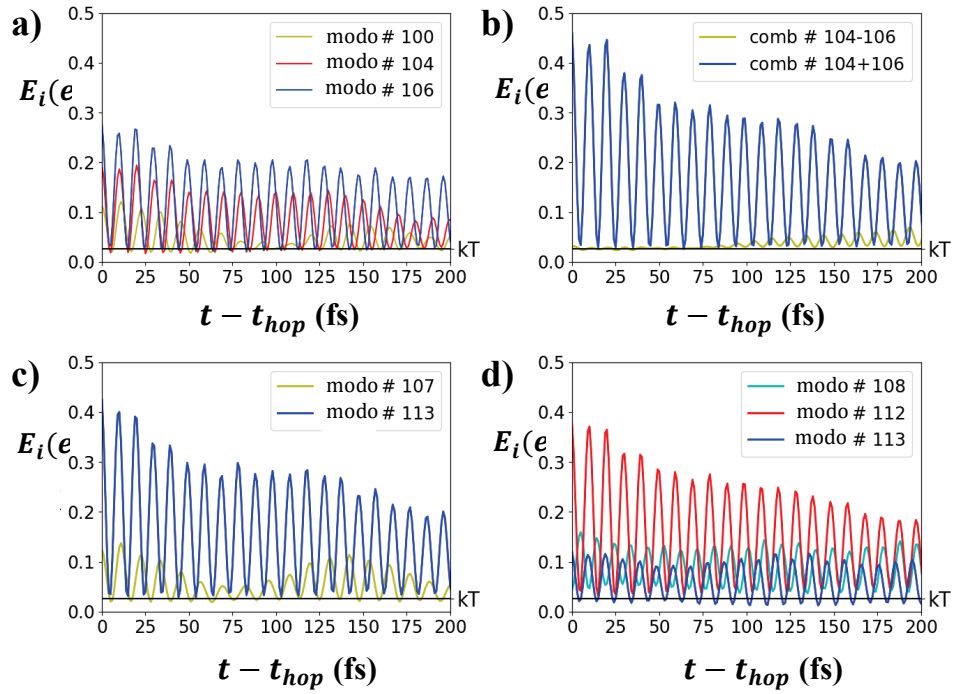


Figura 4.8. Energía vibracional promedio $E_i(\tau)$ en función del tiempo de retardo, $\tau = t - t_{hop}$, en relación con el momento de transferencia de energía $S_2 \rightarrow S_1$ no adiabática para los modos con las contribuciones dominantes a $s - \mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ (a) y (b), y $a - \mathbf{d}_{12}^{SVD,i}$ (c) y (d).

4.3. Comparación de la Dinámica de Fotoexcitación en Monómero y Dímeros de PDI.

En esta sección de la tesis, analizaremos comparativamente la dinámica fotoinducida del monómero y dímero de PDI (ver **Figura 4.9**), con énfasis en el papel del apilamiento en la relajación no radiativa de los estados excitados.

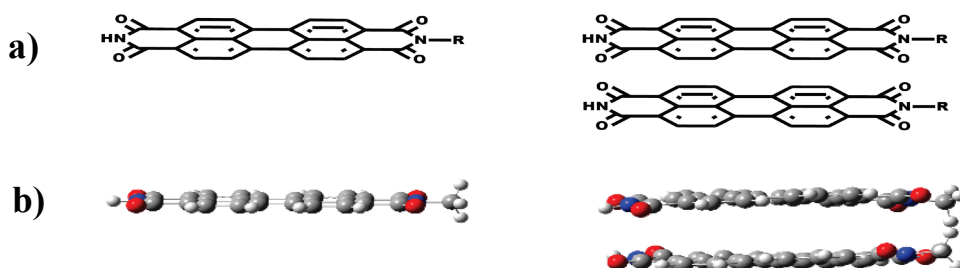


Figura 4.9. El derivado de peryleno-diamida considerado en este estudio con $R = CH_3$. En la figura (a) se presentan las estructuras químicas y en la figura (b) la representación “ball-and-stick” del monómero (izquierda) y el dímero (derecha). Los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno se muestran en colores gris, azul, rojo y blanco, respectivamente.

4.3.1. Detalles computacionales.

Las geometrías en estado fundamental del monómero y el dímero de PDI se optimizaron mediante teoría de la densidad funcional (DFT) utilizando la funcional de intercambio-correlación wB97-XD²⁰² y un conjunto de base 6-31G(d), implementados en el paquete Gaussian 16²⁰³. Se eligió la funcional wB97-XD debido a que incluye intercambio exacto a largo alcance para una estructura electrónica precisa, además de correcciones que consideran interacciones de van der Waals a largo alcance, necesarias para obtener geometrías iniciales precisas. La simulación de dinámica molecular (MD) en estado fundamental, a partir de la estructura optimizada por DFT, se realizó dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, utilizando el hamiltoniano semiempírico AM1 utilizando el paquete NEXMD. Para tener en cuenta las interacciones de van der Waals

faltantes en el hamiltoniano, se mantuvo la distancia entre monómeros mediante la fijación de las distancias entre pares de átomos de nitrógeno equivalentes (un par en cada extremo de la molécula dímica) utilizando el algoritmo RATTLE (sección 2.7.1). Las trayectorias en estado fundamental tuvieron una duración de 300 ps con un paso de tiempo de 0.5 fs . Se empleó un termostato de Langevin equilibrado para describir los movimientos nucleares a una temperatura de 300 K y un coeficiente de fricción de 20 ps^{-1} . A partir de la trayectoria MD, se extrajeron 1400 instantáneas como condiciones iniciales para un análisis posterior en estados excitados. Se calcularon las energías de excitación vertical utilizando el hamiltoniano AM1 semiempírico. El espectro de absorción final a temperatura ambiente para cada molécula se calculó promediando los espectros de absorción de cada instantánea, con un ancho gaussiano de 0.05 eV aplicado a cada espectro. Se consideraron los primeros cinco (diez) estados excitados para el monómero (dímero).

Las simulaciones NEXMD se llevaron a cabo a energía constante y se liberaron las restricciones sobre los átomos de nitrógeno. En el marco de NEXMD, los cálculos analíticos de las energías de los estados excitados, gradientes y términos de acoplamiento no adiabáticos se calculan "en tiempo real" utilizando el hamiltoniano modelo AM1 en el nivel de interacción de configuración simples. Cabe mencionar que este nivel de teoría no incluye excitaciones dobles o tripletas, ni permite recombinación al estado fundamental. Por lo tanto, nuestro estudio se enfoca en la relajación interna no radiativa de un estado excitado de alta energía al estado excitado de energía más baja que ocurre antes de la emisión. Se aplicaron tratamientos específicos de decoherencia (sección 2.4.2) y se tuvo en cuenta los cruces triviales inevitables (sección 2.4.1).

Se aplicó un pulso láser con forma gaussiana con una energía de 3.02 eV para el monómero y 2.62 eV o 3.05 eV para el dímero con un ancho de 0.15 eV . Este pulso excitó inicialmente al monómero a su segundo estado excitado (S_2) y al dímero a S_2 , S_3 y S_4 según la selección del estado indicada en la sección 2.9.2. Se realizaron un total de 700 trayectorias de estados excitados para cada molécula durante 1 ps a 300 K , con un paso de tiempo clásico de 0.1 fs y un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs . Se utilizaron trayectorias representativas y un promedio de conjunto para el análisis de la relajación no radiativa en ambas moléculas.

4.3.2. Resultados.

La **Figura 4.10** presenta los espectros de absorción calculados para ambas moléculas y los resultados de la dinámica de fotoexcitación. Se observa que, debido a las simulaciones clásicas en el estado fundamental, la suma de las instantáneas no resuelve la progresión vibrónica de la absorbancia, lo que requeriría considerar los factores de Huang-Rhys. Predecimos que el primer estado excitado (S_1) del monómero y el segundo estado excitado

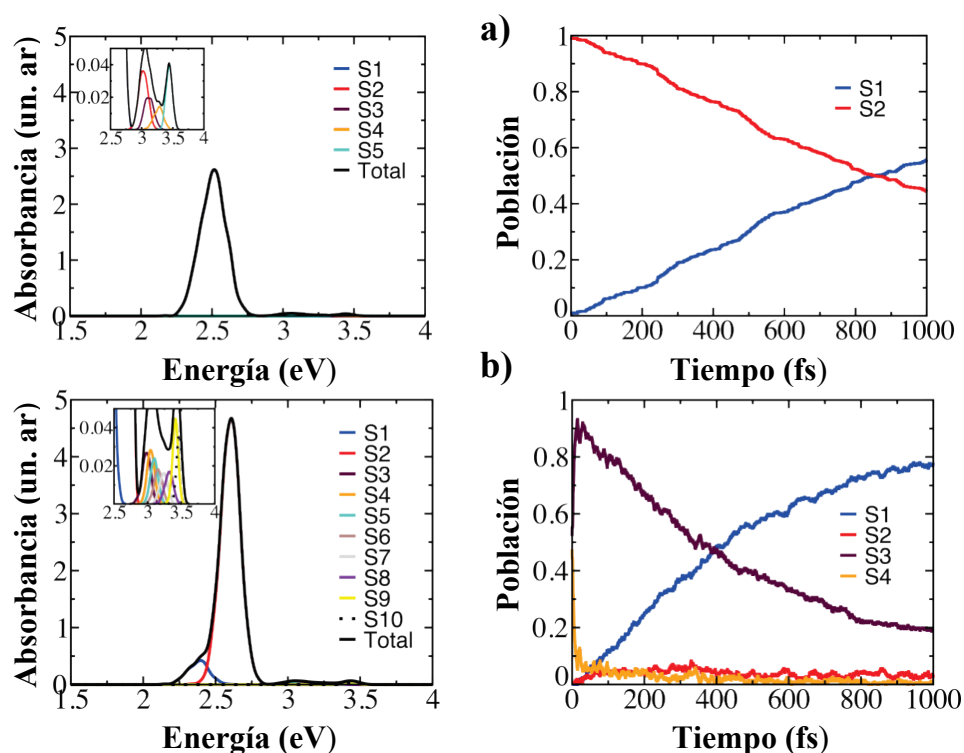


Figura 4.10. Espectro de absorción calculado como un promedio de las instantáneas de la dinámica molecular (izquierda) y evolución temporal de la población de los estados excitados (derecha): a) del monómero y b) del dímero. En el caso del monómero (dímero), inicialmente se poblaron los estados S_2 (S_3/S_4).

(S_2) del dímero son ópticamente permitidos (brillantes), mientras que todos los demás estados excitados, excepto el estado S_1 del dímero, son ópticamente prohibidos (oscuros), como se demuestra por la baja fuerza de oscilador. En el dímero, el pico correspondiente al estado S_1

tiene una fuerza de oscilador menos significativa en comparación con el pico S_2 . Una descripción adicional de los diferentes estados excitados que participan durante el proceso de conversión interna de los dímeros de PDI se puede obtener analizando el grado de deslocalización de sus correspondientes densidades de transición electrónica en el momento inicial de la fotoexcitación. Utilizando el monómero con la mayor fracción inicial de densidad de transición S_1 (ver sección 2.5.1) $\delta_X^1 > 0.5$ en $t = 0$ fs, como referencia, se analizó la localización de la densidad de transición de los otros estados ($S_2 - S_4$) (véase la **Figura 4.11**). Observamos que inicialmente S_1 y S_2 están algo deslocalizados entre ambos monómeros, aunque su fracción principal correspondiente de densidad de transición está localizada en diferentes monómeros. Por el contrario, S_3 y S_4 son estados inicialmente localizados en un solo monómero.

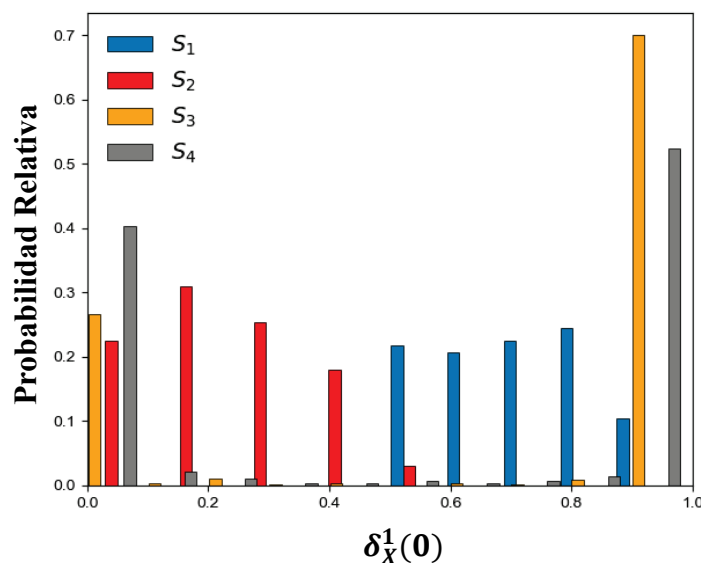


Figura 4.11. Localización de estados excitados en el dímero. Distribución sobre todas las configuraciones iniciales de la densidad de transición de los cuatro estados excitados de menor energía en el monómero, donde S_1 presenta $\delta_X^1 > 0.5$.

Para entender la dinámica de excitación intramolecular, excitamos el monómero a S_2 y simulamos su decaimiento a S_1 . Es importante mencionar que la relajación electrónica mostrada en esta sección difiere ligeramente de la reportada en la sección 4.2 ya que en ese caso habíamos agregado el tercer estado excitado, S_3 , que es degenerado con S_2 . La conversión interna es relativamente lenta, con una transferencia de población del 50% de S_2

a S_1 a casi 1 ps ($\sim 900\text{ fs}$). Esto puede atribuirse a la gran diferencia de energía entre los estados S_2 y S_1 (0.6 eV). Posteriormente, los niveles nunca se cruzan y el decaimiento puede considerarse como un proceso multi-fonón. En el dímero, hay dos estados cercanos en energía que están asociados con cada estado excitado del monómero, constituyendo un par típico de Davydov de estados de excitón Frenkel en un agregado. Por lo tanto, para efectos de comparación, excitamos al tercer y cuarto estado excitado del dímero (S_3, S_4) a 3.05 eV y observamos el decaimiento a S_1 a 2.4 eV , como se muestra en la **Figura 4.10** (b). Inicialmente, hay una ocupación parcial de S_3 y S_4 debido a que son casi degenerados en energía, lo que se transfiere rápidamente (en unos pocos fs) de S_4 a S_3 y un decaimiento más lento de S_3 a S_1 , como se esperaba. Curiosamente, hay muy poca transferencia de energía a S_2 , el estado brillante. Aproximadamente a los 400 fs , hay una transferencia de población del 50% de S_3 a S_1 . Aunque la dinámica de población sugiere una transferencia directa de S_3 a S_1 , el análisis de los términos de acoplamiento no adiabático entre S_1/S_2 , S_1/S_3 y S_2/S_3

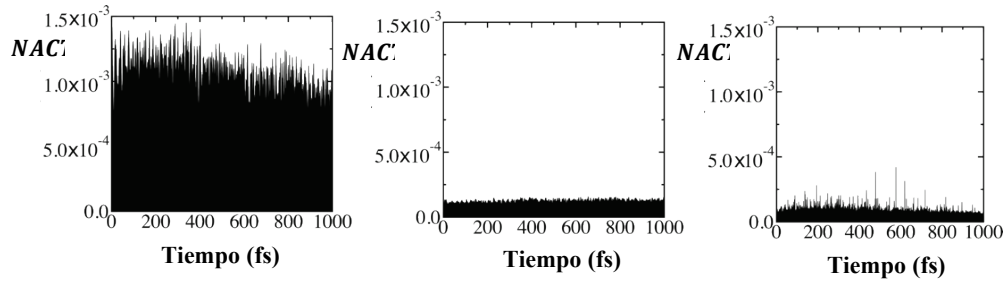


Figura 4.12. Valores absolutos promedio de los términos de acoplamiento no adiabático durante los cálculos de dinámica no adiabática de estados excitados del dímero: $NACT_{12}$, $NACT_{13}$ y $NACT_{23}$ muestran los términos de acoplamiento entre S_1/S_2 , S_1/S_3 y S_2/S_3 , respectivamente.

sugiere que la transferencia de energía entre S_3 y S_2 ocurre durante toda la simulación (**Figura 4.12**). Sin embargo, el acoplamiento entre S_2 y S_1 es un orden de magnitud más fuerte que entre S_3 y S_2 , por lo que no hay acumulación en S_2 .

La relajación más rápida en el dímero en comparación con el monómero puede explicarse por una brecha de energía efectiva ligeramente menor entre S_3 y S_1 del dímero, así como por una densidad de estados vibracionales más amplia que está acoplada a los grados de libertad electrónicos. Para comprender mejor las escalas de tiempo asociadas con el dímero, inicializamos el dímero en su estado brillante (S_2), el estado más probable de ser

excitado por la luz. Como se muestra en la **Figura 4.13**, hay un decaimiento rápido inicial del $\sim 50\%$ de la población en unos 12 fs y una disminución más lenta, de manera que después de 100 fs el 90% y después de 200 fs toda la población en estado excitado se transfiere a S_1 . Una escala de tiempo de conversión interna de unos pocos cientos de fs concuerda bien con estudios teóricos y experimentales previos sobre agregados de PDI funcionalizados apilados^{173,195,204} y con modelado de dinámica de estados excitados no adiabáticos de otros dímeros orgánicos^{4,19,205,206}.

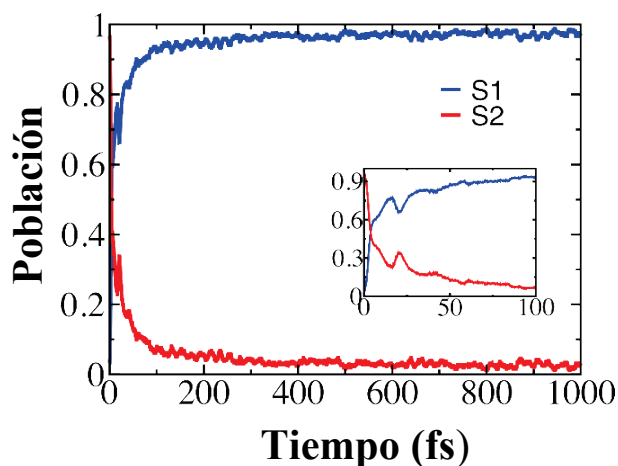


Figura 4.13. Evolución en el tiempo de la población en el dímero excitando inicialmente a S_2 .

Para comprender mejor el proceso de conversión de energía del dímero, consideramos la evolución de la superficie de energía potencial para una trayectoria individual representativa, como se muestra en la **Figura 4.14**. Con el sistema inicializado en S_4 , el dímero cae rápidamente al estado S_3 y continúa en esta superficie durante los primeros 107 fs , después de lo cual ocurre una transición electrónica de S_3 a S_2 , seguida de una transición a S_1 a los 115 fs . Como suele ser el caso una sola trayectoria, hay varios saltos ascendentes y descendentes hasta que el sistema se establece en S_1 . Con el sistema inicializado en S_2 , la trayectoria en S_2 hasta los 29 fs y cambia a S_1 , donde permanece durante 30 fs . Los estados vuelven a cruzarse a los 80 fs y el sistema evoluciona en S_1 . El sistema oscila entre S_1 y S_2 hasta aproximadamente los 520 fs (no mostrado en la figura), después de lo cual permanece en la superficie de energía potencial de S_1 . Es notable que en nuestras simulaciones observamos la aparición de múltiples cruces triviales inevitables

(sección 2.4.1) donde la trayectoria cambia entre dos estados excitados sin acoplamiento no adiabático. Pequeñas distorsiones estructurales relativas entre los dos monómeros, debido a las fluctuaciones térmicas, llevan a cambios en el orden de energía de los estados y, por lo tanto, a cambios repentinos potencialmente no físicos en la localización espacial de la densidad de transición del estado actual. La identificación de tales cruces triviales inevitables resuelve este problema. Como se muestra en la **Figura 4.14**, esto es particularmente relevante al tratar con homo dímeros.

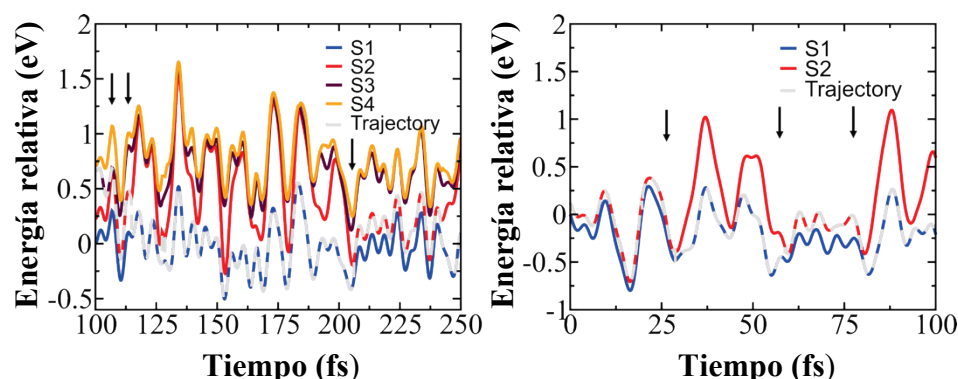


Figura 4.14. Superficie de energía potencial en función de la dinámica para una excitación inicial a S_4 (izquierda) o S_2 (derecha). La energía de S_1 a $t = 0$ se toma como nuestro cero de referencia. Cruces triviales inevitables se indican con flechas. El recorrido de la trayectoria se muestra como una línea discontinua gris y las energías de los cuatro estados excitados más bajos también se muestran en azul, rojo, granate y naranja para S_1 , S_2 , S_3 y S_4 respectivamente.

Por último, analizamos la evolución temporal de las densidades de transición en estados excitados del dímero. Primero realizamos un análisis “superior-inferior” de la densidad de transición representado en la **Figura 4.15** (izquierda). Si bien dos moléculas en un dímero son estructuralmente equivalentes, las fluctuaciones térmicas rompen esta simetría. Como tal, aquí definimos el monómero “superior” (HM) como la molécula dentro del dímero con más del 50% de la fracción de densidad de transición y el monómero “inferior” (LM) como aquel con menos del 50% de la fracción de densidad de transición cuando se inicia la dinámica de estados excitados (es decir, en $t = 0$). Una vez identificado el HM/LM, esta etiqueta se mantiene igual a lo largo del análisis de toda la trayectoria. La **Figura 4.15** muestra la evolución temporal de la densidad de transición de HM y LM, promediando todas las trayectorias con el dímero inicialmente excitado a S_2 . La densidad de

transición de HM comienza en 0.9, lo que indica que el 90% de la densidad de transición está localizada en el HM en la mayoría de las trayectorias, y disminuye rápidamente durante los primeros 10 *fs*, lo que sugiere el rápido intercambio de excitón intermolecular. La

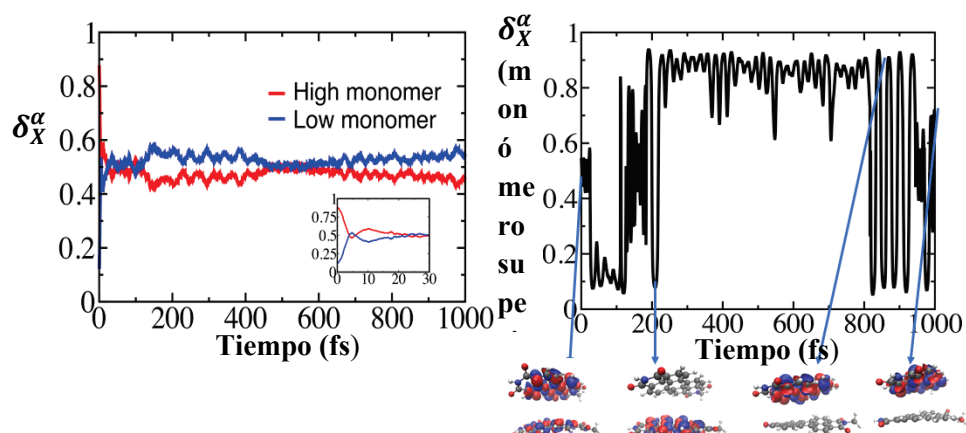


Figura 4.15. (Izquierda) Análisis “superior-inferior” de la fracción de densidad de transición promediada en todas las trayectorias. La molécula con mayor (menor) densidad de transición se define como aquella con la densidad de transición más alta (baja) en $t = 0$. (Derecha) La evolución de la fracción de densidad de transición en la molécula superior. La densidad de transición se traza para una única trayectoria en momentos seleccionados.

densidad de transición de HM luego oscila alrededor del 50 – 60%. Esto sugiere ya sea la deslocalización del estado electrónico entre ambas moléculas del dímero o las oscilaciones persistentes entre estados cuasi-localizados en cada molécula. Para distinguir entre estas dos posibilidades, recurrimos a un análisis de las oscilaciones de densidad dentro de una sola trayectoria representativa. La **Figura 4.15** (derecha) muestra la evolución de la densidad de transición para una sola trayectoria proyectada sobre la molécula superior en $t = 0$. A medida que se desarrolla la dinámica, oscila entre las dos moléculas del dímero. Es decir, la población se transfiere rápidamente de la molécula superior a la inferior durante ~ 10 *fs* y continúa muestreando ambas moléculas, permaneciendo en promedio alrededor del 50% en cada una, lo que es consistente con la presencia de trayectorias para las cuales el estado excitado está principalmente localizado en una de las otras moléculas. Curiosamente, el intercambio rápido de población de la molécula superior a la inferior es en la misma escala de tiempo que la transferencia rápida de población de S_2 a S_1 , como se ve en la **Figura 4.13**. En el curso de estas oscilaciones, la excitación pasa rápidamente por una deslocalización

intermitente entre las dos moléculas, cada vez que la localización cambia de un monómero a otro, lo que enfatiza la naturaleza de la dinámica electrón-vibracional fuertemente acoplada. La relajación de energía de S_2 a S_1 a través de estados localizados es debida a la fuerza relativa de las fluctuaciones térmicas (mostradas en la **Tabla 4.3**) en comparación con el acoplamiento electrónico. El acoplamiento electrónico promedio entre los estados S_2 y S_1 , calculado como la mitad de la separación de energía, es de 0.11, mientras que las fluctuaciones térmicas, evaluadas a partir del valor de FWHM (*Full Wiegth at Half Maximum*) de la distribución de diferencia de energía entre estos estados, abarcan 0.17 eV.

Tabla 4.3. Energía de excitación promedio, fuerza osciladora promedio y ancho completo a la mitad de la altura (*FWHM*) extraídos de un ajuste gaussiano de la distribución de energía de excitación a partir de 1400 configuraciones.

Estado excitado	Energía de excitación promedio (eV)	Fuerza del oscilador promedio	<i>FWHM</i> (eV)
S_1	2.394	0.078	0.170
S_2	2.606	0.817	0.158
S_3	2.986	0.004	0.141
S_4	3.048	0.004	0.127
S_5	3.099	0.003	0.129
S_6	3.156	0.003	0.137
S_7	3.236	0.002	0.132
S_8	3.311	0.003	0.144
S_9	3.414	0.005	0.085
S_{10}	3.473	0.004	0.087

Una vez que el dímero fotoexcitado se relaja a los dos estados excitados S_1 y S_2 más bajos, un intercambio continuo de excitones entre los monómeros tiene lugar a lo largo de las simulaciones (ver **Figura 4.16**). Se pueden observar más de ~ 20 cambios en la localización de la densidad de transición por trayectoria durante nuestro tiempo de simulación de 1 ps. Estos intercambios de excitones son el resultado de distorsiones geométricas inducidas por la temperatura que persisten en el tiempo antes de lograr una relajación electrónica y vibracional completa.

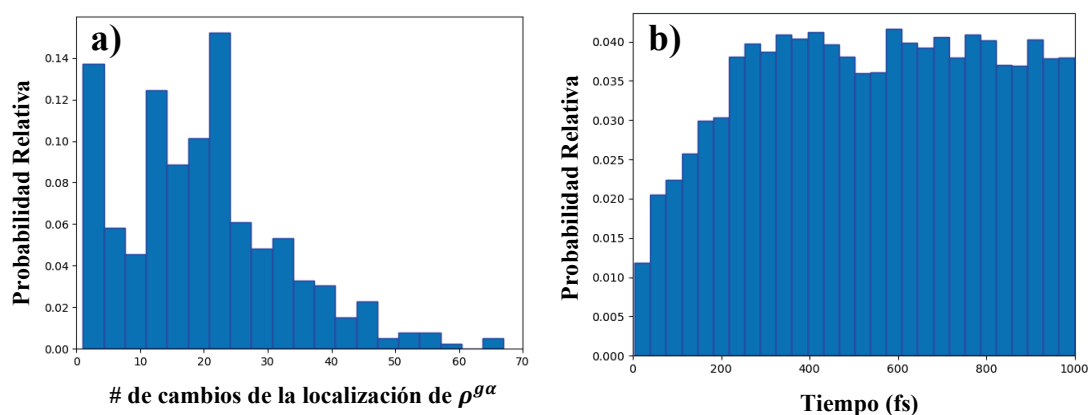


Figura 4.16. (a) Probabilidad relativa del número de veces que cambia la localización de la densidad de transición entre las moléculas durante las simulaciones NEXMD; (b) Probabilidad relativa de cambiar la localización de la densidad de transición en función del tiempo a lo largo de las simulaciones NEXMD.

4.4. El Impacto del Apilamiento en la Transferencia de Energía.

Previamente, estudiamos el papel de la dimerización en la relajación de energía (sección 4.3), y analizamos qué modos vibracionales ayudan a la transferencia de energía en un monómero de PDI, con y sin la adición de un grupo funcional alquilo (sección 4.2). En

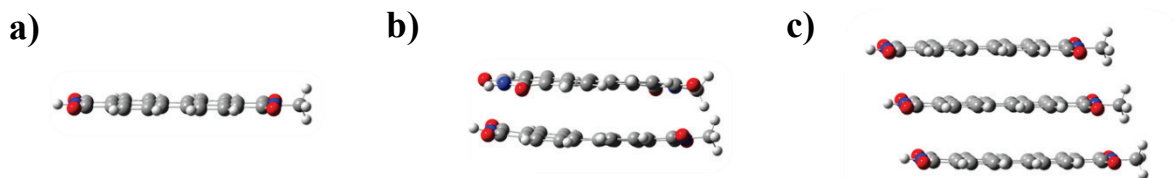


Figura 4.17. Representación de las moléculas de peryleno diimida consideradas en la sección 4.4: (a) monómero, (b) dímero y (c) trímero de PDI.

esta sección, caracterizamos el papel del apilamiento durante el proceso de conversión interna mediante simulaciones NEXMD.

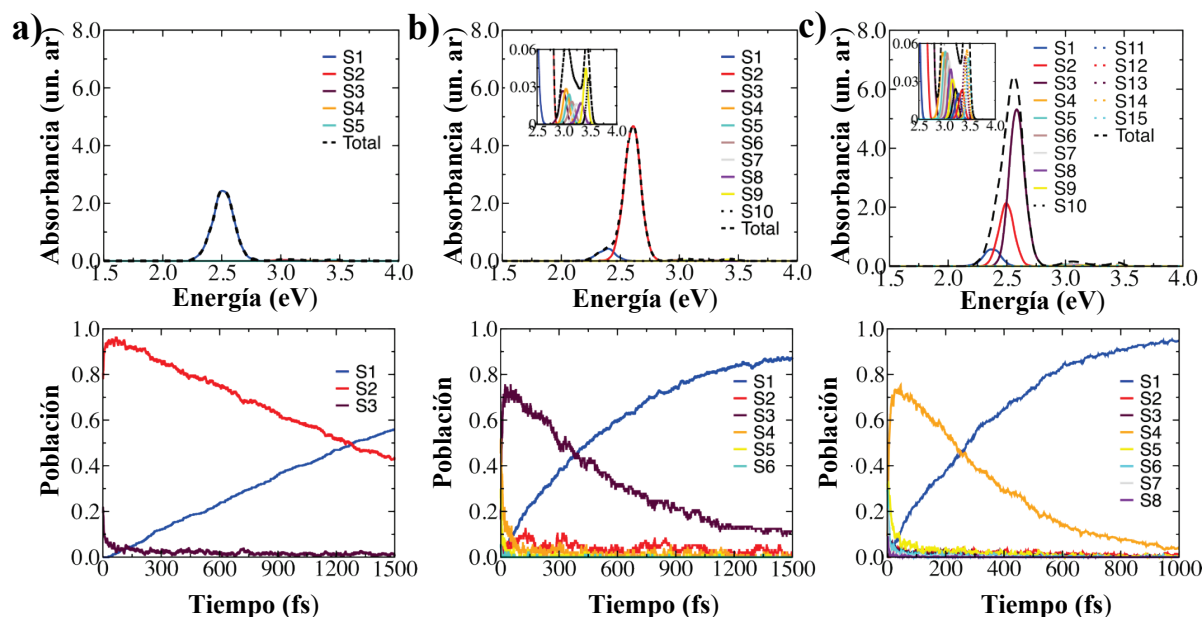


Figura 4.18. Espectro de absorción y análisis de población en estado excitado para (a) el monómero, (b) el dímero y (c) el trímero de PDI.

4.4.1. Detalles computacionales.

Los detalles computacionales correspondientes a las dinámicas del monómero y dímero de PDI ya fueron descritas en las secciones precedentes. La obtención de condiciones iniciales y detalles computacionales de las dinámicas del trímero de PDI fueron equivalentes a las descritas para el monómero y dímero. Repitiendo procedimientos equivalentes para el trímero, su geometría optimizada presenta distancias de 3.65 Å (moléculas de peryleno superior y central) y 3.67 Å (moléculas de peryleno central e inferior). Las dinámicas del trímero de PDI se realizaron considerando 15 estados electrónicos excitados, y utilizando un

pulso laser de 3.06 eV con un ancho de 0.05eV y un total de 700 trayectorias, suficientes para alcanzar convergencia de los resultados.

Para comparar las moléculas de manera consistente, excitamos el monómero, el dímero y el trímero a las energías del segundo estado excitado (S_2), el cuarto estado excitado (S_4) y el sexto estado excitado (S_6), respectivamente, y simulamos la relajación al estado excitado de menor energía (S_1). Además, incluimos estados de energía más alta pero casi degenerados en la simulación ($S_3, S_5/S_6, S_7/S_8$ para el monómero, el dímero y el trímero, respectivamente) para permitir la transferencia de energía a estados de energía más alta.

4.4.2. Efecto del apilamiento sobre la dinámica vibrónica, transferencias de energía intra- e intermoleculares

El análisis de los espectros de absorción del monómero, dímero y trímero de PDI, **Figura 4.18**, el primer estado excitado singlete del monómero (S_1), el segundo estado excitado (S_2) del dímero y el tercer estado excitado (S_3) del trímero son permitidos ópticamente (brillantes), mientras que la mayoría de los otros estados excitados son débilmente absorbentes u ópticamente prohibidos (oscuros).

Estos resultados son consistentes con el modelo de excitón de Frenkel²⁰⁷. En el caso del dímero, podemos escribir las soluciones S_1 y S_2 como combinaciones lineales del estado S_1 de cada monómero. Supongamos que, para el monómero, S_1 tiene energía E y V es el acoplamiento correspondiente entre ambos monómeros paralelos. La matriz hamiltoniana de Frenkel H_2 se lee como:

$$H_2 = \begin{pmatrix} E & V \\ V & E \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

con los correspondientes autovalores:

$$\left. \begin{aligned} E_{S_1} &= E - V \\ E_{S_2} &= E + V \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

y los vectores propios asociados:

$$\left. \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (4.7)$$

Estos vectores propios concuerdan con la **Figura 4.19**, que muestra la densidad de transición de los estados S_1 y S_2 evaluados en las geometrías optimizadas del dímero de PDI. Además, dado que la solución para el estado S_1 resulta de combinaciones opuestas de cada solución de monómero, el momento dipolar de transición correspondiente tiene dos contribuciones opuestas de los momentos dipolares de transición individuales de cada monómero, lo que da como resultado una baja fuerza del oscilador (ecuación (2.95)) para S_1

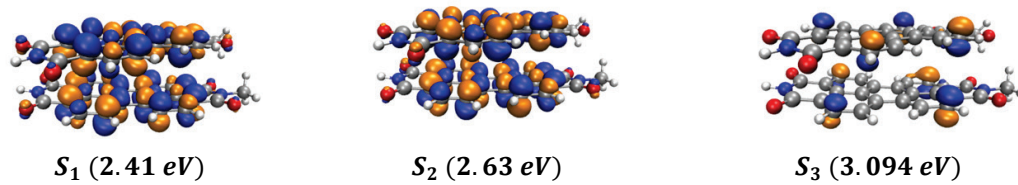


Figura 4.19. Representación de la densidad de transición en las geometrías optimizadas del dímero de PDI.

en el dímero, como se muestra en la **Figura 4.18**. Para el estado S_2 tenemos el escenario opuesto y ambos momentos dipolares de transición de monómeros individuales están en la misma dirección, aumentando la fuerza del oscilador de S_2 en el dímero a aproximadamente el doble que la de S_1 en el monómero.

En el caso del trímero de PDI, el hamiltoniano de excitón de Frenkel se puede escribir como:

$$H = \begin{pmatrix} E & V_1 & V_2 \\ V_1 & E & V_1 \\ V_2 & V_1 & E \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

donde E es la energía del estado S_1 para cada monómero, V_1 es el acoplamiento entre monómeros adyacentes y V_2 es el acoplamiento entre los monómeros superiores e inferiores. Los autovalores correspondientes son:

$$\left. \begin{aligned} E_{S_1} &= \frac{1}{2} \left(2E + V_2 - \sqrt{8V_1^2 + V_2^2} \right) \\ E_{S_2} &= E - V_2 \\ E_{S_3} &= \frac{1}{2} \left(2E + V_2 + \sqrt{8V_1^2 + V_2^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

donde ahora E_{S_1} , E_{S_2} y E_{S_3} son las energías correspondientes a S_1 , S_2 y S_3 del trímero. Los vectores propios correspondientes son:

$$\left. \begin{aligned} &\begin{pmatrix} 1 & -\frac{4V_1^2 - V_2^2 - V_2\sqrt{8V_1^2 + V_2^2}}{V_1(\sqrt{8V_1^2 + V_2^2} - 3V_2)} & 1 \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} 1 & \frac{4V_1^2 - V_2^2 + V_2\sqrt{8V_1^2 + V_2^2}}{V_1(\sqrt{8V_1^2 + V_2^2} + 3V_2)} & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

En analogía al dímero, todos los momentos dipolares de transición individuales están alineados solo para S_3 en el trímero y, por lo tanto, es el que tiene la mayor fuerza del oscilador, como se muestra en la **Figura 4.18**. Además, no hay contribuciones del monómero del medio a S_2 , como se muestra en la **Figura 4.20**.

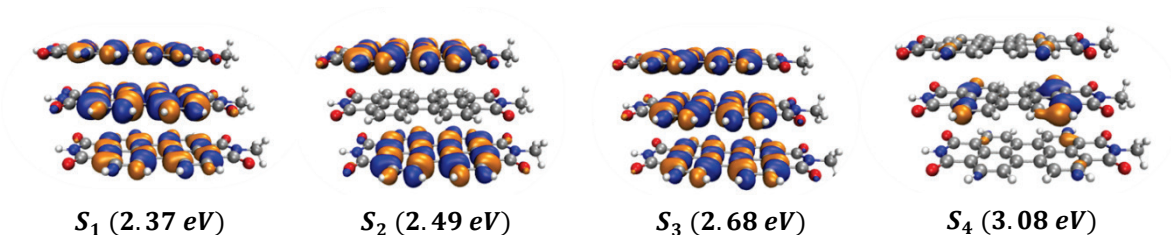


Figura 4.20. Densidad de transición en geometrías optimizadas del trímero.

A continuación, analizamos comparativamente la dinámica de relajación no radiativa en el monómero, dímero y trímero de PDI. Existe una dependencia significativa del apilamiento en las escalas de tiempo de conversión de energía interna en estados excitados calculados, como se resume en la fila inferior de la **Figura 4.18**. Para el monómero (**Figura 4.18** (a)), la conversión interna lleva a una transferencia del 50% de la población de S_2 a S_1 en 1,3 ps. El apilamiento acelera significativamente la conversión de energía interna. Para el dímero, el pulso láser inicialmente ocupa parcialmente los estados S_3 (20,2%), S_4 (45,6%), S_5 (30%) y S_6 (4,2%); la población se transfiere rápidamente (en unos pocos fs) a S_3 con una decadencia posterior más lenta de S_3 a S_1 . Se produce una transferencia del 50% de la población a S_1 en 400 fs (**Figura 4.18** (b)). Para el trímero, hay una ocupación parcial inicial de los estados S_5 (32,7%), S_6 (32,7%), S_7 (20%), S_4 (9,2%) y S_8 (5,4%) que se transfiere rápidamente (en unos pocos fs) a S_4 , con una decadencia más lenta de S_4 a S_1 . Se produce una transferencia del 50% de la población de S_4 a S_1 en alrededor de 240 fs. Así, encontramos que un aumento en el número de moléculas apiladas acelera notablemente la relajación de energía.

Suponiendo un carácter secuencial de la relajación (es decir, $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$), el aumento de la conversión de energía interna en moléculas apiladas puede entenderse como consecuencia de la separación de energía que puede explicarse fácilmente en el contexto del modelo de excitón Frenkel, que hace que los estados consecutivos estén espaciados cercanamente en energía. Dado que el acoplamiento no adiabático es inversamente proporcional al espacio de energía, la menor diferencia de energía entre estados contribuye efectivamente a un mayor acoplamiento entre estos y la consecuente relajación más rápida. La separación de energía $S_2 - S_1$ del monómero es de 0,52 eV, las separaciones $S_3 - S_2$ y $S_2 - S_1$ del dímero son de 0,37 eV y 0,2 eV, respectivamente, y las separaciones $S_4 - S_3$, $S_3 - S_2$ y $S_2 - S_1$ del trímero son de 0,38 eV, 0,1 eV y 0,12 eV, respectivamente (ver las

Tabla 4.4 y Tabla 4.5). Este efecto se demuestra mediante los términos de acoplamiento no adiabático (*NACT*) mostrados en la **Figura 4.21**. Aquí, el valor absoluto promedio del término de acoplamiento no adiabático entre S_1 y S_2 , $NACT_{12}$, aumenta con el apilamiento: alcanza los valores más altos y bajos para el trímero y el monómero, respectivamente. Sin embargo, si bien las diferencias de energía pueden explicar parcialmente los cambios en los tiempos de relajación entre el monómero y el dímero y el trímero, los *NACT* también dependen de la superposición efectiva de estados excitados y velocidades nucleares.

Tabla 4.4. Energías de los estados excitados del dímero.

Estados excitados	Energía de excitación (eV)
S_1	2.41
S_2	2.63
S_3	3.09
S_4	3.10
S_5	3.11
S_6	3.11

Tabla 4.5. Energías de los estados excitados del trímero.

Estados excitado	Energía de excitación promedio del trímero (eV)
S_1	2.37
S_2	2.49
S_3	2.68
S_4	3.08
S_5	3.10
S_6	3.10
S_7	3.10
S_8	3.11

Para comprender mejor los caminos de transferencia de energía y la secuencia de relajación, analizamos los vectores $\mathbf{d}_{ij}$, para el conjunto de trayectorias. Estas cantidades son directamente responsables de las transiciones no radiativas entre estados electrónicos. En la sección 4.2 mostramos que, para el monómero, $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ calculado mediante SVD proporciona

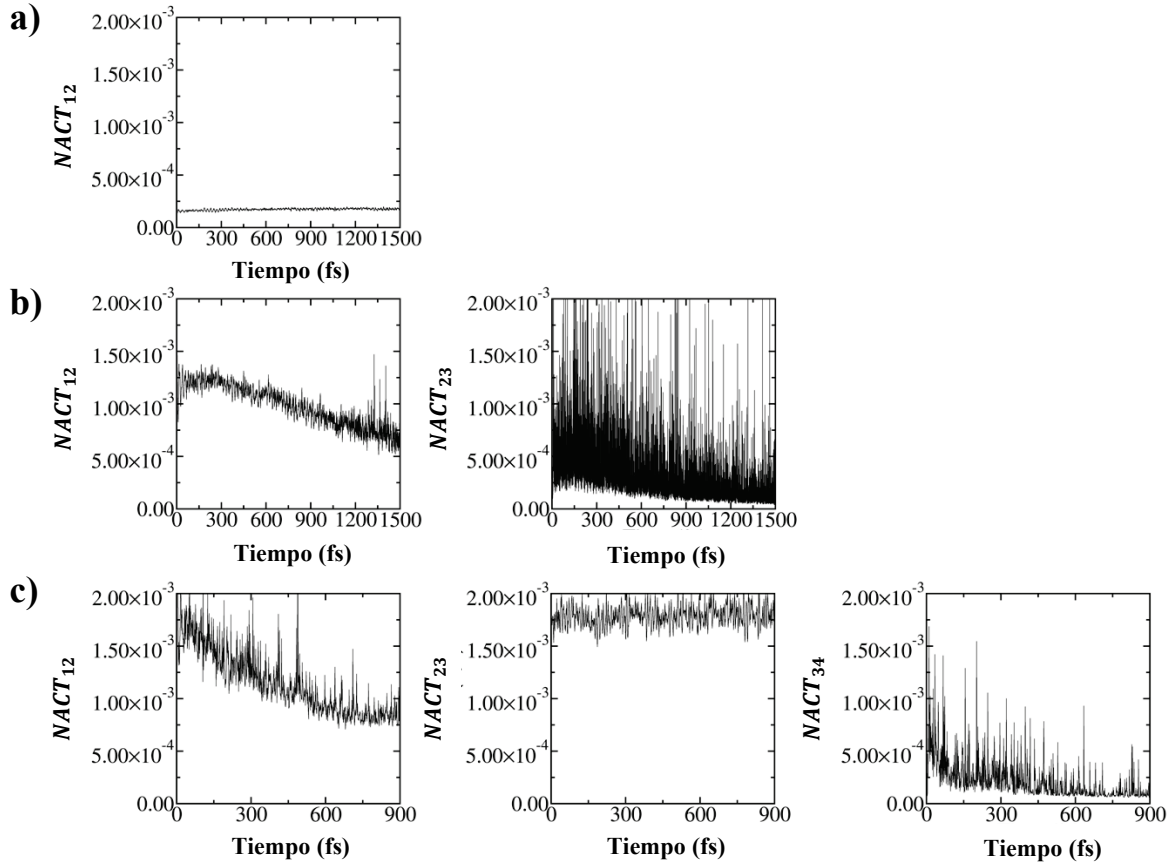


Figura 4.21. Valores absolutos promedio de los términos de acoplamiento no adiabático durante los cálculos de dinámica de estados excitados no adiabáticos de: (a) monómero (b) dímero (c) trímero.

una buena representación del conjunto de los acoplamientos originales $\mathbf{d}_{12}$ (es decir, en el momento de la transición efectiva de $S_2 \rightarrow S_1$ en cada trayectoria). Esto indica que un solo camino puede describir bien los movimientos atómicos que facilitan las transiciones de energía para todas las trayectorias.

Si aplicamos un análisis equivalente para el dímero de PDI, observamos que, para el dímero, se obtienen valores promedio de $(0,95 \pm 0,05)$ y $(0,6 \pm 0,28)$ para la proyección de $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ en los conjuntos originales $\mathbf{d}_{12}$ y $\mathbf{d}_{23}$, respectivamente. El valor alto de proyección indica que la transición efectiva $S_2 \rightarrow S_1$ evoluciona a través de un solo camino de transferencia de energía en su dirección correspondiente de $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$. La transición $S_3 \rightarrow S_2$

implica más de un camino con el dominante en la dirección de $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$. Para el trímero de PDI, se obtienen valores promedio de $(0,77 \pm 0,20)$, $(0,80 \pm 0,16)$ y $(0,47 \pm 0,27)$ para la proyección de $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$, $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{34}^{SVD,1}$ sobre los conjuntos respectivos de $\mathbf{d}_{12}$, $\mathbf{d}_{23}$ y $\mathbf{d}_{34}$. Esto indica que, mientras que la transición $S_4 \rightarrow S_3$ implica más de un camino de relajación, las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ se canalizan a través de caminos mayoritarios. La eficiencia de este efecto modula las velocidades nucleares transitorias que en última instancia conducen a valores similares de $NACT_{12}$ para el dímero y el trímero (ver **Figura 4.21**), a pesar de las diferencias en las brechas de energía $S_2 - S_1$ y diferentes valores de $NACT_{23}$ a

Tabla 4.6. Modos normales del dímero y del trímero con los valores de superposición más altos con respecto a $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$, $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{34}^{SVD,1}$ asociados a las transferencias electrónicas correspondientes $S_2 \rightarrow S_1$, $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_4 \rightarrow S_3$. Las frecuencias (cm^{-1}) de los ENMs se dan entre paréntesis.

Dímero				Trímero					
$S_2 \rightarrow S_1$		$S_3 \rightarrow S_2$		$S_2 \rightarrow S_1$		$S_3 \rightarrow S_2$		$S_4 \rightarrow S_3$	
Modo #	$ c_l^1 $	Modo #	$ c_l^1 $	Modo #	$ c_l^1 $	Modo #	$ c_l^1 $	Modo #	$ c_l^1 $
226 (1865)	0.88	226 (1865)	0.78	256 (1402)	0.53	256 (1402)	0.51	259 (1410)	0.45
223 (1795)	0.16	209 (1693)	0.27	265 (1431)	0.39	265 (1431)	0.40	325 (1763)	0.38
222 (1792)	0.16	207 (1679)	0.25	316 (1719)	0.38	316 (1719)	0.37	257 (1408)	0.37
207 (1679)	0.14	222 (1792)	0.14	258 (1408)	0.31	259 (1410)	0.33	265 (1431)	0.32
225 (1797)	0.12	199 (1596)	0.13	259 (1410)	0.31	258 (1408)	0.31	262 (1419)	0.25
122 (908)	0.10	223 (1795)	0.13	310 (1647)	0.18	310 (1647)	0.18	264 (1428)	0.16
121 (904)	0.10	122 (908)	0.11	274 (1480)	0.17	274 (1480)	0.18	261 (1418)	0.16
209 (1693)	0.10	175 (1416)	0.10	271 (1476)	0.11	261 (1418)	0.12	294 (1580)	0.15
224 (1795)	0.09	121 (904)	0.10	261 (1418)	0.10	271 (1476)	0.11	286 (1524)	0.14
234 (2025)	0.08	234 (2025)	0.09	264 (1428)	0.10	287 (1525)	0.09	244 (1335)	0.13

pesar de brechas de energía $S_3 - S_2$ similares.

Para comprender aún mejor el proceso de transferencia de energía, la **Tabla 4.6** resume las proyecciones de los vectores $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ sobre la base de los modos normales de equilibrio (ecuación (4.1)). Como ya mostramos para el monómero (sección 4.2), las vibraciones atómicas efectivas que facilitan la transferencia $S_2 \rightarrow S_1$ corresponden a un subconjunto seleccionado de modos dentro del rango de $[1770, 1800] \text{ cm}^{-1}$. De manera similar, solo unos pocos modos normales del dímero se superponen significativamente con los $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,1}$. El conjunto de estos modos activos es equivalente para las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$, siendo el modo #226 (representado en la **Figura 4.22**) el que presenta la mayor

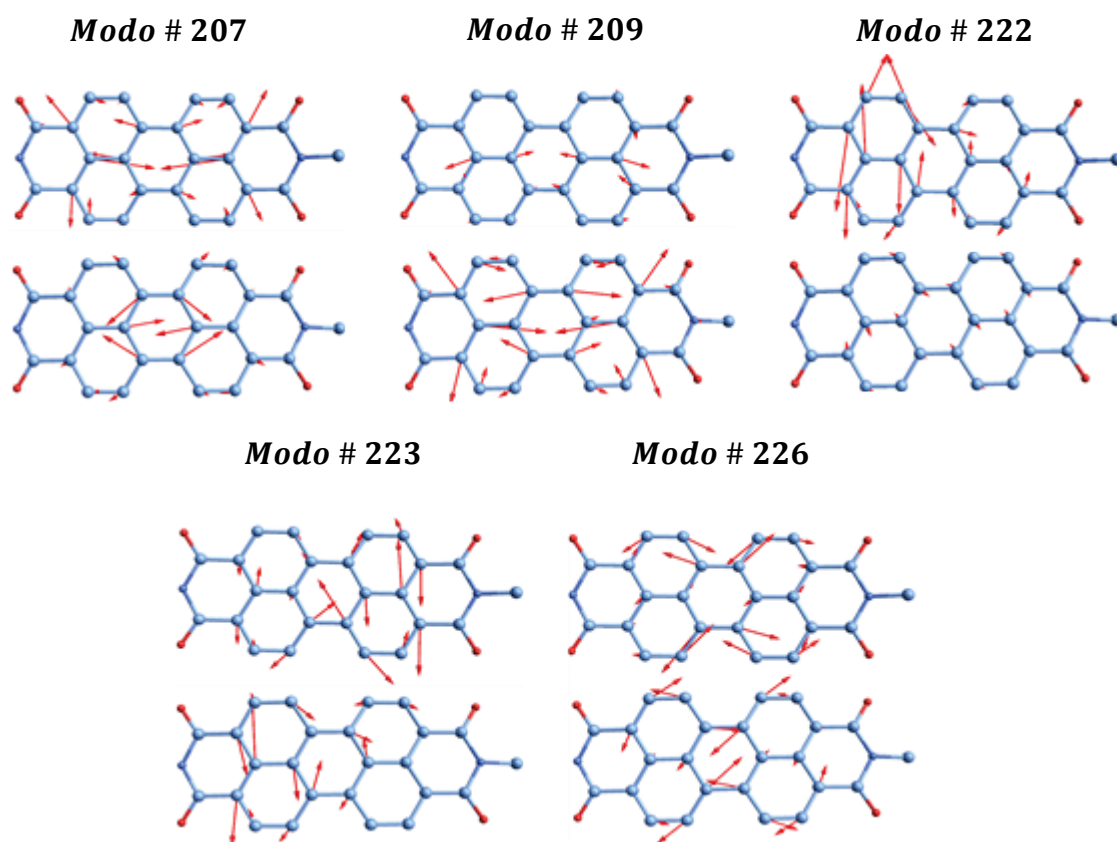


Figura 4.22. Representación de los modos normales que contribuyen en mayor medida a las transferencias de energía electrónica no adiabáticas de $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ durante las simulaciones NEXMD del dímero PDI. Para cada modo normal, los movimientos asociados a cada monómero se ordenan en columnas.

superposición con las direcciones de $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$, y, por lo tanto, la excitación vibracional que más participa del acoplamiento entre estados en la conversión de energía interna.

Una inspección adicional de este tema se puede realizar monitoreando la energía vibracional promedio en función del tiempo de retardo, $\tau = t - t_{hop}$, en relación con el momento de las transiciones no adiabáticas $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ para modos con contribuciones dominantes comunes tanto en las direcciones correspondientes $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$ (**Figura 4.23**). Determinamos que estos modos se activan después de ambas transferencias. En particular, el modo #226 permanece activado durante más tiempo después de la transferencia $S_3 \rightarrow S_2$ en comparación con la transición $S_2 \rightarrow S_1$.

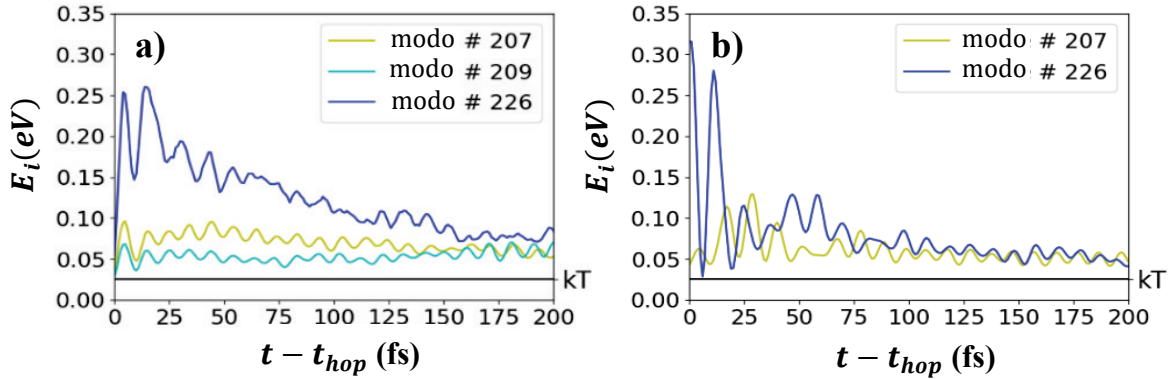


Figura 4.23. Energías vibratorias promedio del dímero $E_i(\tau)$ en función del tiempo de retardo, $t - t_{hop}$, con relación al momento de las transiciones no adiabáticas (a) $S_3 \rightarrow S_2$ y (b) $S_2 \rightarrow S_1$ para los modos comunes con contribuciones dominantes a las direcciones correspondientes $\mathbf{d}_{23}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}_{12}^{SVD,1}$.

Esto explica por qué S_2 no acumula transitoriamente población durante la relajación electrónica del estado S_3 al estado S_1 (**Figura 4.18** (b)): la transición $S_3 \rightarrow S_2$ activa vibraciones que también están en la dirección de la transición $S_2 \rightarrow S_1$, induciendo una transferencia más eficiente y rápida al estado S_1 . Dicho de otra manera, la evolución de $S_3 \rightarrow S_2$ activa un mecanismo de retroalimentación positiva que involucra un conjunto común de modos normales vibratorios que aceleran la relajación de $S_2 \rightarrow S_1$.

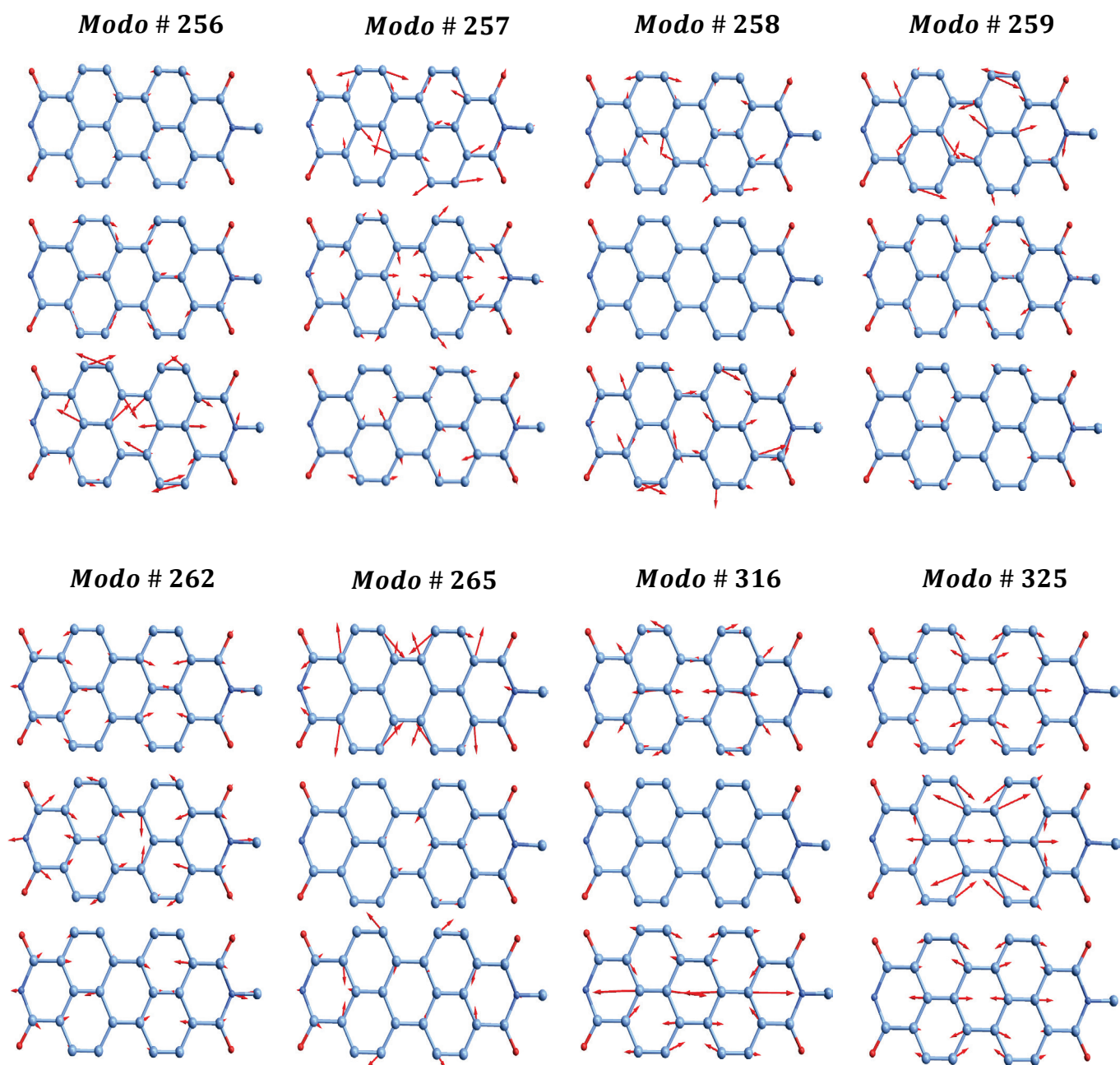


Figura 4.24. Representación de los modos normales que más contribuyen a las transferencias de energía electrónica no adiabáticas de $S_4 \rightarrow S_3$, $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ durante las simulaciones NEXMD del trímero PDI. Para cada modo normal, los movimientos asociados a cada monómero se ordenan en columnas.

La **Tabla 4.6** también muestra la proyección de los diferentes $\mathbf{d}_{ij}^{SVD,1}$ sobre la base de los ENMs para el trímero de PDI. Las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ comparten los cinco

modos normales que contribuyen más a las direcciones $d_{23}^{SVD,1}$ y $d_{12}^{SVD,1}$, respectivamente (modos #256, #265, #316, #259 y #258 en la **Figura 4.24**). Para la transición $S_4 \rightarrow S_3$, los modos normales a 1431 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} (#265 y #259) tienen una participación significativa, así como un modo cuasi-degenerado (#257, 1408 cm^{-1}) con #258 que participa en las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$, involucrando movimientos nucleares equivalentes al menos en una de las unidades. Esto también se observa al comparar el modo #316 (1719 cm^{-1}) (involucrado en las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$) y #325 (1763 cm^{-1}) (involucrado en la transición $S_4 \rightarrow S_3$). En este punto, es importante mencionar que las condiciones de resonancia identificadas por las frecuencias de ENM deben considerarse como una aproximación y están sujetas a cambios debido a las anarmonicidades vibratorias y acoplamiento vibrónico. Un enfoque alternativo, pero más costoso computacionalmente, es el cálculo de los Modos Normales Instantáneos (INM). Diferencias en frecuencias de aproximadamente $\sim 44\text{ cm}^{-1}$, como es el caso del modo #316 (1719 cm^{-1}) y #325 (1763 cm^{-1}), se encuentran dentro de los valores esperados de desviaciones estándar de las fluctuaciones de frecuencias INM debido al cambio de curvatura de la superficie de energía potencial del estado excitado²⁰⁸. Además, estos modos involucran movimientos nucleares equivalentes intra-monoméricos, como se puede ver en la **Figura 4.24**.

Por lo tanto, al igual que en el dímero, la vía de relajación secuencial general $S_4 \rightarrow S_1$ involucra un conjunto común de modos normales que impide la acumulación transitoria de poblaciones electrónicas en los estados intermedios S_3 y S_2 , como se muestra en la **Figura 4.18 (c)**. Sin embargo, los modos normales involucrados en las transiciones $S_3 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_1$ durante las simulaciones del trímero de PDI no son equivalentes a los modos correspondientes en el dímero de PDI. Es decir, las diferentes interacciones entre monómeros modulan los modos normales del sistema total.

4.5. Conclusiones.

En este capítulo hemos llevado a cabo un estudio exhaustivo que abordó múltiples perspectivas de las dinámicas vibrónicas asociadas con la relajación electrónica no radiativa en sistemas de perileno diimida (PDI). Exploramos en detalle el monómero simétrico de PDI (s-PDI), su versión asimétrica (a-PDI), así como sistemas de dímeros y trímeros. A través de las simulaciones NEXMD, revelamos patrones clave en la transferencia de energía y la

localización del excitón, considerando factores esenciales como el apilamiento y las principales vibraciones involucradas.

En el caso de s-PDI y a-PDI, identificamos sutiles pero significativas diferencias en sus dinámicas. Aunque ambos presentan tiempos de relajación similares y dinámicas parecidas, la energía transferida entre los estados S_2 y S_1 ocurre a través de vías de transferencia de energía degeneradas, las cuales se vuelven distinguibles en a-PDI debido a su asimetría molecular. Observamos coherencia de origen vibrónico durante relajación y redistribución intramolecular de la energía electrónica relacionada con el acoplamiento entre los estados S_2 y S_3 , los cuales se localizan en lados opuestos de la molécula.

En lo que respecta a los sistemas de dímeros y trímeros, nuestros resultados destacaron la influencia del apilamiento en la transferencia de energía. En el dímero, la localización inicial del excitón en uno de los monómeros indica un intercambio intermolecular de excitones a nivel. Por otro lado, el trímero mostró ser el sistema más eficiente en términos de velocidad de relajación, resaltando la importancia de las interacciones entre múltiples monómeros apilados.

Estas conclusiones se combinan para ofrecer una visión completa y profunda de las dinámicas de transferencia de energía en sistemas de PDI, tanto a nivel monomérico como en estructuras apiladas. Nuestros resultados resaltan la importancia de considerar las interacciones intermoleculares, la asimetría molecular y los modos vibracionales en la transferencia de energía y localización del excitón. Estos hallazgos tienen amplias implicaciones para el diseño y desarrollo de materiales con mejor rendimiento en dispositivos optoelectrónicos y estructuras de captación de luz, inspirados en sistemas fotosintéticos naturales.

Capítulo 5

Dinámica Fotoinducida en Nanobelt

²⁰⁹Los *nanobelts* de carbono son moléculas con forma de cinturón compuestas por anillos de benceno fusionados. Como los *nanorings* de carbono, son segmentos de nanotubos de carbono cilíndricos que rápidamente se volvieron interesantes en si mismos^{210–213}. Sus arquitecturas inusuales no planas π –conjugadas introducen una tensión estructural adicional con respecto a sus contrapartes lineales²¹⁴. La principal diferencia entre los *nanorings* de carbono y los *nanobelts* radica en la presencia de enlaces simples en los primeros que conectan unidades de benceno (ver **Figura 5.1**), lo que permite rotaciones de los diedros que los conectans¹⁸. Este aspecto estructural peculiar de los *nanorings* introduce una competencia entre tensiones de flexión y torsión, desorden y obstáculos estéricos^{18,214,215}, que afectan las

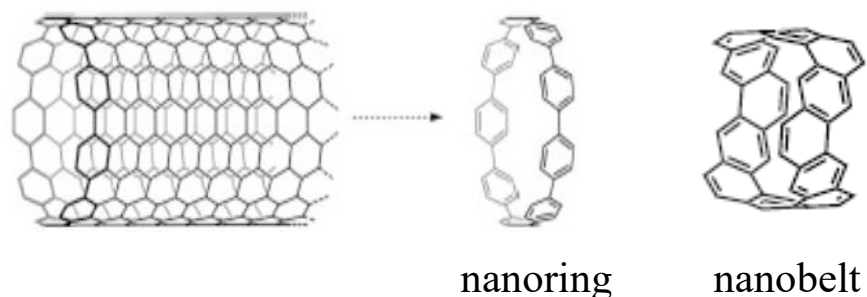


Figura 5.1. Representación de los *nanorings* y *nanobelts* de carbono.

superposiciones de orbitales π entre unidades de benceno, limitando así la longitud de la conjugación. En contraste, los anillos de areno de los *nanobelts*, completamente fusionados y compartiendo bordes, proporcionan una rigidez estructural sólida que evita deformaciones significativas lejos de la conformación original de alta simetría²¹⁶. Estas diferencias estructurales y dinámicas principales entre *nanorings* y *nanobelts* conducen a características distintivas importantes en sus observables espectroscópicos relevantes para la localización/deslocalización excitónica durante su dinámica en estado excitado²¹⁷. Mientras que la localización espacial (*self-trapping*) se puede observar en los estados excitados de los *nanorings*²¹⁸, la densidad de transición electrónica permanece fuertemente deslocalizada en

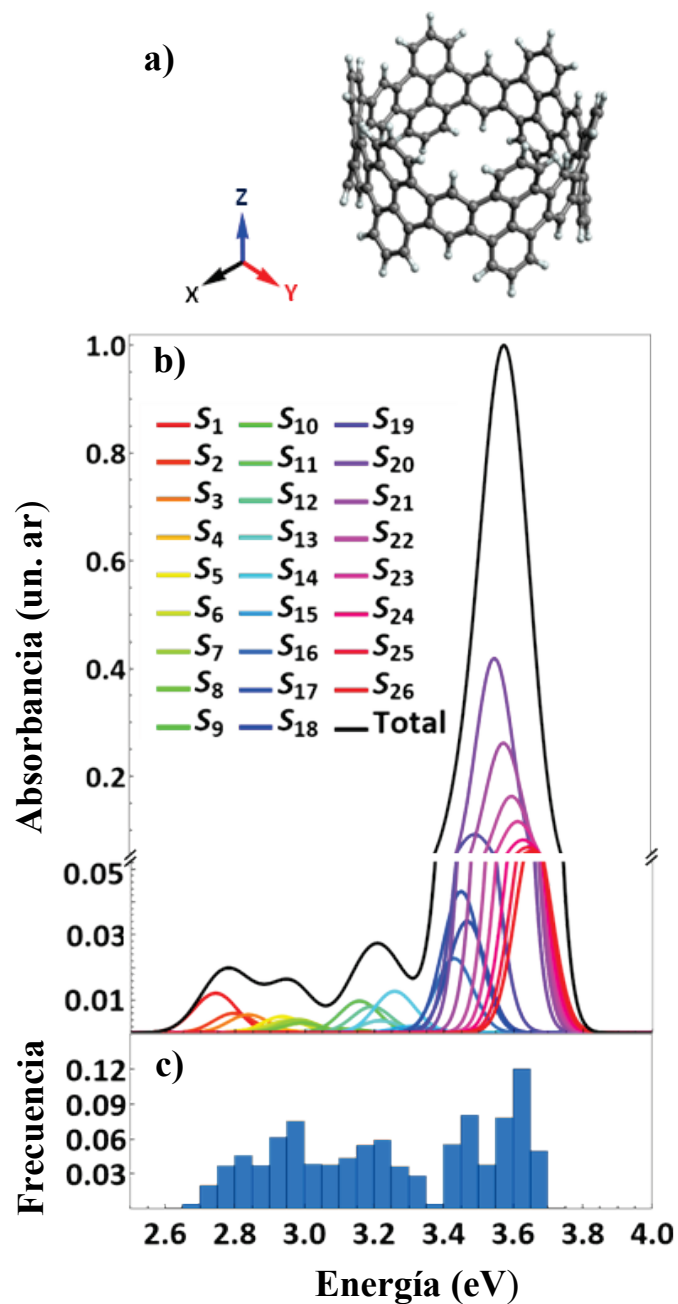
todo el *nanobelts*²¹⁹. Además, la densidad de estados aumenta significativamente en los *nanobelts* en comparación con los *nanorings*²¹⁹. Estas diferencias finalmente impactan en diferentes procesos de relajación no radiativa y en su eficiencia de fluorescencia.

Si bien la síntesis y la caracterización estructural, dinámica y óptica de los *nanorings* de carbono se han explorado extensamente^{18,214,218,220–225}, esto no es el caso de los *nanobelts*, cuya síntesis es desafiante debido a su alta reactividad química y su enorme tensión inherente^{75,212,214,216,219,226}. En realidad, la energía de tensión de los *nanobelts* depende de n^{-1} , donde n es el número de unidades de benceno fusionadas²²⁷. Los *nanobelts* de carbono se clasifican como tipos silla, quirál y zigzag según el índice quirál (n, m) de los nanotubos de carbono correspondientes. Los diferentes tipos de arquitecturas impactan en sus propiedades en estado excitado y diversifican su uso potencial en dispositivos optoelectrónicos. El primer *nanobelt* de tipo silla fue sintetizado en 2017 por el grupo de Itami et al^{216,228}. Estos trabajos representaron el primer paso hacia la exploración del patrón de fusión de anillos de los nanocinturones. El primer *nanobelt* quirál fue posteriormente sintetizado en 2019 por Miao et al²²⁹. Los *nanobelts* de tipo zigzag han demostrado ser los más difíciles de fabricar entre las especies de tipo silla, quirál y zigzag^{75,230,231}. Estos avances sintéticos recientes han proporcionado fuertes incentivos para estudios teóricos adicionales con el fin de racionalizar las propiedades únicas estructurales, dinámicas y ópticas de cada tipo de *nanobelt*.

En el presente capítulo, estudiamos la fotoexcitación y la subsiguiente relajación y redistribución de energía del *nanobelt* de tipo zigzag recientemente sintetizado⁷⁵, mostrado en la **Figura 5.2** (a) utilizando NEXMD.

5.1. Detalles computacionales.

La dinámica de estados excitados se ha simulado utilizando el paquete NEXMD con el modelo de Hamiltoniano semiempírico AM1^{82–84}. Estas simulaciones en estados excitados se llevaron a cabo a energía constante. Las condiciones iniciales se obtuvieron de una trayectoria de dinámica molecular en el estado fundamental de 1 ns de duración del



nanobelt equilibrado a temperatura ambiente utilizando un termostato de Langevin y un

coeficiente de fricción de $\gamma = 20.0 \text{ ps}^{-1}$. Se realizaron quinientas (500) simulaciones individuales de estados excitados. Para cada trayectoria el estado excitado inicial se seleccionó según una ventana de Frank-Condon dada por $z_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = f_\alpha \exp[-(E_l - E_\alpha)^2 T^2]$, donde E_l es la energía de un pulso láser centrado en el máximo de los espectros de absorción a 3.6 eV (ver **Figura 5.2** (b)) y f_α es la fuerza del oscilador del estado α (ver ecuación (2.95)). Se utilizó un pulso láser gaussiano, $f(t) = \exp(-t^2/2T^2)$, con $T = 42.5 \text{ fs}$, que corresponde a una *FWHM* (Ancho Completo a la Mitad del Máximo) de 100 fs . Se utilizaron pasos de tiempo clásicos de 0.5 y 0.1 fs para la propagación de los núcleos en las trayectorias de estado fundamental y estado excitado, respectivamente. Se seleccionó un paso de tiempo cuántico de 0.025 fs para propagar los coeficientes electrónicos. Se aplicaron tratamientos específicos de decoherencia (sección 2.4.2) y se tuvo

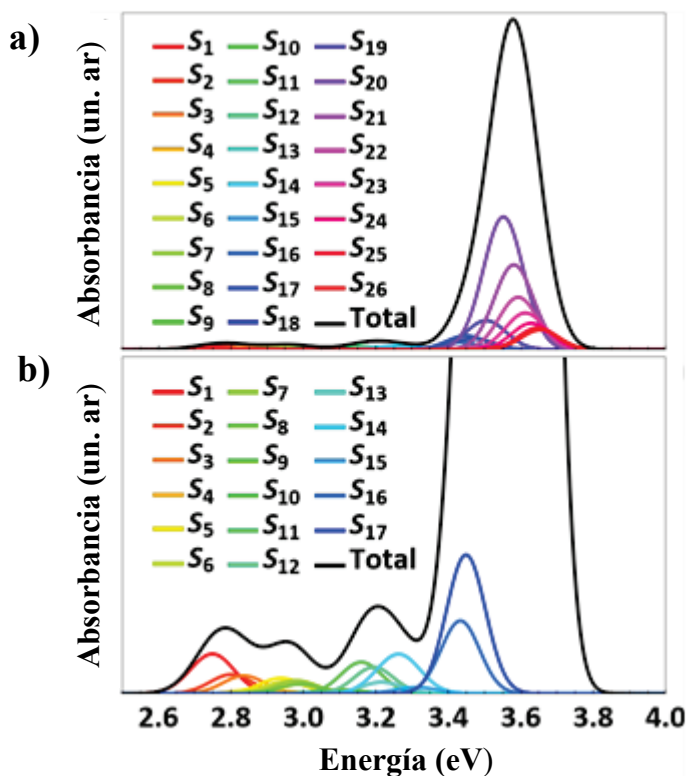


Figura 5.3. (a) Espectro de absorción simulado que muestra la banda de absorción máxima; (b) espectro de absorción simulado amplificado que indica los estados excitados de menor energía.

en cuenta los cruces triviales inevitables (sección 2.4.1). La propagación de los núcleos se realizó en el marco del algoritmo FSSH.

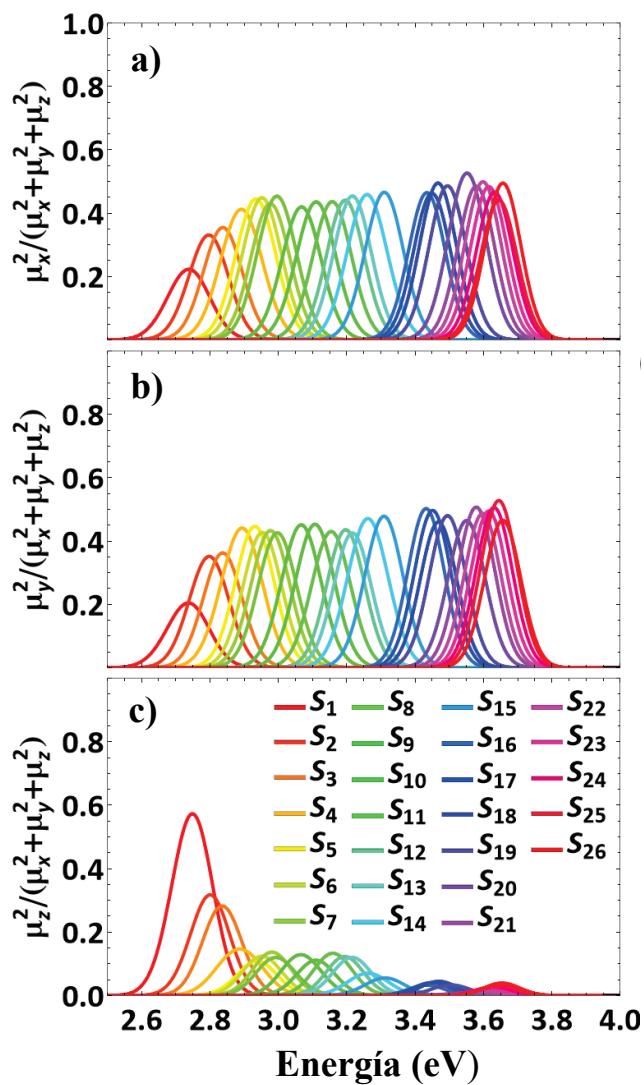


Figura 5.4. Valores relativos de los momentos dipolares de transición en las direcciones de los ejes x , y y z para la molécula orientada como se muestra en la Figura 5.2 (a).

5.2. Dinámica vibrónica y efectos de simetría de estados.

La fotoexcitación y subsiguiente relajación y redistribución de energía de un *nanobelt* de tipo zigzag (ver **Figura 5.2** (a)) se ha simulado utilizando dinámica molecular de estados

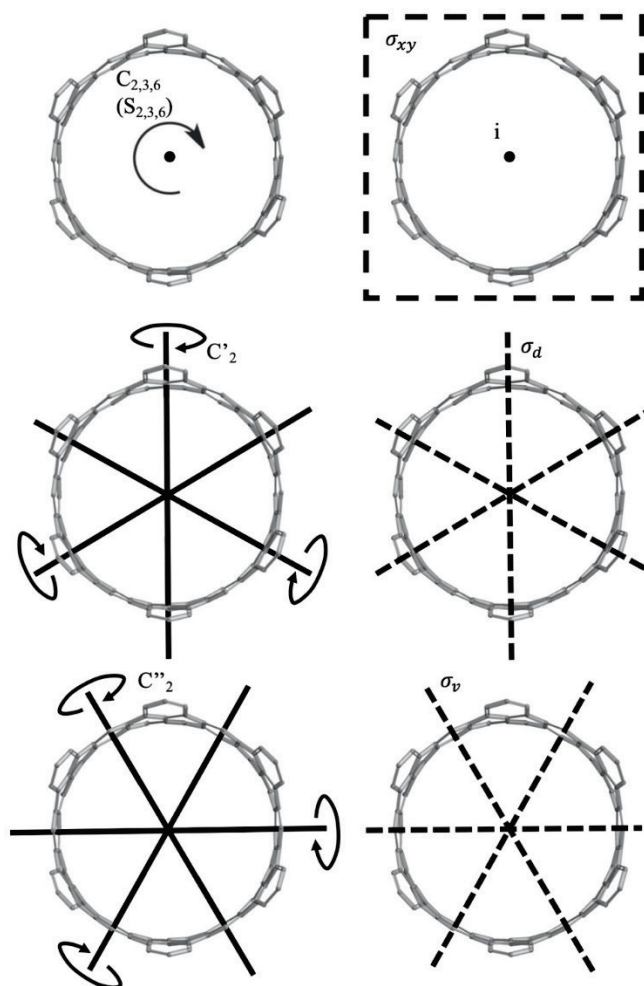


Figura 5.5. Operaciones de simetría del grupo puntual D_{6h} representadas en la estructura del nanocinturón en forma de zigzag. Las líneas sólidas representan ejes de rotación y las líneas discontinuas representan planos de reflexión. El punto en el panel superior izquierdo representa un eje de rotación ortogonal al plano visual, mientras que, en el panel superior derecho, el punto representa un punto de inversión.

excitados no adiabáticos. El espectro de absorción simulado a temperatura ambiente, mostrado en la **Figura 5.2** (b) (ver también la **Figura 5.3**), presenta una banda a ~ 3.6 eV con un pequeño pico a ~ 3.2 eV, en buen acuerdo con el espectro de absorción experimental previamente reportado⁷⁵. La banda a 3.6 eV involucra un conjunto de estados excitados de mayor energía ($S_{17} - S_{26}$) con una absorción de luz relativamente alta en comparación con estados de menor energía, que descienden hasta 2.6 eV. Un intervalo de energía de ~ 1 eV entre los estados S_{15} y S_{16} separa estas bandas, como se muestra en la **Figura 5.2** (c), donde se muestra la densidad de estados. Además, el estado S_1 tiene la mayor fuerza del oscilador (y momento dipolar de transición) entre los estados de menor energía. Una inspección más detallada de las propiedades ópticas relacionadas con cada estado excitado se puede obtener analizando la distribución de la contribución relativa de las diferentes componentes de los momentos dipolares de transición calculados como $\mu_i^2 / (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)$ ($i = x, y, z$), para la molécula orientada con su plano xy correspondiente al plano principal del anillo formado por los bencenos centrales (ver **Figura 5.2** (a)). La **Figura 5.4** muestra estos valores para las diferentes componentes de cada estado excitado. Podemos observar que los estados excitados de alta energía tienen momentos dipolares de transición en el plano de la molécula (x, y) con una contribución muy baja en la dirección del eje z perpendicular a él. No se observan diferencias entre los ejes x e y , lo que indica que las contribuciones individuales de las 6 unidades de 2,9-di-*tert*-butyldibenzo [*fg,op*] tetraceno diferentes cubren toda la circunferencia del cinturón, enfatizando la simetría casi perfecta del anillo molecular. La polarización perpendicular al plano xy aumenta gradualmente al disminuir la energía de los estados, siendo significativamente mayor para el estado S_1 más bajo.

Para explorar más a fondo la naturaleza de los diferentes estados electrónicos excitados del *nanobelt* de tipo zigzag, se pueden analizar las propiedades de simetría del *nanobelt* en su geometría óptima de estado fundamental. La estructura del *nanobelt* de tipo zigzag es invariante respecto a las operaciones de simetría del grupo puntual D_{6h} , que se agrupan en las clases $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, \sigma_{xy}, 3\sigma_d, 3\sigma_v$, como se muestra en la **Figura 5.5**. Las representaciones irreducibles del grupo puntual D_{6h} se pueden encontrar en la tabla de caracteres D_{6h} (**Tabla 5.1**) junto con sus correspondientes caracteres de matriz. Las representaciones irreducibles se denotan mediante los símbolos de Mulliken, que codifican las propiedades de simetría y anti-simetría:

- “A(B)” denota simetría (anti-simetría) respecto a la rotación alrededor del eje principal de rotación (eje z).
- “E” denota degeneración de dos pliegues.

- El subíndice “1(2)” denota simetría (anti-simetría) respecto a un plano espejo vertical perpendicular al eje principal (plano xy).
- El subíndice “g(u)” denota simetría de inversión (anti-simetría) respecto al centro de la molécula.

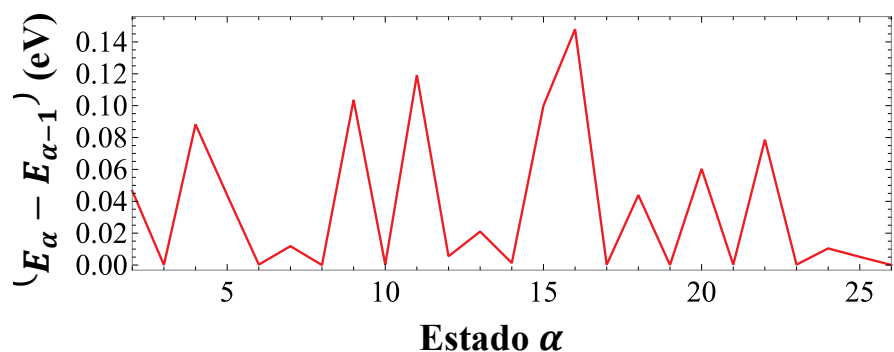


Figura 5.6. Brecha de energía entre los estados (α) y $(\alpha - 1)$ calculada en la configuración de energía mínima del estado fundamental.

Tabla 5.1. Tabla de caracteres del grupo D_{6h} .

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_{xy}	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Funciones lineales y rotaciones
A_{1G}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z
A_{2G}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	
B_{1G}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
B_{2G}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	
E_{1G}	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)
E_{2G}	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0	
A_{1U}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2U}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	
B_{1U}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	
B_{2U}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	
E_{1U}	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	(x, y)
E_{2U}	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0	

Tabla 5.2. Símbolos de Mulliken correspondientes a los primeros 26 estados excitados.

Estados	Símbolos de Mulliken	Estados	Símbolos de Mulliken	Estados	Símbolos de Mulliken
S_1	A _{2U}	S_{10}	E _{2G}	S_{19}	E _{2U}
S_2	E _{1G}	S_{11}	B _{1G}	S_{20}	E _{1U}
S_3	E _{1G}	S_{12}	B _{1U}	S_{21}	E _{1U}
S_4	A _{2G}	S_{13}	B _{2G}	S_{22}	E _{1U}
S_5	E _{1U}	S_{14}	A _{2G}	S_{23}	E _{1U}
S_6	E _{1U}	S_{15}	B _{2U}	S_{24}	B _{2U}
S_7	E _{2U}	S_{16}	E _{2G}	S_{25}	E _{2G}
S_8	E _{2U}	S_{17}	E _{2G}	S_{26}	E _{2G}
S_9	E _{2G}	S_{18}	E _{2U}		

Las propiedades de simetría de los estados excitados pueden entonces relacionarse con sus símbolos de Mulliken correspondientes, como se muestra en la **Tabla 5.2**, que fueron calculados mediante el programa de software Gaussian 16. Los valores de los intervalos de energía para estados excitados consecutivos, calculados en la geometría óptima de estado fundamental, se muestran en la **Figura 5.6**.

Estas propiedades de simetría son útiles para comprender el espectro de absorción. Aunque debido a fluctuaciones térmicas la simetría perfecta se rompe, las características de simetría perfecta persisten. Por ejemplo, el único estado excitado, entre los primeros 26, que pertenece a la representación “A_{2U}” es S_1 . Dado que el eje z también pertenece a esta representación, se espera que S_1 tenga su mayor momento dipolar de transición a lo largo del eje z, como se muestra en la **Figura 5.4** (c). De manera similar, los estados excitados S_{20-23} que pertenecen a la representación “E_{1U}” son los que tienen el mayor momento dipolar de transición, que está en el plano xy, porque las direcciones x e y también pertenecen a la representación “E_{1U}”. También hay varios estados excitados que muestran una degeneración doble. Aunque las fluctuaciones térmicas rompen estas degeneraciones, estos estados permanecerán cercanos en energía y altamente acoplados entre sí, lo que permite una rápida relajación electrónica entre ellos.

Las transferencias de población electrónica durante la relajación electrónica de sistemas moleculares multicromofóricos comúnmente inducen cambios en la localización de la densidad de transición electrónica entre las diferentes unidades^{143,232,233}. Esto no ocurre en los *nanobelts*, cuyos excitones siempre permanecen deslocalizados debido a la fuerte rigidez estructural del andamiaje molecular.

En realidad, el proceso de relajación electrónica puede asociarse con cambios en las propiedades de simetría de los diferentes estados electrónicos excitados involucrados. La mayor diferencia de energía se encuentra entre los estados S_{16} y S_{15} , que se refiere a una transición de la representación “E_{2G}” a la representación “B_{2U}”. Esta es una transición de simetría a anti-simetría en la inversión respecto al centro de la molécula, mientras que la reflexión respecto al plano xy permanece anti-simétrica. Esta transición de simetría también está presente en la transición electrónica $S_9 \rightarrow S_8$.

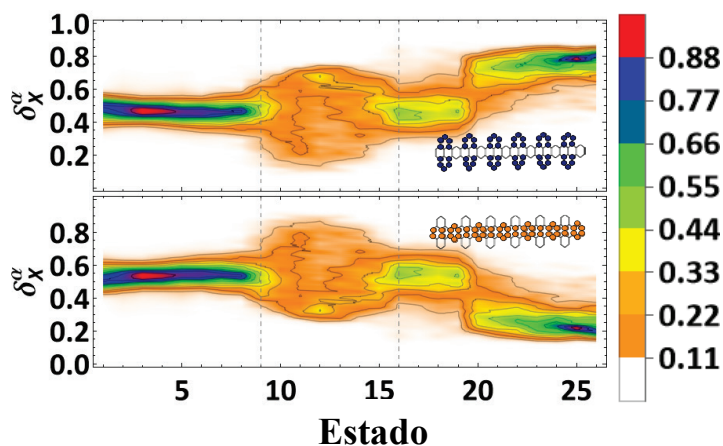


Figura 5.7. Gráfico de contorno de la densidad de probabilidad de la fracción de densidad de transición en los diferentes tipos de átomos durante la dinámica de los estados excitados para cada estado: bencenos externos (panel superior), bencenos centrales (panel inferior).

Durante la relajación electrónica después de la fotoexcitación al pico principal de absorción, la molécula de zigzag experimenta redistribuciones de energía intramoleculares que también pueden analizarse en términos de las contribuciones $\delta_X^\alpha(t)$ (sección 2.5.1) de

dos tipos diferentes de átomos de carbono definidos en los esquemas extendidos del *nanobelt* de tipo zigzag, mostrados como inserciones en la **Figura 5.7**. Los estados excitados de alta energía presentan una alta localización del excitón en los "bencenos externos", es decir, los bencenos fuera de los bencenos fusionados ("bencenos centrales") que forman un anillo en el centro del *nanobelt*. Esta localización del excitón cambia en el estado S_{19} , que tiene una fuerza del oscilador significativamente menor en comparación con los estados $S_{20} - S_{24}$

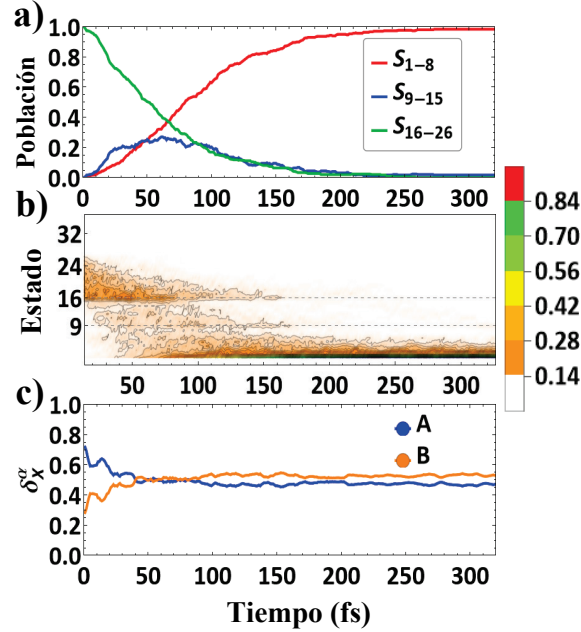


Figura 5.8. (a) Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados agrupados en las diferentes bandas de estados excitados que respaldan diferentes picos de absorción, como se muestra en las **Figura 5.2 (b)** y **Figura 5.3**. (b) Evolución temporal de la densidad de probabilidad para cada estado excitado. Las líneas punteadas grises muestran el estado más bajo de cada banda. (c) Evolución temporal de la fracción de densidad de transición en los diferentes tipos de átomos, como se indica en los encartes de la **Figura 5.7**.

(ver **Figura 5.2 (b)**) y también cambia en las propiedades de simetría con respecto a ellos. Los cambios subsiguientes en la localización del excitón tienen lugar en las transferencias de energía $S_{16} \rightarrow S_{15}$ y $S_9 \rightarrow S_8$. Ambos pasajes involucran intervalos de energía relativamente grandes entre estados (ver **Figura 5.6**) y los mismos cambios en las propiedades de simetría (ver **Tabla 5.2**).

La **Figura 5.8** describe la conversión interna que tiene lugar durante la relajación de energía no radiativa del *nanobelt* de tipo zigzag. La **Figura 5.8** (a) muestra la evolución en el tiempo de la población de estados agrupados en las diferentes bandas de los espectros de

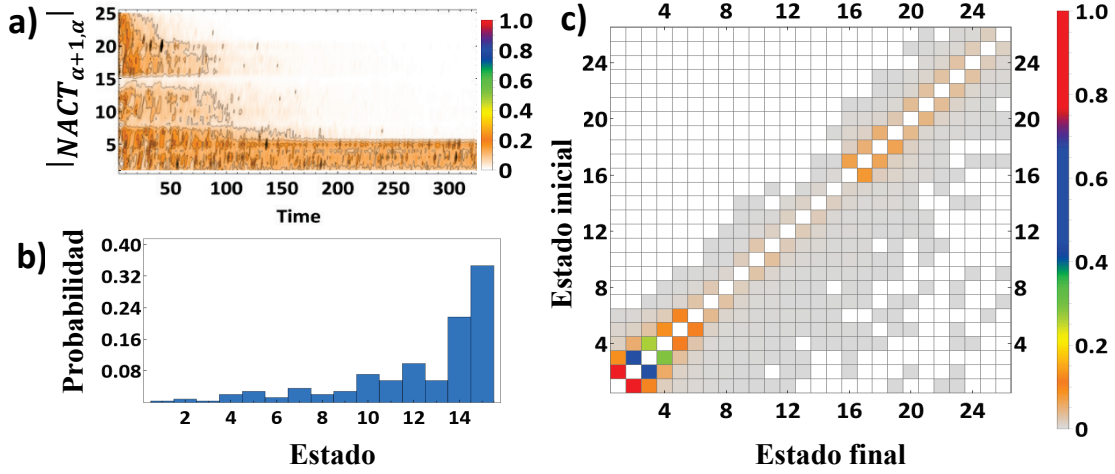


Figura 5.9. (a) Evolución temporal de la densidad de probabilidad de los valores absolutos de los términos de acoplamiento no adiabático $|NACT_{\alpha+1,\alpha}|$ para cada estado α ; (b) Histograma de las transiciones cuánticas $\rightarrow S_{<16}$; (c) mapa de calor de la densidad de probabilidad de las transiciones cuánticas.

absorción (ver **Figura 5.2** (b) y la **Figura 5.3**). Una transferencia inicial de energía de los estados S_{16-26} a los estados S_{9-15} conduce a una transferencia posterior de estos estados a los estados S_{1-8} , con la banda S_{9-15} actuando como estados intermedios. Un análisis más detallado se muestra en la **Figura 5.8** (b), donde se muestra la evolución en el tiempo de la densidad de probabilidad para cada estado excitado. Los estados S_9 y S_{16} poseen relativamente mayor vida media, en acuerdo con lo que se espera por los intervalos de energía respectivamente grandes con los estados correspondientes inmediatamente debajo de ellos, como se muestra en los espectros de absorción (**Figura 5.2** (b)). Además, sus transiciones al estado por debajo de ellos en energía involucran las mismas transiciones de simetría. Como se muestra en la **Figura 5.8** (c), el proceso inicial $S_{16-26} \rightarrow S_{9-15}$ puede asociarse a una migración rápida del excitón desde los "bencenos externos" hasta los "bencenos centrales".

Tabla 5.3. Transiciones cuánticas (saltos) desde el rango de estados S_{16-19} a los estados $S_{\leq 15}$.

Salto	%	Salto	%	Salto	%
16-15	14.7	16-5	1.6	19-13	0.8
17-15	11.4	16-9	1.2	19-12	0.8
16-14	11.0	16-8	1.2	19-7	0.8
16-12	5.9	17-13	1.2	19-5	0.8
16-10	5.1	17-10	1.2	16-4	0.4
18-15	5.1	18-13	1.2	16-3	0.4
18-14	4.3	18-9	1.2	17-9	0.4
19-14	3.9	16-2	0.8	17-5	0.4
19-15	3.1	17-8	0.8	19-11	0.4
17-11	2.8	17-7	0.8	19-10	0.4
16-13	2.4	17-4	0.8	19-9	0.4
16-11	2.4	18-12	0.8	19-6	0.4
17-14	2.4	18-10	0.8	19-1	0.4
17-12	2.4	18-6	0.8		
16-7	2.0	18-4	0.8		

Los intervalos de energía relativamente grandes disminuyen el acoplamiento entre estados excitados. Esto se puede observar en la **Figura 5.9** (a), donde mostramos la evolución en el tiempo de la densidad de probabilidad de los valores absolutos de los términos de acoplamiento no adiabático $|NACT_{\alpha+1,\alpha}|$ para cada estado α . Como se espera según los intervalos de energía mostrados en los espectros de absorción (**Figura 5.2** (b) y **Figura 5.6**)), los tiempos de vida de los estados excitados (**Figura 5.9** (b)) y los cambios en las propiedades de simetría (**Tabla 5.2**), observamos rangos de bajos acoplamientos entre estados por debajo de los estados de S_{16} y los estados de S_9 de larga duración. Un análisis adicional de las transiciones cuánticas que cruzan el intervalo de energía principal $S_{16} \rightarrow S_{<16}$ indica que este intervalo de energía se supera a través de diferentes caminos de relajación que involucran transferencias directas de S_{16} a distintos estados excitados por debajo de él. Esto se muestra en la **Figura 5.9** (b), que muestra un histograma de transiciones cuánticas $S_{16} \rightarrow S_{<16}$ durante las simulaciones de estados excitados no adiabáticos. Además, la **Figura 5.9** (c) muestra un mapa de calor de la densidad de probabilidad de las transiciones cuánticas a lo largo de las simulaciones. Podemos observar que, si bien la mayoría de las transiciones $S_\alpha \rightarrow S_{\alpha-1}$ tienen probabilidades más altas, una gran variedad de transiciones $S_\alpha \rightarrow S_{\alpha-\beta}$ ($\beta = 1, \dots, \sim 10$) tienen lugar dentro del rango $S_{16} - S_9$. Este rango corresponde a una gran variabilidad de la localización del excitón $\delta_X^\alpha(t)$ mostrada en la **Figura 5.7**. La **Tabla 5.3** muestra las principales transiciones cuánticas que cruzan el intervalo de energía entre los estados de S_{16}

y S_{15} , señalando los múltiples caminos alternativos de relajación no radiativa en el *nanobelt* de tipo zigzag, sin que ningún camino dominante represente más del 15%.

Las dinámicas vibrónicas que dirigen la energía durante el proceso de conversión interna pueden analizarse en términos de la dirección del movimiento dictado por los vectores de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$. A partir de aquí se hace uso de las definiciones y de la notación presentada en la sección 4.1. La **Figura 5.10** muestra los tres primeros vectores *SVD* obtenidos del conjunto de transiciones cuánticas que cruzan el intervalo de energía de ~ 0.1 eV entre los estados S_{16} y los estados, por ejemplo, de las transiciones cuánticas $S_{16-19} \rightarrow S_{\leq 15}$. En los tres casos, las dinámicas vibrónicas involucran movimientos antisimétricos de grupos en lados opuestos del nanocinturón. En particular, $\mathbf{d}^{SVD,1}$ y $\mathbf{d}^{SVD,2}$ corresponden a movimientos equivalentes que involucran diferentes grupos en lados opuestos, es decir, difieren en una rotación respecto al eje z. Esto es una consecuencia de los

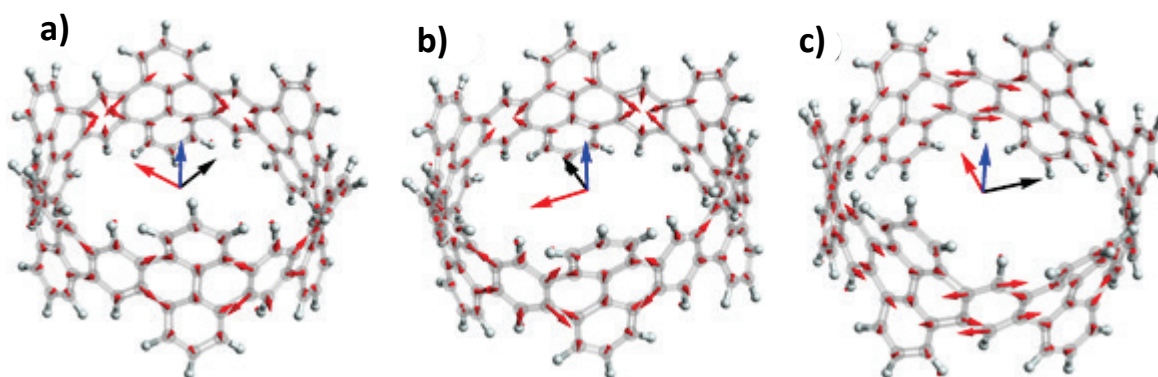


Figura 5.10. Representación de los tres principales $\mathbf{d}^{SVD,i}$ ($i = 1,2,3$ para (a), (b) y (c) respectivamente) correspondientes a las transiciones cuánticas $S_{16-19} \rightarrow S_{\leq 15}$. Los ejes x , y y z están indicados con flechas rojas, negras y azules respectivamente.

estados S_{16} y S_{17} cuasi degenerados que participan en las dos principales transiciones cuánticas $S_{16} \rightarrow S_{15}$ y $S_{17} \rightarrow S_{15}$. Estos tipos de movimientos antisimétricos degenerados de grupos en lados opuestos se han observado en ciclofarafenilenos¹⁸ y pueden asociarse a las estructuras cíclicas particulares de los anillos y cinturones de tipo zigzag.

5.3. Conclusiones.

Se han analizado las propiedades fotofísicas de un *nanobelt* de tipo zigzag recientemente sintetizado utilizando simulaciones de dinámica molecular de estados excitados no adiabáticos. El proceso de conversión interna está controlado por cambios en las propiedades de simetría entre las diferentes bandas de estados excitados involucrados en la relajación electrónica y sus intervalos de energía relativos, lo que da lugar a las distintas bandas de absorción. La estructura del *nanobelt* de tipo zigzag es invariante a las operaciones de simetría del grupo puntual D_{6h} . Por lo tanto, se analizan las propiedades de simetría de los estados excitados. Encontramos que la relajación electrónica involucra estados de alta vida media asociados a intervalos de energía grandes, cambios en la localización espacial de la densidad de transición electrónica y las mismas transiciones de simetría, que en última instancia conducen a acoplamientos bajos transitorios entre estados intermedios. Estas regiones de bajo acoplamiento son superadas por la presencia de múltiples caminos alternativos de relajación no radiativa.

Durante la relajación electrónica, el *nanobelt* de tipo zigzag experimenta redistribuciones de energía intramoleculares que involucran la transferencia de excitones entre dos tipos diferentes de átomos de carbono, siguiendo generalmente la ruta desde los bencenos externos hasta los centrales. Además, los estados excitados de alta energía tienen momentos dipolares de transición en el plano de la molécula con una componente nula en la dirección del eje z perpendicular a él. Posteriormente, la polarización de las transiciones ópticas perpendiculares al plano xy solo es significativa para el estado S_1 más bajo.

En conjunto, nuestros resultados revelan las características únicas de la fotofísica de un *nanobelt* de tipo zigzag que diferencian esta molécula de otros *nanobelts*. Nuestras observaciones pueden estimular nuevos principios de diseño de *nanobelts* de tipo zigzag fotoactivos atractivos para aplicaciones potenciales en química huésped-huésped, nanoelectrónica y fotónica.

Conclusiones

La presente tesis ha tenido como principal objetivo el estudio del rol de la dinámica vibrónica durante la relajación y redistribución de la energía electrónica luego de la fotoexcitación de sistemas molecular orgánicos conjugados multicromofóricos. Estos procesos involucran varios estados electrónicos acoplados que requieren el uso de métodos híbridos clásico/cuánticos más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer.

La confirmación definitiva del rol de los grados de libertad nucleares responsables del acoplamiento entre los distintos estados electrónicos, esto es, la dinámica vibrónica, se confirma mediante su congelamiento realizando simulaciones con restricciones. Para ello, desarrollamos el método FrozeNM, que brinda un enfoque novedoso para incorporar restricciones de modos normales en simulaciones de dinámica molecular. Este método, que se erige sobre los fundamentos del algoritmo RATTLE, se ha demostrado eficaz al garantizar que los modos normales seleccionados cumplan con las restricciones necesarias en cada paso temporal. Su aplicación para investigar el impacto de los modos normales activos en procesos de transferencia de energía y relajación electrónica resalta su utilidad en la modulación y eficiencia de estos procesos.

Sobre la base de esta metodología, inicialmente desarrollada para restringir el movimiento de modos normales, procedimos a restringir directamente el movimiento nuclear en la dirección del vector $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$. Esto nos ha permitido identificar y cuantificar los movimientos nucleares responsables de los distintos canales de transferencia de energía electrónica y, de esta forma, brindar una herramienta para guiar su modificación mediante nuevas síntesis orgánicas. Los ejemplos presentados han ilustrado cómo estos movimientos nucleares específicos influyen en la eficiencia de transferencia donante-aceptor, el peso relativo de los distintos posibles canales de relajación y la posibilidad de observar coherencias persistentes. La confirmación del rol principal de ciertas direcciones de movimiento molecular en la eficiencia de relajación y redistribución de la energía electrónica no solo resulta una herramienta útil para guiar nuevas síntesis orgánicas de moléculas con funcionalidades deseadas, sino que también permite el desarrollo de nuevos modelos de dimensionalidad reducida que contemplen un tratamiento cuántico riguroso de unos pocos grados de libertad nucleares de tal forma de evaluar efectos cuánticos, como ser, energía de punto cero, túnel y deslocalización, en los procesos estudiados.

En el transcurso de este trabajo, también hemos desvelado la complejidad de la dinámica vibrónica durante la relajación y redistribución de la energía electrónica en sistemas de perileno diimida (PDI). Comenzamos con el estudio del monómero de PDI, revelando diferencias sutiles pero significativas entre monómeros simétricos y asimétricos. Luego introdujimos el dímero de PDI y comparamos sus propiedades con las del monómero. Esta comparación arrojó luz sobre cómo la dinámica vibrónica en el apilamiento influye en la velocidad de relajación y la eficiencia de la transferencia de energía, criterio que se reforzó al introducir el trímero de PDI. La relación entre la localización de la densidad de transición electrónica y la distribución espacial de los modos normales se destacó como clave para comprender estos procesos. Observamos cómo la participación de un conjunto de modos normales comunes a transiciones electrónicas entre distintos estados electrónicos excitados, que participan de manera secuencial durante la relajación electrónica, potencia la eficiencia del proceso al aumentar el número de unidades de PDI.

Por último, estudiamos la dinámica vibrónica de un *nanoring* de tipo zigzag. Observamos la dependencia del proceso de conversión interna respecto a cambios en las propiedades de simetría de los distintos estados electrónicos excitados participantes.

En resumen, a través de una serie de enfoques y sistemas, hemos adquirido una comprensión integral del rol de la dinámica vibrónica en procesos de transferencia de energía y relajación electrónica en sistemas moleculares orgánicos conjugados multicromofóricos. Hemos explorado su participación en una variedad de dinámicas fotoinducidas, modulando coherencias persistentes, balanceando distintos canales posibles de relajación, afectando la eficiencia en sistemas donante-aceptor, modificando los tiempos de relajación debido al apilamiento y la dependencia ante cambios en las propiedades de simetría de los distintos estados excitados involucrados. Estos resultados tienen implicaciones significativas para el diseño de materiales y la manipulación de procesos fotoinducidos en diversos campos, desde la optoelectrónica hasta la nanotecnología.

Bibliografía

1. Nelson, T. R. *et al.* Non-adiabatic Excited-State Molecular Dynamics: Theory and Applications for Modeling Photophysics in Extended Molecular Materials. *Chem Rev* **120**, 2215–2287 (2020).
2. Mukazhanova, A. *et al.* Accurate First-Principles Calculation of the Vibronic Spectrum of Stacked Perylene Tetracarboxylic Acid Diimides. *Journal of Physical Chemistry A* **124**, (2020).
3. Plasser, F. & Lischka, H. Analysis of excitonic and charge transfer interactions from quantum chemical calculations. *J Chem Theory Comput* **8**, (2012).
4. Barbatti, M. *et al.* The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *J Photochem Photobiol A Chem* **190**, (2007).
5. Barbatti, M. *et al.* Newton-X: A surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **4**, (2014).
6. Plasser, F., Gómez, S., Menger, M. F. S. J., Mai, S. & González, L. Highly efficient surface hopping dynamics using a linear vibronic coupling model. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, (2019).
7. Mai, S., Marquetand, P. & González, L. Nonadiabatic dynamics: The SHARC approach. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* vol. 8 Preprint at <https://doi.org/10.1002/wcms.1370> (2018).
8. Richter, M., Marquetand, P., González-Vázquez, J., Sola, I. & González, L. SHARC: Ab initio molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings. *J Chem Theory Comput* **7**, (2011).
9. Akimov, A. V. & Prezhdo, O. V. Advanced capabilities of the PYXAID program: Integration schemes, decoherence effects, multiexcitonic states, and field-matter interaction. *J Chem Theory Comput* **10**, (2014).
10. Akimov, A. V. & Prezhdo, O. V. The PYXAID program for non-adiabatic molecular dynamics in condensed matter systems. *J Chem Theory Comput* **9**, (2013).
11. Song, H. *et al.* An Ab Initio Multiple Cloning Method for Non-Adiabatic Excited-State Molecular Dynamics in NWChem. *J Chem Theory Comput* **17**, (2021).

12. Song, H. *et al.* First Principles Nonadiabatic Excited-State Molecular Dynamics in NWChem. *J Chem Theory Comput* **16**, (2020).
13. Malone, W. *et al.* NEXMD Software Package for Nonadiabatic Excited State Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Theory Comput* **16**, (2020).
14. Freixas, V. M. *et al.* NEXMD v2.0 Software Package for Nonadiabatic Excited State Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Theory Comput* (2023) doi:10.1021/acs.jctc.3c00583.
15. Nelson, T., Fernandez-Alberti, S., Roitberg, A. E. & Tretiak, S. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Modeling photophysics in organic conjugated materials. *Acc Chem Res* **47**, (2014).
16. Ondarse-Alvarez, D. *et al.* Ultrafast electronic energy relaxation in a conjugated dendrimer leading to inter-branch energy redistribution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, (2016).
17. Galindo, J. F. *et al.* Dynamics of Energy Transfer in a Conjugated Dendrimer Driven by Ultrafast Localization of Excitations. *J Am Chem Soc* **137**, 11637–11644 (2015).
18. Oldani, N., Doorn, S. K., Tretiak, S. & Fernandez-Alberti, S. Photoinduced dynamics in cycloparaphenylenes: Planarization, electron-phonon coupling, localization and intra-ring migration of the electronic excitation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, (2017).
19. Zheng, F., Fernandez-Alberti, S., Tretiak, S. & Zhao, Y. Photoinduced Intra- and Intermolecular Energy Transfer in Chlorophyll a Dimer. *Journal of Physical Chemistry B* **121**, (2017).
20. Zhang, Y., Li, L., Tretiak, S. & Nelson, T. Nonadiabatic Excited-State Molecular Dynamics for Open-Shell Systems. *J Chem Theory Comput* **16**, (2020).
21. Atkins, A. J. & González, L. Trajectory Surface-Hopping Dynamics Including Intersystem Crossing in [Ru(bpy)₃]²⁺. *Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, (2017).
22. Stojanović, L. *et al.* Nonadiabatic Dynamics of Cycloparaphenylenes with TD-DFTB Surface Hopping. *J Chem Theory Comput* **13**, (2017).
23. Huang, J., Du, L., Wang, J. & Lan, Z. Photoinduced excited-state energy-transfer dynamics of a nitrogen-cored symmetric dendrimer: From the perspective of the jahn-teller effect. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, (2015).

24. Liu, J. & Thiel, W. An efficient implementation of semiempirical quantum-chemical orthogonalization-corrected methods for excited-state dynamics. *Journal of Chemical Physics* **148**, (2018).
25. Crespo-Hernández, C. E. *et al.* Electronic and Structural Elements That Regulate the Excited-State Dynamics in Purine Nucleobase Derivatives. *J Am Chem Soc* **137**, (2015).
26. Nachtigallová, D. *et al.* Does stacking restrain the photodynamics of individual nucleobases-. *J Am Chem Soc* **132**, (2010).
27. Ruckebauer, M., Barbatti, M., Müller, T. & Lischka, H. Nonadiabatic photodynamics of a retinal model in polar and nonpolar environment. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, (2013).
28. Sisto, A. *et al.* Atomistic non-adiabatic dynamics of the LH2 complex with a GPU-accelerated: Ab initio exciton model. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, (2017).
29. Brooks, C. L., Karplus, M., Montgomery Pettitt, B. & Austin, R. H. Proteins: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure and Thermodynamics . *Phys Today* **43**, (1990).
30. Brooks, B. & Karplus, M. Harmonic dynamics of proteins: Normal modes and fluctuations in bovine pancreatic trypsin inhibitor. *Proc Natl Acad Sci U S A* **80**, (1983).
31. Nishikawa, T. & Gō, N. Normal modes of vibration in bovine pancreatic trypsin inhibitor and its mechanical property. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **2**, (1987).
32. Hashimoto, K., Badarla, V. R., Kawai, A. & Ideguchi, T. Complementary vibrational spectroscopy. *Nat Commun* **10**, (2019).
33. Fayer, M. D. *Ultrafast Infrared And Raman Spectroscopy*. *Ultrafast Infrared And Raman Spectroscopy* (2001). doi:10.1201/9780203904763.
34. Dlott, D. D. Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: 3D infrared-Raman spectroscopy. *Chem Phys* **266**, (2001).
35. Peterson, K. A., Rella, C. W., Engholm, J. R. & Schwettman, H. A. Ultrafast vibrational dynamics of the myoglobin amide I band. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, (1999).
36. Hill, J. R. *et al.* Tuning the vibrational relaxation of CO bound to heme and metalloporphyrin complexes. *Journal of Physical Chemistry* **100**, (1996).
37. Alfonso-Hernandez, L. *et al.* Vibrational energy redistribution during donor-acceptor electronic energy transfer: Criteria to identify subsets of active normal modes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, (2020).

38. Gómez, S., Heindl, M., Szabadi, A. & González, L. From Surface Hopping to Quantum Dynamics and Back. Finding Essential Electronic and Nuclear Degrees of Freedom and Optimal Surface Hopping Parameters. *Journal of Physical Chemistry A* **123**, (2019).
39. Lasorne, B. *et al.* Automatic generation of active coordinates for quantum dynamics calculations: Application to the dynamics of benzene photochemistry. *Journal of Chemical Physics* **128**, (2008).
40. Yang, X. & Bittner, E. R. Computing intramolecular charge and energy transfer rates using optimal modes. *Journal of Chemical Physics* **142**, (2015).
41. Mai, S. & González, L. Identification of important normal modes in nonadiabatic dynamics simulations by coherence, correlation, and frequency analyses. *Journal of Chemical Physics* **151**, (2019).
42. Capano, G., Penfold, T. J., Chergui, M. & Tavernelli, I. Photophysics of a copper phenanthroline elucidated by trajectory and wavepacket-based quantum dynamics: A synergetic approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, (2017).
43. Shenai, P. M., Fernandez-Alberti, S., Bricker, W. P., Tretiak, S. & Zhao, Y. Internal Conversion and Vibrational Energy Redistribution in Chlorophyll A. *Journal of Physical Chemistry B* **120**, (2016).
44. Rodríguez-Hernández, B. *et al.* Photoexcited energy relaxation and vibronic couplings in π -conjugated carbon nanorings. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, (2020).
45. Yang, X., Pereverzev, A. & Bittner, E. R. Inelastic Charge-Transfer Dynamics in Donor-Bridge-Acceptor Systems Using Optimal Modes. in (2018). doi:10.1002/9781119374978.ch6.
46. Yang, X. & Bittner, E. R. Intramolecular charge- and energy-transfer rates with reduced modes: Comparison to marcus theory for donor-bridge-acceptor systems. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, (2014).
47. Yang, X. *et al.* Identifying electron transfer coordinates in donor-bridge-acceptor systems using mode projection analysis. *Nat Commun* **8**, (2017).
48. Kurtz, L., Hofmann, A. & De Vivie-Riedle, R. Ground state normal mode analysis: Linking excited state dynamics and experimental observables. *Journal of Chemical Physics* **114**, (2001).
49. Soler, M. A., Nelson, T., Roitberg, A. E., Tretiak, S. & Fernandez-Alberti, S. Signature of Nonadiabatic Coupling in Excited-State Vibrational Modes. *J Phys Chem A* **118**, 10372–10379 (2014).

50. Sicilia, F., Blancafort, L., Bearpark, M. J. & Robb, M. A. Quadratic description of conical intersections: Characterization of critical points on the extended seam. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, (2007).
51. Andersen, C. Rattle : A “ Velocity ” Molecular Version of the Shake Dynamics Calculations for. *J Comput Phys* **52**, (1983).
52. Ryckaert, J. P., Ciccotti, G. & Berendsen, H. J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *J Comput Phys* **23**, (1977).
53. Dubbeldam, D., Oxford, G. A. E., Krishna, R., Broadbelt, L. J. & Snurr, R. Q. Distance and angular holonomic constraints in molecular simulations. *Journal of Chemical Physics* **133**, (2010).
54. Gonnet, P., Walther, J. H. & Koumoutsakos, P. θ -SHAKE: An extension to SHAKE for the explicit treatment of angular constraints. *Comput Phys Commun* **180**, (2009).
55. Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H. J. C. & Fraaije, J. G. E. M. LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations. *J Comput Chem* **18**, (1997).
56. Slusher, J. T. & Cummings, P. T. Non-iterative constraint dynamics using velocity-explicit Verlet methods. *Mol Simul* **18**, (1996).
57. Barth, E., Kuczera, K., Leimkuhler, B. & Skeel, R. D. Algorithms for constrained molecular dynamics. *J Comput Chem* **16**, (1995).
58. Miyamoto, S. & Kollman, P. A. Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models. *J Comput Chem* **13**, (1992).
59. Edberg, R., Evans, D. J. & Morriss, G. P. Constrained molecular dynamics: Simulations of liquid alkanes with a new algorithm. *J Chem Phys* **84**, (1986).
60. Lambrakos, S. G., Boris, J. P., Oran, E. S., Chandrasekhar, I. & Nagumo, M. A modified shake algorithm for maintaining rigid bonds in molecular dynamics simulations of large molecules. *J Comput Phys* **85**, (1989).
61. Pechlaner, M. & Van Gunsteren, W. F. Algorithms to apply dihedral-angle constraints in molecular or stochastic dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics* **152**, (2020).
62. Forester, T. R. & Smith, W. SHAKE, rattle, and roll: Efficient constraint algorithms for linked rigid bodies. *J Comput Chem* **19**, (1998).
63. M. P Allen and D. J Tildesley. Computer simulation of liquids. *Oxford Science Publications* (1987).

64. Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. & Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J Chem Phys* **76**, (1982).
65. Allen, M. P. & Wilson, M. R. Computer simulation of liquid crystals. *J Comput Aided Mol Des* **3**, (1989).
66. Soler, M. A., Roitberg, A. E., Nelson, T., Tretiak, S. & Fernandez-Alberti, S. Analysis of State-Specific Vibrations Coupled to the Unidirectional Energy Transfer in Conjugated Dendrimers. *J Phys Chem A* **116**, 9802–9810 (2012).
67. Tully, J. C. Nonadiabatic molecular dynamics. *Int J Quantum Chem* **40**, 299–309 (1991).
68. Huang, C., Barlow, S. & Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *Journal of Organic Chemistry* vol. 76 Preprint at <https://doi.org/10.1021/jo2001963> (2011).
69. Li, C. & Wonneberger, H. Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, today, and tomorrow. *Advanced Materials* vol. 24 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.201104447> (2012).
70. Angadi, M. A., Gosztola, D. & Wasielewski, M. R. Organic light emitting diodes using poly(phenylenevinylene) doped with perylenediimide electron acceptors. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **63**, (1999).
71. Würthner, F. *et al.* Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chemical Reviews* vol. 116 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00188> (2016).
72. Zhan, C. & D. Q. Li, A. Perylene Diimide: Versatile Building Blocks for Molecular Self-Assemblies, Folding Motifs, and Reaction-Directing Codes. *Curr Org Chem* **15**, (2011).
73. Hestand, N. J. & Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chemical Reviews* vol. 118 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581> (2018).
74. Wang, J., Kulago, A., Browne, W. R. & Feilnga, B. L. Photoswitchable intramolecular H-stacking of perylenebisimide. *J Am Chem Soc* **132**, (2010).
75. Cheung, K. Y., Watanabe, K., Segawa, Y. & Itami, K. Synthesis of a zigzag carbon nanobelt. *Nat Chem* **13**, (2021).
76. Friedman, P. A. and R. Molecular Quantum Mechanics, 5th edn. *Contemp Phys* **53**, (2012).
77. Hinde, R. J. Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine). *J Chem Educ* **77**, (2000).

78. Szabo, A. & Ostlund, N. Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory / Attila Szabo, Neil S. Ostlund. *SERBIULA (sistema Librum 2.0)* Preprint at (2018).
79. Atkins, P., Paula, J. de & Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry. Atkins' Physical Chemistry* (2022). doi:10.1093/hesc/9780198847816.001.0001.
80. Lázaro Hassiel Negrín Yuvero. Caracterización teórica del proceso de fotoabsorción del complejo H₂O-Cl₂. (Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, 2015).
81. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry. Angewandte Chemie International Edition* (2007). doi:10.1007/s00214-013-1372-6.
82. Levine, I. N. Química Cuántica. *Tetrahedron* vol. 5 Preprint at (2013).
83. Szente, E., Szejtli, J. & Kis, G. L. Spontaneous opalescence of aqueous γ -cyclodextrin solutions: Complex formation or self-aggregation? *J Pharm Sci* **87**, (1998).
84. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J Am Chem Soc* **107**, (1985).
85. Silva-Junior, M. R. & Thiel, W. Benchmark of electronically excited states for semiempirical methods: MNDO, AM1, PM3, OM1, OM2, OM3, INDO/S, and INDO/S2. *J Chem Theory Comput* **6**, (2010).
86. Liu, J., Koslowski, A. & Thiel, W. Analytic gradient and derivative couplings for the spin-flip extended configuration interaction singles method: Theory, implementation, and application to proton transfer. *Journal of Chemical Physics* **148**, (2018).
87. Liotard, D. A. & Holder, A. An implementation of configuration interaction in a general purpose semiempirical context. *J Chem Inf Comput Sci* **39**, (1999).
88. Freixas, V. M., Fernandez-Alberti, S., Makhov, D. V., Tretiak, S. & Shalashilin, D. An: Ab initio multiple cloning approach for the simulation of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, (2018).
89. Freixas, V. M. *et al.* Nonadiabatic Excited-State Molecular Dynamics Methodologies: Comparison and Convergence. *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00266> (2021).
90. Tully, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J Chem Phys* **93**, (1990).
91. Tully, J. C. & Preston, R. K. Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H⁺ with D₂. *J Chem Phys* **55**, 562–572 (1971).

92. Akimov, A. V., Trivedi, D., Wang, L. & Prezhdo, O. V. Analysis of the trajectory surface hopping method from the markov state model perspective. *J Physical Soc Japan* **84**, (2015).
93. Beatriz Rodríguez Hernández. Relajación y redistribución intramolecular de energía en nanoanillos de carbono. (Universidad Nacional de Quilmes, 2022).
94. Dianelys Ondarse Alvarez. Simulación de la Dinámica Foto-Inducida en sistemas moleculares conjugados extendidos. (Universidad Nacional de Quilmes, 2017).
95. Laura Alfonso Hernández. Transferencia de Energía Electrónica y Vibracional en Cromóforos Orgánicos. (Universidad Nacional de Quilmes, 2017).
96. Negrin-Yuvero, H. *et al.* Photoinduced Dynamics with Constrained Vibrational Motion: FrozeNM Algorithm. *J Chem Theory Comput* **16**, (2020).
97. Nelson, T., Fernandez-Alberti, S., Roitberg, A. E. & Tretiak, S. Artifacts due to trivial unavoided crossings in the modeling of photoinduced energy transfer dynamics in extended conjugated molecules. *Chem Phys Lett* **590**, (2013).
98. Fernandez-Alberti, S., Roitberg, A. E., Nelson, T. & Tretiak, S. Identification of unavoided crossings in nonadiabatic photoexcited dynamics involving multiple electronic states in polyatomic conjugated molecules. *Journal of Chemical Physics* **137**, (2012).
99. Mahapatra, S. Excited electronic states and nonadiabatic effects in contemporary chemical dynamics. *Acc Chem Res* **42**, (2009).
100. Domcke, W. & Yarkony, D. R. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry* vol. 63 Preprint at <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103522> (2012).
101. Kalstein, A. *et al.* Vibrational dynamics of polyatomic molecules in solution: Assignment, time evolution and mixing of instantaneous normal modes. *Theor Chem Acc* **128**, (2011).
102. Haile, J. M., Johnston, I., Mallinckrodt, A. J. & McKay, S. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. *Computers in Physics* **7**, (1993).
103. Bastida, A. *et al.* Instantaneous normal modes, resonances, and decay channels in the vibrational relaxation of the amide i mode of N -methylacetamide-D in liquid deuterated water. *Journal of Chemical Physics* **132**, (2010).
104. Carpaneto, G., Martello, S. & Toth, P. Algorithms and codes for the assignment problem. *Ann Oper Res* **13**, (1988).
105. Heide, C. *et al.* Electronic Coherence and Coherent Dephasing in the Optical Control of Electrons in Graphene. *Nano Lett* **21**, 9403–9409 (2021).

106. Irgen-Gioro, S., Gururangan, K., Saer, R. G., Blankenship, R. E. & Harel, E. Electronic coherence lifetimes of the Fenna-Matthews-Olson complex and light harvesting complex II. *Chem Sci* **10**, (2019).
107. Hu, W., Gu, B. & Franco, I. Lessons on electronic decoherence in molecules from exact modeling. *J Chem Phys* **148**, (2018).
108. Nelson, T., Fernandez-Alberti, S., Roitberg, A. E. & Tretiak, S. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Treatment of electronic decoherence. *Journal of Chemical Physics* **138**, (2013).
109. Zhu, C., Nangia, S., Jasper, A. W. & Truhlar, D. G. Coherent switching with decay of mixing: An improved treatment of electronic coherence for non-born-oppenheimer trajectories. *Journal of Chemical Physics* **121**, (2004).
110. Subotnik, J. E. & Shenvi, N. A new approach to decoherence and momentum rescaling in the surface hopping algorithm. *Journal of Chemical Physics* **134**, (2011).
111. Jaeger, H. M., Fischer, S. & Prezhdo, O. V. Decoherence-induced surface hopping. *Journal of Chemical Physics* **137**, (2012).
112. Gorshkov, V. N., Tretiak, S. & Mozyrsky, D. Semiclassical Monte-Carlo approach for modelling non-adiabatic dynamics in extended molecules. *Nat Commun* **4**, (2013).
113. Granucci, G. & Persico, M. Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping. *Journal of Chemical Physics* **126**, (2007).
114. Bittner, E. R. & Rossky, P. J. Quantum decoherence in mixed quantum-classical systems: Nonadiabatic processes. *J Chem Phys* **103**, (1995).
115. Drukker, K. Basics of Surface Hopping in Mixed Quantum/Classical Simulations. *Journal of Computational Physics* vol. 153 Preprint at <https://doi.org/10.1006/jcph.1999.6287> (1999).
116. Fang, J. Y. & Hammes-Schiffer, S. Improvement of the Internal Consistency in Trajectory Surface Hopping. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, (1999).
117. J. C. Tully. Perspective: Nonadiabatic dynamics theory. *J Chem Phys* (2012).
118. Victor Manuel Freixas Lemus. Simulaciones de dinámica molecular no adiabática en estados excitados usando métodos cuánticos directos. (Universidad Nacional de Quilmes, 2020).
119. Tretiak, S. & Mukamel, S. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem Rev* **102**, (2002).

120. Mukamel, S., Tretiak, S., Wagersreiter, T. & Chernyak, V. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science* (1979) **277**, (1997).
121. Thouless, D. J., Massey, H. S. W. & Hellwarth, R. W. The Quantum Mechanics of Many-Body Systems. *Phys Today* **15**, (1962).
122. Davidson, E. R. Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry. *Book* **4**, (1976).
123. Tretiak, S., Chernyak, V. & Mukamel, S. Collective electronic oscillators for nonlinear optical response of conjugated molecules. *Chem Phys Lett* **259**, (1996).
124. TRETIK, S., CHERNYAK, V. & MUKAMEL, S. ChemInform Abstract: Two-Dimensional Real-Space Analysis of Optical Excitations in Acceptor-Substituted Carotenoids. *ChemInform* **29**, (2010).
125. Nelson, T., Fernandez-Aberti, S., Chernyak, V., Roitberg, A. E. & Tretiak, S. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *Journal of Physical Chemistry B* **115**, (2011).
126. Tommasini, M., Chernyak, V. & Mukamel, S. Electronic density-matrix algorithm for nonadiabatic couplings in molecular dynamics simulations. in *International Journal of Quantum Chemistry* vol. 85 (2001).
127. Chernyak, V. & Mukamel, S. Density-matrix representation of nonadiabatic couplings in time-dependent density functional (TDDFT) theories. *Journal of Chemical Physics* **112**, (2000).
128. Send, R. & Furche, F. First-order nonadiabatic couplings from time-dependent hybrid density functional response theory: Consistent formalism, implementation, and performance. *Journal of Chemical Physics* **132**, (2010).
129. Tretiak, S., Chernyak, V. & Mukamel, S. Two-dimensional real-space analysis of optical excitations in acceptor- substituted carotenoids. *Journal of the American Chemical Society* vol. 119 Preprint at <https://doi.org/10.1021/ja9720164> (1997).
130. Negrin-Yuvero, H. *et al.* Vibrational Funnels for Energy Transfer in Organic Chromophores. *J Phys Chem Lett* **14**, 4673–4681 (2023).
131. Soler, M. A., Bastida, A., Farag, M. H., Zúñiga, J. & Requena, A. A method for analyzing the vibrational energy flow in biomolecules in solution. *Journal of Chemical Physics* **135**, (2011).
132. Alberto Requena Rodríguez & José Zuñiga Román. *ESPECTROSCOPIA VOLUMEN I. FUNDAMENTOS*. (2020).

133. Verlet, L. Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review* **159**, 98–103 (1967).
134. Leimkuhler, B. & Reich, S. *Simulating Hamiltonian Dynamics. Simulating Hamiltonian Dynamics* (2005). doi:10.1017/cbo9780511614118.
135. Demmel, J. W. *Applied Numerical Linear Algebra. Applied Numerical Linear Algebra* (1997). doi:10.1137/1.9781611971446.
136. Strang, G. *Introduction to Linear Algebra, Fifth Edition. Wellesley-Cambridge Press* (2016).
137. S., G. W., Golub, G. H. & Loan, C. F. Van. Matrix Computations. *Math Comput* **56**, (1991).
138. van Gunsteren, W. F. & Berendsen, H. J. C. Algorithms for brownian dynamics. *Mol Phys* **45**, 637–647 (1982).
139. Kao, K. C. *DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes. Elsevier Academic Press* (2004).
140. I., E., Kincaid, D. & Cheney, W. Numerical Analysis--Mathematics of Scientific Computing. *Math Comput* **59**, (1992).
141. L. Burden, R. (Youngstown S. U. & Douglas Faires, J. (Youngstown S. U. *Numerical Analysis 9th Edition by Richard L. Burden.* □□□□ □□□□□ □□□□□□□□ vol. 1999 (2010).
142. Tribbey, W. Numerical Recipes. *ACM SIGSOFT Software Engineering Notes* **35**, (2010).
143. Ondarse-Alvarez, D. *et al.* Energy transfer and spatial scrambling of an exciton in a conjugated dendrimer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, (2018).
144. Fernandez-Alberti, S., Roitberg, A. E., Kleiman, V. D., Nelson, T. & Tretiak, S. Shishiodoshi unidirectional energy transfer mechanism in phenylene ethynylene dendrimers. *J Chem Phys* **137**, (2012).
145. Fernandez-Alberti, S., Kleiman, V. D., Tretiak, S. & Roitberg, A. E. Unidirectional energy transfer in conjugated molecules: The crucial role of high-frequency C $\equiv$ C bonds. *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, (2010).
146. Fernandez-Alberti, S., Kleiman, V. D., Tretiak, S. & Roitberg, A. E. Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the energy transfer between building blocks in a phenylene ethynylene dendrimer. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, (2009).

147. Swallen, S. F., Kopelman, R., Moore, J. S. & Devadoss, C. Dendrimer photoantenna supermolecules: energetic funnels, exciton hopping and correlated excimer formation. *J Mol Struct* **485–486**, 585–597 (1999).
148. Palma, J. L. *et al.* Electronic spectra of the nanostar dendrimer: Theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, (2010).
149. Kopelman, R. *et al.* Spectroscopic Evidence for Excitonic Localization in Fractal Antenna Supermolecules. *Phys Rev Lett* **78**, 1239–1242 (1997).
150. Devadoss, C., Bharathi, P. & Moore, J. S. Energy Transfer in Dendritic Macromolecules: Molecular Size Effects and the Role of an Energy Gradient. *J Am Chem Soc* **118**, 9635–9644 (1996).
151. Shortreed, M. R. *et al.* Directed Energy Transfer Funnels in Dendrimeric Antenna Supermolecules. *J Phys Chem B* **101**, 6318–6322 (1997).
152. Athanasopoulos, S., Alfonso Hernandez, L., Beljonne, D., Fernandez-Alberti, S. & Tretiak, S. Ultrafast Non-Förster Intramolecular Donor-Acceptor Excitation Energy Transfer. *Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, (2017).
153. Singh, J. & Bittner, E. R. Isotopic effect and temperature dependent intramolecular excitation energy transfer in a model donor–acceptor dyad. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7418 (2010).
154. Arfken, G. B., Weber, H. J. & Harris, F. E. *Mathematical Methods for Physicists*. *Mathematical Methods for Physicists* (2013). doi:10.1016/C2009-0-30629-7.
155. Scholes, G. D. *et al.* Using coherence to enhance function in chemical and biophysical systems. *Nature* vol. 543 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nature21425> (2017).
156. Jumper, C. C., Rafiq, S., Wang, S. & Scholes, G. D. From coherent to vibronic light harvesting in photosynthesis. *Current Opinion in Chemical Biology* vol. 47 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.07.023> (2018).
157. Roy, P. P. *et al.* Synthetic Control of Exciton Dynamics in Bioinspired Cofacial Porphyrin Dimers. *J Am Chem Soc* **144**, (2022).
158. Harel, E. & Engel, G. S. Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (LH2). *Proc Natl Acad Sci U S A* **109**, (2012).
159. Hayes, D., Griffin, G. B. & Engel, G. S. Engineering coherence among excited states in synthetic heterodimer systems. *Science (1979)* **340**, (2013).

160. Freixas, V. M., Tretiak, S., Makhov, D. V., Shalashilin, D. V. & Fernandez-Alberti, S. Vibronic Quantum Beating between Electronic Excited States in a Heterodimer. *Journal of Physical Chemistry B* **124**, (2020).
161. Keefer, D. *et al.* Monitoring molecular vibronic coherences in a bichromophoric molecule by ultrafast X-ray spectroscopy. *Chem Sci* **12**, (2021).
162. Wu, C., Malinin, S. V., Tretiak, S. & Chernyak, V. Y. Exciton scattering and localization in branched dendrimeric structures. *Nat Phys* **2**, (2006).
163. Jiang, Y. & McNeill, J. Light-harvesting and amplified energy transfer in conjugated polymer nanoparticles. *Chemical Reviews* vol. 117 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00419> (2017).
164. Scholes, G. D., Fleming, G. R., Olaya-Castro, A. & Van Grondelle, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature Chemistry* vol. 3 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nchem.1145> (2011).
165. Laquai, F., Park, Y. S., Kim, J. J. & Basché, T. Excitation energy transfer in organic materials: From fundamentals to optoelectronic devices. *Macromol Rapid Commun* **30**, (2009).
166. Proppe, A. H. *et al.* Bioinspiration in light harvesting and catalysis. *Nature Reviews Materials* vol. 5 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0222-0> (2020).
167. Otsuki, J. Supramolecular approach towards light-harvesting materials based on porphyrins and chlorophylls. *J Mater Chem A Mater* **6**, (2018).
168. Saga, Y. *et al.* Excitation Energy Transfer from Bacteriochlorophyll b in the B800 Site to B850 Bacteriochlorophyll a in Light-Harvesting Complex 2. *Journal of Physical Chemistry B* **125**, (2021).
169. Feron, K., Belcher, W. J., Fell, C. J. & Dastoor, P. C. Organic solar cells: Understanding the role of forster resonance energy transfer. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 13 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijms131217019> (2012).
170. Bennett, D. I. G., Amarnath, K. & Fleming, G. R. A structure-based model of energy transfer reveals the principles of light harvesting in photosystem II supercomplexes. *J Am Chem Soc* **135**, (2013).
171. Chaudhuri, D. *et al.* Enhancing long-range exciton guiding in molecular nanowires by H-aggregation lifetime engineering. *Nano Lett* **11**, (2011).

172. Haedler, A. T. *et al.* Long-range energy transport in single supramolecular nanofibres at room temperature. *Nature* **523**, (2015).
173. Wirsing, S. *et al.* Excited-State Dynamics in Perylene-Based Organic Semiconductor Thin Films: Theory Meets Experiment. *Journal of Physical Chemistry C* (2019) doi:10.1021/acs.jpcc.9b07511.
174. Chen, H., Zong, X. L., Song, W., Li, D. C. & Cao, Z. L. Vibration-assisted light absorption and excitation energy transfer in photosynthetic processes. *Quantum Inf Process* **20**, (2021).
175. Delor, M. *et al.* Exploiting Chromophore-Protein Interactions through Linker Engineering to Tune Photoinduced Dynamics in a Biomimetic Light-Harvesting Platform. *J Am Chem Soc* **140**, (2018).
176. Mirkovic, T. *et al.* Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. *Chemical Reviews* vol. 117 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002> (2017).
177. Chenu, A. & Scholes, G. D. Coherence in energy transfer and photosynthesis. *Annu Rev Phys Chem* **66**, (2015).
178. Franck, J. Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society* **21**, (1926).
179. Bricker, W. P. *et al.* Non-radiative relaxation of photoexcited chlorophylls: Theoretical and experimental study. *Sci Rep* **5**, (2015).
180. Nelson, T. R. *et al.* Coherent exciton-vibrational dynamics and energy transfer in conjugated organics. *Nat Commun* **9**, (2018).
181. Dimitriev, O. P. Dynamics of Excitons in Conjugated Molecules and Organic Semiconductor Systems. *Chemical Reviews* Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00648> (2021).
182. Han, Y. *et al.* A bioinspired sequential energy transfer system constructed via supramolecular copolymerization. *Nat Commun* **13**, (2022).
183. May, F., Marcon, V., Hansen, M. R., Grozema, F. & Andrienko, D. Relationship between supramolecular assembly and charge-carrier mobility in perylenediimide derivatives: The impact of side chains. *J Mater Chem* **21**, (2011).
184. Idé, J. *et al.* Supramolecular organization and charge transport properties of self-assembled π - π Stacks of perylene diimide dyes. *Journal of Physical Chemistry B* **115**, (2011).
185. Würthner, F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications* **4**, (2004).

186. Pan, F., Gao, F., Liang, W. & Zhao, Y. Nature of low-lying excited states in H-aggregated perylene bisimide dyes: Results of TD-LRC-DFT and the mixed exciton model. *Journal of Physical Chemistry B* **113**, (2009).
187. Gao, F., Zhao, Y. & Liang, W. Vibronic spectra of perylene bisimide oligomers: Effects of intermolecular charge-transfer excitation and conformational flexibility. *Journal of Physical Chemistry B* **115**, (2011).
188. Huang, T., Lewis, D. K. & Sharifzadeh, S. Assessing the Role of Intermolecular Interactions in a Perylene-Based Nanowire Using First-Principles Many-Body Perturbation Theory. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2019) doi:10.1021/acs.jpcclett.9b00800.
189. Kumar, M., Provazza, J. & Coker, D. F. Influence of solution phase environmental heterogeneity and fluctuations on vibronic spectra: Perylene diimide molecular chromophore complexes in solution. *Journal of Chemical Physics* **154**, (2021).
190. Hestand, N. J. & Spano, F. C. Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials. *Acc Chem Res* **50**, (2017).
191. Clark, A. E., Qin, C. & Li, A. D. Q. Beyond exciton theory: A time-dependent DFT and Franck-Condon study of perylene diimide and its chromophoric dimer. *J Am Chem Soc* **129**, (2007).
192. Oltean, M. *et al.* Absorption spectra of PTCDI: A combined UV-Vis and TD-DFT study. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **97**, (2012).
193. Chiş, V., Mile, G., Ştiufluic, R., Leopold, N. & Oltean, M. Vibrational and electronic structure of PTCDI and melamine-PTCDI complexes. *J Mol Struct* **924–926**, (2009).
194. Segalina, A., Assfeld, X., Monari, A. & Pastore, M. Computational Modeling of Exciton Localization in Self-Assembled Perylene Helices: Effects of Thermal Motion and Aggregate Size. *Journal of Physical Chemistry C* **123**, (2019).
195. Ma, L. *et al.* Excited-state dynamics in an α -perylene single crystal: Two-photon- and consecutive two-quantum-induced singlet fission. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, (2014).
196. Seibt, J. *et al.* Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: A theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, (2009).
197. Negrin-Yuvero, H. *et al.* Vibronic Photoexcitation Dynamics of Perylene Diimide: Computational Insights. *Journal of Physical Chemistry A* **126**, (2022).

198. Mukazhanova, A. *et al.* Photoexcitation dynamics in perylene diimide dimers. *Journal of Chemical Physics* **153**, (2020).
199. Mukazhanova, A. *et al.* The impact of stacking and phonon environment on energy transfer in organic chromophores: computational insights. *J Mater Chem C Mater* (2023) doi:10.1039/d3tc00479a.
200. Mohan, A., Sebastian, E., Gudem, M. & Hariharan, M. Near-Quantitative Triplet State Population via Ultrafast Intersystem Crossing in Perbromoperylenediimide. *Journal of Physical Chemistry B* **124**, (2020).
201. Yarnell, J. E. *et al.* Positional Effects from σ -Bonded Platinum(II) on Intersystem Crossing Rates in Perylenediimide Complexes: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, (2018).
202. Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, (2008).
203. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 16, Revision C. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016. *Google Scholar There is no corresponding record for this reference* (2020).
204. Schubert, A. *et al.* Theoretical analysis of the relaxation dynamics in perylene bisimide dimers excited by femtosecond laser pulses. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, (2014).
205. Novak, J. *et al.* Photoinduced dynamics of formic acid monomers and dimers: The role of the double hydrogen bond. *Journal of Physical Chemistry A* **116**, (2012).
206. Fazzi, D., Barbatti, M. & Thiel, W. Unveiling the Role of Hot Charge-Transfer States in Molecular Aggregates via Nonadiabatic Dynamics. *J Am Chem Soc* **138**, (2016).
207. Pope, M. & Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Univ. Press USA 2nd Ed. (1999).
208. Bastida, A. *et al.* Molecular dynamics simulations and instantaneous normal-mode analysis of the vibrational relaxation of the C-H stretching modes of N-methylacetamide-d in liquid deuterated water. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, (2010).
209. Negrin-Yuvero, H. *et al.* Photoexcited Energy Relaxation in a Zigzag Carbon Nanobelt. *The Journal of Physical Chemistry C* (2023) doi:10.1021/acs.jpcc.2c08676.
210. Stepek, I. A., Nagase, M., Yagi, A. & Itami, K. New paradigms in molecular nanocarbon science. *Tetrahedron* vol. 123 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132907> (2022).
211. Itami, K. & Maekawa, T. Molecular Nanocarbon Science: Present and Future. *Nano Letters* vol. 20 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02143> (2020).

212. Li, Y. *et al.* Chemical Synthesis of Carbon Nanorings and Nanobelts. *Acc Mater Res* **2**, (2021).
213. Lewis, S. E. Cycloparaphenylenes and related nanohoops. *Chemical Society Reviews* vol. 44 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c4cs00366g> (2015).
214. Segawa, Y., Omachi, H. & Itami, K. Theoretical studies on the structures and strain energies of cycloparaphenylenes. *Org Lett* **12**, (2010).
215. Kim, J. *et al.* Ultrafast Exciton Self-Trapping and Delocalization in Cycloparaphenylenes: The Role of Excited-State Symmetry in Electron-Vibrational Coupling. *Angewandte Chemie - International Edition* **59**, (2020).
216. Povie, G., Segawa, Y., Nishihara, T., Miyauchi, Y. & Itami, K. Synthesis of a carbon nanobelt. *Science (1979)* **356**, (2017).
217. Jeong, H. *et al.* Spectroscopic distinction of carbon nanobelts and nanohoops. *Carbon N Y* **201**, (2023).
218. Adamska, L. *et al.* Self-trapping of excitons, violation of condon approximation, and efficient fluorescence in conjugated cycloparaphenylenes. *Nano Lett* **14**, (2014).
219. Freixas, V. M., Oldani, N., Franklin-Mergarejo, R., Tretiak, S. & Fernandez-Alberti, S. Electronic Energy Relaxation in a Photoexcited Fully Fused Edge-Sharing Carbon Nanobelt. *Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, (2020).
220. Jasti, R., Bhattacharjee, J., Neaton, J. B. & Bertozzi, C. R. Synthesis, characterization, and theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon nanohoop structures. *Journal of the American Chemical Society* vol. 130 Preprint at <https://doi.org/10.1021/ja807126u> (2008).
221. Camacho, C., Niehaus, T. A., Itami, K. & Irlle, S. Origin of the size-dependent fluorescence blueshift in [n] cycloparaphenylenes. *Chem Sci* **4**, (2013).
222. Wong, B. M. Optoelectronic properties of carbon nanorings: Excitonic effects from time-dependent density functional theory. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, (2009).
223. Sundholm, D., Taubert, S. & Pichierri, F. Calculation of absorption and emission spectra of [n]cycloparaphenylenes: The reason for the large Stokes shift. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, (2010).
224. Fujitsuka, M., Cho, D. W., Iwamoto, T., Yamago, S. & Majima, T. Size-dependent fluorescence properties of [n]cycloparaphenylenes (n = 8-13), hoop-shaped π -conjugated molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, (2012).

225. Segawa, Y. *et al.* Concise synthesis and crystal structure of [12]cycloparaphenylene. *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, (2011).
226. Eisenberg, D., Shenhar, R. & Rabinovitz, M. Synthetic approaches to aromatic belts: Building up strain in macrocyclic polyarenes. *Chem Soc Rev* **39**, (2010).
227. Segawa, Y., Yagi, A., Ito, H. & Itami, K. A Theoretical Study on the Strain Energy of Carbon Nanobelts. *Org Lett* **18**, (2016).
228. Povie, G., Segawa, Y., Nishihara, T., Miyauchi, Y. & Itami, K. Synthesis and Size-Dependent Properties of [12], [16], and [24]Carbon Nanobelts. *J Am Chem Soc* **140**, (2018).
229. Cheung, K. Y. *et al.* Synthesis of Armchair and Chiral Carbon Nanobelts. *Chem* **5**, (2019).
230. Esser, B. & Hermann, M. Buckling up zigzag nanobelts. *Nature Chemistry* vol. 13 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00642-0> (2021).
231. Han, Y., Dong, S., Shao, J., Fan, W. & Chi, C. Synthesis of a Sidewall Fragment of a (12,0) Carbon Nanotube. *Angewandte Chemie - International Edition* **60**, (2021).
232. Franklin-Mergarejo, R., Alvarez, D. O., Tretiak, S. & Fernandez-Alberti, S. Carbon nanorings with inserted acenes: Breaking symmetry in excited state dynamics. *Sci Rep* **6**, (2016).
233. Alfonso-Hernandez, L. *et al.* Photoinduced Energy Transfer in Linear Guest-Host Chromophores: A Computational Study. *Journal of Physical Chemistry A* **125**, (2021).