



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP.

Luciana Claudia de Paula

**Dinâmica de modelos minimalistas de solvente em
reações de transferência de elétrons: aplicação à
experimentos de única molécula.**

Tese apresentada para a obtenção do
título de Doutor em Biofísica Molecular, área
de concentração em Biofísica Molecular.
Instituto de Biociências, Letras e Ciências
Exatas da Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

Orientador: Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite

São José do Rio Preto

Março - 2006

Aos meus amados filhos
Natássia e Caio e ao meu
querido irmão Vanderlei.

Agradecimentos

A minha mãe Dalva e meu pai Vanderlei (em memória) pelo amor, carinho e atenção, por me fazerem ser quem sou. Aos meus irmãos Marcela e Vanderlei, pela união e amor com que nos tratamos. Em especial ao meu irmão pelo cuidado e confiança em mim depositados, cumprindo o papel de um verdadeiro pai. Sem o apoio da minha família este trabalho não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Vítor Barbanti Pereira Leite pela boa orientação, pela paciência, por sempre me encorajar e estimular nos diversos momentos difíceis pelos quais passei durante o curso.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ruggiero pelas sugestões na ocasião do exame de qualificação. Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho pelas diversas discussões e boas sugestões para a complementação deste trabalho, também pelo incentivo, paciência e atenção com que sempre me tratou.

Aos amigos e colegas de trabalho, pela amizade e companheirismo.

Ao Adilson que, apesar de fazer parte da minha vida a pouco tempo, o faz de maneira intensa e maravilhosa.

Aos meus filhos Natássia e Caio, em quem busco inspiração em todos os momentos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho é investigada a influência de ambientes complexos na dinâmica de reações de transferência de elétrons. O principal objetivo é demonstrar a ocorrência de fenômenos de intermitência em processos de transferência de elétrons. Entender como estes fenômenos são governados pela ação do solvente e caracterizar a dependência da temperatura, também são parte do propósito deste trabalho. O ambiente polar, no qual ocorre a reação, é tratado de modo simples, seguindo o modelo de Onuchic-Wolynes, e é representado por uma única camada de dipolos em torno da cavidade de carga. O método utilizado para realizar este estudo é através de simulação computacional de Monte Carlo. A dinâmica de solvente é estudada observando-se as razões entre os momentos dos tempos de primeira passagem (*first passage time*) dos eventos de transferência de elétrons, definido como R_n . Primeiramente é feita uma análise do modelo teórico em que o sistema é caracterizado analiticamente através de parâmetros termodinâmicos. Posteriormente os resultados computacionais são analisados e mostram concordância com a teoria. O sistema apresenta três regiões de temperatura, nas quais, o comportamento cinético da reação se alterna em exponencial, não exponencial e novamente exponencial.

Abstract

In this work, we have investigated the influence of complex environments on electron transfer reaction dynamics. The main objective in this work is to show the occurrence of intermittence phenomenon on electron transfer reactions. The understanding on how these phenomenons are governed by solvent and the temperature dependence characterization, are also addressed. The polar environment, in which the reaction takes place, is treated in a simple way, following the Onuchic-Wolynes model, and it is represented by a single shell of dipoles around a charge cavity. This study is performed using Monte Carlo simulation method. The solvent dynamic is studied by the observation of the ratios of the first passage time of electron transfer events, defined as R_n . Firstly, it is performed the analysis of the theoretical model in which the system is characterized, analytically, by thermodynamics parameters. Next the computational results are analyzed and it shows agreement with the theory. The system exhibits three temperature regimes, in which, the kinetic behavior of the reaction is changed from exponential, to nonexponential and again to exponential.

Sumário

1	Introdução	1
2	Modelo de Marcus, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons	4
2.1	Modelo utilizado - Sistema de dois níveis	5
2.2	Controle nuclear	11
2.3	Modelo de Marcus: coordenada única de reação	12
2.4	Teoria clássica de transferência de elétrons com inclusão de efeitos friccionais	16
2.4.1	Taxa de TE na teoria do estado de transição	19
2.4.2	Teoria de Kramers	22
2.5	Transferência de elétrons no limite clássico não adiabático	25
3	Solvente como um problema multidimensional	31
3.1	Introdução ao modelo de vidros de spins	32
3.2	Modelo de solvente de Onuchic-Wolynes	38
3.3	Dinâmica de solvente em experimentos de TE em única molécula	44
4	Resultados e Discussões	50
4.1	Caso termicamente excitado	53
4.1.1	Modelos de representação das barreiras de energia a baixas temperaturas	56

4.2	Relaxação	65
4.3	Distribuição de ocorrência de reações	70
4.3.1	Aplicação na distribuição de eventos controlados por sol- vente: caso termicamente excitado	74
4.3.2	Aplicação na distribuição de eventos controlados por sol- vente: processo de relaxação	76
4.4	Janelas de tempo	77
4.5	Considerações finais	80
5	Perspectivas e trabalhos futuros	81
5.1	Distribuição das energias do sistema	81
A	Regra de ouro de Fermi	89
B	Cálculo da contribuição da energia reorganizacional λ_0	95
C	Relação entre as energias livre e reorganizacional	97
D	Artigo Physical Review Letters (PRL)	99

Capítulo 1

Introdução

Fenômenos de transferência de elétrons (TE) governam muitos processos naturais e biológicos, como por exemplo, transferência de elétron de longo alcance em centros de reação fotossintéticos, entre outros. O ambiente tem grande impacto na dinâmica de transferência de elétron. A teoria de Marcus descreve a influência do ambiente em reações de transferência de elétron por uma única coordenada coletiva de reação. O modelo clássico é uma aproximação razoável desde que os modos de alta frequência não contribuam fortemente à coordenada de reação. A superfície de energia livre, nesta coordenada unidimensional, tem um aspecto suave. O ambiente pode ser melhor descrito por uma superfície de energia multidimensional com um número grande de vales e portanto intrinsecamente complexa. O tratamento da coordenada de reação de um modo explícito se torna muito difícil devido ao grande número de graus de liberdade conformacional envolvido, tais como a posição e orientação de cada molécula de solvente.

Demonstrar a ocorrência de fenômenos de intermitência em processos de transferência de elétrons, embebidos em ambiente polar, é o objetivo central deste trabalho. Além disso, também é discutido como tais fenômenos são governados pela ação do solvente. A mudança temporal na dinâmica de reações, caracterizada pela intermitência, revela-se dependente da temperatura. O trata-

mento do ambiente de solvente, no qual ocorre a reação, de modo explícito é uma tarefa complicada. Desta maneira um tratamento simples, que segue o modelo de Onuchic-Wolynes, é usado para descrever o ambiente polar. O solvente é, então, representado por uma única camada de dipolos em torno da cavidade de carga. Simulação computacional, de Monte Carlo, é utilizada para estudar este problema.

Primeiramente é feita uma abordagem teórica do problema de TE, no sentido de simplificar o processo. Depois o sistema é modelado, são apresentados os valores críticos associados ao processo e o sistema é caracterizado analiticamente através de parâmetros termodinâmicos. A transferência de elétrons é, então, investigada para o caso em que o sistema é inicialmente excitado e o caso termicamente excitado. A dinâmica de solvente é estudada observando-se as razões entre os momentos dos tempos de primeira passagem (first passage time) dos eventos de transferência de elétrons, definido como R_n . Os resultados computacionais são analisados e mostram concordância com a teoria. Observa-se, através dos resultados obtidos, que o sistema seja governado por duas temperaturas críticas. Estas temperaturas definem três regiões, nas quais, o comportamento cinético da reação se alterna em exponencial, não exponencial e novamente exponencial.

Este trabalho tem a seguinte sequência: O segundo capítulo apresenta uma visão geral de processos de TE. Depois é feita uma descrição mais detalhada de tais processos, mostrando como eles podem ser descritos através do formalismo de dois estados. O modelo de Marcus é apresentado e a coordenada única de reação é descrita. É feita uma descrição clássica do sistema através de parâmetros tanto geométricos como termodinâmicos. Por fim a inclusão de efeitos friccionais, dada através da teoria de Kramers, é considerada.

No capítulo três, o problema é modelado, de modo que são apresentadas

as ferramentas utilizadas na modelagem computacional. Aspectos relacionados com o problema de intermitência em reações de única molécula são discutidos neste capítulo, no qual é definido o parâmetro utilizado no estudo dos sistemas de TE.

Os resultados bem como as discussões e conclusões obtidas através deste trabalho são relatados no quarto capítulo.

Um trabalho que já está sendo desenvolvido é brevemente apresentado no capítulo cinco.

No apêndice A, são elaborados cálculos da "regra de ouro de Fermi".

No apêndice B, a contribuição da energia reorganizacional, λ_0 , é calculada considerando a aproximação dos sítios eletrônicos como esferas carregadas.

No apêndice C, a expressão que relaciona as energias livre e reorganizacional é deduzida.

Por fim, no apêndice D é anexado o artigo que envolve os resultados deste trabalho.

Capítulo 2

Modelo de Marcus, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons

Muitos fenômenos na natureza ocorrem via transporte de partículas. Em geral, todo tipo de partícula pode ser transportado, como núcleos, elétrons, prótons e até mesmo moléculas inteiras são transportadas em reações. Elétrons, em particular, devido sua massa pequena devem ser tratados quanticamente. Reações em que ocorre a transferência de um elétron são comumente chamadas de reações redox. Em alta temperatura, o sistema adquire energia térmica do ambiente suficiente para o elétron ser transportado. Experimentos mostram que em certas reações a taxa de TE diminui a medida em que a temperatura abaixa até se manter constante para temperaturas muito baixas. A independência da taxa em baixa temperatura, sugere que a reação de TE nestes casos ocorra via tunelamento eletrônico. Tais reações manifestam o caráter ondulatório de partículas, onde o elétron deve atravessar uma barreira de energia para passar

de um sítio para outro. Geralmente esta barreira é fruto de uma composição da energia potencial de um conjunto de átomos e moléculas. Assim, a capacidade de tunelamento depende da interação entre orbitais atômicos e moleculares em reações mais complexas.

Reações de TE são indispensáveis no desenvolvimento da vida, ocorrendo por exemplo nos processos de fotossíntese, de polimerização e de metabolismo, além de interações entre proteínas. Em geral, estas reações ocorrem na presença de solvente polar. Este, por sua vez, tem grande influência sobre a reação visto que esta geralmente se inicia através de flutuações do ambiente. A ação do solvente pode ser descrita supondo que a distribuição de cargas de um soluto esteja inicialmente em equilíbrio com o solvente polar, conferindo assim uma energia favorável ao sistema. Nesta configuração do ambiente não haveria a TE. Entretanto, devido a agitação das moléculas de solvente, em algum instante elas atingem a configuração adequada que induz a reação. Esta mudança do solvente propicia a TE no soluto. Ocorrida a reação o sistema, então, relaxa para um estado diferente de equilíbrio, apropriado à nova distribuição de cargas do soluto.

A taxa de reação de TE envolve efeitos estáticos (por exemplo a estabilização dos reagentes) e dinâmicos (principalmente os movimentos nucleares) do solvente. Efeitos estáticos têm sido amplamente utilizados na descrição de sistemas monomoleculares e bimoleculares, e seus conceitos são bem estabelecidos na física [29, 37, 44]. Mais recentemente os efeitos dinâmicos de processos de TE sobre a taxa de reação [4, 5, 39, 47, 49] têm sido avaliados.

2.1 Modelo utilizado - Sistema de dois níveis

O estudo do processo de TE se torna uma tarefa complicada se todos os átomos que participam do processo de reação forem levados em conta. Como o interesse maior está em reações que ocorrem em biomoléculas, em particular aquelas embebidas por solvente, é grande o número de átomos envolvidos e um

estudo quântico do problema se torna inviável. Uma tentativa de simplificar o problema se faz necessária neste caso. Tal simplificação pode ser feita quando se reduz o problema de TE para um processo de dois níveis que pode ser resolvido exatamente.

Inicialmente são definidos os dois estados de interesse: o estado doador e o estado aceitador. A estes estados, estão associados as regiões doadora e aceitadora, respectivamente. A primeira está relacionada à localização do elétron antes da reação, que por sua vez, é associada a função de onda do elétron¹. As regiões doadora e aceitadora são comumente chamadas de sítio doador e sítio aceitador, respectivamente, e consideradas numa primeira aproximação como cavidades esféricas de carga. Para fazer a associação com um sistema de dois estados é preciso construir o Hamiltoniano para o elétron no sítio doador. Este Hamiltoniano é composto por partes nuclear, eletrônica, termo de acoplamento eletrônico-nuclear e banho, ou seja

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_N^2}{2M} + V(y_i)}_{nuclear} + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{p_e^2}{2m_{ie}} + V(x_i, y_j)}_{eletr\tilde{on}ico-nuclear} + \underbrace{\sum_{i,j} V(x_i, x_j)}_{eletr\tilde{on}ico} + \underbrace{H_b}_{banho}. \quad (2.1)$$

Nesta expressão x e y são, respectivamente, as coordenadas para os movimentos eletrônico e nuclear.

Forças em elétrons e núcleos, devido suas cargas elétricas serem iguais, são da mesma ordem de grandeza. Porém, desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles devem ter velocidades muito menores. Desta maneira, uma boa aproximação é desprezar o movimento nuclear ao se considerar o movimento dos elétrons em relação aos núcleos. Em outras palavras, é uma aproximação razoável que, na escala de tempo típica do movimento nuclear, τ_N , a distribuição eletrônica se ajuste instantaneamente às correspondentes posições nucleares. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos

¹A região aceitadora é definida de modo análogo.

de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Esta aproximação produz grande simplificação matemática no estudo quântico das moléculas. Empregando esta aproximação ao Hamiltoniano (2.1), sua parte nuclear pode ser considerada parada, sendo escrita em termos de uma coordenada nuclear única, $\bar{y}$, gerando assim um potencial efetivo V_{ef} . Desta forma, é obtido o Hamiltoniano de Born-Oppenheimer como sendo

$$H_{BO} = V_{ef}(\bar{y}) + \sum_i \frac{p_e^2}{2m_{ie}} + V(x_i, \bar{y}) + \sum_{i,j} V(x_i, x_j) + H_{b\bar{y}}. \quad (2.2)$$

Para o problema de TE o Hamiltoniano, parametrizado em $\bar{y}$ e dependendo apenas da coordenada eletrônica (x), é escrito considerando somente um elétron (no estado doador). O primeiro somatório da expressão (2.2) desaparece, pois para um elétron $i = 1$. O termo de interação entre os elétrons desaparece, pois agora trata-se de um único elétron. O primeiro potencial junta-se com o segundo levando a um único potencial efetivo, ou seja

$$H_{\bar{y}} = \frac{p_e^2}{2m_e} + V_{\bar{y}}^{ef}(x) + H_{b\bar{y}}. \quad (2.3)$$

Sejam $|\psi\rangle$ as auto funções associadas ao Hamiltoniano acima. A condição de dois estados só é válida quando nos níveis de energia do doador houver um conjunto de estados ligados muito próximos seguidos de uma região proibida de energia (*gap*), aparecem dois estados próximos (E_1 e E_2) sendo seguidos de outro *gap* de energia, novamente aparece um conjunto de estados não ocupados bem próximos. Os dois *gaps* devem ser grandes em relação à separação dos outros níveis de energia, conforme indicado na figura 2.1.

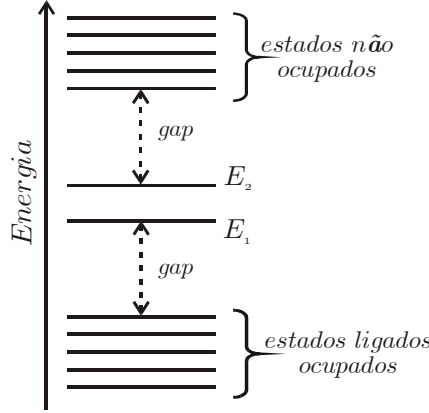


Figura 2.1: Representação das energias para um sistema de dois níveis.

Para este sistema de dois níveis, pode-se escrever

$$E = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{matrix}. \quad (2.4)$$

Na ausência de um acoplamento, $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são estados estacionários. Entretanto, quando é considerada uma perturbação, representada pelo Hamiltoniano H_1 ,

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & H_{DA} \\ H_{DA} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

os estados E_1 e E_2 dão lugar aos estados doador (E_D) e aceitador (E_A), respectivamente. Neste caso, $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são a base dos autoestados do novo sistema. Considerando o sistema inicialmente no estado $|\psi_1\rangle$, há uma certa probabilidade de encontrá-lo no estado $|\psi_2\rangle$. Portanto, H_1 induz transições entre os dois estados não perturbados. O novo Hamiltoniano, incluindo a perturbação, pode ser representado por

$$H_{transf} = \begin{pmatrix} E_D & H_{DA} \\ H_{DA} & E_A \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

onde H_{DA} é a perturbação necessária para que o elétron saia de E_D indo para E_A , chamado de elemento de matriz de transferência. Ele mede o acoplamento entre os estados e quanto maior for H_{DA} mais fortemente os estados eletrônicos estão

acoplados. As soluções para o Hamiltoniano (2.6) são associadas às soluções do problema de TE entre os estados doador e aceitador. O problema de autovalor $H_{transf}\psi = E\psi$ é resolvido encontrando-se as raízes da equação característica obtida pelo determinante:

$$\begin{vmatrix} E_D - E & H_{DA} \\ H_{DA} & E_A - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7)$$

obtendo-se a seguinte equação de segundo grau em E

$$E^2 - (E_D + E_A)E + E_DE_A - H_{DA}^2 = 0. \quad (2.8)$$

Os valores que satisfazem esta equação são

$$E_{\pm} = \frac{E_D + E_A}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_D - E_A}{2}\right)^2 + H_{DA}^2}. \quad (2.9)$$

Os autovalores $E_{\pm}$ podem ser expressos como função da diferença $E_D - E_A$, como representado na figura 2.2

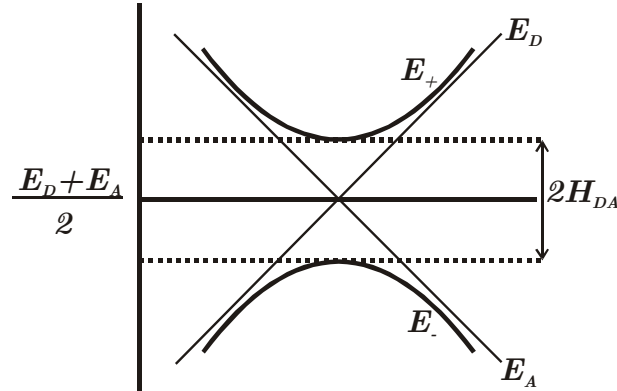


Figura 2.2: Representação dos autovalores E_+ e E_- para o sistema de dois estados (doador e aceitador).

A combinação linear das autofunções de cada estado é uma boa aproximação para as autofunções dos novos autoestados, ou seja

$$|\psi_+\rangle = a_+ |\psi_D\rangle + b_+ |\psi_A\rangle \quad (2.10)$$

$$|\psi_-\rangle = a_- |\psi_D\rangle + b_- |\psi_A\rangle \quad (2.11)$$

onde $a_{\pm}$ e $b_{\pm}$ são constantes.

Os estados doador e aceitador podem ser estudados separadamente, em função de uma dada coordenada $\bar{y}$ (fixa) de acordo com o Hamiltoniano (2.3). Para cada valor de y esta equação é resolvida parametricamente em $\bar{y}$, como representado através da figura 2.3, onde o movimento nuclear é suposto ser harmônico.

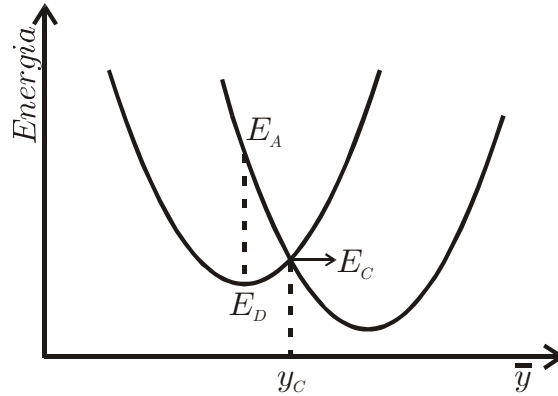


Figura 2.3: Representação da energia do sistema para uma dada coordenada nuclear ($\bar{y}$).

Pelo princípio de Franck-Condon, os núcleos devem permanecer parados durante a TE, pois o movimento eletrônico é instantâneo, de modo que a transição entre as curvas indicadas na figura 2.3 deve ser vertical. Por outro lado, pelo princípio da conservação de energia, o sistema deve ter a mesma energia antes e depois da TE, de modo que a transição entre as parábolas indicadas na figura 2.3 deve ser horizontal. Assim pelos dois princípios, a TE deve ocorrer nas vizinhanças do cruzamento das parábolas com energia E_C . Quando o sistema está no estado doador, é preciso energia térmica $K_B T$ para que ele chegue em y_C , atingindo o estado de transição. Uma vez que o sistema se encontra no estado de transição, ele pode voltar para o doador, relaxando, ou transferir para o aceitador. Sendo este o estado de maior interesse², os autoestados do sistema podem ser encontrados a partir das expressões dadas em (2.9) como sendo as

²Estado de transição, que ocorre no ponto de cruzamento das parábolas, com energia E_C .

raízes da equação característica

$$E_{\pm} = E_C \pm H_{DA}. \quad (2.12)$$

Conforme discutido, a transferência só ocorre de forma efetiva quando $E_D^{(\vec{y})} = E_A^{(\vec{y})}$, de modo que flutuações do meio nuclear são necessárias para se alcançar a configuração desejada. Neste sentido, a parte nuclear é essencial no estudo das reações de transferência de elétrons.

2.2 Controle nuclear

O sistema é composto por várias contribuições nucleares, porém muitas destas contribuições não são sensíveis à presença do elétron. Algumas coordenadas nucleares são sensíveis à presença ou ausência do elétron, ou seja, são acopladas ao sistema. Numa primeira aproximação este acoplamento pode ser considerado linear e os modos harmônicos, conforme a figura 2.4.

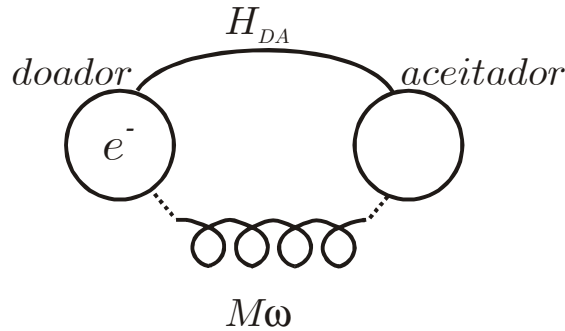


Figura 2.4: Ilustração dos acoplamentos eletrônico, representado por H_{DA} , e nuclear, representado por $M\omega$, para um sistema de TE.

O conjunto das coordenadas nucleares sensíveis ao movimento do elétron, são usadas na representação do potencial efetivo, indicado na equação (2.3). A cada estado, doador e aceitador, é associado uma superfície de energia (V_D e V_A). Estas superfícies representam a energia potencial do movimento nuclear do sistema, como uma função da configuração nuclear. Estudos experimentais [24, 37]

e computacionais [9, 54] demonstraram que a aproximação harmônica é bem adequada, uma vez que as superfícies de energia são aproximadamente quadráticas com relação à coordenada nuclear. A figura 2.5 mostra uma representação unidimensional da energia em função da configuração nuclear, indicando os mínimos de cada estado, y_D e y_A , além do ponto correspondente ao estado de transição, y_C .

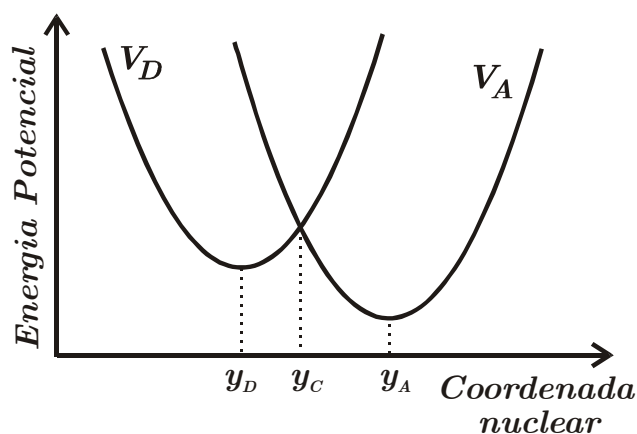


Figura 2.5: Representação unidimensional das superfícies de energia potencial para os estados doador (V_D) e aceitador (V_A).

A abordagem discutida neste trabalho envolve essencialmente aspectos de controle nuclear. Outros aspectos como, por exemplo, o acoplamento eletrônico entre os estados doador e aceitador, definido por H_{DA} , são discutidos com menos detalhes.

2.3 Modelo de Marcus: coordenada única de reação

Os efeitos de solvente são bem descritos através do modelo de Marcus [35]. Em sua teoria, Marcus descreve a influência do solvente via uma única coordenada de reação, como é visto a seguir. Marcus dividiu os graus de liberdade acoplados à TE em "coordenadas interiores" e uma "coordenada externa". O

primeiro grupo é composto de modos vibracionais intramoleculares e o segundo está associado principalmente à polarização do solvente, conforme ilustrado na figura 2.6.

Movimentos e transições relativas às superfícies de energia potencial também são usados na discussão de processos de transferência de elétrons, porém, a superfície de energia pode ser representada com relação ao solvente. A dinâmica de solvente acontece numa superfície de muitas dimensões e possui um grande número de mínimos locais. Neste caso, a energia potencial (V_D do doador e vizinhança, e V_A do aceitador e vizinhança) é função de centenas de coordenadas do sistema como, por exemplo, a posição e orientação de cada molécula de solvente e seus momentos de dipolos (coordenadas externas) e as coordenadas vibracionais dos reagentes, ângulos de ligação entre o doador e aceitador (coordenadas internas). Devido a este grande número de coordenadas envolvidas, o tratamento das coordenadas de reação de modo explícito torna-se inviável. Dada esta dificuldade, uma única coordenada efetiva, q , é escolhida de tal modo a descrever o comportamento do solvente durante a reação, chamada de coordenada de reação. Para um sistema com N coordenadas a intersecção de V_D e V_A , acontece numa superfície $(N - 1)$ dimensional, conforme foi representado através da figura 2.5.

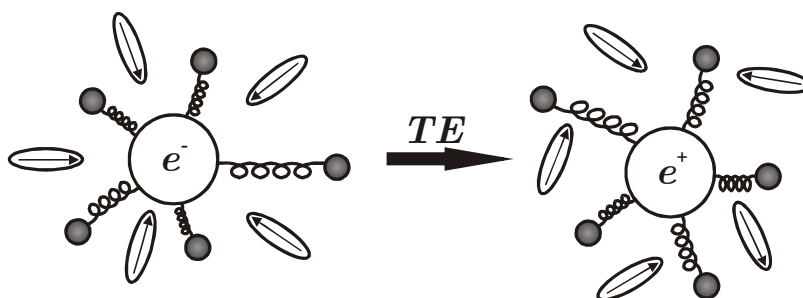


Figura 2.6: Representação dos graus de liberdade em torno do sítio doador antes e depois de ocorrido a TE. As esferas pequenas, acopladas de modo harmônico, indicam as coordenadas internas e os dipolos representam o solvente e são parte da coordenada externa. Os símbolos e^- e e^+ representam, respectivamente, a presença e a ausência do elétron na cavidade doadora.

Marcus encontrou uma maneira de determinar uma coordenada de reação global para o sistema, definida como a diferença entre as energias potenciais dos dois estados $q = V_A - V_D$. Assim a energia livre para os estados (G_D para o estado doador e G_A para o estado aceitador) puderam ser definidas como função desta única coordenada de reação. Marcus assumiu uma "resposta linear" [36] na qual qualquer mudança na carga do doador produzia uma mudança proporcional na polarização dielétrica do solvente. Com esta aproximação as energias livres se tornaram funções quadráticas da coordenada de reação, conforme indicado na figura 2.7.

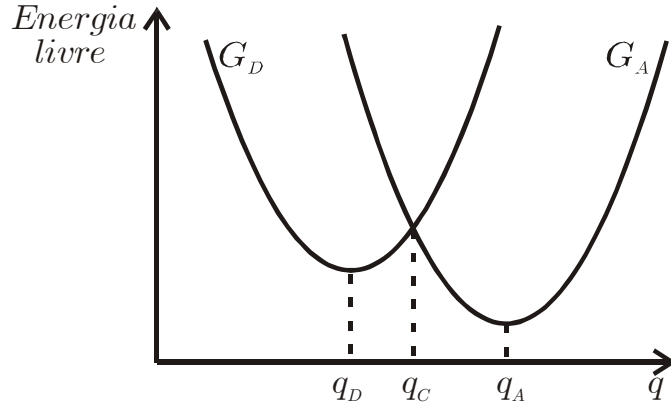


Figura 2.7: Ilustração da energia livre do sistema (doador e solvente) G_D e (aceitador e solvente) G_A com relação à coordenada de reação.

Na descrição de processos de TE é importante estabelecer a existência de reações adiabáticas e não adiabáticas, que envolvem uma ou duas superfícies de energia. Para uma reação adiabática, encontra-se uma única superfície de energia, que é chamada de superfície adiabática. A reação geralmente é lenta e o movimento sobre a superfície de energia adiabática muda o estado eletrônico do sistema de doador para aceitador, através da mudança da coordenada nuclear. Ou seja, o sistema passa através de q_C diretamente para o estado aceitador, ocorrendo a reação. Neste regime, a taxa de TE (k) é inversamente proporcional ao tempo de relaxação do solvente ($k \approx \tau_s^{-1}$) e observa-se um forte acoplamento eletrônico, H_{DA} grande, conforme a figura 2.8 (b). Numa reação não adiabática

existem duas superfícies de energia distintas, que são chamadas de superfícies diabáticas. Esta reação consiste de um processo rápido, com um fraco acoplamento eletrônico, H_{DA} pequeno. Neste caso, o movimento sobre uma superfície diabática não muda o estado eletrônico do sistema [figura 2.8 (a)]. A taxa de TE num processo não adiabático é muito mais lenta do que a relaxação do solvente ($k \ll \tau_s^{-1}$). Nestes processos, uma vez que o sistema se encontra em y_C a reação passa a depender do acoplamento dos orbitais eletrônicos, e é calculada, por exemplo, através da regra de ouro de Fermi (apêndice A). A maioria das reações em sistemas biológicos envolvem processos não adiabáticos. Reações de transferência de elétrons envolvendo grandes separações entre doador e aceitador (de 5 a 20Å) ocorrem no limite não adiabático. Quando a taxa de TE é muito mais rápida do que o processo de relaxação do solvente ($k \gg \tau_s^{-1}$), os movimentos nucleares estão completamente congelados e a dinâmica do solvente não se torna relevante na reação.

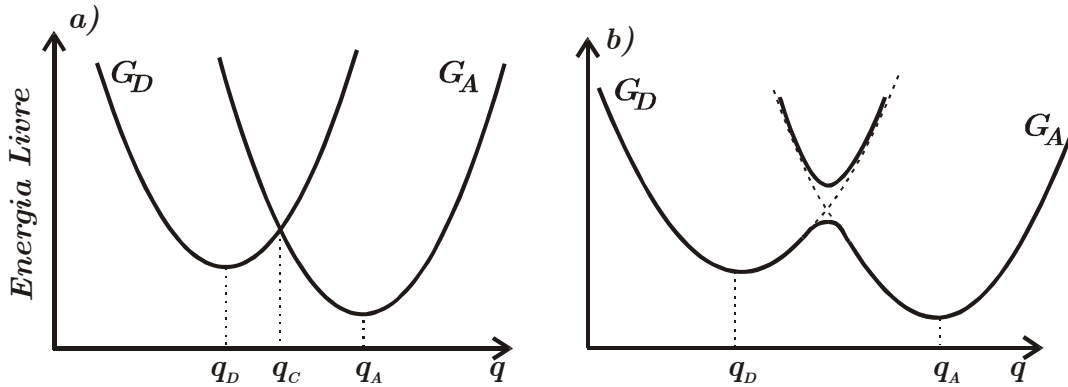


Figura 2.8: Superfícies de energia livre para os estados doador (G_D) e aceitador (G_A) como função da coordenada de reação. Os pontos correspondentes a q_D e q_A são os valores de equilíbrio das superfícies: a) superfícies de energia para uma reação não adiabática. b) superfície de energia para uma reação adiabática.

2.4 Teoria clássica de transferência de elétrons com inclusão de efeitos friccionais

Uma descrição do sistema envolvendo transferência de elétron pode ser feita expressando a taxa de reação em função de comprimentos e tempos característicos do sistema. Um tratamento simples é realizado seguindo os conceitos da *teoria do estado de transição*. Depois, numa abordagem mais realística, são incluídos efeitos de fricção e dissipação de acordo com a teoria de Kramers. Esta seção segue essencialmente o tratamento usado nas referências [16] e [25].

A coordenada de reação é tratada de modo clássico de acordo com o modelo de Marcus, ou seja, as superfícies de energia para os estados doador, G_D , e aceitador, G_A , são osciladores clássicos com constante elástica k_H

$$G_D(q) = \frac{k_H}{2}(q - q_D)^2 + E_D \quad e \quad G_A(q) = \frac{k_H}{2}(q - q_A)^2 + E_A \quad (2.13)$$

onde E_D e E_A são as energias das configurações de equilíbrio q_D e q_A , respectivamente. A passagem de G_D para G_A representa a TE e ocorre nas vizinhanças da configuração q_C (vide figura 2.9). Como q_C representa a configuração nuclear para a qual os dois estados (doador e aceitador) têm a mesma energia, sua expressão pode ser encontrada igualando as equações (2.13) de G_D e G_A

$$G_D(q) = G_A(q)$$

$$q_C = \frac{q_A + q_D}{2} + \frac{E_A - E_D}{k_H Q} \quad (2.14)$$

onde $Q = q_A - q_D$ é a distância entre os mínimos de energia.

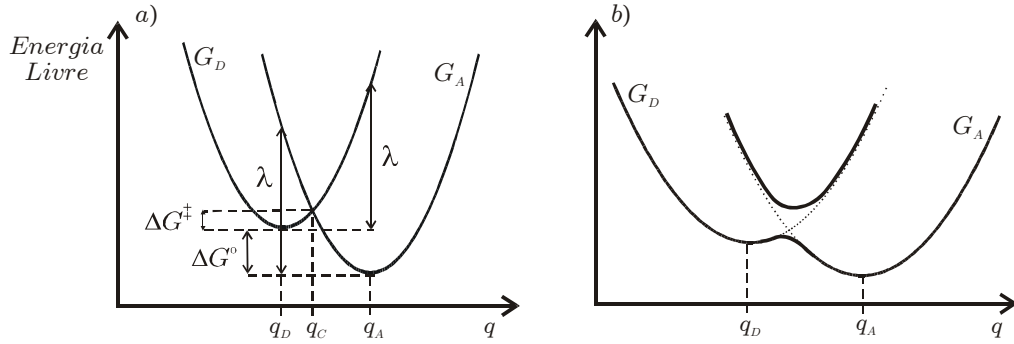


Figura 2.9: Representação das superfícies de energias livres: a) para uma reação não adiabática e b) para uma reação adiabática.

A probabilidade de TE e a taxa de reação são deduzidas usando escalas de tempo e comprimentos característicos do sistema. Uma região importante a ser destacada, é a região de Landau-Zener a partir da qual se define o comprimento de Landau-Zener, l_{lz} (figura 2.10). Ela é definida como a região com uma interação significativa entre as superfícies G_D e G_A . Uma "mistura" dos estados doador e aceitador ocorre onde as energias G_D e G_A diferem por menos do que $2H_{DA}$, expressão (2.12), de modo que o comprimento l_{lz} é o tamanho desta região.

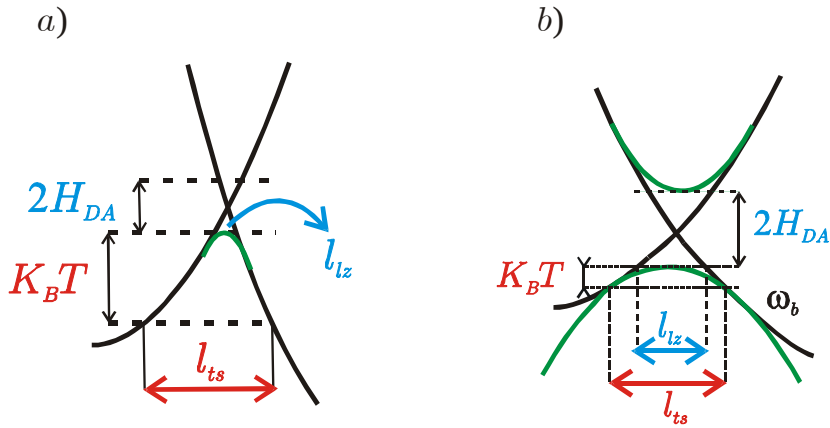


Figura 2.10: Ilustrações dos comprimentos l_{lz} , l_{ts} e modelo de barreira de energia a) reação não adiabática $H_{DA} \ll K_B T$ (barreira cúspide). b) reação adiabática, onde ω_b define a barreira parabólica.

É na região de Landau-Zener onde efetivamente pode ocorrer a transferência do

elétron. Ela é definida de acordo com a seguinte expressão

$$|G_D(q) - G_A(q)| \leq H_{DA}$$

$$-H_{DA} \leq G_D(q) - G_A(q) \leq H_{DA}$$

$$q_C - \frac{H_{DA}}{k_H Q} \leq q \leq q_C + \frac{H_{DA}}{k_H Q}. \quad (2.15)$$

Deste modo o comprimento l_{lz} é

$$l_{lz} = \frac{2H_{DA}}{k_H Q}. \quad (2.16)$$

Se $G'(q)$ denota a derivada de G com relação à coordenada do oscilador, derivando G_D e G_A a partir da expressão (2.13), encontra-se a relação:

$$|G'_D(q) - G'_A(q)| = k_H Q. \quad (2.17)$$

Deste modo o comprimento l_{lz} da região de Landau-Zener pode ser escrito em termos das derivadas das energias dos osciladores

$$l_{lz} = \frac{2H_{DA}}{|G'_D(q) - G'_A(q)|}. \quad (2.18)$$

A energia reorganizacional, λ , é escrita como a diferença (figura 2.9)

$$\lambda = G_A(q_D) - E_A$$

$$\lambda = \frac{k_H Q^2}{2}. \quad (2.19)$$

A partir das expressões (2.18) e (2.19) é encontrada a relação entre o comprimento da região de Landau-Zener, l_{lz} , e a energia de reorganização

$$l_{lz} = \frac{2H_{DA}}{\sqrt{2\lambda k_H}}. \quad (2.20)$$

Outra região importante na discussão de TE é chamada região do estado de transição (região TS) que define o comprimento l_{ts} (figura 2.10). Esta é a vizinhança do ponto de ativação, $G(q_C)$, diferindo por menos do que $2(H_{DA} + K_B T)$.

Analogamente à expressão (2.16) encontra-se

$$|G_D(q) - G_A(q)| \leq H_{DA} + K_B T \Leftrightarrow$$

$$l_{ts} = \frac{2H_{DA} + 2K_B T}{k_H Q}. \quad (2.21)$$

Se o acoplamento eletrônico é muito menor do que a energia térmica do sistema, $H_{DA} \ll K_B T$, a reação é não adiabática e

$$K_B T + H_{DA} \approx K_B T$$

$$2(K_B T + H_{DA}) \approx 2K_B T \quad (2.22)$$

de modo que o comprimento l_{ts} é aproximadamente

$$l_{ts} \approx \frac{4K_B T}{\sqrt{2\lambda k_H}}. \quad (2.23)$$

2.4.1 Taxa de TE na teoria do estado de transição

A teoria do estado de transição (TST) busca uma forma para a taxa de reação, num processo onde os reagentes devem vencer uma barreira de ativação para alcançarem os produtos, através de uma coordenada de reação. Empregando a TST ao processo de TE, algumas suposições devem ser levadas em conta. O sistema passa a maior parte do tempo próximo ao mínimo de energia (q_D) do doador, até que flutuações no ambiente de solvente o levam ao ponto de cruzamento das superfícies de energia, q_C . Dentro da região de LZ o elétron pode saltar para o aceitador, com uma certa probabilidade, e relaxar para o mínimo de energia de G_A . Três suposições são feitas dentro da teoria do estado de transição, de modo a se deduzir uma expressão para a taxa de TE:

- a) O sistema permanece em quase-equilíbrio dentro da região TS.
- b) O sistema se move através da região TS, ao longo da coordenada de reação, e cruza a região de ativação de maneira uniforme.

c) Quando o sistema atravessa a região TS e a reação ocorre, a energia excedente é dissipada rápido o suficiente para que o sistema fique armadilhado no aceitador.

A taxa de reação é dada pelo produto de três fatores [25]: a probabilidade de que o sistema se encontre na região TS, o inverso do tempo médio que o sistema gasta para cruzar a região TS e a probabilidade de transição eletrônica sempre que o sistema atravessar TS [55].

$$k = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \frac{\omega}{2\pi} P_{DA} = P_{DA} k_{ts}. \quad (2.24)$$

A probabilidade de transição eletrônica, P_{DA} , depende da razão entre o tempo que sistema gasta através da região LZ, τ_{lz} , e a duração da transição eletrônica τ_{hop} . Dado que o sistema deve pular para o estado aceitador, superando uma energia igual a H_{DA} , o tempo total da transição deve ter a forma $H_{DA} = \hbar \tau_{hop}^{-1}$ que é por volta de $\hbar H_{DA}^{-1}$, obedecendo a relação de energia $E = \hbar \omega$. O tempo de LZ é dado por [25]

$$\tau_{lz} = \frac{l_{lz}}{v} \quad (2.25)$$

onde v é a velocidade com que o sistema passa pela região LZ, ao longo da coordenada de reação, e é escrita como [25]

$$v = \sqrt{\frac{2K_B T}{\pi M}}. \quad (2.26)$$

Nesta expressão, M é a massa reduzida de cada oscilador, que obedecem a relação

$$\omega = \sqrt{\frac{k_H}{M}} \quad \text{ou} \quad k_H = M \omega^2 \quad (2.27)$$

onde ω é a frequência angular de oscilação.

Para um acoplamento eletrônico fraco, no caso de um processo não adiabático, o sistema atravessa a região LZ muito rapidamente, porém o tempo de transição eletrônica é longo de modo que a razão $\tau_{lz}/\tau_{hop} = \gamma_{lz} \ll 1$ e a reação raramente ocorre. A probabilidade de transição eletrônica, neste caso, é escrita

como [25]

$$P_{DA} = 2\pi\gamma_{lz}. \quad (2.28)$$

Utilizando a expressão (2.20) para o comprimento de Landau-Zener numa reação não adiabática, encontra-se

$$P_{DA} = 2\pi \frac{\tau_{lz}}{\tau_{hop}} = 2\pi \frac{l_{lz}/v}{\hbar/H_{DA}}$$

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\omega} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{DA}^2}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}}. \quad (2.29)$$

Substituindo a probabilidade de transição eletrônica P_{DA} na expressão (2.24) para a taxa de reação, vem

$$k = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{K_B T}} \frac{\omega}{2\pi} P_{DA}$$

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{DA}^2}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda K_B T}}. \quad (2.30)$$

Esta é a expressão para a taxa de reação num sistema não adiabático.

Para o caso de uma reação adiabática $\gamma_{lz} \gg 1$, existe um forte acoplamento eletrônico e a probabilidade de transição eletrônica P_{DA} é igual à unidade ($P_{DA} = 1$). Deste modo, todo cruzamento através da região de LZ leva o sistema ao estado aceitador, porém, nada garante que o sistema permaneça neste estado. Um fator importante aqui é a presença de algum dispositivo de troca de energia, pois o sistema pode atravessar para o lado aceitador, não conseguir dissipar o excesso de energia, afim de relaxar para o mínimo, e voltar para o lado doador. Uma consequência do modo como foi definida a coordenada de reação, $q(y) = V_A(y) - V_D(y)$, é que existe um acoplamento desta com todas as coordenadas (posição e orientação de cada molécula de solvente, y). Este acoplamento resulta na transferência de energia da coordenada de reação com as outras coordenadas e dá origem ao efeito de fricção (ou dissipação). A inclusão de tais efeitos produz resultados mais realísticos, quando nem sempre a reação é

considerada efetivada no momento em que sistema atinge o estado de transição. Os efeitos das forças friccionais no sistema foram bem descritos por Kramers, e tais efeitos provocam fenômenos diferentes da TST.

2.4.2 Teoria de Kramers

Reações de biomoléculas na natureza, geralmente, estão embebidas em solvente. Assim, espera-se que elas dependam e sejam fortemente influenciadas pela viscosidade do ambiente de solvente. Neste sentido, Kramers [32] descreve os efeitos de solvente sobre uma reação química. Ele não descreveu tais efeitos através de moléculas explícitas, mas sim por flutuações aleatórias do ambiente de solvente $f(t)$ e por uma força linear de fricção, com constante de fricção ξ , agindo sobre a coordenada de reação. A dinâmica do movimento ao longo da coordenada q , neste caso, pode [32] ser descrita através da equação

$$M \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -\frac{\partial G(q)}{\partial q} - \xi \frac{\partial q}{\partial t} + f(t) \quad (2.31)$$

conhecida como equação de Langevin. Sistemas com baixa energia devem adquirir uma energia "externa" para conseguir atravessar a barreira, e este processo é proporcional à viscosidade (ou fricção) do meio. Kramers estudou o fluxo através da barreira de energia para baixa e alta fricção. Para fricção de moderada à forte, sendo $\xi = M\gamma$, a taxa de reação é escrita como

$$k_R = \frac{1}{\omega_b} \left(-\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2} \right) \left\{ \frac{\omega}{2\pi} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \right\}$$

$$k_R = \frac{1}{\omega_b} \left(-\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2} \right) k_{ts} \quad (2.32)$$

onde ω_b é definido pela barreira parabólica, quando se calcula os estados do sistema [expressão (2.9) e figuras 2.2 e 2.11]. O parâmetro $\kappa = k_R/k_{ts}$

$$\kappa = \frac{1}{\omega_b} \left(-\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2} \right) \quad (2.33)$$

é chamado de coeficiente de transmissão e é a correção para o resultado da TST. Para forte fricção, $\gamma \gg \omega_b$, encontra-se [32]

$$\kappa \approx \frac{\omega_b}{\gamma}. \quad (2.34)$$

O fator de correção κ é inversamente proporcional à fricção do solvente, de modo que $\kappa \rightarrow 0$ quando $\gamma \rightarrow \infty$. Portanto o coeficiente de transmissão é sempre menor do que 1 e a taxa de reação k_{ts} , dada através da TST, fornece um limite superior para a verdadeira taxa $k_R = \kappa k_{ts}$. As simulações de Kramers mostraram que devido às fortes forças de fricção do solvente, o sistema passa a difundir sobre a barreira, de modo que a coordenada de reação passa a se comportar como *random walk* no topo da barreira. Sendo assim, ocorrem muitos recruzamentos da região de transição e o sistema geralmente não se fixa no estado aceitador. Este limite é conhecido como *regime de difusão espacial* [figura 2.11 (c)].

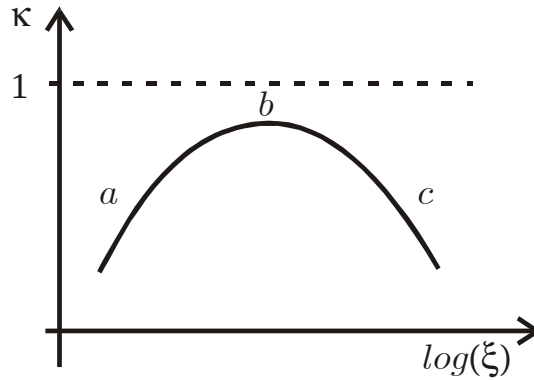


Figura 2.11: Dependência qualitativa entre κ e a constante de fricção ξ , para a qual encontra-se três regimes: a) regime de difusão de energia (fraca fricção). b) Kramers turnover (fricção moderada). c) regime de difusão espacial (forte fricção).

A evolução temporal do sistema, neste regime, é ilustrada na figura 2.12.

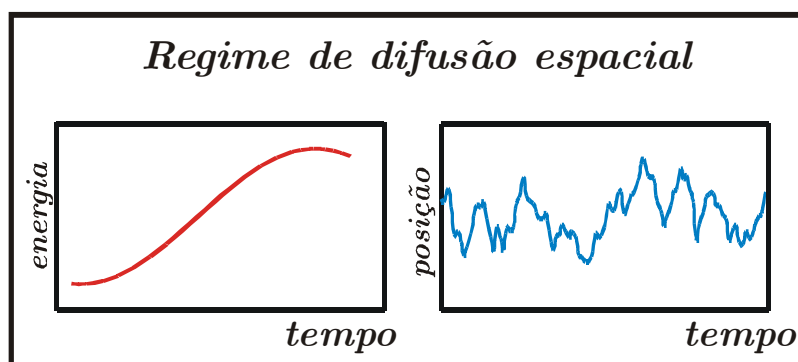


Figura 2.12: O sistema exibe um comportamento difusivo da posição, enquanto a energia varia de forma bem comportada, para um valor de γ grande (alta fricção).

Para forças friccionais fracas, o coeficiente de transmissão κ é proporcional à fricção e vai a zero juntamente com γ . Este é conhecido como *regime de difusão de energia*, figura 2.11 (a), no qual o sistema é levado ao estado de transição, não perde energia para permanecer no poço do aceitador, depois, tenta o recruzamento de forma proporcional a γ . Ele, então, sofre várias oscilações entre doador e aceitador antes de se fixar em um deles. A taxa de reação é limitada pelo quão rápido o sistema adquire a energia de ativação e o quão rápido o excesso de energia é dissipado para armadilhar o sistema em um dos mínimos (figura 2.13).

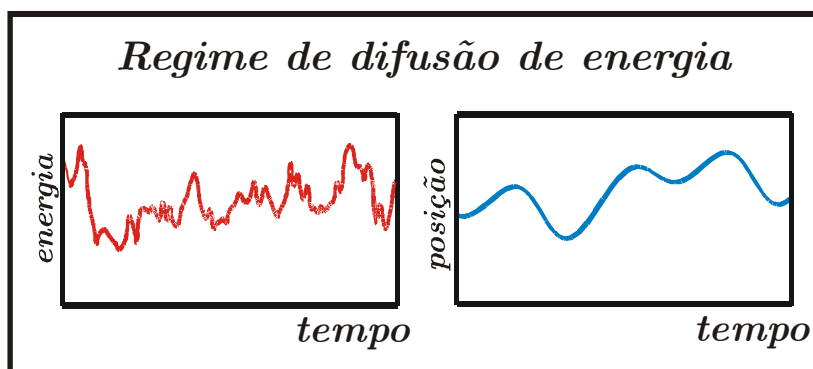


Figura 2.13: O sistema exibe um comportamento difusivo da energia, enquanto a posição varia de forma bem comportada, para γ pequeno (baixa fricção).

O limite de $\kappa = 1$ nunca é alcançado, mas é mais próximo numa região de fricção intermediária, onde ocorre uma passagem do regime de difusão espacial para o regime de difusão de energia, conhecido como *Kramers turnover* [figura 2.11 (b)].

2.5 Transferência de elétrons no limite clássico não adiabático

Na seção anterior o processo de TE foi examinado utilizando argumentos basicamente geométricos. Outra maneira de se tratar tais processos é empregar, por exemplo, mais argumentos termodinâmicos. A taxa de reação (k) de TE pode ser expressa da seguinte forma [19]

$$k = \kappa B e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{k_B}} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}}. \quad (2.35)$$

O primeiro termo, κ , envolve o elemento de matriz da transferência, e está associado ao termo da matriz diagonal que representa a transferência entre os estados doador e aceitador; para reações não adiabáticas, κ assume um valor menor do que 1. Quando os sítios doador e aceitador estão numa mesma molécula a reação é dita intramolecular ou monomolecular. Para estas reações o termo B da taxa de reação é a frequência vibracional da molécula. Quando os sítios doador e aceitador estão em moléculas diferentes a reação é chamada de bimolecular. Neste caso a reação de transferência não pode ocorrer mais frequentemente do que o número de vezes que as moléculas colidem, e o termo B dá o número de colisões entre as moléculas por segundo. B é a contribuição dinâmica para a taxa de reação. As duas exponenciais seguintes, na expressão (2.35), relacionam-se com a parte termodinâmica do processo. A entropia do sistema no estado ativado, é denotada por $\Delta S^\ddagger$. O termo $\Delta G^\ddagger$ é a energia de ativação, ou seja, a

energia que o sistema precisa vencer para se encontrar no estado ativado (configuração nuclear q_C) para que a reação ocorra [figura 2.9 (a)]. Esta é a energia mínima necessária para que ocorra a reação. O termo $\exp\left(-\Delta G^\ddagger/K_B T\right)$ indica a fração de colisões (entre as moléculas) com energia maior do que $\Delta G^\ddagger$, isto é, a fração das colisões que tem energia suficiente para ocorrer a reação de TE. A taxa de colisões bem sucedidas, ou seja, a taxa de reação pode então ser escrita como

$$k = k_\infty e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{K_B T}}, \quad (2.36)$$

sendo $k_\infty = \kappa B e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{K_B}}$ a taxa de colisões independentes da energia.

A transferência do elétron do sítio doador para o aceitador faz com que as moléculas do sistema, ao redor das cavidades, se rearranjam para uma nova configuração de equilíbrio. Para que isto ocorra é necessário um "gasto" de energia de polarização do solvente. Esta é chamada de energia de reorganização do solvente, ou simplesmente, energia reorganizacional. Em sua teoria, Marcus [35] separou a energia de reorganização em duas contribuições: $\lambda = \lambda_i + \lambda_0$. O primeiro termo corresponde a energia relacionada aos modos de vibração intramoleculares (figura 2.6) que é escrito como

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_j k_{Hj} Q_j^2. \quad (2.37)$$

Nesta expressão os Q 's são os deslocamentos das posições de equilíbrio das coordenadas vibracionais causadas pela reação. Cada k_H é uma "constante de mola" calculada a partir da média entre seu valor antes e depois da TE.

O segundo termo da energia reorganizacional λ_0 , é dado pela energia das moléculas do solvente ao redor da cavidade, ou seja, das moléculas que sofrem a influência associada à polarização do solvente quando ocorre a TE. Ele é escrito da seguinte forma³

$$\lambda_0 = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_{op}} \right). \quad (2.38)$$

³O cálculo da contribuição λ_0 é apresentado no apêndice B.

Para chegar a esta expressão, os sítios eletrônicos doador e aceitador são assumidos como esferas de raios r_1 e r_2 , respectivamente, sendo r_{12} a distância entre eles. É assumido o meio com constantes dielétricas estática D_s e ótica D_{op} . ε_0 é a permissividade no vácuo e Δe é a carga a ser transferida.

A energia de ativação ΔG^+ pode ser expressa em termos da energia livre e da energia de reorganização por⁴

$$\Delta G^+ = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (2.39)$$

onde ΔG^0 é a diferença entre as energias dos mínimos do aceitador e doador. Todos os parâmetros usados nesta expressão são representados na figura 2.9 (a).

A taxa de reação, expressões (2.35) e (2.39), é máxima quando a energia de ativação é mínima. Este mínimo ocorre quando a diferença dos mínimos de energia entre os dois estados é exatamente o valor da energia reorganizacional, ou seja, quando $\Delta G^0 = -\lambda$. Em relação à dependência da taxa de TE com a energia de ativação, pode-se classificar três regimes distintos. O primeiro, conhecido como *regime normal*, ocorre quando $-\Delta G^0 < \lambda$. Neste regime, a velocidade da reação aumenta quando a desigualdade se acentua. Quando $\Delta G^0 = -\lambda$ o sistema não possui uma barreira de ativação e a taxa de reação é máxima. O *regime invertido* acontece quando $-\Delta G^0 > \lambda$, e, conforme a desigualdade aumenta, a reação se torna mais lenta. A figura 2.14 mostra, esquematicamente, os aspectos das superfícies de energia associados ao logaritmo da taxa de reação.

⁴A expressão (2.39) é deduzida no apêndice C.

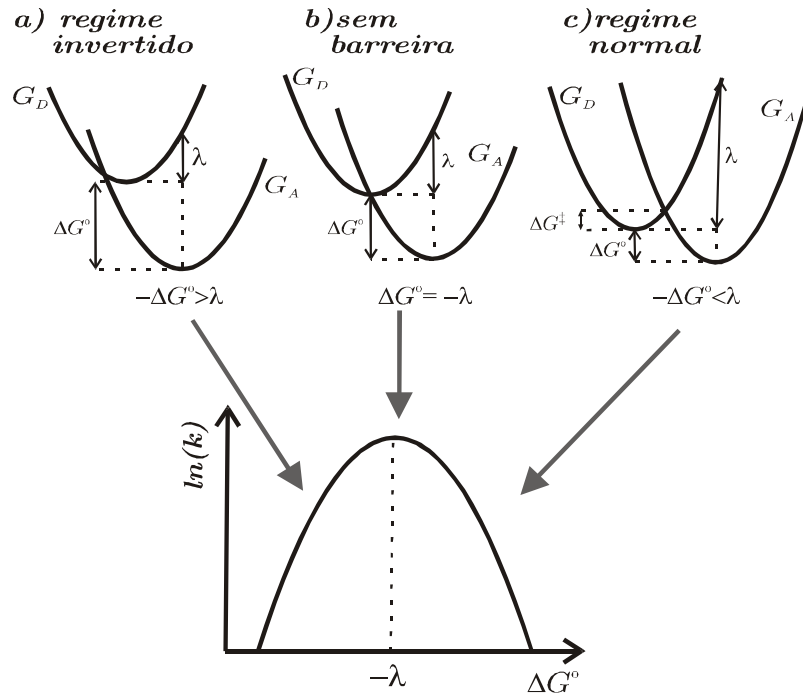


Figura 2.14: Dependência entre a taxa de reação, k , e a diferença de energia e sua relação com superfícies de energia para uma reação de TE.

Embora as coordenadas eletrônicas sejam sempre tratadas quanticamente, pois envolvem tunelamento entre poços de potenciais, as coordenadas nucleares podem ser tratadas clássica, semi-clássica e quanticamente.

Uma abordagem clássica para os movimentos nucleares pode ser feita tratando as parábolas G_D e G_A [figura 2.9 (a)] como osciladores clássicos com a mesma frequência. Nesta aproximação, o uso de expressões quânticas fica restrito ao movimento eletrônico. A passagem de G_D para G_A representa a TE e ocorre nas vizinhanças da configuração nuclear q_C (figura 2.9). O deslocamento de q_D para q_A na coordenada nuclear representa a mudança da polarização de equilíbrio das vizinhanças, ou seja, as mudanças da posição nuclear causadas pelo elétron se movendo do doador para o aceitador.

A energia de reorganização λ_i necessária para deslocar o sistema de $q_A - q_D = Q$ é uma medida do acoplamento das vibrações nucleares para a

TE. Uma vez que se usa apenas uma coordenada, λ_i [expressão (2.37)], se torna

$$\lambda_i = \frac{k_H Q^2}{2}. \quad (2.40)$$

Como foi assumido que as frequências dos osciladores não mudam, segue que o termo entrópico da taxa de reação, na expressão (2.35), se anula. Assim, a expressão para a taxa de reação fica simplificada: $k = \kappa B \exp \left(-\Delta G^\ddagger / K_B T \right)$. A determinação do valor de k envolve a utilização da fórmula quântica da probabilidade de transição P_{DA} de Landau e Zener [16] para o movimento eletrônico.

É importante relacionar a energia do movimento nuclear com a energia do movimento eletrônico, e a figura 2.15 representa esta relação. A mudança do estado eletrônico de D para A pode ser tratada como um problema de transferência de partícula entre dois poços. Neste modelo, D corresponde à partícula no poço d enquanto o estado A é representado pela partícula no poço a . Com relação à configuração nuclear, à esquerda de q_C na figura 2.9, a energia correspondente ao poço a é mais alta do que aquela em d e à direita de q_C , mais baixa.

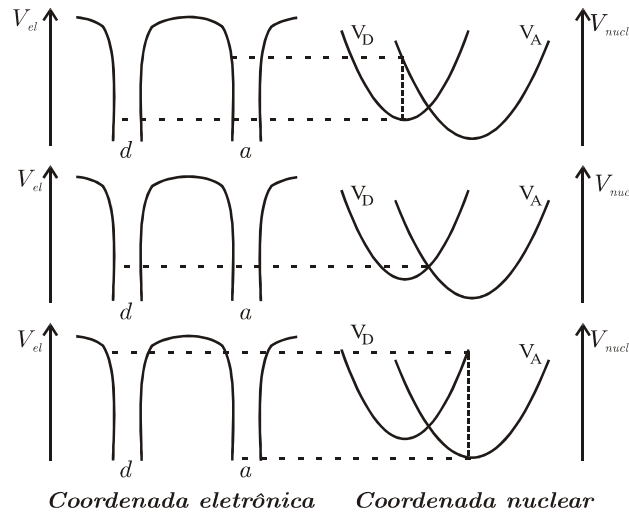


Figura 2.15: Curvas de energia potencial eletrônica (esquerda) correspondente a energia potencial nuclear (direita). As energias eletrônicas são indicadas para três configurações nucleares diferentes: quando o sistema está em q_D , q_C e q_A .

A mudança de estado deve ocorrer somente quando as energias forem iguais (ressonância). O sistema evolui à medida em que a energia do poço d

aumenta e, simultaneamente, a energia em a diminui, até o ponto em que elas se tornam iguais, exatamente na configuração q_C . A probabilidade de transferência de d para a , $P_{da} = P_{DA}$ (probabilidade de Landau-Zener) se escreve como [16]

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 \frac{1}{v\Delta G'}. \quad (2.41)$$

O termo $|H_{DA}|$ corresponde ao acoplamento eletrônico, conforme já discutido, $v = \omega \left[2 \left(E - E^{\ddagger} \right) k_H^{-1} \right]^{1/2}$ é a velocidade ao longo da coordenada de reação⁵, sendo ω a frequência angular de oscilação, e $\Delta G'$ é a diferença entre as derivadas da duas parábolas (D e A), ou seja, $k_H Q$.

A taxa de reação é composta de três fatores, correspondendo a um termo médio. São eles: a frequência, $f = \omega/2\pi$, com que o sistema passa pela região que contém q_C , a probabilidade de transição eletrônica P_{DA} e a probabilidade $P(E) = e^{-E/K_B T} \left(\int_0^\infty e^{-E/K_B T} dE \right)^{-1}$ de se encontrar o sistema com energia E . Considerando estas três contribuições, a taxa de reação se escreve como

$$k = \int_{E^{\ddagger}}^\infty f P_{DA} P(E) dE. \quad (2.42)$$

A resolução desta integral fornece $k = \kappa B e^{-\frac{E^{\ddagger}}{K_B T}}$ sendo que o termo κB é identificado como:

$$\kappa B = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 (4\pi\lambda K_B T)^{-1/2} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{K_B T}}. \quad (2.43)$$

Ao contrário da maioria dos processos biológicos de TE, em muitos processos químicos o estado eletrônico se ajusta rapidamente quando o núcleo se move, e a reação é chamada de adiabática. Neste caso, o sistema muda de estado lentamente, não ocorre um tunelamento quântico e a TE torna-se uma reação controlada pelo solvente. O sistema tem um acoplamento eletrônico tão forte, de modo que a passagem através da região que contém q_C [figura 2.9 (b)] implica diretamente na ocorrência da reação.

⁵A energia ΔG passa a ser denotada por E , simplesmente por conveniência de notação.

Capítulo 3

Solvente como um problema multidimensional

Os efeitos de solvente e a dinâmica de solvente em reações químicas, especialmente em processos de transferência de cargas, é um assunto de grande importância em física e química. A dinâmica de reações químicas e a taxa de reação em fase líquida são fortemente influenciados por interações entre o solvente e os reagentes. O estudo de dinâmica de solvatação procura obter uma caracterização das propriedades estáticas e dinâmicas da interação de soluto-solvente. A interação entre o soluto e o ambiente de solvente causa flutuações nos níveis de energia eletrônicos e é indispensável no estudo de reações. Geralmente é a ação do ambiente de solvente que determina se uma reação acontece ou não. Em alguns casos o solvente pode agir como um ambiente catalítico, em outros casos ele pode dificultar a reação. Para uma compreensão completa de reações químicas é essencial o entendimento básico da influência do ambiente de solvente na transição eletrônica. Dada a importância química e biológica de vários processos de estado líquido, muito esforço têm sido dedicado, tanto teoricamente como experimentalmente para a compreensão do processo de solvatação [10, 27, 28, 32, 38, 50, 51, 59].

Entre as reações unimoleculares, na presença de solvente, as reações de transferência de elétrons [31, 34, 37, 40, 50, 61] e processos de foto-isomerização [3, 20, 21, 22] provavelmente são os exemplos mais notáveis. Como visto no capítulo anterior, representado através da figura 2.9, nestas reações conceitos como barreira de reação, energias de ativação, taxa de reação e acoplamento do solvente devem ser consideradas com atenção. Interações dinâmicas induzidas pelo solvente com os reagentes resulta em mudanças na forma e posição das superfícies potenciais, mudando parâmetros de reação como o *gap* de energia. Um conhecimento detalhado do processo de solvatação, é portanto de importância crucial à compreensão de processos de dinâmica de reação em solvente.

Neste capítulo é feito um estudo da influência do solvente em reações de TE. A dinâmica de solvente acontece numa superfície de muitas dimensões que possui um grande número de vales. A abordagem do problema é feita considerando um modelo simples para as moléculas de solvente em torno do sítio doador, onde se encontra a carga inicialmente. Depois este modelo é associado a teoria de Marcus. Este processo pode ser aplicado ao estudo da intermitência de experimentos de uma única molécula em ambiente de solvente. Tal estudo visa obter uma resposta de como é o comportamento mais detalhado do controle de solvente em uma dada reação, dado que se fosse observado muitas moléculas, apenas médias seriam extraídas.

3.1 Introdução ao modelo de vidros de spins

Vidros são materiais viscosos que se solidificam numa estrutura não cristalina. São chamados de sólidos amorfos por possuírem estrutura desordenada, sem periodicidade como nos sólidos cristalinos. Um *glass* (vidro) é produzido quando um material viscoso é resfriado rapidamente de modo que seus átomos não têm tempo suficiente de se organizarem numa estrutura de cristal. Quando uma substância atinge estas configurações, é dita estar num estado vítreo (estado de *glass*). Tal

estado é caracterizado por uma temperatura de transição chamada de temperatura de *glass* (T_g). Abaixo desta temperatura a mobilidade das moléculas é tão pequena que o sistema é dito congelado. Esta é a fase de glass. A temperatura de glass pode ser encontrada através de técnicas experimentais como DSC (Differential Scanning Calorimetry), TMA (Thermal Mechanical Analysis), DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) [60] .

Vidros de spins (*spin glasses*) são materiais desordenados que possuem alta frustração¹. São considerados sólidos amorfos, por isso é usado o termo vidro. Apesar de completamente diferentes em nível microscópico, sistemas de vidros e vidros de spins, possuem algumas similaridades como por exemplo: ambos são sistemas desordenados e exibem divergência dos tempos característicos próximos a uma temperatura crítica.

Spins glasses podem ser considerados como uma rede de spins sem regularidade cristalina. São análogos a sistemas magnéticos. A frustração magnética envolvida em tais sistemas está relacionada à degenerescência do estado fundamental. O sistema não consegue permanecer num único estado de mais baixa energia devido ao conflito de interações entre os spins magnéticos. O conflito entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas impede que o sistema se mantenha num único estado fundamental.

A tendência de interações ferromagnéticas é fazer com que os spins permaneçam alinhados, de modo que o sistema passe a exibir uma energia total mais baixa, sendo portanto favorável energeticamente. No entanto esta configuração do sistema é desfavorável do ponto de vista entrópico, por conduzir a uma baixa entropia e alta energia livre. Em contraposição, as interações antiferromagnéticas presentes no sistema têm a finalidade de desalinhar spins vizinhos, produzindo assim uma configuração de spins alternados. Ela é responsável pela existência de múltiplos estados de mínima energia. Em uma dimensão o estado fundamental

¹O conceito de frustração é definido nos próximos parágrafos.

antiferromagnético é uma série de spins alternados: para cima, para baixo, para cima.... Quando é considerado uma rede bidimensional de spins, fica evidente a ocorrência de múltiplos estados fundamentais. Um exemplo simples que ilustra este comportamento, é quando se considera uma rede constituída de três spins ocupando os vértices de um triângulo. Como só existem duas configurações possíveis para cada spin, para cima ou para baixo, existem $2^3 = 8$ possíveis estados para o sistema, dos quais seis são fundamentais. Os únicos estados que não são fundamentais são todos os spins para cima ou todos para baixo. Através deste exemplo simples é ilustrado a frustração: a incapacidade de minimizar todas as interações simultaneamente.

Uma característica de tais sistemas é a existência de uma temperatura crítica, T_g (temperatura de glass), abaixo da qual, ocorre um "congelamento" estrutural do sistema que então está na fase de vidro. Nesta fase o sistema se encontra armadilhado em poucas configurações e a susceptibilidade magnética exibe um pico em T_g . Acima da temperatura de glass, os spins são orientados de modo aleatório e não interagem entre si. Este comportamento é chamado de paramagnetismo. Quando a temperatura se torna mais baixa do que T_g , os spins podem espontaneamente se alinhar ou desalinhar, promovendo assim o conflito entre as interações ferro e antiferromagnéticas. É este conflito que faz com que os spins fiquem alinhados em direções randômicas, característico da fase de spin glass.

O problema de vidros de spins tem se tornado uma importante área de pesquisa de Física da matéria condensada, e tem sido estudado teoricamente, experimentalmente e numericamente por se acreditar que eles sirvam de modelo para uma vasta família de sistemas complexos.

Com a dificuldade de estudos experimentais, em sistemas de spin glasses reais, tornou-se crucial combinar trabalho teórico com análise experimental. A partir desta necessidade, surgiram vários modelos teóricos usados na descrição de

sistemas de spin glasses. Dentre eles, destaca-se o modelo de Edwards-Anderson (EA) [17], no qual os spins são colocados numa rede regular, as interações ocorrem somente entre vizinhos mais próximos, e a desordem é produzida por uma distribuição gaussiana P . Apesar de não representar detalhes microscópicos do sistema, este modelo de curto alcance foi uma primeira descrição contendo pontos essenciais de modelos realísticos de spin glasses. Uma versão de alcance infinito, deste modelo, é o modelo de Sherrington-Kirkpatrick (SK) [30, 48], no qual todos os spins são conectados uns com os outros através de uma interação de pares. Apesar de ser um modelo mais realístico do que o modelo EA, possui uma difícil solução analítica. Quando são introduzidas interações entre p spins, ou seja, um sistema de alcance infinito com p spins interagentes, obtêm-se uma generalização do modelo de SK [41]. Este sistema, que possui um relevo de energia rugoso com muitos mínimos, fica caracterizado através do Hamiltoniano

$$H = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_p \leq N} J_{i_1 \dots i_p} S_{i_1} \dots S_{i_p} \quad (3.1)$$

no qual a soma é efetuada sobre todos os grupos de p -spins no sistema, e as interações de spins $J_{i_1 \dots i_p}$ são dadas através de uma distribuição gaussiana

$$P(J_{i_1 \dots i_p}) = \left(\frac{N^{p-1}}{\pi p!} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(J_{i_1 \dots i_p})^2}{(\Delta J)^2 p!} N^{p-1} \right]. \quad (3.2)$$

Quando se considera o limite $p \rightarrow \infty$ este modelo torna-se equivalente ao mais simples modelo de spins glasses, chamado de modelo de energia aleatória (REM) de Derrida em [14, 15] com uma superfície de energia extremamente rugosa, cujos níveis de energia são descorrelacionados, e todos os spins interagem com todos os outros. Este modelo de energia aleatória descreve um sistema cujos níveis de energia são variáveis aleatórias independentes, e permite uma visão simplificada de uma transição num sistema desordenado. O calor específico desaparece na fase de baixa temperatura e o sistema torna-se completamente congelado abaixo de sua temperatura crítica. Para um sistema de N spins de Ising, o REM pode ser definido seguindo as seguintes propriedades:

- (i) O sistema possui 2^N níveis de energia E_i ;
- (ii) Os níveis de energia são distribuídos conforme a seguinte distribuição gaussiana de probabilidades

$$P(E) = [2N\pi(\Delta E)^2]^{-1/2} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2N(\Delta E)^2} \right]; \quad (3.3)$$

- (iii) As energias E_i são variáveis aleatórias independentes.

As propriedades (i) e (ii) são características de muitos modelos de vidros de spins, especialmente aqueles definidos através do Hamiltoniano (3.1). A terceira propriedade é específica para o REM e vem do fato de se tomar o limite $p \rightarrow \infty$, que simplifica o modelo, permitindo sua solução exata. Definido deste modo é possível encontrar os valores críticos associados a o sistema. Dado um intervalo qualquer de energia $(E, E + dE)$ do sistema, existem $n(E)$ níveis de energia pertencentes a este intervalo. Este número varia conforme a escolha E_i da energia, porém um número médio $\langle n(E) \rangle$ pode ser calculado quando se considera todas as possíveis escolhas para a energia, como

$$\begin{aligned} \langle n(E) \rangle &= \sum_{\text{todos os estados}} n P(E) = 2^N P(E) \\ \langle n(E) \rangle &= 2^N [2N\pi(\Delta E)^2]^{-1/2} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2N(\Delta E)^2} \right] \\ \langle n(E) \rangle &= \exp \left[N \ln 2 - \frac{\ln(2N\pi(\Delta E)^2)}{2} - \frac{(E - \bar{E})^2}{2N(\Delta E)^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

No limite de N grande, o termo linear ($N \ln 2$) domina o termo logarítmico, $\ln[2N\pi(\Delta E)^2]/2$, que pode ser desprezado. Assim, quando se considera $N \rightarrow \infty$, o número médio de eventos se torna

$$\langle n(E) \rangle \simeq \exp \left\{ N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{E - \bar{E}}{N\Delta E} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.5)$$

Se N é grande, a entropia é associada à degenerescência do nível de energia E

$$S(E) \simeq \ln(< n(E) >)$$

$$S(E) \simeq N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{E - \bar{E}}{N \Delta E} \right)^2 \right]. \quad (3.6)$$

O sistema exibe energia crítica quando se torna congelado num estado de entropia zero. Devido a dependência quadrática da entropia com relação a energia, equação (3.6), são encontrados dois valores de energia que anulam a entropia

$$S(E) = 0$$

$$(E - \bar{E})^2 = (N \Delta E)^2 2 \ln 2$$

$$E_1 = \bar{E} - N \Delta E (2 \ln 2)^{1/2} \quad \text{e} \quad E_2 = \bar{E} + N \Delta E (2 \ln 2)^{1/2}. \quad (3.7)$$

Eles são os possíveis valores da energia crítica. Associado a energia crítica, está a temperatura crítica ou temperatura de glass do sistema. Esta temperatura é definida, através da relação de Maxwell, como o inverso da tangente de S no ponto E_c (energia crítica), ou seja

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{E_c}. \quad (3.8)$$

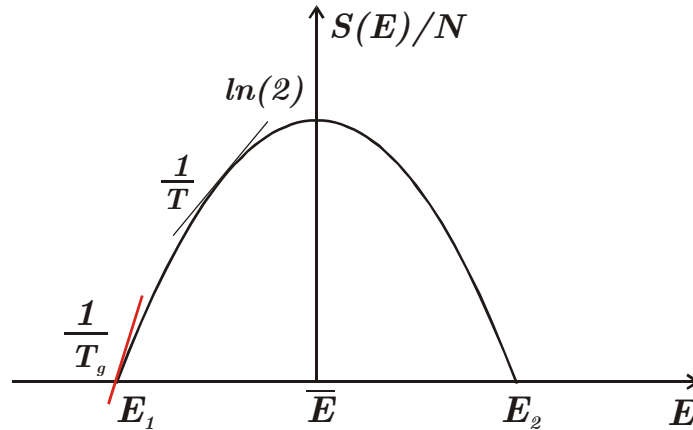


Figura 3.1: Gráfico da entropia $S(E)/N$ como função da energia para o REM e temperatura crítica T_g .

O gráfico de $S(E)/N$ contra E é mostrado na figura 3.1, donde segue que a energia crítica é

$$E_c = \bar{E} - N\Delta E (2 \ln 2)^{1/2} \quad (3.9)$$

pois é aquela que resulta numa temperatura de glass positiva, já que esta é dada em Kelvin. Quando o sistema está nesta temperatura crítica, se congela em um número pequeno de estados. Seguindo a expressão (3.6) da entropia, e a relação (3.8) encontra-se a seguinte temperatura de transição

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_g} &= - \frac{E - \bar{E}}{N (\Delta E)^2} \Big|_{E_c} \\ \frac{1}{T_g} &= \frac{(2 \ln 2)^{1/2}}{\Delta E}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Quando a energia do sistema é tal que $E < E_1 = E_c$ ou $E > E_2$, o número médio $\langle n(E) \rangle$ é muito menor do que 1. Ou seja, é altamente improvável se encontrar um estado com energia fora do intervalo (E_1, E_2) . Este comportamento pode ser constatado quando se observa a expressão (3.5) para o número médio de estados $\langle n(E) \rangle$. Fora daquele intervalo de energia, o expoente fica negativo de modo que a probabilidade de se encontrar algum nível de energia nestas condições diminui exponencialmente. Situação inversa acontece quando se toma a energia entre E_1 e E_2 , neste caso $\langle n(E) \rangle$ é muito maior do que 1.

3.2 Modelo de solvente de Onuchic-Wolynes

Efeitos de solvente desempenham um papel essencial no controle de reações de transferências de cargas. A teoria de Marcus explica muito bem o papel do solvente via uma única coordenada de reação. No entanto, a superfície de energia associada à dinâmica de solvente possui um relevo rugoso com um grande número de mínimos, além disso, é uma superfície de alta dimensionalidade. Onuchic e

Wolynes [45] (OW) buscaram uma maneira de tratar o problema de TE de modo simplificado. Eles propuseram um modelo de solvente que associa um sistema de muitas dimensões com o modelo de Marcus. Este modelo considera o ambiente como solvente polar (ou grupos polares em proteínas) interagindo com uma cavidade de carga que representa o sítio doador ou aceitador para uma reação de TE. Cada molécula de solvente é considerada individualmente e representada por momentos de dipolos, formando uma única camada de solvente em torno da cavidade. Cada dipolo pode apontar para dentro ou para fora da cavidade onde se encontra a carga, como spins de Ising (figura 3.2). Quando se considera N dipolos, a energia de solvatação do sistema pode ser escrita, representando todas as interações possíveis do sistema, como

$$E_{solv} = - \sum_{i=1}^N \xi_i(q) \sigma_z(i) + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_z(i) \sigma_z(j). \quad (3.11)$$

O primeiro somatório, da expressão (3.11), representa as interações entre a carga da cavidade e cada dipolo do sistema. O segundo termo da energia descreve interações entre dipolos, consideradas apenas entre os z vizinhos mais próximos. As interações carga-dipolo ($\xi_i(q)$) e dipolo-dipolo (J_{ij}) obedecem uma distribuição gaussiana com médias $\bar{\xi}(q)$ e $\bar{J}$ e desvios padrão $\Delta\xi(q)$ e ΔJ , respectivamente. Esta seria uma forma completa, considerando todas as simplificações já assumidas, de se escrever a energia, visto que são incluídas todas as interações pertencentes ao sistema. No entanto, é uma equação difícil de ser resolvida. As interações entre cargas e dipolos são extremamente complicadas pois, além da dependência da distância entre cada componente, dependem também das orientações dos spins. Desta forma, o sistema exibe uma aleatoriedade natural², e uma aproximação razoável é considerar o modelo de energia aleatória (REM, descrito na seção anterior) neste sistema.

Apesar do modelo de OW não representar fielmente solventes reais, ele possui vários aspectos de uma superfície de energia rugosa tais como graus de

²Aleatoriedade com relação as energias do sistema.

liberdade multidimensionais, com cada molécula de solvente sendo tratada independentemente, uma superfície de energia com muitos mínimos, e um meio polarizável em torno de uma cavidade de carga.

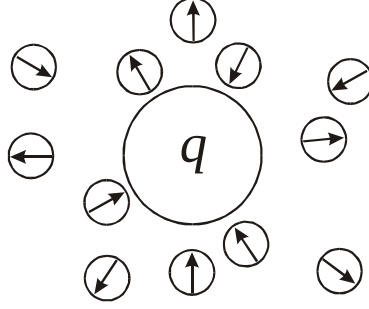


Figura 3.2: *Representação dos dipolos em torno de uma cavidade com carga q para o modelo de OW.*

Este modelo simples de solvente pode ser associado ao problema de TE via teoria de Marcus. A coordenada de reação neste caso, é a polarização total em torno da cavidade. Esta polarização, p , é definida como a diferença entre o número de dipolos apontando para dentro (n_+) e o número de dipolos apontando para fora (n_-) da cavidade

$$p = n_+ - n_- \quad (3.12)$$

de modo que o número total de spins é a soma das duas quantidades acima

$$N = n_+ + n_-. \quad (3.13)$$

O sistema fica, então, caracterizado pela configuração dos spins em torno da cavidade. A cada configuração, que resulta numa dada polarização p de acordo com (3.12), está associada uma distribuição de energias. Portanto, a função distribuição de energia depende da polarização em torno da cavidade, e de acordo com o REM tem a forma gaussiana

$$g(p, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp \left[-\frac{(E - \overline{E}(p))^2}{2\Delta E^2} \right] \quad (3.14)$$

onde $\overline{E}(p)$ é a energia média em função de p e ΔE é a variância da energia, que é assumida independente de p . Além disso, os dipolos podem estar organizados

de várias maneiras diferentes para a mesma polarização. De um modo geral, para um sistema com N dipolos, o número de estados com polarização p é

$$\Omega(p) = \frac{N!}{n_+!n_-!} \quad (3.15)$$

que são as possibilidades "microscópicas", ou possíveis configurações para os spins; e um total de 2^N estados. Assim, a cada um dos $\Omega(p)$ estados de uma mesma polarização p , está associado a distribuição de energias $g(p, E)$. O número médio de estados com polarização p e energia entre E e $E + dE$ é encontrado aplicando-se, conforme a seção 3.1, o modelo de energia aleatória a este sistema, através da equação (3.4)

$$\langle n(p, E) \rangle = \Omega(p) g(p, E). \quad (3.16)$$

A entropia associada ao estado com polarização p e energia E , para N grande, é aproximadamente o logaritmo do número médio de estados caracterizado por p e E^3 , ou seja,

$$S(p, E) \simeq \ln \Omega(p) - \frac{(E - \bar{E})^2}{2N(\Delta E)^2} \quad (3.17)$$

onde foi utilizada a expressão (3.14) para $g(p, E)$. Esta dependência das variáveis termodinâmicas com relação a polarização causa uma respectiva dependência dos valores críticos do sistema. Ou seja, para cada polarização existe uma energia crítica correspondente. Esta energia crítica, está associada a uma temperatura crítica chamada temperatura dependente da polarização. Para uma dada polarização a energia crítica é encontrada fazendo $S(p, E) = 0$, e do mesmo modo como foi feito na seção anterior, encontra-se o valor

$$E_c(p) = \bar{E} - \Delta E [2N \ln \Omega(p)]^{1/2}. \quad (3.18)$$

³Dado na expressão acima.

Deste modo, a temperatura crítica dependente da polarização é

$$\beta_c(p) = \frac{1}{T_c(p)} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=E_c(p)} = - \left. \frac{(E - \bar{E})}{N(\Delta E)^2} \right|_{E=E_c(p)}$$

$$\frac{1}{T_c(p)} = \left[\frac{2 \ln \Omega(p)}{N} \right]^{1/2} \frac{1}{\Delta E} \quad (3.19)$$

onde ΔE é o desvio padrão da energia e o termo $\ln \Omega(p)$ pode ser calculado utilizando a aproximação de Stirling como

$$\ln \Omega(p) = N \ln N - n_+ \ln(n_+) - n_- \ln(n_-)$$

$$\ln \Omega(p) = N \ln N - \frac{N+p}{2} \ln \left(\frac{N+p}{2} \right) - \frac{N-p}{2} \ln \left(\frac{N-p}{2} \right). \quad (3.20)$$

As expressões de $n_+ = (N+p)/2$ e $n_- = (N-p)/2$ seguem das relações (3.12) e (3.13). Esta temperatura define uma transição cinética de fase, que está associada a distribuição das energias em cada polarização. Outra transição cinética é associada ao número de estados cineticamente ligados (acessíveis). Para o exemplo de um sistema contendo 4 spins, existem 4 estados cineticamente conectados, conforme a figura 3.3.

<i>p</i>						
4	↑↑↑↑					
2	↓↑↑↑	(↑↓↑↑)	↑↑↓↑	↑↑↑↓		
0	↓↓↑↑	↓↑↓↑	↓↑↑↓	↑↓↓↑	↑↓↑↓	↑↑↓↓
-2	↑↓↓↓		↓↑↓↓	↓↓↑↓	↓↓↓↑	
-4	↓↓↓↓					

Figura 3.3: A figura apresenta todos estados num sistema com 4 dipolos. Em destaque aparecem as possíveis trajetórias (estados cineticamente conectados) para um estado com 3 spins apontando para a cavidade de carga e um spin no sentido contrário ($p = 2$).

Se um spin for trocado para cima então a única possibilidade para o sistema é passar para a polarização $p = 4$. Caso algum dos outros três spins seja invertido para baixo, o sistema alcança um dos três estados destacados, com polarização $p = 0$. Portanto, existem quatro caminhos cineticamente acessíveis, isto devido ao vínculo do programa⁴ de se fazer uma única mudança de spin de cada vez. De um modo geral, com N spins, o número de estados cineticamente acessíveis é $M = N$. Esta transição ocorre numa temperatura crítica chamada de temperatura de glass local, T_g^{loc} , e corresponde a uma transição de fase local do sistema, que é exatamente quando ele começa a ficar armadilhado em mínimos locais. Para este modelo, esta temperatura local tem a forma

$$\frac{1}{T_g^{loc}} = \left(\frac{2 \ln M}{N} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta E}$$

$$\frac{1}{T_g^{loc}} = \left(\frac{2 \ln N}{N} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta E}. \quad (3.21)$$

Uma transição cinética de fase é uma transição envolvendo mudanças dinâmicas e está relacionada com o comportamento cinético do sistema. A alta temperatura, o sistema tem tanta energia que sai de um estado para qualquer outro⁵, ou seja, qualquer estado é fácil de ser alcançado, pois todas as barreiras de energia parecem pequenas comparadas com a energia térmica do sistema. Assim, é como se o sistema "enxergasse" uma barreira média, fácil de ser vencida. Por outro lado, quando esta temperatura local é atingida, o sistema começa a ficar armadilhado em mínimos locais e não consegue escapar através de qualquer caminho. Os escapes passam a ocorrer preferencialmente através da menor barreira, de modo que outras trajetórias são desfavorecidas. Esta mudança de comportamento cinético é que caracteriza a transição cinética de fase.

Do ponto de vista termodinâmico o sistema exibe uma única temperatura crítica, dada pelo REM através da expressão (3.10), de modo que ele apresenta

⁴O programa é discutido no próximo capítulo.

⁵Qualquer um dos estados cineticamente acessíveis.

uma única transição termodinâmica, ou estática, de fase. Esta transição estática de fase está relacionada ao número total de estados 2^N . A temperatura que caracteriza esta transição é chamada de temperatura de glass global, que neste sistema é

$$\begin{aligned}\beta_g &= \frac{1}{T_g} = \frac{(2 \ln 2)^{1/2}}{\Delta E} \\ \beta_g &= (2 \ln 2)^{1/2} \frac{1}{\Delta E}.\end{aligned}\tag{3.22}$$

Abaixo desta temperatura de glass termodinâmica, a relaxação do sistema está associada a quebra de ergodicidade. Neste caso somente alguns estados com baixa energia são acessíveis.

3.3 Dinâmica de solvente em experimentos de TE em única molécula

Quando se está interessado no comportamento microscópico de um sistema, a análise de um mol de moléculas geralmente não revela flutuações microscópicas. O comportamento coletivo, devido à enorme quantidade de elementos da amostra, pode camuflar eventos singulares. Neste sentido, em certas situações especiais, não é apropriado se basear em experimentos *in bulk*. Para contornar tais dificuldades surgiu o interesse em se desenvolver métodos para o estudo de reações em única molécula. O problema de se tentar deduzir informações microscópicas a partir de experimentos administrados *in bulk* pode ser evitado aplicando-se tais métodos.

Diversos grupos de pesquisa têm se dedicado a esta tarefa, desenvolvendo poderosas técnicas experimentais e teóricas. São relatados problemas pertinentes à Física, Biofísica, Bioquímica, Física da matéria condensada entre outras, e suas aplicações podem ir desde a Medicina, área genômica, produção de fármacos até a área de engenharia de materiais, por exemplo.

O desafio de entender como mecanismos moleculares realmente funcionam, ou seja, entender como funcionam em tempo real, como funcionam individualmente, juntos e como eles funcionam em células vivas é ideal ao estudo de únicas moléculas. Ao se remover o ensemble médio, distribuições e flutuações de propriedades moleculares podem então ser caracterizadas. Técnicas como *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) microscopy*, baseado em espectroscopia vibracional, permite o estudo em células vivas como neurônios, e formação de imagens não invasivas de tecido vivo [18, 46, 62] e geralmente é usado no estudo de processos dinâmicos. A transcrição do DNA pela enzima RNA também é alvo de estudo através de técnicas de uma única molécula como *Flow-Stretched* [58], *single-molecule Fluorescence Polarization Anisotropy (smFPA)*, que avalia mudanças na orientação de dipolos, entre outras. Técnicas de única molécula têm sido amplamente utilizadas no estudo de enovelamento de proteínas e interação entre proteínas, tais como técnicas de fluorescência [13], smFPA [56] etc. Nanotecnologia, através de nanotubos de carbono [1, 2, 12] e nanocristais semicondutores [7, 42] também são utilizadas para a análise de macromoléculas individuais. *Single Molecule Spectroscopy (SMS)* é utilizada no estudo de materiais como vidros. Trabalho teórico, simulação e modelagem computacional completam o quadro de ferramentas utilizadas em estudos em única molécula.

Problema de heterogeneidade em moléculas podem ser investigados através de métodos de única molécula. Materiais como vidros, por exemplo, apresentam propriedades incomuns de relaxamento quando são resfriados. Acredita-se que este comportamento irregular na dinâmica de tais materiais ocorra em razão da heterogeneidade espacial, chamada de dinâmica espacialmente heterogênea. Neste caso, a dinâmica molecular varia com a localização espacial ao longo do material, ou seja, moléculas localizadas em diferentes pontos da amostra exibem diferentes escalas de tempo. Observações também são feitas quanto à mudança

temporal da dinâmica em certos sistemas. Quando reações químicas acontecem com moléculas a altas temperaturas, exibem um decaimento (relaxamento) exponencial. Por outro lado, se a reação é observada a baixas temperaturas, quando a dinâmica do sistema é lenta, e em sistemas que precisam vencer barreiras em vidro e vidro de spin o curso da reação passa por períodos de dinâmica rápida de reação interrompidos por períodos tranquilos, com dinâmica lenta. Neste caso o sistema é dito intermitente e não obedece leis de decaimento exponencial. Uma característica de sistemas intermitentes é que a distribuição de ocorrências não está fortemente restrita em torno da média. Esta intermitência reflete o fato de que certas configurações raras se tornam importantes no curso da reação. Deste modo apenas valores médios não são capazes de caracterizar o sistema. O problema de intermitência da dinâmica de reação em uma única molécula em ambientes flutuantes, tem sido objeto de estudos em Biofísica [33, 43, 52, 53].

Uma maneira de se medir a intermitência é observar a razão entre a média do enésimo momento pelo primeiro momento elevado a enésima potência. Se esta razão é $n!$ a distribuição é bem comportada e as ocorrências são fortemente concentradas em torno da média. O aumento da razão indica uma distribuição mais larga, cada vez mais dispersa de seu valor médio. Quando esta razão, denotada por R_n , é normalizada por $n!$ o valor de interesse nas observações é o número 1.

Sendo $\rho(k)$ a distribuição da taxa de reação para um sistema, a função de decaimento, normalizada, é calculada como

$$p(t) = \frac{\int_0^\infty \rho(k) e^{-kt} dk}{\int_0^\infty \int_0^\infty \rho(k) e^{-kt} dk dt}. \quad (3.23)$$

Para uma reação bem comportada é razoável admitir que a função distribuição da taxa de reação, para um sistema a alta temperatura, seja dada por uma delta Dirac $\rho(k) = \delta(k - k_0)$. Neste caso, k_0 representa o valor médio e a função delta determina que todas as ocorrências estejam nas proximidades da média. Deste modo, utilizando a equação (3.23) descrita acima, o sistema exhibe um

decaimento exponencial com a função de decaimento dada por

$$p(t) = k_0 e^{-k_0 t}. \quad (3.24)$$

O enésimo momento, para este sistema pode ser calculado fazendo

$$\begin{aligned} \langle t^n \rangle &= \int_0^\infty t^n p(t) dt \\ \langle t^n \rangle &= k_0 \int_0^\infty t^n e^{-k_0 t} dt = \frac{n!}{k_0^n} \end{aligned} \quad (3.25)$$

de modo que a média em t , obtida de (3.25) fazendo-se $n = 1$, se torna $\langle t \rangle = k_0^{-1}$ e a razão $R_n = \langle t^n \rangle / \langle t \rangle^n$ é $n!$ onde quer que esteja a média do sistema e para qualquer valor⁶ de n . Outro exemplo de distribuição bem comportada é quando a taxa de reação é distribuída como uma gaussiana $\rho(k) = (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp[-(k - k_0)^2 / 2\sigma^2]$ com média em k_0 e desvio padrão σ . Para a distribuição gaussiana, os valores das razões entre os momentos, para o segundo, terceiro, quarto e quinto momentos são mostrados na figura 3.4

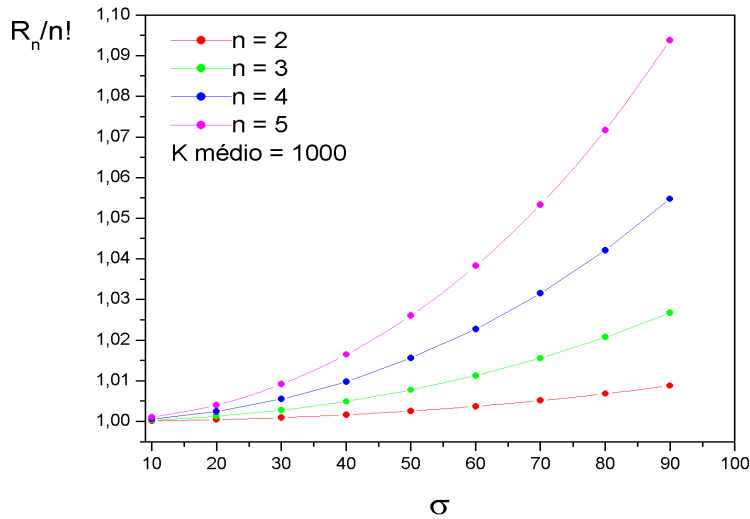


Figura 3.4: Representação da razão dos momentos, normalizados por $n!$, para a distribuição da taxa dada por uma gaussiana, fazendo-se σ variar de 10 a 90 em intervalos de 10, sendo obtidos quatro valores do momento. Os dados foram obtidos através do software Mathematica versão 4.0.

⁶Cada n determina a ordem do momento.

A partir da figura 3.4 é visto que, quando $\sigma = 10$, a distribuição (gaussiana) encontra-se pouco afastada da média e todos os momentos são iguais a $n!$ de modo que a normalização dá 1. Mesmo com o aumento da largura da gaussiana, o maior valor da razão chega a 1,09, para o quinto momento, mostrando que a distribuição continua bem comportada.

Um exemplo de um sistema que não é bem comportado é para um decaimento do tipo exponencial estendida $N(k_0, \delta) \exp \left[(-k_0 t)^{1-\delta} \right]$, como pode ser observado através da figura 3.5, onde N é uma constante de normalização que depende de k_0 e δ .

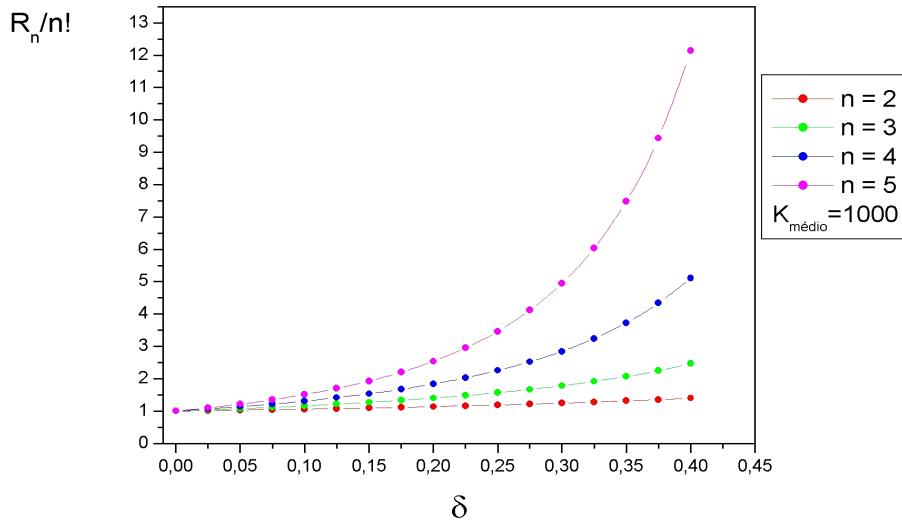


Figura 3.5: Representação das razões dos momentos normalizados para um decaimento multiexponencial, $N \exp \left[(-k_0 t)^{1-\delta} \right]$, onde δ varia de 0 a 0.4 em intervalos de 0.025, sendo obtidos quatro valores do momento. Os dados foram obtidos através do software Mathematica versão 4.0, fazendo-se a média do sistema em $k_0 = 1000$.

A partir da figura 3.5 é visto que quando $\delta = 0$ todos os valores da normalização da razão $\langle t^n \rangle / (n! \langle t \rangle^n)$ são iguais a 1. Este comportamento já era esperado, pois quando o valor de δ é nulo o decaimento se torna uma

função exponencial e todos as razões dão $n!$. A medida que δ aumenta, os momentos vão ficando maiores e atinge o maior valor em 5! vezes 12,13 para o quinto momento. Através destes dados é possível inferir que um sistema que apresenta um decaimento do tipo exponencial estendida está associado a uma distribuição, $\rho(k)$, que não é bem comportada, ou seja, que não está concentrada em torno da média, e que reações nestes sistemas sofrem grandes influências de eventos raros.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Conforme visto no capítulo 2, pelo princípio de Franck-Condon os movimentos nucleares não têm tempo de se rearranjarem durante a reação, de modo que a transição entre as superfícies de energia deve ser vertical. Por outro lado, para que a energia total do sistema seja conservada, a reação pode ocorrer de duas maneiras distintas. A configuração nuclear pode se ajustar de modo que a energia do sistema seja a mesma, antes e depois da reação de TE. Neste caso, as posições nucleares devem se organizar para que a coordenada nuclear alcance o ponto de cruzamento das superfícies parabólicas de energia. Este regime de reação é denominado termicamente excitado¹, dado a necessidade de energia térmica para que o solvente encontre a configuração adequada. A TE também pode ocorrer mantendo-se as posições nucleares do estado doador, pela adição de energia luminosa ao sistema. O sistema sofre, então, uma excitação eletrônica e a reação acontece após relaxação do solvente. Reações deste tipo são denominadas reações de TE fotoinduzidas, que neste trabalho serão referidas apenas como um processo de relaxação². Neste capítulo são apresentados os resultados para o sistema nos regimes termicamente excitado e processo de relaxação.

¹Veja figura 4.1 (a).

²Veja figura 4.1 (b).

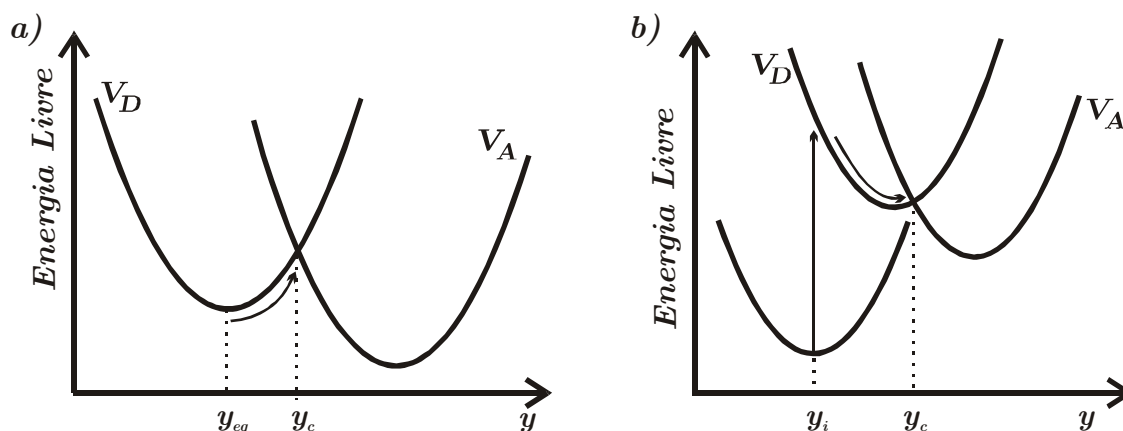


Figura 4.1: Superfícies de energia para uma reação não adiabática: (a) o sistema parte do equilíbrio para uma polarização de ativação. (b) TE ocorre após excitação eletrônica e relaxação do solvente.

A dinâmica dos sistemas de TE, nestes dois regimes, é investigada através de simulação computacional. Com este objetivo, um programa computacional em linguagem C, que havia sido desenvolvido pelo orientador deste projeto, foi adequado para simular os dois processos descritos acima. Tal programa simula 20 spins que podem apontar para cima ou para baixo indicando que os dipolos apontam na direção da cavidade de carga ou não, respectivamente. O programa segue o modelo de OW³ e possui $2^{20} = 1\,048\,576$ estados. A polarização total, p , é usada como coordenada de reação e é assumido que $\bar{E}(p) = 0$. Dada uma configuração, definida por uma certa quantidade de spins para cima e para baixo, cada mudança pode ser feita trocando-se apenas um spin e a aceitação desta nova configuração é testada calculando-se a nova energia seguindo o critério de aceitação de Metrópolis. O sistema é colocado inicialmente numa certa polarização p_i . Depois é definida uma polarização final, p_f , que representa a polarização do estado ativado, onde deve ocorrer a reação. O tempo, contado em passos de Monte Carlo (MC), que o sistema leva para deixar a polarização inicial e alcançar a polarização de ativação é chamado de tempo de primeira passagem fpt . O sis-

³Descrito no capítulo anterior.

tema é estudado observando o parâmetro R_n , de modo que o programa calcula os tempos de chegada (fpt). A simulação tem um tempo limite de 10^9 passos MC para o tempo de chegada. Quando o sistema não encontra a polarização final até este tempo limite, ele é considerado armadilhado. O tempo médio de primeira passagem, *mean first passage time* ($mfpt$) neste sistema, τ , é definido como sendo o tempo médio que o sistema leva para sair de sua polarização inicial e chegar até o complexo ativado, ou seja, é a média de todos os fpt 's sobre todas as corridas do programa.

A energia livre, F , pode ser caracterizada com relação à coordenada de reação p , levando em consideração o fator entrópico. O termo energético da entropia, de acordo com a expressão (3.17), é constante com relação a p , ou seja, não tem efeito na dinâmica de p . A energia livre é, então, aproximada pelo logaritmo da degenerescência do sistema, da seguinte maneira

$$F \approx -T \ln \Omega(p) \quad (4.1)$$

Usando a aproximação de Stirling, conforme a expressão (3.20), vem

$$\begin{aligned} F &\approx -T \left\{ N \ln N - \left(\frac{N+p}{2} \right) [\ln(N+p) - \ln 2] - \left(\frac{N-p}{2} \right) [\ln(N-p) - \ln 2] \right\} \\ F &\approx -T \left\{ N \ln 2 - \frac{p}{2} \left[\ln \left(1 + \frac{p}{N} \right) - \ln \left(1 - \frac{p}{N} \right) \right] - \frac{N}{2} \left[\ln \left(1 + \frac{p}{N} \right) + \ln \left(1 - \frac{p}{N} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Fazendo a expansão em série $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$ para $-1 < x < 1$, sendo $x = p/N$ e $0 < \frac{p}{N} < 1$, e depois considerando até os termos de segunda ordem, vem

$$\begin{aligned} F &\approx -T \left(N \ln 2 - \frac{p^2}{2N} \right) \\ F &\approx T \left(-N \ln 2 + \frac{p^2}{2N} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Assim a energia livre é uma parábola com concavidade para cima e centrada em $p = 0$.

Quando o sistema está a temperaturas abaixo da temperatura crítica global $T < T_g$, o curso da reação se alterna em períodos de dinâmica rápida e lenta caracterizando uma intermitência. Para sistemas inicialmente excitados onde ocorre essencialmente um processo de relaxação, esta é a temperatura relevante, no sentido que ele começa a ficar armadilhado próximo desta temperatura crítica. Para $T < T_g^{loc}$, sistemas inicialmente termalizados são armadilhados em mínimos locais. Uma questão importante, que também é analisada neste trabalho, é se a baixas temperaturas o sistema segue alguma dependência no sentido de ser dominado por uma barreira maior de energia, como as aproximações usadas em sistemas como em [8].

4.1 Caso termicamente excitado

No regime termicamente excitado, o sistema deve partir do equilíbrio do estado doador e a coordenada de reação deve encontrar o ponto de cruzamento das parábolas. Deste modo a simulação é realizada com a carga inicialmente no sítio doador numa configuração de equilíbrio com o solvente. Esta configuração de equilíbrio está associada a uma distribuição de dipolos em torno da cavidade doadora que induz a uma polarização p_D ⁴. O sistema está numa polarização de equilíbrio quando 10 dipolos apontam na direção da carga e os outros 10 na direção oposta. De acordo com a organização deste trabalho, têm-se que $n_+ = 10$ e $n_- = 10$ e conforme a expressão (3.12), esta polarização de equilíbrio é $p_D = 0$. Nesta polarização os dipolos podem estar dispostos de $\Omega(p_D)$ maneiras diferentes, conforme a expressão (3.15)

$$\Omega(0) = \frac{20!}{10!10!} = 184756. \quad (4.4)$$

⁴O índice D na polarização faz referência ao estado doador.

A polarização onde ocorre a transferência é representada por p_c , que indica a polarização do estado ativado (ponto de cruzamento das parábolas), conforme a figura 4.2. Esta polarização foi fixada em $p_c = 10$, ou seja 15 spins apontando para a cavidade de carga ($n_+ = 15$) e 5 spins apontando no sentido oposto ($n_- = 5$). A idéia é saber quanto tempo⁵ o solvente leva para sair da polarização inicial e chegar até a polarização do estado ativado, $mfpt$. Calculado este tempo médio, se torna fácil a observação dos momentos para o sistema e é o parâmetro R_n que vai determinar se o sistema é bem comportado, com um relaxamento exponencial, ou não.

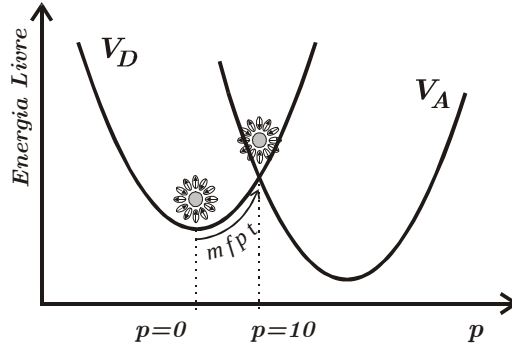


Figura 4.2: A figura mostra as polarizações associadas ao sítio doador e estado ativado do sistema.

Ao começar as simulações, foram fixadas as polarizações inicial e final como 0 e 10, respectivamente. O programa calcula os tempos médios ($mfpt$) em função da temperatura ($\beta = 1/T$) e através destes tempos faz os cálculos de $R_n/n!$. As temperaturas críticas local e global, de acordo com as expressões (3.21) e (3.22), são, respectivamente, dados por

$$\frac{1}{T_g^{loc}} \simeq 0.54 \quad \text{e} \quad \frac{1}{T_g} \simeq 1.17. \quad (4.5)$$

A taxa de reação é definida como o inverso do tempo médio de primeira passagem, ou seja, $k = \tau^{-1}$. Os resultados obtidos para $R_n/n!$ e k são mostrados na seguinte figura:

⁵Tempo contado em passos de Monte Carlo.

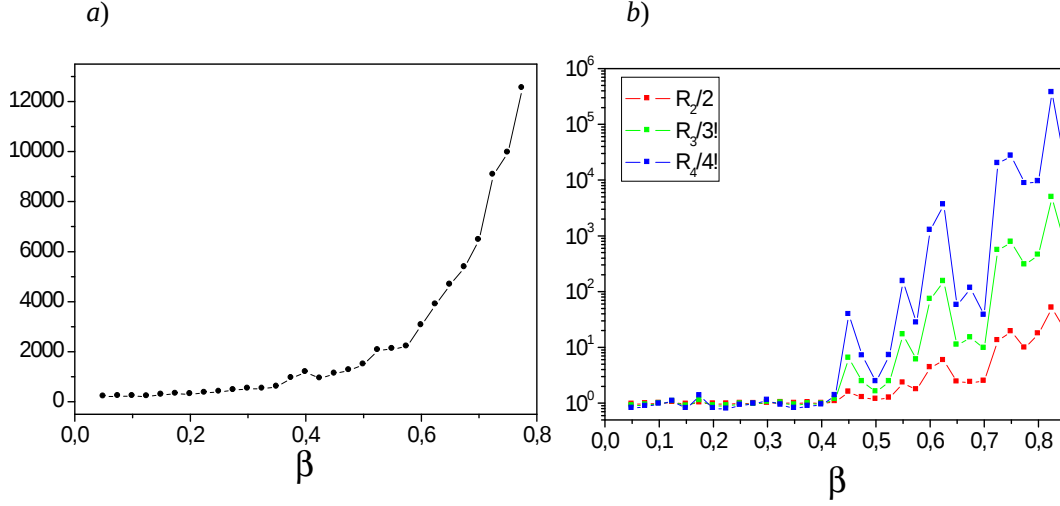


Figura 4.3: *a)* Taxa de reação como função do inverso da temperatura. *b)* Valores de $R_n/n!$ como uma função do inverso da temperatura.

Através da figura 4.3 (a) é visto que a taxa de reação permanece praticamente constante quando a temperatura do sistema é alta, especialmente até aproximadamente $\beta = 0.4$. Apesar de uma perturbação vista em 0.4, o sistema realmente passa a exibir uma mudança de comportamento significativa entre 0.45 e 0.55, ou seja, próximo à temperatura crítica local. Acima deste valor, que corresponde a temperaturas cada vez mais baixas, é visto uma divergência acentuada da taxa de reação, caracterizando assim uma dependência da taxa com relação a temperatura a baixas temperaturas. Conforme a temperatura se torna mais baixa, $\beta > 0.4$, a cinética do sistema fica cada vez mais lenta. A figura 4.3 também mostra a influência da temperatura local sobre as razões entre os momentos ($R_n/n!$), em torno de β^{loc} [figura 4.3 (b)]. Este comportamento mostra que o sistema inicialmente com baixa energia, correspondendo a polarização $p = 0$, começa a ficar armadilhado próximo de $\beta = 0.5$. $R_n/n!$ diverge drasticamente a baixas temperaturas. A simulação tem um tempo limite de 10^9 passos Monte Carlo para os tempos de primeira passagem (fpt). Quando a temperatura se torna muito baixa, as simulações ultrapassam o tempo limite e são truncadas,

de modo que o sistema não consegue encontrar a polarização final no tempo permitido.

4.1.1 Modelos de representação das barreiras de energia a baixas temperaturas

Sendo o tempo médio de primeira passagem definido como o tempo médio que o sistema leva para sair de sua polarização inicial e chegar até o complexo ativado, a baixas temperaturas ($\beta > \beta_c$) estes tempos (t) são dominados pelas barreiras de energia, que para o sistema estudado, se distribuem de acordo com o REM. Uma consideração razoável é assumir que os tempos de passagem relevantes, a baixas temperaturas, sejam dominados pela maior barreira de energia do sistema [8]. Sendo esta energia denotada por E_b , pode-se escrever a dependência dos tempos, t , como

$$t = t_0 e^{-E_b/T}. \quad (4.6)$$

Assim os tempos de passagem são encontrados se é conhecido o comportamento desta barreira de energia. Este tipo de aproximação é feita, por exemplo, em sistemas que seguem o modelo de Bryngelson-Wolynes [8].

O interesse está em saber se uma consideração deste tipo é válida para o sistema em estudo, ou seja, se os tempos de passagem são realmente dominados pela barreira de maior energia. Neste sentido, foi feito a aproximação da maior barreira de energia do sistema, a baixas temperaturas, para dois casos simples. Para cada um destes casos a concordância com os resultados computacionais é testada. A partir desta análise, é visto que o sistema em estudo não segue estes modelos simples.

Aproximação "Barreira "

Nesta aproximação é assumido um comportamento simples da barreira de energia, que assume um valor, E_{b0} , apenas num determinado intervalo de energia.

Esta distribuição está representada na figura 4.4.

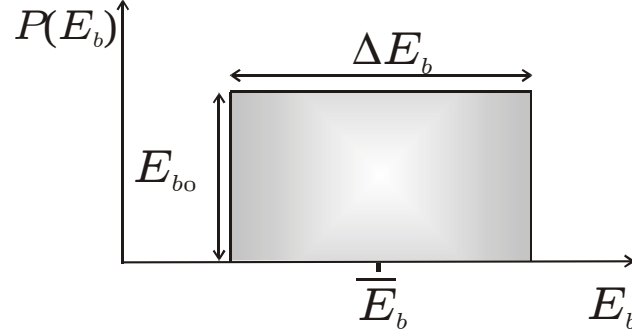


Figura 4.4: Modelo para distribuição da energia em forma de "barreira".

Neste caso, a distribuição das energias pode ser escrita da seguinte maneira

$$P(E_b) = \begin{cases} E_{b0}, & \text{se } \bar{E}_b - \Delta E_b/2 \leq E_b \leq \bar{E}_b + \Delta E_b/2 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.7)$$

Na expressão (4.7), P é função densidade de probabilidade, de modo que a área sob a curva, definida por P , deve ser igual à unidade forçando a relação

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(E_b) dE_b = 1. \quad (4.8)$$

Esta integral somente acumula contribuições dentro do intervalo de energia, definido em (4.7), de modo que a expressão (4.8) se torna

$$\int_{\bar{E}_b - \Delta E_b/2}^{\bar{E}_b + \Delta E_b/2} E_{b0} dE_b = 1$$

$$E_{b0} \Delta E_b = 1. \quad (4.9)$$

Uma relação entre a altura e largura da barreira pode ser estabelecida, a partir da expressão acima, como

$$E_{b0} = \Delta E_b^{-1}. \quad (4.10)$$

Sendo o tempo de chegada da polarização dado de acordo com a expressão (4.6), n-ésimo momento médio é dado por

$$\begin{aligned} \langle t^n \rangle &= \int_{\bar{E}_b - \Delta E_b/2}^{\bar{E}_b + \Delta E_b/2} t^n P(E_b) dE_b \\ \langle t^n \rangle &= \frac{t_0^n E_{b0} T}{n} e^{-n\bar{E}_b/T} (e^{n\Delta E_b/2T} - e^{-n\Delta E_b/2T}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

O tempo médio é obtido através da expressão acima, fazendo $n = 1$

$$\langle t \rangle = t_0 E_{b0} T e^{-\bar{E}_b/T} (e^{\Delta E_b/2T} - e^{-\Delta E_b/2T}). \quad (4.12)$$

A razão R_n entre os tempos de passagem fica bem descrita quando se conhece os valores de $\langle t \rangle$ e $\langle t^n \rangle$. Utilizando as expressões (4.11) e (4.12), os valores das razões são

$$\begin{aligned} R_n &= \frac{\langle t^n \rangle}{\langle t \rangle^n} = \frac{\frac{t_0^n E_{b0} T}{n} e^{-n\bar{E}_b/T} (e^{n\Delta E_b/2T} - e^{-n\Delta E_b/2T})}{\left[t_0 E_{b0} T e^{-\bar{E}_b/T} (e^{\Delta E_b/2T} - e^{-\Delta E_b/2T}) \right]^n} \\ R_n &= \frac{n^{-1}}{(E_{b0} T)^{n-1}} \frac{e^{n\Delta E_b/T} - 1}{(e^{\Delta E_b/T} - 1)^n}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Agora, substituindo a relação entre a altura e largura da barreira, dada por (4.10), e também que $\beta = T^{-1}$ em (4.13) vem

$$R_n = \frac{(\Delta E_b \beta)^{n-1}}{n} \frac{e^{n\Delta E_b \beta} - 1}{(e^{\Delta E_b \beta} - 1)^n}. \quad (4.14)$$

A expressão (4.14) apresenta uma dependência não trivial entre R_n , β e ΔE_b e não muito fácil de se analisar. Se o sistema obedece este modelo, dada por uma distribuição *do tipo barreira* das barreiras de energia, é esperado que para temperaturas abaixo da temperatura crítica local ($\beta > \beta^{loc}$, onde $\beta^{loc} \simeq 0.54$) as razões R_n sigam o comportamento definido por (4.14). Deste modo, é necessário encontrar uma relação entre os parâmetros envolvidos em (4.14) que condizam com resultados já obtidos através de simulação computacional. Para isso, são

tomados quatro valores de β correspondentes a baixas temperaturas, por exemplo $\beta = 0.65; 0.7; 0.75$ e 0.8 , com os quais já é possível verificar a não validade deste modelo no sistema estudado. Cada um dos valores das temperaturas é inserido em (4.14) e através de uma comparação com os resultados computacionais, mostrados na tabela 4.1, é encontrado o valor de ΔE_b associado.

β	0.65	0.7	0.75	0.8
$R_2/2!$	2.39	2.46	19.04	17.31
$R_3/3!$	10.9	9.59	764.6	452.3
$R_4/4!$	56.4	37.7	26953.5	9397.6

Tabela 4.1: A tabela mostra os resultados computacionais obtidos para $R_n/n!$ para as temperaturas dadas acima.

Através da expressão (4.14), para a temperatura do sistema correspondente a $\beta = 0.65$, é encontrada a seguinte expressão para $R_2/2!$:

$$\frac{R_2}{2!} = \frac{0.65\Delta E_b}{4} \frac{e^{1.3\Delta E_b} - 1}{(e^{0.65\Delta E_b} - 1)^2}. \quad (4.15)$$

A expressão (4.15) apresenta a razão como uma função da largura da barreira ΔE_b . A tabela 4.1 mostra que o valor de $R_2/2!$, para esta temperatura, é 2.39. Este valor, então, é inserido em (4.15) de onde é obtido o valor de ΔE_b correspondente.

$$\frac{0.65\Delta E_b}{4} \frac{e^{1.3\Delta E_b} - 1}{(e^{0.65\Delta E_b} - 1)^2} = 2.39$$

$$\Delta E_b = 14.7. \quad (4.16)$$

Repetindo este procedimento para as quatro temperaturas que estão sendo analisadas e para os momentos de ordem 2, 3 e 4, são obtidos os valores de ΔE_b dados na seguinte tabela:

$\beta \setminus \Delta E_b$	$R_2/2!$	$R_3/3!$	$R_4/4!$
0.65	14.7	21.3	26.8
0.7	14.0	18.7	21.4
0.75	101.5	156.4	174.4
0.8	86.5	112.6	120.7

Tabela 4.2: A tabela apresenta os valores encontrados para ΔE_b associados à $R_n/n!$ e à temperatura.

Os dados da tabela 4.2 comprovam que não é possível estabelecer uma correlação entre ΔE_b e R_n . Este fato mostra que este modelo não se aplica neste sistema. Além da discordância dos valores obtidos, vista na tabela 4.2, outra maneira de confirmar que esta aproximação não faz sentido aqui é supondo que o sistema pudesse ser descrito por este modelo simples de distribuição das barreiras, para $\Delta E_b = 10$ os valores da razão $R_n/n!$ teriam a distribuição mostrada na figura 4.5.

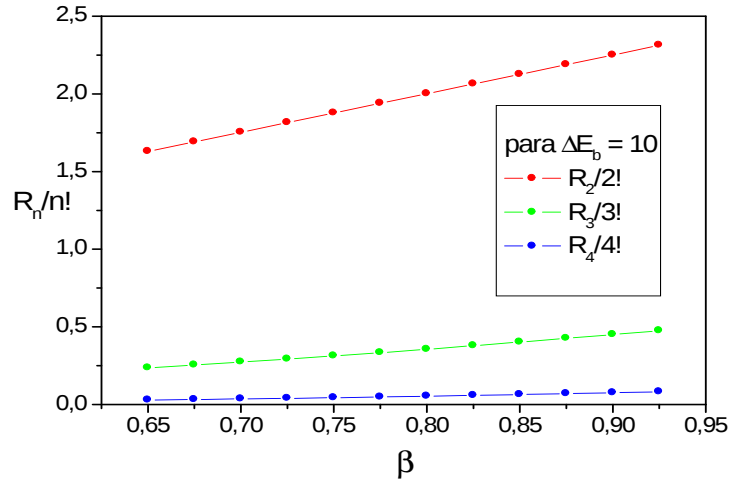


Figura 4.5: Distribuição da razão $R_n/n!$ para o valor de $\Delta E_b = 10$, se o sistema tivesse uma distribuição das barreiras de energia conforme a expressão (4.4).

A figura acima mostra que a forma com que $R_n/n!$ varia, para a distribuição das energias como em (4.7), tem um aspecto completamente diferente do comportamento do sistema analisado, de modo que esta distribuição das barreiras de energia não concorda com nosso modelo.

Aproximação Gaussiana

Um caso mais pertinente e interessante a ser analisado é a aproximação da maior barreira por uma gaussiana, conforme a figura 4.6. Este modelo é um pouco mais sofisticado e adequado ao sistema que estudamos.

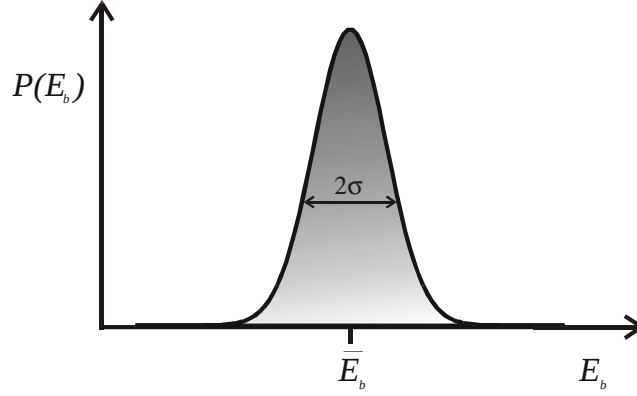


Figura 4.6: *Modelo Gaussiano para a distribuição das barreiras de energia.*

Neste caso, a função distribuição das barreiras de energia é dada por

$$P(E_b) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(E_b - \bar{E}_b)^2 / 2\sigma^2}. \quad (4.17)$$

Como os tempos de chegada dependem da distribuição das barreiras de energia, de acordo com (4.6), o n -ésimo momento médio é

$$\begin{aligned} \langle t^n \rangle &= \int_0^{+\infty} t^n P(E_b) dE_b \\ \langle t^n \rangle &= \frac{t_0^n \exp\left(-\bar{E}_b^2 / 2\sigma^2\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} (2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp\left\{ \left[\frac{(T\bar{E}_b - n\sigma^2)}{T\sigma^2} \right]^2 \frac{2\sigma^2}{4} \right\} \\ \langle t^n \rangle &= t_0^n \exp\left\{ \frac{-2nT\bar{E}_b + n^2\sigma^2}{2T^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Substituindo $n = 1$ em (4.18), obtém-se o tempo médio

$$\langle t \rangle = t_0 \exp \left\{ \frac{-2T\bar{E}_b + \sigma^2}{2T^2} \right\}. \quad (4.19)$$

Através das expressões (4.18) e (4.19) encontra-se a razão R_n para os tempos de passagem

$$\begin{aligned} \frac{R_n}{n!} &= \frac{1}{n!} \frac{\langle t^n \rangle}{\langle t \rangle^n} \\ \frac{R_n}{n!} &= \frac{1}{n!} \exp \left[\frac{-2nT\bar{E}_b + n^2\sigma^2}{2T^2} - \left(\frac{-2nT\bar{E}_b + n\sigma^2}{2T^2} \right) \right] \\ \frac{R_n}{n!} &= \frac{1}{n!} \exp \left\{ \frac{n(n-1)}{2} (\sigma\beta)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

O único parâmetro "externo" presente na expressão de R_n (4.20) é o desvio padrão da gaussiana. O restante, só há a dependência com a temperatura. Para saber se, a baixas temperaturas, as barreiras de energia são coerentes com esta distribuição gaussiana é preciso confrontar os dados de simulação com os resultados obtidos através de (4.20). Se esta for uma aproximação razoável será encontrado um valor do desvio padrão adequado. A partir da expressão (4.20) segue que

$$\ln \left(\frac{R_n}{n!} \right) = \ln \left(\frac{1}{n!} \right) + \frac{n(n-1)}{2} \sigma^2 \beta^2 \quad (4.21)$$

$$\frac{d \ln (R_n/n!)}{d\beta^2} = \frac{n(n-1)}{2} \sigma^2. \quad (4.22)$$

A expressão (4.21) mostra uma dependência linear entre o logaritmo de $R_n/n!$ com β^2 . Consequentemente, a derivada de $\ln (R_n/n!)$ descreve o coeficiente angular da reta. Para efeito de comparação, são usados os resultados de simulação e os pontos do logaritmo de $R_n/n!$ são representados com relação a beta quadrado $[\ln(R_n/n!) \times \beta^2]$, para valores de β maiores do que 0.55⁶. Depois é feito uma

⁶Representando baixas temperaturas.

aproximação linear dos pontos a partir da qual encontra-se o coeficiente angular da reta aproximada. Este valor é, então, comparado com a expressão (4.22).

A partir dos resultados de simulação, conforme a tabela 4.1, fazendo uma aproximação linear dos pontos obtém-se

$$y_n = \ln \left(\frac{R_n}{n!} \right) = A_n + B_n \beta^2$$

$$\frac{dy_n}{d\beta^2} = \frac{d \ln (R_n/n!)}{d\beta^2} = B_n \quad (4.23)$$

que quando comparada com a expressão (4.22) resulta que

$$\frac{n(n-1)}{2} \sigma^2 = B_n. \quad (4.24)$$

Esta comparação indica que a inclinação da reta é proporcional ao desvio padrão ao quadrado das barreiras de energia, se elas forem distribuídas como gaussiana.

Quando é feita uma aproximação linear dos valores obtidos via simulação, de $\ln(R_2/2)$ com β^2 , o valor do coeficiente angular da reta aproximada é $B_2 = 7.04 \pm 1.4$. Quando o valor de B_2 é substituído em (4.24) encontra-se o valor do desvio padrão correspondente

$$\frac{2(2-1)}{2} \sigma^2 = 7.04 \pm 1.4$$

$$\sigma^2 = 7.04 \pm 1.4. \quad (4.25)$$

Seguindo o mesmo procedimento para o intervalo de baixas temperaturas e para os momentos de ordem 2, 3 e 4, são obtidos os valores de σ^2 dados na seguinte tabela:

n	B_n	σ^2
2	7.04 ± 1.4	7.04 ± 1.4
3	12.72 ± 3.4	4.24 ± 1.13
4	17.38 ± 5.18	2.89 ± 0.86

Tabela 4.3: A tabela apresenta os valores encontrados de B_n , quando é feita uma aproximação linear, e do desvio padrão σ^2 correspondente.

A aproximação linear dos pontos de $\ln(R_n/n!)$ com relação a β^2 indica, conforme a figura 4.7, que existe uma correlação entre os pontos, encontrados via simulação, e o desvio padrão de uma barreira gaussiana (σ^2) para baixas temperaturas.

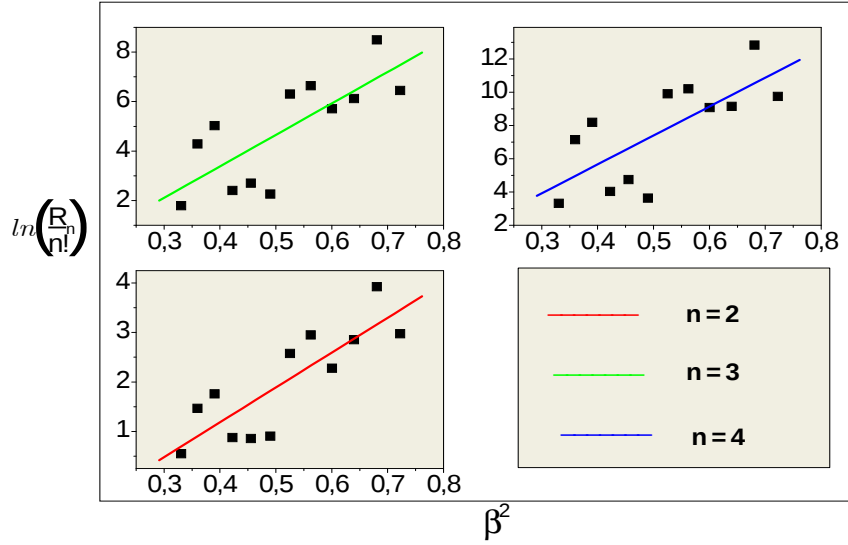


Figura 4.7: Aproximação linear dos pontos $\ln(R_n/n!)$, obtidos através de simulação, com relação a β^2 .

No entanto esta correlação, evidenciada através da figura acima, não é suficiente para garantir que este modelo gaussiano seja adequado ao sistema em estudo. É necessário que se tenha uma convergência dos valores de σ^2 para um valor único. Contudo foram obtidos valores discordantes, de modo que não é possível atribuir um valor ao desvio padrão que faça sentido⁷, conforme indica a figura 4.8. Foram encontrados diferentes valores para o desvio padrão das energias das barreiras. Este resultado mostra que nosso sistema não obedece este tipo de modelo simples para as barreiras de energia.

⁷Não é possível atribuir um valor a σ^2 coerente com este sistema.

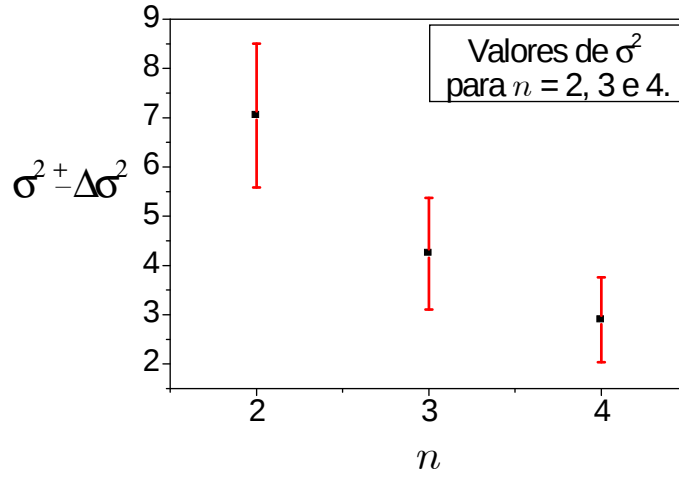


Figura 4.8: A figura representa os valores atribuídos a σ^2 e o erro correspondente para cada valor de n .

A figura 4.8 faz a representação gráfica dos pontos de σ^2 , obtidos através da expressão (4.24) e representados na tabela 4.3, e seus respectivos erros associados para $R_2/2!$, $R_3/3!$ e $R_4/4!$. Apesar de ter sido encontrado uma correlação entre R_n e σ^2 , para cada n , não é possível obter-se intervalos de valores comuns, quando n é variado. Ainda que nosso sistema siga o modelo de energia REM, estes resultados mostram que o sistema não permanece armadilhado em uma barreira maior. Na verdade, ele salta através de vários mínimos locais e não se armadilhando em um mínimo mais relevante. Apesar ter sido usada uma aproximação que é consistente e usada em vários modelos, nosso sistema não segue este tipo de aproximação simples. O sistema exibe um comportamento mais complexo, de modo que, seria necessário um modelo mais elaborado para este tipo de abordagem.

4.2 Relaxação

Neste caso a simulação corresponde a um processo de relaxação seguida pela reação de transferência de elétron. Este processo modela experimentos onde a molécula na cavidade sofre uma mudança na configuração dos dipolos através

de uma excitação eletrônica que muda a polarização de equilíbrio, conforme ilustrado na figura. 4.1(b). A TE acontece depois do relaxamento, quando o sistema está numa nova polarização de equilíbrio. O sistema relaxa partindo de estados com alta energia e não é facilmente armadilhado em mínimos locais. O sistema foi simulado inicialmente no estado excitado partindo da polarização inicial $p_D = -10$ até a polarização final $p_c = 2$ (figura. 4.9).

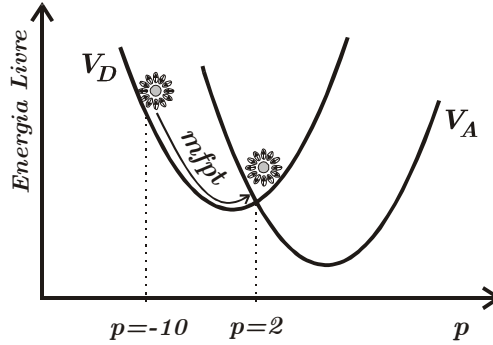


Figura 4.9: A figura mostra o sistema partindo da polarização $p = -10$ até a polarização final $p = 2$.

A polarização inicial está associada a 5 dipolos apontando na direção da carga ($n_+ = 5$) e os outros 15 na direção oposta ($n_- = 15$). O número de maneiras com que os dipolos podem estar dispostos, em torno do cavidade doadora é, conforme a expressão (3.15),

$$\Omega(-10) = \frac{20!}{5!15!} = 15504. \quad (4.26)$$

Para a polarização do estado ativado têm-se $n_+ = 11$ e $n_- = 9$ de modo que $\Omega(2) = 167960$.

Diferente do caso termicamente excitado, aqui a temperatura relevante para o sistema é a temperatura global ($T_g^{-1} \simeq 1.17$). Apesar do sistema ser submetido a mínimos de energia em torno da temperatura crítica local, estes quase não têm influência sobre o sistema que começa realmente a ficar armadilhado em mínimos próximos a temperatura global. Este fato fica evidenciado através do comportamento de $R_n/n!$ que tem seus valores mais altos perto de T_g , conforme a figura 4.10.

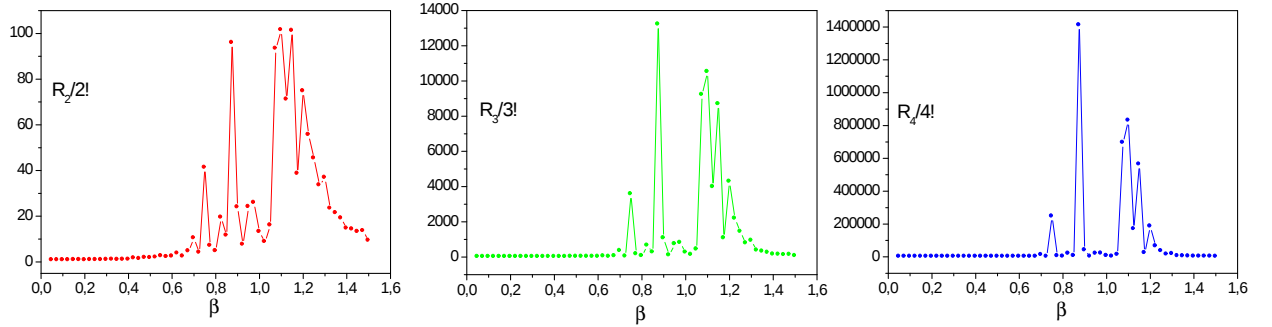


Figura 4.10: Gráfico de $R_n/n!$ mostra a influência da temperatura global, onde a simulação foi realizada para 1000 corridas.

A figura acima mostra que próximo a temperatura local ($\beta \simeq 0.54$), e também acima desta temperatura, as razões têm pouca variação, indicando que o sistema está bem comportado e não armadilhado em mínimos. Para temperaturas a partir de $\beta = 0.95$ os valores do parâmetro $R_n/n!$ passam a divergir, determinando que os tempos de chegada são cada vez maiores, ou seja, o sistema está sendo armadilhado.

As flutuações, principalmente antes do sistema alcançar a temperatura crítica, podem ser atribuídas à restrições computacionais, no sentido de que a média dos tempos, usada no cálculo dos R_n 's, é efetuada sobre o número de passos (corridas) para cada temperatura. Espera-se que para um número cada vez maior de corridas, os gráficos se tornem cada vez mais suaves. Este comportamento, de suavização e convergência dos gráficos, é confirmado quando se faz uma comparação para diferentes números de corridas, conforme a figura 4.11.

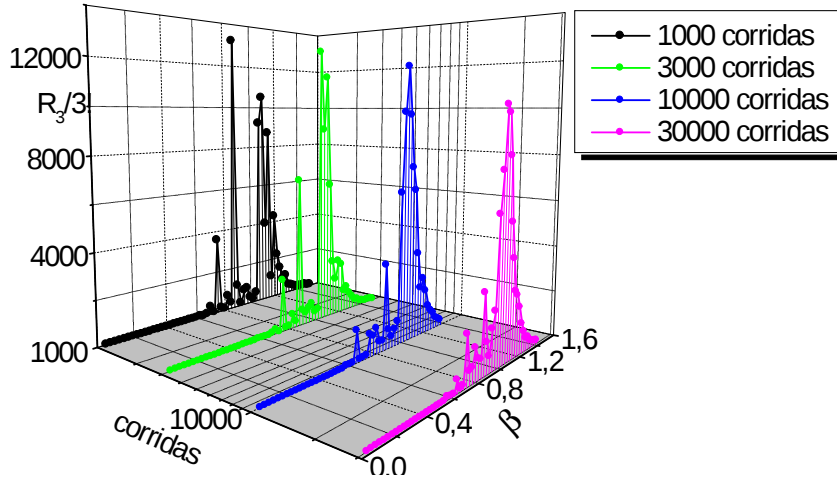


Figura 4.11: Gráfico de $R_3/3!$ para diferentes números de corridas mostra uma suavização das curvas.

Após efetuadas as simulações para 30000 corridas, são obtidos os seguintes gráficos para $R_n/n!$:

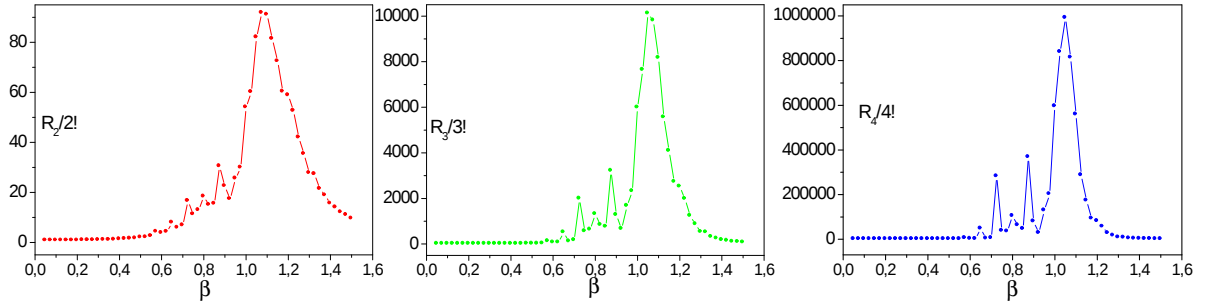


Figura 4.12: Simulação realizada para 30000 corridas mostra que as curvas para $R_n/n!$ são mais suáveis.

Apesar da evidente suavização das curvas, quando comparadas as figuras 4.10 e 4.12, ainda são vistas flutuações de $R_n/n!$ próximos da temperatura local, porém elas ocorrem de um modo menos pronunciado. Uma observação importante é o fato de que quando o sistema experimenta temperaturas muito baixas, especialmente para $\beta > 1.2$, as razões diminuem e tendem à unidade. O sistema tem poucos caminhos acessíveis tal que a cinética é governada por um caminho dominante que escapa de uma única armadilha acentuada.

A simulação tem um tempo limite de 10^9 passos de Monte Carlo para o tempo de chegada. Quando o sistema não encontra a polarização final até este tempo limite, ele é considerado armadilhado. Esta situação ocorre mais frequentemente quando o sistema é submetido a baixas temperaturas. Uma outra análise foi desconsiderar todas as ocorrências armadilhadas que dá origem à figura 4.13 (b).

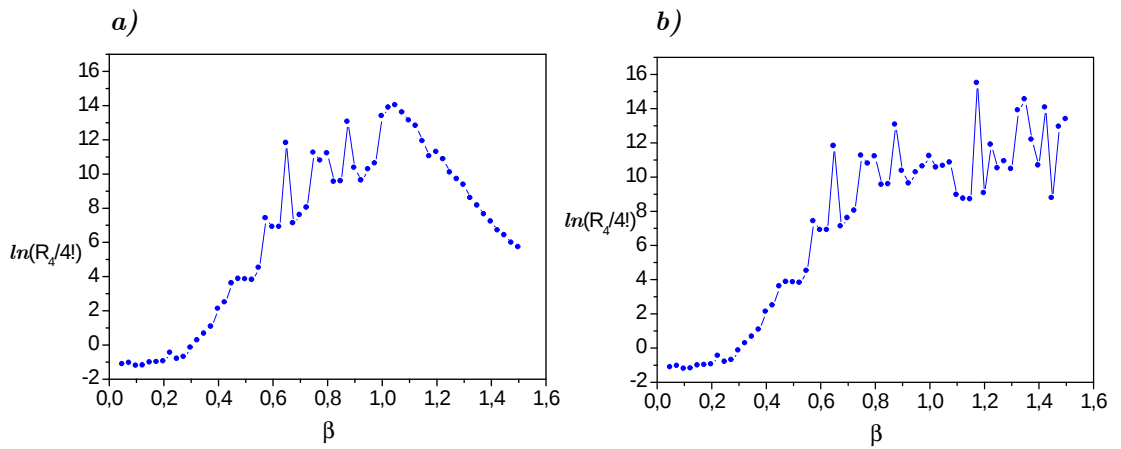


Figura 4.13: Gráficos de $\ln(R_4/4!)$: a) considerando todos os eventos e b) desconsiderando os eventos armadilhados.

A simulação foi realizada com 10000 corridas para cada temperatura. O sistema começa a ficar armadilhado⁸ a partir da temperatura $\beta = 1.0$ ocorrendo 5 eventos armadilhados. Ao final da simulação, quando o sistema experimenta a temperatura mais baixa ($\beta = 1.5$), ocorrem 519 eventos armadilhados. Isto significa que cerca de 5% dos eventos não conseguem alcançar a polarização onde ocorre a reação (transferência de elétron). Quando se comparam as situações em que se considera todos os eventos e quando os eventos armadilhados são retirados, ou seja, comparando as figuras 4.13 (a) e (b) pode-se observar a grande influência dos eventos armadilhados. Quando estes eventos são retirados dos cálculos das razões $R_n/n!$, ocorrem divergências quando a temperatura do sistema é baixa.

⁸Estoura o tempo limite de chegada.

A temperaturas extremamente baixas era esperado, devido aos poucos caminhos acessíveis, que o sistema tivesse uma cinética exponencial com as razões tendendo à unidade [figura 4.13 (a)]. No entanto, como mostra a figura 4.13 (b), várias flutuações ocorrem a temperaturas muito baixas. Isto se deve ao fato de que, apesar de representarem uma pequena percentagem, os eventos armadilhados desempenham um papel crucial na dinâmica do sistema. Em outras palavras, estes são os eventos que fazem a diferença na dinâmica e causam intermitência. Apesar desta perturbação a baixas temperaturas o sistema ainda mantém um pico próximo à temperatura global ($\beta_g \simeq 1.17$). Figuras extremamente similares às figuras 4.13 (a) e (b) são observadas quando se examinam os gráficos de $R_2/2!$ e $R_3/3!$ em função de β .

4.3 Distribuição de ocorrência de reações

Nesta seção é feito um estudo sobre as distribuições de ocorrências de reações. Primeiramente é abordado o caso mais simples, quando o sistema é bem comportado obedecendo leis de decaimento exponencial. Dada uma descrição analítica, para os tempos de ocorrência nestes sistemas simples, estes resultados são comparados com simulações de eventos controlados por solvente. Esta comparação entre os dados revela a sensibilidade do parâmetro $R_n/n!$ quanto à mudança de fase.

Para qualquer tipo de reação, se o sistema considerado é bem comportado, então os tempos de ocorrência obedecem um comportamento exponencial. Estes sistemas bem comportados apresentam uma única taxa constante de reação, $k = \langle t \rangle^{-1}$, associada ao tempo médio de reação. Será encontrada uma expressão analítica para um sistema cuja taxa de reação seja constante.

Agora é considerado um sistema que apresente uma taxa constante. Se este sistema apresenta decaimento exponencial, dependente da taxa, é esperado

que os tempos de ocorrência (reação) se distribuam exponencialmente, seguindo

$$p(t) = ke^{-kt}. \quad (4.27)$$

Desde que p é função distribuição de probabilidade, segue a condição de normalização

$$\int_0^{\infty} p(t) dt = 1. \quad (4.28)$$

Serão gerados tempos de acordo com a distribuição acima (4.27), depois será feito o histograma de $\ln(t)$. Após fazer os gráficos de $\ln(t)$, é preciso encontrar a função que se ajusta ao histograma. Para se gerar tempos de acordo com (4.27) é preciso encontrar a função distribuição de probabilidade cumulativa. Esta função corresponde a probabilidade de se tomar, ao acaso, um tempo t_0 menor ou igual a t , e é definida como

$$P(t) = \int_0^t p(t') dt'$$

$$P(t) = 1 - e^{-kt}. \quad (4.29)$$

Esta probabilidade não pode ser maior do que 1. Assim, sendo r um número aleatório entre 0 e 1, para efeito de implementação computacional, pode-se assumir a igualdade

$$P(t) = r$$

$$e^{-kt} = 1 - r. \quad (4.30)$$

Como $1 - r$ também é um número aleatório entre 0 e 1, pode ser substituído por r , de modo que (4.30) se torna

$$e^{-kt} = r$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln(r). \quad (4.31)$$

Assim os tempos de ocorrência num sistema bem comportado ficam definidos de acordo com a expressão (4.31). Através de um programa computacional em FORTRAN, foram gerados cem mil pontos (tempos), seguindo a equação (4.31), para cada valor de $k = 0.2, 0.5, 0.75$ e 1.0 .

A função que ajusta os pontos do histograma de $\ln(t)$ [onde t segue (4.31)], ou seja, a função distribuição para $\ln(t)$ foi encontrada analiticamente através de (4.29). Agora é visto como é a distribuição dos eventos do logaritmo de t . A função distribuição de probabilidade para $\ln(t)$, fica bem definida se sua função distribuição cumulativa for conhecida. Seja, então, $y = \ln(t)$ a variável a ser considerada.

$$y = \ln(t) \quad (4.32)$$

$$t = e^y. \quad (4.33)$$

A probabilidade de se tomar um valor de y_0 menor do que y é a mesma de se tomar $\ln(t_0) < \ln(t)$, expressão (4.32). Esta, por sua vez, é a mesma que se tomar $t_0 < t$, (4.29), pois logaritmo natural é uma função crescente. Portanto, se $G(y)$ é a função distribuição cumulativa para y , segue que

$$G(y) = P(t)$$

$$G(y) = 1 - \exp(-ke^y) \quad (4.34)$$

onde foi usada a expressão (4.33) para o tempo. Daí, segue que a função distribuição para y é

$$g(y) = \frac{d}{dy}G(y)$$

$$g(y) = k \exp(y - ke^y). \quad (4.35)$$

Esta função se ajusta com perfeição os pontos de $\ln(t)$, gerados através de (4.31).

A partir dos dados obtidos, usando $k = 0.2$, foram encontradas as seguintes representações gráficas

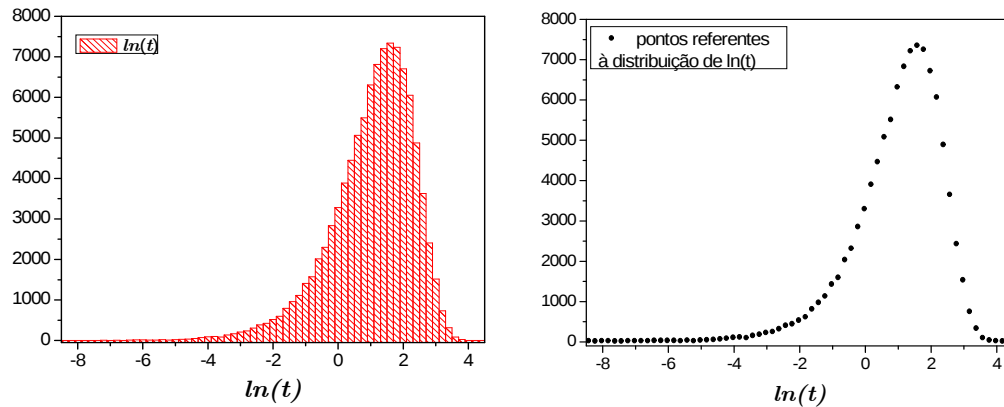


Figura 4.14: Histograma e pontos referentes à distribuição de $\ln(t)$, para 1000 pontos gerados seguindo (4.28).

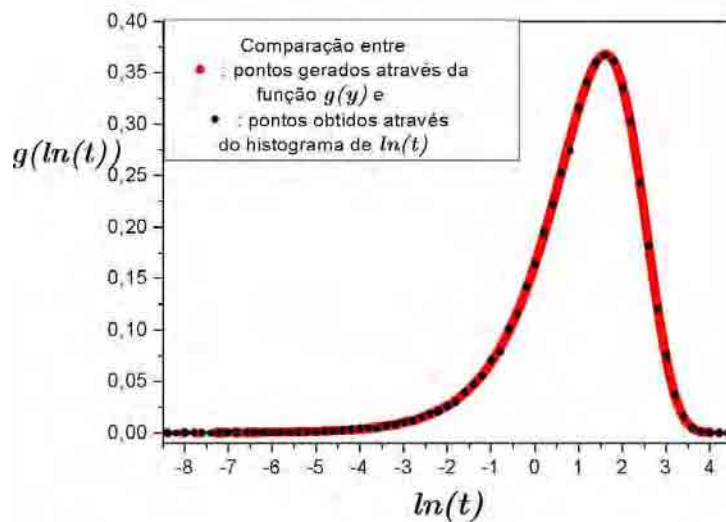


Figura 4.15: A figura mostra a concordância entre a expressão (4.32) e os pontos gerados de acordo com (4.26).

O comportamento dos tempos de ocorrência em sistemas bem comportados são, portanto, completamente descritos pelas funções p e g .

Na próxima seção, estes resultados são aplicados ao sistema partindo da polarização de equilíbrio, $p = 0$, até a polarização final $p = 10$ para o qual é visto a influência da temperatura crítica local. Foi mostrada a sensibilidade do parâmetro $R_n/n!$ para determinar mudança de fase. Também foi analisado (seção 4.3.2) o caso em que o sistema começa num estado excitado e relaxa para uma polarização próxima do equilíbrio, ou seja, o processo de relaxação. Neste caso as barreiras de energia, associadas a temperatura crítica local, não interferem na relaxação. A temperatura crítica global é a temperatura relevante neste caso (partindo da polarização $p = -10$ até a polarização final $p = 2$).

4.3.1 Aplicação na distribuição de eventos controlados por solvente: caso termicamente excitado

Encontrada a função g , é verificado se ela tem um bom ajuste para com os dados obtidos via simulação, ou seja, se o sistema (partindo de $p = 0$ até $p = 10$) segue este comportamento. Também é discutido o quão sensível é este o parâmetro $R_n/n!$ para se medir mudança de fase no sistema a medida em que a temperatura começa a cair. É esperado que a altas temperaturas o sistema em estudo apresente uma distribuição semelhante à figura 4.15 em concordância com a função g .

Para se comparar os resultados, via simulação, é fixado uma temperatura e a distribuição dos tempos é analisada. Primeiro é feito o histograma de t e depois extraídos os valores da taxa de reação $k(\beta) = \langle t \rangle^{-1}$. Este valor da taxa é, então, inserido na expressão (4.35) de modo que a função g fica completamente definida. Em seguida é feito o histograma de $\ln(t)$ para que seus pontos sejam comparados com a função g encontrada. Este procedimento é feito primeiramente para o sistema a altas temperaturas e depois quando a temperatura é mais baixa do que a temperatura crítica local.

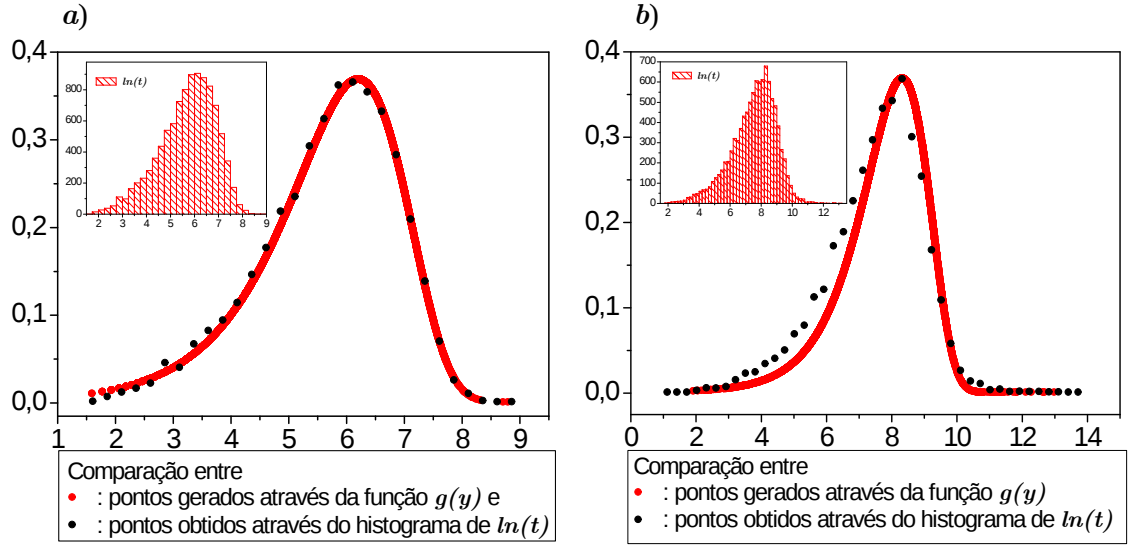


Figura 4.16: *Compara o entre os resultados analítico, $g(y)$, e computacional: a) para $\beta = 0.3$ foi encontrada a taxa de $k = 1.9 \cdot 10^{-3}$. b) para $\beta = 0.6$ foi encontrada a taxa $k = 2.3 \cdot 10^{-4}$.*

A partir da figura 4.16 (a)   visto que $g(y)$ se ajusta bem aos pontos referentes ao histograma de $\ln(t)$, para uma temperatura alta ($\beta = 0.3$). A distribui o a baixa temperatura ($\beta = 0.6$), não tem grande dispersão a partir de g [figura 4.16 (b)], ou seja, quando a temperatura começa a baixar $g(y)$ ainda ajusta bem os pontos, porém o parâmetro $R_n/n!$ já aponta grande discrepância com os valores divergindo de 1, conforme visto através da tabela 4.4. Desta forma, a razão entre os momentos mostra uma grande sensibilidade quanto a mudança de fase num sistema. Este, então, é um bom parâmetro a ser usado no estudo de intermitência em experimentos de sistemas de única molécula.

β	$R_2/2$	$R_3/3!$	$R_4/4!$
0.3	1.0	1.04	1.16
0.6	3.34	52.19	1027.8

Tabela 4.4: *A tabela mostra os valores de $R_n/n!$, encontrados via simula o computacional, para temperaturas altas e abaixo da temperatura crítica local.*

4.3.2 Aplicação na distribuição de eventos controlados por solvente: processo de relaxação

Diferentemente do caso termicamente excitado, onde foi simulado o sistema partindo da polarização $p = 0$ até a polarização final $p = 10$, o processo de relaxação não apresenta decaimento exponencial. Este comportamento ocorre mesmo quando o sistema experimenta altas temperaturas, conforme visto através da figura 4.17.

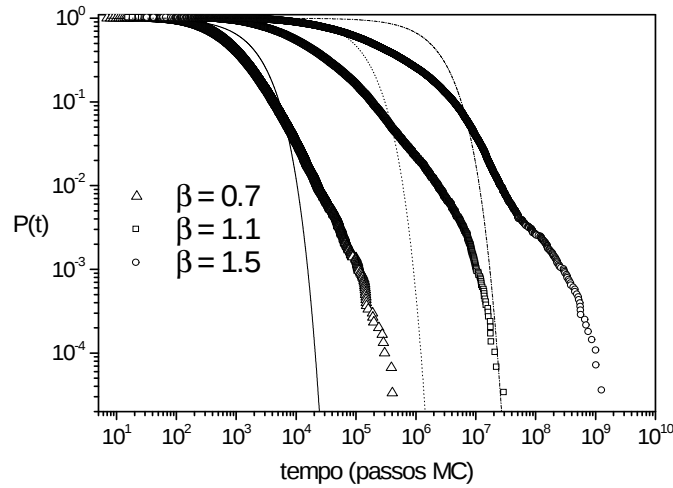


Figura 4.17: Comparação entre "survival probability" (símbolos) e aproximação exponencial (linha tracejada) para três temperaturas.

A figura acima mostra uma comparação entre *survival probability* e um decaimento exponencial onde o tempo, contado em passos Monte Carlo, mede o tempo que o sistema leva para alcançar a polarização $p = 2$. Quando o sistema está em alta temperatura, por exemplo $\beta = 0.7$, seria esperado que o decaimento seguisse uma exponencial porém já aparece uma significativa diferença. Em se tratando de relaxação, o sistema parte rapidamente para a polarização final que em poucos passos é atingida. Deste modo, quando se tenta fazer a aproximação destes passos discretos por uma função exponencial contínua, a divergência entre eles se acentua.

4.4 Janelas de tempo

Uma das dificuldades de se estudar sistemas de *spin-glasses* reais está relacionada com o tempo de duração do experimento bem como ruído experimental [6, 57]. Estudar a forma com que o sistema relaxa, em tais experimentos, se torna uma tarefa difícil para temperaturas abaixo da temperatura crítica (temperatura de glass). Quando a temperatura do sistema é diminuída, a mobilidade das moléculas também diminui, de modo que o tempo necessário para o rearranjo das mesmas tende a ser muito maior do que o tempo de duração do experimento. Desta maneira, é relevante fazer uma abordagem sobre as janelas de tempo apropriadas para se obter resultados satisfatórios a respeito do sistema. A pergunta principal, que se quer responder, é se realmente é necessário esperar que todos os eventos ocorram, ou se com a observação de uma certa quantidade de eventos, o parâmetro R_n já aponta para uma transição de fase próximo à temperatura crítica.

Esta questão foi tratada tomando-se os dados obtidos através de simulação. Para cada temperatura, que o programa corre, foram feitos truncamentos dos tempos, diminuindo assim a janela de observação dos eventos. Foram analisadas quatro janelas de tempo, cada uma denotada por J_N onde $N = 6, 7, 8$ e 9 . Dentro de uma janela J_N estão os eventos que demoram até 10^N passos MC para encontrar a polarização final. Foram realizados os cálculos de R_n para cada uma das janelas indicadas. Os resultados apontam para uma influência significativa das janelas de observação com a sensibilidade do parâmetro R_n . A figura 4.18 apresenta os gráficos de $R_n/n!$ ($n = 2, 3$ e 4) para as quatro janelas

J_N ($N = 6, 7, 8$ e 9).

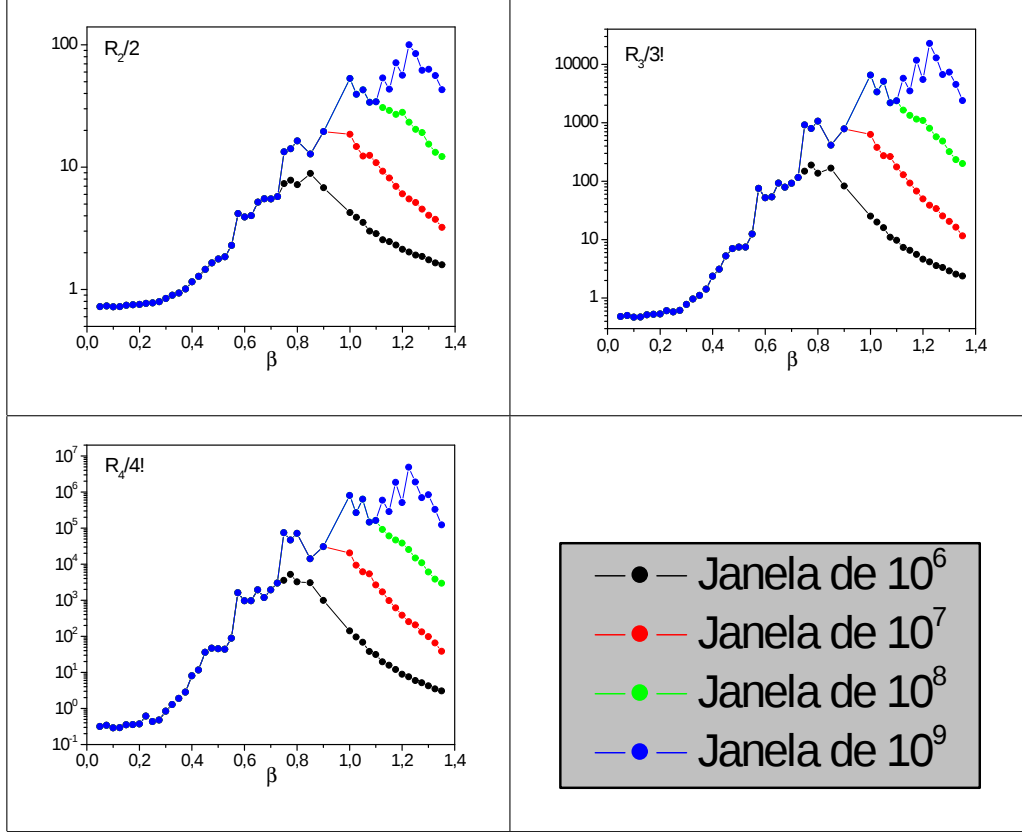


Figura 4.18: As razões $R_n/n!$ para quatro diferentes janelas de tempo.

Observa-se diretamente da figura acima que, para todas as janelas analisadas, o parâmetro R_n apresenta divergências caracterizadas por picos. São vistas diversas flutuações antes e depois do maior pico. O fato de um pico maior ser notado em todas as janelas de observação seria um bom indício de que a sensibilidade do parâmetro utilizado não fosse alterada com os truncamentos dos tempos, indicados pelas diferentes janelas. Porém, apesar da existência de um máximo de R_n em todas as janelas de observação, este pico não se estabiliza próximo a uma temperatura. Para a janela de observação J_6 , o pico aparece a uma temperatura $\beta = 0.775$. Esta temperatura está longe da temperatura de glass ($\beta_g \simeq 1.1$) e apenas a observação desta janela poderia levar a uma

interpretação equivocada da temperatura crítica com o valor de 0.775. A janela de J_7 contempla um número maior de eventos, no entanto, as flutuações são demasiadas. Nesta janela ocorre um pico mais proeminente em $\beta = 0.75$ e outro próximo em $\beta = 0.8$. Ambos os valores não se aproximam do valor da temperatura crítica. Um pico à temperatura $\beta = 1.0$ é observado quando a janela considerada é de 10^8 , ou seja, em J_8 . Quando é feita a análise da janela J_9 , apenas os eventos armadilhados não fazem parte dela. Ou seja, do número total de eventos (10000 eventos), apenas os que ficaram armadilhados demoram mais do que 10^9 passos MC para alcançarem a polarização final, somando um total de 42 eventos. Neste caso o pico ocorre em $\beta = 1.225$ já abaixo da temperatura crítica. De um modo geral nota-se que a medida em que as janelas de observação aumentam, as temperaturas em que ocorrem os picos diminuem. Mesmo que próximo à temperatura crítica ocorra um pico, em alguma janela, o fato principal é não há uma estabilização da temperatura, que vai desde $\beta = 0.75$ até 1.225.

Os resultados obtidos a partir desta aborgem apontam para a influência dos eventos demorados. Quando eles não são considerados o sistema fica descaracterizado, no sentido que o fato de se ter eventos muito longos é uma particularidade deste sistema⁹. A dinâmica do sistema é governada pela interpolação entre eventos rápidos e demorados, de modo que quando estes são retirados, o sistema perde sua característica.

Este estudo inicial sugere que, apesar de $R_n/n!$ ser um parâmetro sensível para detectar uma transição de fase do sistema, apresenta a desvantagem de ter que se levar em conta todos os tempos de ocorrência. Ou seja, ao se utilizar o parâmetro $R_n/n!$ deve-se tomar o cuidado de se esperar tempo suficiente para a ocorrência de todos os eventos.

⁹Próximo à temperatura de transição T_g .

4.5 Considerações finais

Foram encontradas duas temperaturas características que controlam a natureza da cinética da reação. A temperatura global é mais relevante para o processo de relaxamento e a local, para o processo de ativação. Estes parâmetros servem como um marco do processo cinético que é exponencial para temperaturas acima destas temperaturas limites, se torna não exponencial próximo delas, e novamente exponencial à temperaturas abaixo delas. Comportamento cinético semelhante em enovelamento biomolecular é observado. A altas temperaturas, existem múltiplas rotas para se chegar aos estados finais e a cinética “sente” só uma barreira comum. Estes caminhos são praticamente equivalentes, pois o sistema tem energia suficiente para não ficar armadilhado em mínimos, resultando num relaxamento exponencial. Quando a temperatura é abaixada até a temperatura crítica, a superfície de energia se torna muito rugosa, e o sistema passa a ficar armadilhado em mínimos. Neste ponto as contribuições dos tempos de passagem se tornam desiguais de modo que um resultado não exponencial é observado. Para temperaturas extremamente baixas os caminhos acessíveis para o sistema são restritos de modo que ele escapa por uma rota preferencial. Assim, os tempos de passagem são dominados pelo tempo de escape de um mínimo mais pronunciado e o decaimento volta a ter um aspecto exponencial.

Capítulo 5

Perspectivas e trabalhos futuros

Durante a execução deste trabalho uma questão que despertou interesse foi a mudança da distribuição das energias por fatores mais realísticos. Este trabalho já está sendo realizado e acredita-se que resultados serão obtidos em breve.

5.1 Distribuição das energias do sistema

Conforme foi modelado¹ as energias do sistema seguem o *Random Energy Model*. O que está sendo proposto agora é se fazer uma análise mais realística do sistema na qual, ao invés de se empregar o REM, as interações entre os spins e a cavidade de carga e entre spins-spins são consideradas explicitamente. Espera-se obter resultados qualitativos de acordo com aqueles apresentados no capítulo 4. Porém uma mudança no valor da temperatura crítica deve ser observada, dado que a temperatura de transição encontrada antes, segue o REM.

¹De acordo com o capítulo 3.

Referências Bibliográficas

- [1] Azamian, B. R., Coleman, K. S., Davis, J. J., Hanson, N. and Green, M. L. H.; - *Functionalization of single-wall carbon nanotubes with quantum dots and proteins* - AIP Conference Proceedings, 2002, 633, 439.
- [2] Azamian, B. R., Davis, J. J., Coleman, K. S., Bagshaw, C. B., and Green, M. L. H.; - *Bioelectrochemical single-walled carbon nanotubes* - Journal of the American Chemical Society, 124 (43): 12664-12665, 2002.
- [3] Barbara, P. F., Jarzeba, W.; - *Dynamic solvent effects on polar and nonpolar isomerizations* - Accounts of Chemical Research, 21 (5): 195-199, 1988.
- [4] Barthel, E. R., Martini I. B., Schwartz, B. J.; - *How does the solven control electron transfer? Experimental and theoretical studies of the simplest charge transfer reaction* - Journal of Physical Chemistry B, 105 (49): 12230-12241, 2001.
- [5] Barzykin, A. V., Frantsuzov, P. A.; - *On the role of back reaction in the stochastic model of electron transfer* - Journal of Chemical Physics, 114 (1): 345-354, 2001.
- [6] Bernardi, L. W., Lemke, N., Mari, P. O., Campbell, I. A., Alegría, A. and Colmenero, J.; - *The spin-glass transition: exponents and dynamics* - Physica A, 257: 21-27, 1998.

-
- [7] Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. and Alivisatos, A. P.; - *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels* - Science, 281 (5385): 2013-2016, 1998.
- [8] Bryngelson, J. D., Wolynes, P. G., - *Intermediates and Barrier Crossing in a Random Energy Model (with applications to Protein Folding)* - Journal of Physical Chemistry, 93 (19): 6902-6915, 1989.
- [9] Calef, D. F. and Wolynes, P. G.; - *Classical solvent dynamics and electron-transfer II. Molecular aspects* - Journal of Chemical Physics, 78 (1): 470-482, 1983.
- [10] Chesnoy, J., Mokhtari, A.; - *Resonant impulsive-simulated raman-scattering on malachite green* - Physical Review A, 38 (7): 3566-3576, 1988.
- [11] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F., *Quantum mechanics* - John Wiley & Sons.
- [12] Coleman, K. S., Azamian, B. R., Davis, J. J., Bagshaw, C. B., and Green, M. L. H.; - *Chemistry, biochemistry, and electrochemistry of single-walled carbon nanotubes* - Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 224: 158-COLL Part 1, 2002.
- [13] Deniz, A. A., Laurence, T., Beligere, G. S., Dahan, M., Martin, A. B., Chemla, D. S., Dawson, P. E., Schultz, P. G. and Weiss, S.; - *Single molecule protein folding: diffusion fluorescence energy transfer studies of the denaturation of Chymotrypsin inhibitor 2* - Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 97 (10): 5179-5184, 2000.
- [14] Derrida, B.; - *Random-Energy Model: An exactly solvable model of disordered-systems* - Physical Review B, 24 (5): 2613-2626, 1981.
- [15] Derrida, B.; - *Random-Energy Model: Limit of a Family of Disordered Models* - Physical Review Letters, 45 (2): 79-82 1980.

-
- [16] DeVault; - *Quantum-mecanical tunnelling in biological systems* - Cambridge University Press, 1984 second edition.
- [17] Edwards, S. F. and Anderson, P. W.; - *Theory of spin glasses* - Journal of Physics F - Metal Physics, 5 (5): 965-974, 1975.
- [18] Evans, C. L., Potma, E. O., Puoris'haag, M., Côté, D., Lin, C. P. and Xie, S. X.; - *Chemical imaging of tissue in vivo with video-rate coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy* - Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102 (46): 16807-16812, 2005.
- [19] Eyring, H.; - *The activated complex in chemical reactions* - Journal of Chemical Physics, 3, 107-115, 1935.
- [20] Femtosecond Reaction Dynamics; edited by D.A. Wiersma (North Holland, Amsterdam, 1994).
- [21] Fleming, G. R., Hänggi, P.; - *Activated Barrier Crossing* - edited by G.R. Fleming and P. Hänggi, World Scientific (London, 1993) ISBN 981-02-1372-7.
- [22] Fleming, G. R., Wolynes, P. G.; - *Chemical-dynamics in solution* - Physics Today, 43 (5): 36-43, 1990.
- [23] Gasiorowicz, S.; - *Física Quântica* - Ed. Guanabara Dois S.A.
- [24] Gloss, G. L. and Miller, J. R.; - *Intramolecular long-distance electron-transfer in organic-molecules* - Science, 240 (4851): 440-447, 1988.
- [25] Heitele, H.; - *Dynamic effects on electron-transfer reaction* - Angewandte Chemie-International Edition in English, 32 (3): 359-377, 1993.
- [26] Hochstrasser, R. M.; - *Picosecond processes in the isomerism of stilbenes* - Pure and Applied Chemistry, 52 (12): 2683-2691, 1980.

- [27] Hynes, J. T.; - *Chemical-reaction dynamics in solution* - Annual Review of Physical Chemistry, 36: 573-597 1985.
- [28] Jimenez, R., Fleming, G. R., Kumar, P. V. and Maroncelli, M.; - *Femtosecond solvation dynamics of water* - Nature, 369 (6480): 471-473, 1994.
- [29] Jortner, J.; - *Temperature-dependent activation-energy for electron-transfer between biological molecules* - Journal Chemistry Physics, 64 (12): 4860-4867, 1976.
- [30] Kirkpatrick, S. and Sherrington, D.; - *Infinite-ranged models of spin-glasses* - Physical Review B, 17 (11): 4384-4403, 1978.
- [31] Kosower, E. M., Huppert, D.; - *Excited-state electron and proton transfers* - Annual Review of Physical Chemistry, 37: 127-156, 1986.
- [32] Kramers, H. A.; - *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions* - Physica, 7 284-304, 1940.
- [33] Lu, P. H. and Xie, S., X.; - *Single-Molecule Kinetics of Interfacial Electron Transfer* - The Journal of Physical Chemistry B, 101, 2753-2757, 1997.
- [34] Makinen, M. W., Schichman, S. A., Hill, S. C., Gray, H. B.; - *Heme-heme orientation and electron-transfer kinetic-behavior of multisite oxidation-reduction enzymes* - Science, 222 (4626): 929-931, 1983.
- [35] Marcus, R. A.; - *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer* - The Journal of Chemical Physics, 24 (5): 966-978, 1956.
- [36] Marcus, R. A.; - *Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (Nobel lecture)* - Angewandte Chemie-International Edition in English, 32 (8): 1111-1121, 1993.
- [37] Marcus, R. A., Sutin, N.; - *Electron transfers in chemistry and biology* - Biochemica et Biophysica Acta, 811 (3): 265-322 1985.

- [38] Maroncelli, M., Fleming, G.R.; - *Comparison of time-resolved fluorescence Stokes shift measurements to a molecular theory of solvation dynamics* - Journal of Chemical Physics, 89 (2): 875-881, 1988.
- [39] McHale, J. L.; - *Subpicosecond solvent dynamics in charge-transfer transitions: Opportunities in Resonance Raman spectroscopy* - Accounts of Chemical Research, 34 (4): 265-272, 2001.
- [40] McLendon, G.; - *Long-distance electron-transfer in proteins and model systems* - Accounts of Chemical Research, 21 (4): 160-167, 1988.
- [41] Mèzard, M. and Parisi, G.; - *Self-averaging correlation-functions in the mean field-theory of spin-glasses* - Journal de Physique Lettres, 45 L707 - L712, 1984.
- [42] Michalet, X., Pinaud, F., Lacoste, T. D., Dahan, M., Bruchez, M. P., Alivisatos, A. P., Weiss. S.; - *Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling* - Single Molecules 2 (4): 261-276, 2001.
- [43] Moerner, W., E.; - *A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry and biophysics* - Journal of Physical Chemistry B, 106 910-927, 2002.
- [44] Newton, M. D.; Sutin, N.; - *Electron-transfer reactions in condensed phases* - Annual Review of Physical Chemistry, 35: 437-480, 1984.
- [45] Onuchic, J. N., Wolynes, P. G.; - *Energy landscapes, glass transitions, and chemical-reaction dynamics in bimolecular or solvent environment* - Journal of Chemical Physics, 98 (3): 2218-2224, 1993.
- [46] Potma, E.; Evans, C.; Xie, X. S.; Jones, R. J.; Ye, J.; - *Picosecond-pulse amplification with an external passive optical cavity* - Optics Letters, 28: 1835-1837, 2003.

- [47] Rips, I.; Klafter, J.; Jortner J.; - *Microscopic solvation dynamics and solvent-controlled electron-transfer* - Journal of Physical Chemistry, 94 (23): 8557-8561, 1990.
- [48] Sherrington, D. and Kirkpatrick, S.; - *Solvable Model of a spin-glass* - Physical Review Letters, 35 (26): 1792-1796, 1975.
- [49] Smith, B. B.; Sataib, A.; Hynes, J. T.; - *Well and barrier dynamics and electron transfer rates. A molecular dynamics study* - Chemical Physics, 176 521-537, 1993.
- [50] Sumi, H., Marcus, R. A.; - *Dynamic effects in electron-transfer reactions* - Journal of Chemical Physics, 84 (9): 4894-4914, 1986.
- [51] Voth, G. A, Hochstrasser, R. M.; - *Transition state dynamics and relaxation processes in solutions: A Frontier of physical chemistry* - Journal of Physical Chemistry, 100 (31): 13034-13049, 1996.
- [52] Wang, J., Wolynes, P.; - *Intermittency of activated in single molecules: The reaction diffusion description* - Journal of Chemical Physics, 110 (10): 4812-4819, 1999.
- [53] Wang, J., Wolynes, P.; - *Intermittency of Single Molecule Reaction Dynamics Environments* - Physical Review Letters - 74 (21): 4317-4320, 1995.
- [54] Warshel, A. and Hwang, J. K.; - *Simulation of the dynamics of electron-transfer reactions in polar-solvents- semiclassical trajectories and dispersed polaron approaches* - Journal of Chemical Physics, 84 (9): 4938-4957, 1986.
- [55] Warshel, A. and Parson, W. W.; - *Computer simulations of electron transfer reactions in solution and in photosynthetic reaction centers* - Annual Review of Physical Chemistry 42: 279-309, 1991.

-
- [56] Weiss, S.; - *Measuring Conformational Dynamics of Biomolecules by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy* - Nature Structural Biology , 7 (9): 724-729, 2000.
- [57] Weissman, M. B.; - *What is a spin glass? A glimpse via mesoscopic noise* - Reviews of Modern Physics, 65 (3): 829-839, 1993.
- [58] Xie, X. S. and Lu, H. P.; - *Single-molecule enzymology* - Journal of Biological Chemistry, 274 (23): 15967-15970, 1999.
- [59] Yajima, T., Taira, Y.; - *Spatial optical parametric coupling of picosecond light-pulses and transverse relaxation effect in resonant media* - Journal of Physical Society of Japan, 47 (5): 1620-1626, 1979.
- [60] Yamaki, S. B., Pedroso, A. G. e Atvars, T. D. Z.; - *O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química)* - Química Nova, 25 (2): 330-334, 2002.
- [61] Yan, Y. J., Spargaglione, M., Mukamel, S.; - *Solvation dynamics in electron-transfer, isomerization, and nonlinear optical processes - a unified Liouville-Space Theory* - Journal of Physical Chemistry, 92 (17): 4842-4853, 1988.
- [62] Zumbusch, A., Holtom, G. R., Xie, X. S.; - *Vibrational microscopy using coherent anti-Stokes Raman scattering* - Physical Review Letters, 82 , 4014, 1999.

Apêndice A

Regra de ouro de Fermi

O objetivo desta seção é calcular a taxa de transição entre dois estados eletrônicos num sistema. Este resultado é conhecido como a regra de ouro de Fermi [11]. Uma maneira de se resolver este problema é considerar, primeiramente, um sistema descrito por um Hamiltoniano simples (não perturbado), independente do tempo e depois adicionar uma perturbação que dependa do tempo. A taxa de transição depende da intensidade do acoplamento entre os estados inicial e final do sistema e do número de maneiras com que a transição pode ocorrer, chamada de densidade final de estados.

Primeiramente é considerado o Hamiltoniano não perturbado H_0

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{A.1})$$

de forma que a solução estacionária é obtida pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H_0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (\text{A.2})$$

A equação de Schrödinger geral envolvendo $\Psi(x, t)$ é escrita como

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (\text{A.3})$$

com

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{A.4})$$

Agora é incluída uma perturbação $H_1(t)$ quando, por exemplo, o sistema é exposto a uma radiação eletromagnética (luz) que produz um termo de energia potencial dependente do tempo. Deste modo, é preciso encontrar a solução do novo Hamiltoniano ($H = H_0 + H_1$)

$$H\phi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t). \quad (\text{A.5})$$

Em geral [23], o procedimento usado é tomar ϕ como uma soma sobre os autoestados de H_0 com coeficientes a_n dependentes do tempo

$$\phi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{A.6})$$

Substituindo $\phi(t)$ na expressão (A.5) vem

$$[H_0 + H_1] \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{A.7})$$

Cada lado da expressão (A.7) é resolvido separadamente. Do lado esquerdo, tem-se

$$\begin{aligned} [H_0 + H_1] \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = \\ = \sum_n E_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_n H_1 a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Do segundo lado de (A.7) vem

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = \\ = \sum_n i\hbar \left[\frac{d}{dt} a_n(t) \right] \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_n E_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Igualando as expressões (A.8) e (A.9) obtém-se

$$\sum_n H_1 a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n = \sum_n i\hbar \left[\frac{d}{dt} a_n(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n. \quad (\text{A.10})$$

Tomando-se uma autofunção ψ_k e fazendo o produto interno de ambos os lados de (A.10), vem

$$\langle \psi_k | \sum_n H_1 a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} | \psi_n \rangle = \langle \psi_k | i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} | \psi_n \rangle \quad (\text{A.11})$$

ou seja,

$$\sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle = i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi_k | \psi_n \rangle. \quad (\text{A.12})$$

Lembrando uma propriedade de autofunção (ortonormalidade)

$$\langle \psi_k | \psi_n \rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } n \neq k \\ 1 & \text{se } n = k \end{cases}. \quad (\text{A.13})$$

Assim, no lado direito da expressão (A.12) só sobrevive o termo $n = k$, o que permite reescrever aquela expressão:

$$\sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle = i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (\text{A.14})$$

ou ainda

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = \sum_n H_{kn} a_n(t) e^{i\omega_{kn} t} \quad (\text{A.15})$$

onde o termo $\langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle$ que aparece na expressão acima é o elemento de matriz, que é denotado por H_{kn} e a diferença entre as energias $E_k - E_n$ é denotada por $\hbar\omega_{kn}$. O elemento de matriz dá o acoplamento entre os estados, neste caso entre os estados n e k , e a transição ocorre mais rapidamente quanto mais forte for este acoplamento.

Supondo que o sistema esteja inicialmente no estado m de modo que $\phi(0) = \psi_m$. Neste caso deve-se ter $a_n(0) = \delta_{nm}$, pois para $t = 0$ (através da expressão (A.6))

$$\phi(0) = \sum_n a_n(0) \psi_n e^{-iE_n 0/\hbar} = \sum_n \delta_{nm} \psi_n = \psi_m. \quad (\text{A.16})$$

Como uma primeira aproximação é assumido que os coeficientes a_k possam ser escritos em função de $a_n(0)$, de modo que a expressão (A.15) pode ser reduzida a

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = H_{km} e^{i\omega_{km}t}. \quad (\text{A.17})$$

Integrando a expressão acima em t , obtém-se

$$i\hbar a_k(t) = \int_0^t H_{km} e^{i\omega_{km}t'} dt'. \quad (\text{A.18})$$

Assumindo que a perturbação seja constante no intervalo $0 \leq t' \leq t$ e usando a notação $\omega_{km} = \omega$, vem

$$a_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{km} e^{i\omega t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} H_{km} \frac{\text{sen}\omega t - i \cos\omega t + i}{\omega}. \quad (\text{A.19})$$

A probabilidade $P_k(t)$ de que o sistema, inicialmente no estado m , seja encontrado no estado k após um tempo t é exatamente a probabilidade de transição de m para k

$$P_k(t) = |a_k(t)|^2 = \frac{4}{\hbar^2} |H_{km}|^2 \frac{\text{sen}^2(\omega t/2)}{\omega^2}. \quad (\text{A.20})$$

A taxa média de transição, ou seja, a probabilidade de transição por unidade de tempo é

$$w_k = \frac{P_k(t)}{t} = \frac{4}{\hbar^2} |H_{km}|^2 \frac{1}{t} \frac{\text{sen}^2(\omega t/2)}{\omega^2}. \quad (\text{A.21})$$

Algumas propriedades importantes da taxa de transferência, w_k , podem ser destacadas quando é feita uma análise da parte dependente do tempo na expressão (A.21), indicado pela função g como

$$g(\omega, t) = \frac{1}{t} \frac{\text{sen}^2(\omega t/2)}{\omega^2} \quad (\text{A.22})$$

cuja representação gráfica é dada na figura A.1.

Como g tem um pico significativo em $\omega = 0$, os estados para os quais podem ocorrer transições devem ter $\omega \approx 0$, forçando a conservação de energia do sistema¹. Quanto maior for t , mais pontos se anulam em ω , menor é a largura

¹Lembrando que $\omega = (E_k - E_n)/\hbar$.

σ , maior é o máximo de g , $t/4$, desta forma, mais g se aproxima de uma delta.

Fazendo a integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega, t) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{t} \frac{\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} d\omega = \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.23})$$

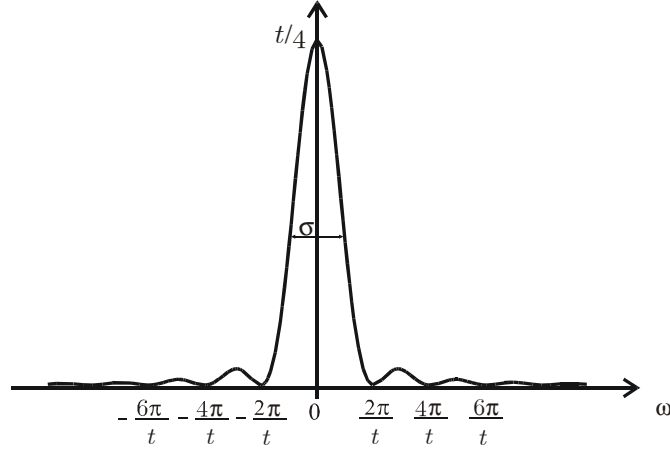


Figura A.1: Gráfico da função g mostra um pico em $\omega = 0$, oscilando muito rapidamente fora deste ponto, se comportando como uma delta.

Através da figura A.1 é visto que apenas uma banda estreita de modos, aqueles com $\omega_{km} \approx 0$, contribuem para a probabilidade de transição. Em geral, dentro de um intervalo $d\omega_{km}$ de modos permitidos existirão um número dn de estados permitidos, que pode ser escrito como

$$dn = \rho(k) dE_k \quad (\text{A.24})$$

onde $\rho(k)$ é a densidade de estados por unidade de energia e

$$d\omega_{km} = dE_k/\hbar. \quad (\text{A.25})$$

A taxa de transição total de m para k em um tempo t é encontrada somando-se w_k sobre todos os estados próximos do estado k .

$$W_{mk} = \sum_{k: \text{próximo de } k} w_k. \quad (\text{A.26})$$

ou seja

$$W_{mk} = \sum_{k', \text{ próximo de } k} \frac{1}{t} P_{k'}(t). \quad (\text{A.27})$$

Se a densidade de estados é grande, o somatório pode ser trocado por uma integral sobre dE_k

$$W_{mk} = \int \frac{1}{t} P_{k'}(t) \rho(k') dE_{k'}$$

$$W_{mk} = \int \frac{4}{\hbar} |H_{km}|^2 \rho(k) \frac{1}{t} \frac{\text{sen}^2(\omega_{km}t/2)}{\omega^2} \frac{dE_k}{\hbar}$$

$$W_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{km}|^2 \rho(k). \quad (\text{A.28})$$

Esta é a expressão conhecida como a regra de ouro de Fermi. Quando o sistema se encontra inicialmente no estado doador, $m = D$ e a taxa de transição de D para A ($A = k$) é

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 \rho(A) \quad (\text{A.29})$$

onde $H_{DA} = H_{AD}$.

Apêndice B

Cálculo da contribuição da energia reorganizacional λ_0

Os sítios eletrônicos doador e aceitador são tratados como esferas de raios r_1 e r_2 , respectivamente. A TE pode ser assumida, numa primeira aproximação, como uma transferência de carga da esfera 1 (correspondente ao sítio doador) para a esfera 2 (correspondente ao sítio aceitador) num meio com constante dielétrica total D . Seguindo este raciocínio a energia reorganizacional é calculada como a energia necessária para se transferir uma quantidade de carga Δe da esfera 1 para a esfera 2. Esta energia é a soma de três contribuições, a saber, a energia necessária para levar a carga da esfera 1 para o infinito (U_1), onde o potencial $V_\infty = 0$, a energia para trazer a carga do infinito para a esfera 2 (U_2) e a energia de interação das esferas (U_{int}).

A energia necessária para se levar a carga Δe da esfera 1 para o infinito é

$$U_1 = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_1}. \quad (\text{B.1})$$

De maneira análoga, a energia para se trazer a quantidade de carga Δe do infinito até a esfera 2 é

$$U_2 = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_2}. \quad (\text{B.2})$$

Para o cálculo da energia de interação é necessário considerar que esfera com carga Δe produz um potencial $V_{int}(R) = \Delta e / 4\pi\epsilon_0 R$, de modo que a energia de interação entre as esferas é

$$U_{int} = -\Delta e V_{int}(R)$$

$$U_{int} = -\frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{B.3})$$

onde r_{12} é a distância entre os centros das esferas 1 e 2.

A partir das expressões (B1), (B2) e (B3) encontra-se a energia total como a soma destas três contribuições, ou seja

$$U = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_1} + \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_2} - \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

$$U = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right). \quad (\text{B.4})$$

Num meio com constante dielétrica total D , esta energia se torna

$$U = \frac{1}{D} \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (\text{B.5})$$

onde $1/D$ é a mudança da constante dielétrica provocada pela TE, mudança provocada pelo elétron menos a mudança provocada pela acomodação nuclear, ou seja

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}. \quad (\text{B.6})$$

D_{op} e D_s são as constantes dielétricas ótica e estática, respectivamente.

Utilizando a expressão (B.6) a energia encontrada, associada com a energia reorganizacional λ_0 , toma a forma

$$\lambda_0 = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right). \quad (\text{B.7})$$

Esta expressão é usual na determinação da energia reorganizacional, segundo a teoria de Marcus.

Apêndice C

Relação entre as energias livre e reorganizacional

O objetivo desta seção é deduzir a expressão que relaciona as energias livres de ativação, $\Delta G^\ddagger$, e padrão, ΔG^0 , com a energia reorganizacional, λ , dada em (2.39). A energia de ativação é definida, figura 2.9, como a diferença de energia entre o estado ativado e o mínimo do estado doador, ou seja

$$\Delta G^\ddagger = G_D(q_C) - E_D. \quad (\text{C.1})$$

Os cálculos são realizados utilizando os conceitos e expressões discutidos no capítulo 2. A superfície de energia para o estado doador é dada através da expressão (2.13) do oscilador clássico, $G_D(q) = k_H (q - q_D)^2 / 2 + E_D$. O estado ativado é caracterizado, através da expressão (2.14), por $q_C = (q_A + q_D) / 2 + \Delta G^0 / k_H Q$. Empregando as expressões (2.13) e (2.14) na definição de $\Delta G^\ddagger$, em (C.1), vem

$$\Delta G^\ddagger = \frac{k_H}{2} \left(\frac{q_A + q_D}{2} + \frac{\Delta G^0}{k_H Q} - q_D \right)^2 + E_D - E_D. \quad (\text{C.2})$$

Após algumas manipulações matemáticas, e lembrando que a diferença entre as coordenadas de equilíbrio se escreve como $Q = q_A - q_D$, é encontrada a seguinte expressão pra a energia de ativação

$$\Delta G^\ddagger = \frac{k_H}{2} \left(\frac{Q}{2} + \frac{\Delta G^0}{k_H Q} \right)^2. \quad (\text{C.3})$$

Substituindo em (C.3) a energia de reorganização, que tem a forma $\lambda = k_H Q^2/2$, encontra-se

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + \Delta G^0)^2. \quad (\text{C.4})$$

Esta, é forma com que a energia de ativação depende das energias livre padrão e reorganizacional.

Apêndice D

Artigo Physical Review Letters (PRL)

Este apêndice apresenta o artigo que foi publicado em setembro de 2005. Neste artigo constam os resultados obtidos através do desenvolvimento deste trabalho.

Single Molecule Electron Transfer Dynamics in Complex Environments

Vitor B. P. Leite,^{1,*} Luciana C. P. Alonso,¹ Marshall Newton,² and Jin Wang^{3,†}

¹*Departamento de Física, IBILCE, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP 15054-000, Brazil*

²*Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973-5000, USA*

³*Department of Chemistry and Department of Physics, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, New York 11794-3400, USA*

(Received 8 June 2005; published 8 September 2005)

We propose a new theoretical approach to study the kinetics of the electron transfer (ET) under the dynamical influence of the complex environments with the first passage times (FPT) of the reaction events. By measuring the mean and high order moments of FPT and their ratios, the full kinetics of ET, especially the dynamical transitions across different temperature zones, is revealed. The potential applications of the current results to single molecule electron transfer are discussed.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.95.118301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.118301)

PACS numbers: 82.30.Fi, 82.20.Wt, 82.37.Np

Electron transfer is very important in governing many natural and biological processes, for instance, long range electron transfer in the photosynthetic reaction centers, the adenosine triphosphate (ATP) energy pump, etc. Environment has a great impact on the electron transfer dynamics. Marcus's theory [1] of electron transfer (ET) describes the influence of environments in electron transfer reactions by a single collective reaction coordinate. The classical (non-quantum) model should be a reasonable approximation provided the high frequency modes do not contribute strongly to the reaction coordinate. The free energy profile on this one-dimensional coordinate appears to be smooth. In general, the environment can be best described by a multidimensional landscape with a large number of energy valleys and therefore is intrinsically complex. The treatment of the reaction coordinate in an explicit way often becomes very difficult due to the large number of conformational degrees of freedom involved, such as the positions and the orientations of each solvent molecules (solvent coordinates). It is thus important to ask when the single collective coordinate description of Marcus breaks down and a general multidimensional description of the landscape becomes necessary [2].

This question has first been addressed by Onuchic and Wolynes (OW) [3]. They considered environments as polar solvents or polar groups in proteins (the orientations of solvent molecules are mimicked by spins) interacting with a charged cavity, representing the donor or acceptor site for electron transfer. For every temperature, this model has two thermodynamic regions in polarization space: a glassy trappinglike region with multidimensional valleys of the underlying solvent landscape, and another one exhibiting normal smooth landscape where the one-dimensional effective coordinate picture of Marcus is recovered. Further realistic studies addressing the outer shells for different layers of solvents are given by Tanimura, Leite, and Onuchic [4] with trapping transitions found in each corresponding layer. Onuchic and Wolynes [3] studied the polarization-dependent thermodynamic phase transition.

Leite and Onuchic [5,6] showed that the reactive region has a slow average dynamics below the transition temperatures; they argued that this phase transition should influence the dynamics of the system.

Electron transfer process can be seen as motions on, and transitions between, a multidimensional potential energy landscape. The landscape represents the potential energy of the system (electronic donor and acceptor states) as a function of reaction coordinates, as shown in Fig. 1. For a smooth landscape, a single coordinate description is appropriate, and for a rugged landscape, the multidimensional description is necessary. In this Letter, we give a quantitative description of this environment. In particular, we study the single molecule electron transfer reaction kinetics under influence of such dynamic environments at different temperatures.

We find that the kinetics experiences a transition from the high temperature self-averaging exponential behavior to low temperature non-self-averaging and nonexponential behavior. At even lower temperatures, we find the kinetics is single exponential again. The fluctuations of the kinetics reflect the complex structure of the underlying energy landscape. In the bulk, these fluctuations are suppressed by the large number of molecules and cannot be observed. In single molecules, in principle, one can explicitly measure these fluctuations and the corresponding statistics

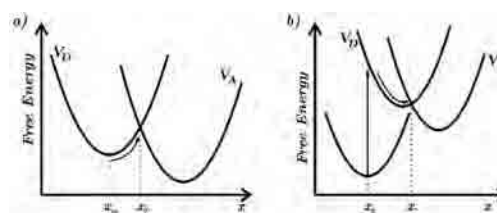


FIG. 1. Donor (D) and acceptor (A) energy surfaces for a nonadiabatic reactions: (a) The system diffuses from equilibrium to an activation polarization. (b) ET occurs after electronic excitation and solvent relaxation.

[7,8]. To model the complex environment, we consider a shell of solvent molecules with simple rotational dynamics around a charge cavity, the OW model [3]. The solvent molecules are represented by dipoles pointing only in two directions for simplicity, as Ising spins; see Fig. 2. The total polarization x per dipole can be used as the reaction coordinate for the solvent, it is defined by $x = (n_+ - n_-)/N$, where N is the total number of dipoles, $n_+(n_-)$ is the number of dipoles oriented inward (outward) of the charge cavity, and they satisfy the condition $n_+ + n_- = N$.

The interactions among dipoles and charges of the environments are heterogeneous in distances and orientations; therefore the solvent energies can be evaluated using the random energy model approximation given in [3–6,9]. The energy probability distribution $g(x, E)$ at polarization x naturally follows a Gaussian distribution and is given by $g(x, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E}} \exp[-\frac{[E - \bar{E}(x)]^2}{2\Delta E^2}]$, where $\bar{E}(x)$ is the average energy as a function of x and ΔE is the variance of the energy. ΔE^2 is assumed to be independent of x , and scale with the total number of dipoles N .

From microcanonical ensemble, we can count the number of configurational states at a given energy as a function of x with energy E and obtain the configuration entropy S . The free energy depending parametrically on the total polarization is used as the effective potential. One can obtain the transition temperature of the model, using the thermodynamic Maxwell relationship, $\partial S/\partial E = 1/T$, evaluated at the average energy at which one observes the entropic crises ($S = 0$, in the thermodynamic limit) [3,5,6,9] where the system is trapped into the local minimum.

We address two transition temperatures of the OW model [3,5]: (a) *Local phase transition* is a kinetic transition that occurs when the system starts to get trapped in local minima. It is expected that there is a spread in the distribution of escape times from local minima. Below this temperature (T_{loc}), escaping from local minima starts to be dominated by the smallest barrier, disfavoring other routes. Escapes from local minima occur preferentially through the neighbor with the smallest barrier instead of overcoming a typical barrier, $\beta_{\text{loc}} = T_{\text{loc}}^{-1} = \sqrt{2 \ln(M)/M}$, where M is the number of states kinetically connected to a given state. In this work, the kinetic rules allow only a single

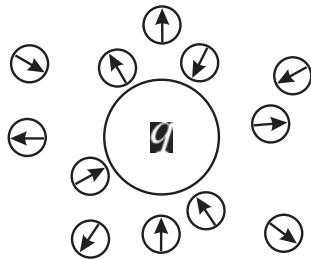


FIG. 2. Single-shell OW model for solvent dipoles around a cavity with charge q .

dipole flip per elementary move, so $M = N$. In our simulations $N = 20$, so $\beta_{\text{loc}} = 0.54$. (b) *Global phase transition* is the one below temperature $1/\beta_g$, where only a small set of low energy states are accessible. This is associated with the breakdown of the ergodicity. Also, the kinetics of the systems with different initial conditions, but with the same average energy distribution, can have different behavior. This is called non-self-averaging. Thermodynamically, this is the only phase transition; it is associated with the total number of states ($2N$), and the temperature is given by $\beta_g = T_g^{-1} = \sqrt{2 \ln(2)} \sim 1.17$ [9]. There is still another kinetic transition, the *polarization-dependent phase transition* [3]. It is associated with the distribution of energies at each polarization, but this transition is not addressed in this study.

Let us now turn our focus to the study of the kinetics and the associated statistical fluctuations of ET. In the Marcus description of ET, the reactions are assumed to occur when the system reaches the reactive region (x_f in Fig. 1). The dynamics of this system can be studied by the first passage time (FPT) of such events, t . FPT is the time the system diffuses from an initial total polarization x_i to another final polarization x_f , where the ET occurs. The mean of FPT is denoted by τ (*mean first passage time*). A way to measure the significance of high order statistical fluctuations in kinetics beyond the mean level—the intermittency—is to observe the ratio between the average of the n th order moment and the n th power of the first moment [7,10–14], $R_n = \frac{\langle t^n \rangle}{\langle t \rangle^n}$, where $\langle t \rangle = \tau$. At high temperature the system is well behaved, and it is expected that the times of occurrence obey an exponential behavior with a single rate constant of reaction, $k = \tau^{-1}$. The times of occurrence (reaction) are distributed exponentially, so that the survival probability of events follows Poisson exponential kinetics [10], and $R_n/n! = 1$. Below the transition temperatures, fluctuations on the FPT are expected to be significant and $R_n/n! \gg 1$. The increase of this ratio indicates that the statistics is deviated from Poisson statistics. It implies that the high order moments become more and more important. Long tails of the distribution of FPT start to develop. Intermittency, where rare events play crucial roles in dynamics, is expected [7,10–14].

The kinetic rules of our simulations allow only a single dipole flip per elementary move, with move acceptance based on a Monte Carlo procedure [5,6]. A simulation with 20 dipoles was carried out with $\Delta E = 20^{1/2}$ and $\bar{E}(x) = 0$. In the simulations, the energy for the system is fixed according to the random energy model [3–6,9] for each of the 2^N states. Different runs correspond to varying the states of the dipole orientations (+1 or −1). We investigate two different types of reactions controlled by the environments. The first one is the thermally activated reactions, illustrated in Fig. 1(a). After a thermal equilibration the system starts at $x_i = x_{\text{eq}} = 0$ and diffuses to $x_f = 0.5$. At temperatures around T_{loc} , local minima will be populated.

As the temperature is lowered, T_{loc} will be the first transition temperature felt by the system. All FPTs were computed with the same energy assignment, but under different initial conditions. In Fig. 3 the distribution of FPT for well behaved single exponential decay is plotted along with the simulated populations for two temperatures. At high temperature, $\beta = 0.3$, the single exponential fits well to the simulation data. At a temperature below the local transition temperature ($\beta = 0.6$), most of the data does not have large deviation from the exponential distribution. However, the parameter $R_n/n!$ already indicates a great discrepancy with the values diverging from 1; see Table I. The kinetic simulation data at longer times ($t > 10^4$ steps) show significant deviations from the exponential kinetics. Therefore, the ratio among the moments is a sensitive probe to the transitions and fluctuations in kinetics.

For the thermally activated reaction simulation [Fig. 1(a)], the reaction rate ($1/\tau$) as a function of inverse temperature $\beta = 1/T$ stays practically constant when the temperature of the system is high, until the temperature drops to approximately $\beta = 0.4$. $1/\tau$ monotonically increases with the inverse of temperature, as shown in Fig. 3(b). Kinetics is significantly slower when temperature drops below $\beta = 0.4$. In Fig. 3(c) shown $R_n/n!$ is shown as a function of inverse temperature, where one can see the influence of the local temperature on the ratios among the moments ($R_n/n!$), around β^{loc} . The Fig. 3(c) shows that the system, initially with low energy, corresponding to the polarization $x = 0$, begins to get trapped around $\beta = 0.5$. $R_n/n!$ diverges dramatically at lower temperatures. The simulation has a time limit of 10^9 Monte Carlo steps for FPT. At even lower temperatures, simulations are truncated and the system does not reach the final polarization in the allowed time.

We carried out another simulation corresponding to a relaxation process followed by ET reaction. It mimics experiments where the molecule in the cavity undergoes a dipole shift upon electronic excitation, which changes the equilibrium polarization, as shown in Fig. 1(b). The ET occurs after the relaxation, when the system is around the new equilibrium polarization. The system relaxes from high energy states and does not get easily trapped to local minima. The system was simulated initially at excited state leaving the initial polarization $x = -0.5$ until the final polarization $x = 0.1$ [Fig. 1(b)]. Figure 4 indicates that the system becomes significantly trapped around global transition temperature T_g , and $R_n/n!$ has its highest values close to T_g . As temperature is lowered even further ($\beta > 1.2$), $R_n/n!$ decreases and tends to unity in this regime. The system has few accessible paths that the kinetics is governed by a dominant path escaping from a single deep trap. Fluctuations on $R_n/n!$ at $\beta \sim \beta_{\text{loc}}$, however, occur in a less pronounced way.

We see that two characteristic temperatures control the nature of the kinetics. The global trapping temperature is

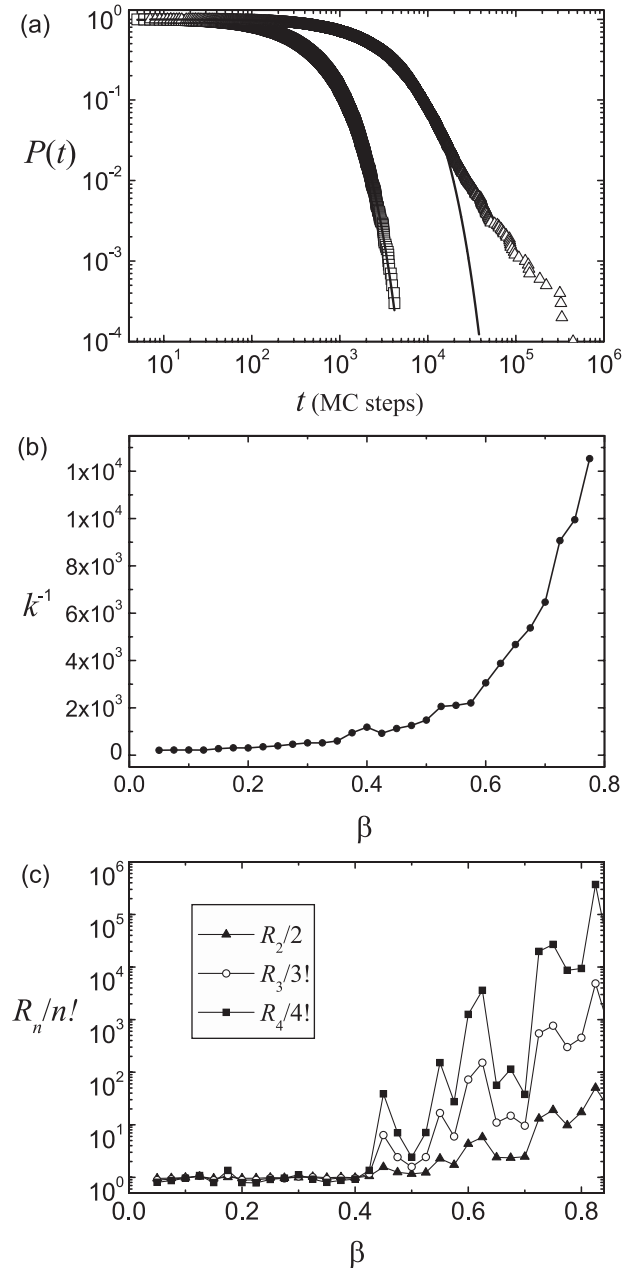


FIG. 3. Thermally activated process simulation (from equilibrium to activated state). (a) Comparison between the analytical and computational results, where $x_i = x_{\text{eq}} = 0$ and $x_f = 0.5$. For $\beta = 0.3$ ($\square$) the rate is $k = 1.9 \times 10^{-3}$; for $\beta = 0.6$ ($\triangle$) the rate is $k = 3.2 \times 10^{-4}$. (b) Reaction rate as a function of inverse temperature. (c) $R_n/n!$ as a function of inverse temperature, it deviates from 1 around the local transition temperature ($\beta_{\text{loc}} = T_{\text{loc}}^{-1} = 0.54$).

for the relaxation process. The local trapping temperature is for the activation process. Both parameters act as a marker where the kinetic process is single exponential at the temperature well above them, becomes nonexponential at the temperature around them, and is close to single exponential again at the temperature well below them.

TABLE I. The values of $R_n/n!$, found through simulation, for a high temperature and below the local critical temperature.

β	$R_2/2$	$R_3/3!$	$R_4/4!$
0.3	1.0	1.04	1.16
0.6	3.34	52.2	1027.8

Similar kinetic behavior in biomolecular folding is observed [11–14]. We believe this exponential-non-exponential-exponential transition in temperature is a quite universal behavior in complex energy landscapes. At high temperatures, there are multiple routes to the final states—the kinetics “senses” only the average barrier, resulting the single exponential kinetics. When the temperature is lowered, the local structures of the underlying landscape show up. When the states are nearly trapped or frozen to local minimum, the Gaussian distributed density of states can be linearized and expanded around the mean, resulting an exponential distribution of free energy. This will lead to the power law distribution of first passage time [11–14]. This kind of kinetic phenomena has been observed in single molecule electron transfer experiments [8]. Our model provides a microscopic origin for the fractional noise and power law distribution of kinetics due to the complexity of the underlying landscape. At the temperature well below the characteristic temperature, conformational space search is limited. The kinetics is dominated by the escape process from a single deep trap. Thus the kinetics is back to single exponential again. In the cryo-temperature regime, there could still be a few traps or conformational discrete substates [15] around instead of a single one. Thus single exponential kinetics is hard to observe. Nevertheless, we should still be able to see the degree of the nonexponentialness become less pronounced

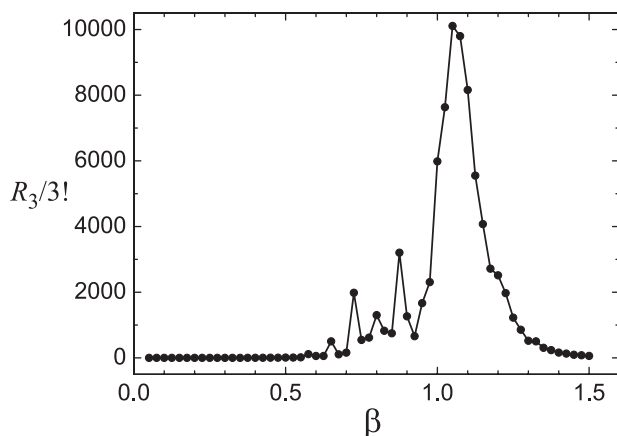


FIG. 4. $R_n/n!$ for $n = 3$ as a function of inverse temperature in the relaxation simulation ($T_g^{-1} = 1.17$), for 30 k runs. For $n = 2$ and 4 the results are qualitatively equivalent.

as the temperature drops further in the low temperature regime in single molecule experiments.

In this work, we calculated the characteristic time associated with the corresponding reaction coordinate in ET. The relationship between this characteristic time and the full ET rate was studied [16] and illustrated for both the diffusional and transition state limits as well as for the general case.

We thank J.N. Onuchic and P.G. Wolynes for helpful discussions. V.B.P.L. and L.C.P.A. were supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brazil. J.W. was supported by the NSF, ACS Petroleum Research Fund, and the K. C. Wond Foundation. M.N. was supported by DOE under Grant No. DE-AC02-98CH10886.

*Electronic address: vleite@ibilce.unesp.br

†Also at State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, People's Republic of China.

Electronic address: jin.wang.1@stonybrook.edu

- [1] R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).
- [2] P.J. Steinbach *et al.*, Biochemistry **30**, 3988 (1991); N. Agmon and J.J. Hopfield, J. Chem. Phys. **79**, 2042 (1983); I. Rips and J. Jortner, J. Chem. Phys. **87**, 2090 (1987); H. Sumi and R. Marcus, J. Chem. Phys. **84**, 4272 (1986); W. Nadler and R. Marcus, J. Chem. Phys. **86**, 3906 (1987).
- [3] J.N. Onuchic and P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. **98**, 2218 (1993).
- [4] Y. Tanimura, V.B.P. Leite, and J.N. Onuchic, J. Chem. Phys. **117**, 2172 (2002).
- [5] V.B.P. Leite and J.N. Onuchic, J. Phys. Chem. **100**, 7680 (1996).
- [6] V.B.P. Leite, J. Chem. Phys. **110**, 10067 (1999).
- [7] J. Wang and P.G. Wolynes, Phys. Rev. Lett. **74**, 4317 (1995); J. Chem. Phys. **110**, 4812 (1999).
- [8] H. Yang *et al.*, Science **302**, 262 (2003); S.C. Kou and X.S. Xie, Phys. Rev. Lett. **93**, 180603 (2004); W. Min *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 198302 (2005).
- [9] B. Derrida, Phys. Rev. Lett. **45**, 79 (1980); Phys. Rev. B **24**, 2613 (1981).
- [10] J. Wang, J. Chem. Phys. **118**, 952 (2003).
- [11] C.L. Lee, C.T. Lin, G. Stell, and J. Wang, Phys. Rev. E **67**, 41905 (2003); J. Chem. Phys. **118**, 959 (2003).
- [12] Y. Zhou, Q. Zhang, G. Stell, and J. Wang, J. Am. Chem. Soc. **125**, 6300 (2003).
- [13] J. Wang, Biophys. J. **87**, 2164 (2004).
- [14] V.B.P. Leite, J.N. Onuchic, G. Stell, and J. Wang, Biophys. J. **87**, 3633 (2004).
- [15] H. Frauenfelder, F. Parak, and R.D. Young, Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem. **17**, 451 (1988); H. Frauenfelder, S.G. Sligar, and P.G. Wolynes, Science **254**, 1598 (1991).
- [16] M.D. Newton and H.L. Friedman, J. Chem. Phys. **88**, 4460 (1988); **89**, 3400 (1988).