

# Modelo de Marcus, elementos de matriz de tunelamento, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons

(*Marcus model, tunneling matrix element, solvent effects and nuclear control in electron transfer reactions*)

Luciana Claudia de Paula<sup>1</sup>, Paulo Cesar Peres de Andrade<sup>2</sup>, Vitor Barbanti Pereira Leite<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Santa Cruz, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Ilhéus, BA, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia, MG, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Departamento de Física, São José do Rio Preto, SP, Brasil

Recebido em 8/5/2012; Aceito em 2/3/2013; Publicado em 28/5/2013

Este trabalho objetiva iniciar estudantes de física na área de transferência de elétrons, abordando seus principais aspectos. Neste sentido, o assunto é apresentado de forma introdutória, destacando e debatendo seus pontos chave. Primeiramente o problema é abordado de modo simplificado por meio de sistema de dois estados e aspectos do cálculo do elemento de matriz são discutidos. Em seguida, o problema de transferência de elétrons, influenciado por coordenadas de reação nucleares, é abordado e tratado por meio da teoria de Marcus. Escalas de tempo e os conceitos de adiabaticidade e não-adiabaticidade são discutidos no contexto de transferência de elétrons. Os formalismos clássico, semi-clássico e quântico para as coordenadas de reação nuclear são apresentados, e aspectos de solventes também são discutidos. Finalmente concluímos examinando alguns exemplos de problemas recentes abordados na literatura.

**Palavras-chave:** transferência de elétrons; coordenadas nucleares; modelo de Marcus.

This paper aims to give an initial presentation to physics students of the area of electron transfer, addressing its major aspects. The subject is then presented in an introductory way, highlighting and discussing the key points. Primarily, the problem is approached in a simplified manner through a two-state system, and aspects of calculating the matrix-element are discussed. Then, the electron transfer problem, influenced by nuclear reaction coordinates, is addressed and treated by the Marcus theory. Time scales and the concepts of adiabatic and non-adiabatic phenomena are discussed in the context of electron transfer. The classical, semi-classical and quantum formalisms of for the nuclear reactions coordinates are presented, and aspects of solvents are also discussed. Finally, we conclude by examining some recent examples of problems discussed in the literature.

**Keywords:** electron transfer, nuclear coordinate, Marcus model.

## 1. Introdução

Muitos fenômenos na natureza ocorrem por meio de transferência ou troca de partículas. Em geral, todo tipo de partícula pode ser transportado, como elétrons, prótons, núcleos e até mesmo moléculas inteiras são transferidas em processos físicos químicos e biológicos. Reações em que ocorre a transferência de elétron (TE) são comumente chamadas de reações redox, reações de oxido-redução, e são as mais simples e ubíquas reações de transferência existentes. 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 e DNA. A TE é um fenômeno quântico, no entanto o ambiente tem grande influência sobre a reação

visto que este modula a transição eletrônica. Em geral, o objetivo principal em estudos de transferência de elétrons é o cálculo da taxa de reação de TE ( $k_{TE}$ ), que envolve efeitos estáticos (por exemplo, a estabilização dos reagentes e produtos) e dinâmicos, como relaxações de modos nucleares e solvente. Efeitos estáticos têm sido amplamente utilizados na descrição de sistemas monomoleculares e bimoleculares, e seus conceitos são bem estabelecidos [1-5]. Os efeitos dinâmicos de processos de TE sobre a taxa de reação têm sido avaliados em diferentes contextos [6-20].

Este trabalho pretende dar uma visão geral de processos de transferência de elétrons, divulgar o assunto e fornecer elementos que possam estimular um iniciante na área. Este trabalho é baseado em revisões clássicas de transferência de elétrons [21, 22] e atualizado com

<sup>3</sup>E-mail: vleite@sjrp.unesp.br.

questões e resultados recentes. Este assunto pode ser segmentado em vários tópicos “quase” independentes, o que nos permite discutir cada aspecto separadamente. A grosso modo, podemos tratar a parte eletrônica e a parte nuclear do problema separadamente. Enquanto a parte eletrônica é tratada quanticamente, a parte nuclear tem várias contribuições, uma parte que é tratada classicamente e outras que podem ser tratadas tanto quanticamente como de forma semi-clássica.

O roteiro do trabalho é o seguinte. Inicialmente, na seção 2 as reações de TE são discutidas de forma geral e é mostrado como este processo pode ser descrito como um problema de um elétron efetivo e dois estados. Na seção 3, discuti-se a parte eletrônica do problema de forma mais detalhada. Apresentamos, em particular, como é feito o cálculo do elemento de matriz de transferência, que segue os conceitos da teoria dos *Pathways*. Na seção 4 o modelo de Marcus, que aborda as coordenadas nucleares do problema, é então apresentado e a coordenada única de reação é descrita. Conceitos gerais sobre reações não-adiabáticas e adiabáticas são discutidos, e a taxa de reação e as energias são caracterizados para cada caso. Para o caso particular de regimes não-adiabáticos, discutimos na seção 5 o tratamento clássico da coordenada nuclear. Os tratamentos semi-clássicos e quânticos da coordenada nuclear são apresentados nas seções 6 e 7, respectivamente. Na seção 8 as reações adiabáticas são apresentadas, abordando assim todos os regimes observados. Finalmente apresentamos as conclusões, em que em abordagens mais recentes discutem a interdependência dos aspectos nucleares e eletrônicos e questões associadas à desordem do sistema.

## 2. Modelo para transferência de elétrons - Sistema de dois níveis

A análise do processo de TE pode tornar-se complicada se todos os átomos que participam do processo de reação forem individualmente levados em conta. Um estudo quântico do sistema como um todo se torna inviável e a simplificação do problema se faz necessária. Tal simplificação pode ser feita reduzindo-se o problema de TE a um sistema eletrônico de dois níveis, o que permite uma solução exata para um elétron efetivo. Inicialmente são definidos os dois estados eletrônicos de interesse: o estado doador ( $|\psi_D\rangle$ ) e o estado aceitador ( $|\psi_A\rangle$ ). Estes estados estão associados a representações de um elétron efetivo que apresenta localização nas regiões doadora e aceitadora, respectivamente. O estado doador está relacionado à função de onda do elétron antes da reação de TE, e o estado aceitador é definido de maneira análoga para o estado obtido após a TE. As regiões doadora e aceitadora são comumente chamadas de sítio doador e sítio aceitador, respectivamente, e consideradas em uma primeira aproximação como cavidades esféricas de carga [2] no tratamento nuclear. Para fazer a associação com um sis-

tema de dois estados é preciso construir o Hamiltoniano para o sistema, que é composto por partes nuclear, eletrônica, termo de acoplamento eletrônico-nuclear e nuclear-banho, ou seja,

$$H = \underbrace{\sum_j \frac{p_j^2}{2M_j} + V(y_j)}_{\text{nuclear}} + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(x_i, y_j)}_{\text{eletrônico - nuclear}} + \underbrace{\sum_{i,j} V(x_i, x_j)}_{\text{eletrônico}} + \underbrace{H_b}_{\text{banho}}. \quad (1)$$

Nesta expressão  $x$  e  $y$  são, respectivamente, as coordenadas para o movimento eletrônico e nuclear [23].

Forças em elétrons e núcleos são iguais, porém, desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles devem adquirir 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,  $\tau_N$ , a distribuição eletrônica se ajuste instantaneamente às correspondentes posições nucleares. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer [24-26] que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Empregando a aproximação de Born-Oppenheimer ao Hamiltoniano (1), sua parte nuclear pode ser considerada estacionária, sendo escrita em termos de um conjunto fixo de coordenadas nucleares,  $\bar{y}$ , gerando assim um potencial efetivo  $V_{ef}$ . O Hamiltoniano, parametrizado em  $\bar{y}$  e dependendo apenas da coordenada eletrônica ( $x$ ), é escrito considerando somente um elétron no sítio doador (ou no sítio aceitador) da seguinte forma

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

Sejam  $|\psi\rangle$  as autofunções associadas ao Hamiltoniano acima. A condição de redução do sistema a dois estados é válida quando os níveis de energia do estado doador e aceitador estiverem relativamente isolados de outros estados eletrônicos [27]. Neste caso, existem dois estados próximos em energia ( $E_D$  e  $E_A$ ) que são separados por intervalos de energia (*gap*) dos estados eletrônicos ocupados e não-ocupados. Os dois *gaps* devem ser grandes em relação à separação dos outros níveis de energia, conforme indicado na Fig. 1.a.

Para este sistema de dois níveis, pode-se escrever

$$E = \begin{pmatrix} E_D & 0 \\ 0 & E_A \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} |\psi_D\rangle \\ |\psi_A\rangle \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Na ausência de um acoplamento,  $|\psi_D\rangle$  e  $|\psi_A\rangle$  são estados estacionários. Entretanto, existe uma perturbação, representada por  $V^0$

$$V^0 = \begin{pmatrix} 0 & H_{DA} \\ H_{DA} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Neste caso,  $|\psi_D\rangle$  e  $|\psi_A\rangle$  são a base dos auto-estados do novo sistema. Considerando o sistema inicialmente no estado  $|\psi_D\rangle$ , há uma probabilidade de encontrá-lo no estado  $|\psi_A\rangle$ . Portanto,  $V^0$  induz transições entre os dois estados não perturbados. O novo Hamiltoniano, incluindo a perturbação, pode ser representado por

$$H_{transf} = \begin{pmatrix} E_D & H_{DA} \\ H_{DA} & E_A \end{pmatrix}, \quad (5)$$

em que  $H_{DA}$  é a perturbação necessária para que o elétron seja transferido do doador para o aceitador, chamado de elemento de matriz de transferência. Ele mede o acoplamento entre os estados  $D$  e  $A$ . As soluções para o Hamiltoniano (5) são associadas às soluções do problema de TE entre o estado doador e aceitador. O problema de autovalor  $H_{transf}\psi = E\psi$  é resolvido encontrando-se as raízes da equação característica obtida pelo determinante

$$\begin{vmatrix} E_D - E & H_{DA} \\ H_{DA} & E_A - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Os valores que satisfazem a equação, de segundo grau em  $E$ , são

$$E_{\pm} = \frac{E_D + E_A}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_D - E_A}{2}\right)^2 + H_{DA}^2}. \quad (7)$$

Desta forma, o estado doador e aceitador podem ser estudados separadamente, em função de uma dada coordenada  $\bar{y}$  (fixa) de acordo com o Hamiltoniano (2). Para cada valor da coordenada nuclear esta equação é resolvida parametricamente em  $\bar{y}$ , como representado através da Fig. 1.b.

A reação ocorre quando o sistema passa da superfície de energia associada ao estado doador para a superfície do estado aceitador. Em uma abordagem clássica, pelo princípio de Franck-Condon, os núcleos devem permanecer essencialmente parados durante a transição eletrônica, pois o movimento eletrônico é muito mais rápido, de modo que a transição eletrônica entre as curvas indicadas na Fig. 1.b deve ser essencialmente na vertical. Em formulação mais rigorosa de mecânica quântica, o princípio de Frank-Condon afirma que a intensidade de uma transição é proporcional ao quadrado da integral de sobreposição das funções de onda vibracionais dos dois estados envolvidos na transição.

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 deve ser horizontal. Assim pelos dois princípios, a TE deve ocorrer nas vizinhanças do cruzamento das

parábolas com energia  $E_C$ . Quando no estado doador, o sistema precisa energia térmica para que ele chegue em  $y_C$ , atingindo o estado de transição. Estando no estado de transição, o sistema pode voltar para o doador, relaxando, ou prosseguir para o aceitador. Simplificando a Eq. (7) no estado de transição, os auto-estados do sistema possuem raízes dadas por

$$E_{\pm} = E_C \pm |H_{DA}|. \quad (8)$$

Para tunelamento elástico, a transferência só ocorre de forma efetiva quando  $E_D^{(\bar{y})} = E_A^{(\bar{y})} = E_C$  (também chamada de energia de tunelamento), que corresponde ao estado de ressonância entre os dois estados. As 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. Em algumas situações pode haver tunelamento inelástico onde existe uma diferença de energia determinada pelo número de fônons trocados [28, 29]. O sistema é composto por várias contribuições nucleares, porém muitas delas 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.

O conjunto das coordenadas nucleares sensíveis ao movimento do elétron é usado na representação do potencial efetivo, indicado na expressão (2). A cada estado, doador e aceitador, é associado uma superfície de energia. Estas superfícies representam a energia potencial do movimento nuclear do sistema, como uma função da configuração nuclear.

### 3. Cálculo do elemento de matriz $H_{DA}^{ef}$

A abordagem discutida neste trabalho envolve sobretudo os aspectos de controle nuclear. No entanto, existe outro aspecto de extrema relevância, que é o acoplamento eletrônico efetivo entre os estados doador e aceitador, definido por  $H_{DA}^{ef} = H_{DA} - E_C S_{DA}$ , onde  $S_{DA} = \langle \psi_D | \psi_A \rangle$  é a sobreposição das funções de onda,  $H_{DA}$  é a perturbação, como já citado, e  $E_C$  é a energia de tunelamento.

A maioria dos processos de TE em sistemas biológicos ocorre quando a distância doador-aceitador,  $R_{DA}$ , é grande (10 Å – 30 Å) e neste limite, chamado não-adiabático (que será discutido em detalhe mais adiante), a taxa de reação é  $k_{TE} = (2\pi/\hbar) |H_{DA}^{ef}|^2 (FC)$ , em que  $(FC)$  é o fator de Franck-Condon associado a contribuições nucleares. Inicialmente os modelos simples de TE em longa distância tratavam o meio entre  $D$  e  $A$ , também chamado ponte, como uma barreira de tunelamento unidimensional [30, 31], e neste caso o elemento de matriz decai exponencialmente com  $R_{DA}$ ,

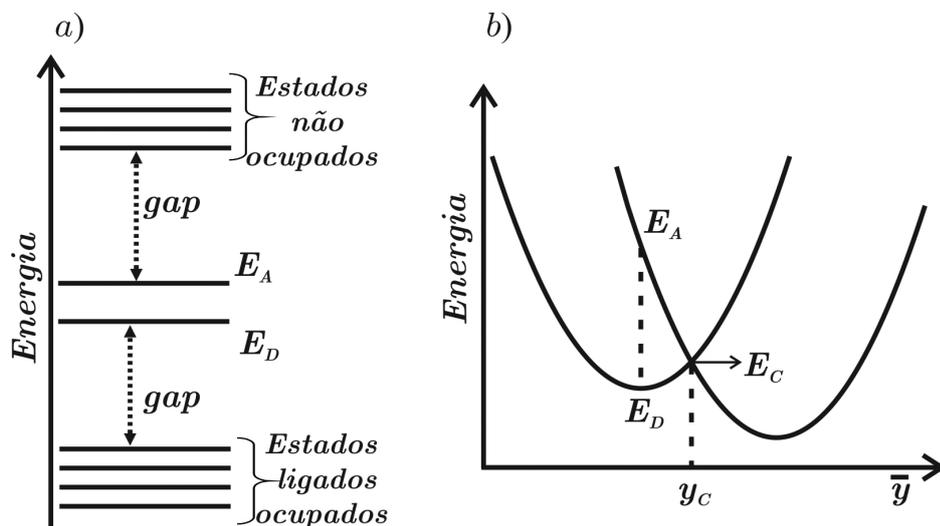


Figura 1 - a) Representação das energias para um sistema de dois níveis. b) Energia do sistema em função da coordenada nuclear ( $\bar{y}$ ).

$$k_{TE} \propto |H_{DA}^{ef}|^2 \propto \exp[-\beta R_{DA}]. \quad (9)$$

A predição de Hopfield [26] ( $\beta = 1,44 \text{ \AA}^{-1}$ ) estimulou numerosos experimentos em pequenas moléculas e em sistemas modelos de distâncias  $R_{DA}$  conhecidas [32]. A inhomogeneidade e irregularidade da constante de decaimento  $\beta$ , associada à ponte, levaram a modelos mais detalhados que tentam descrever a propagação eletrônica através da ponte. Onuchic e Beratan argumentaram que um simples valor universal de  $\beta$  não existia e que o acoplamento era determinado pela mistura dos estados eletrônicos  $D$  e  $A$  com os orbitais ligantes da ponte [33, 34]. Esta abordagem impõe que as taxas de TE devem depender de um caminho de acoplamento, ao invés de uma distância linear entre centros redox [35] o que levou ao desenvolvimento do modelo de caminhos de tunelamento, *Tunneling Pathways*. Neste modelo o acoplamento eletrônico é estimado por um produto de fatores de decaimento ao longo da rota que maximiza o acoplamento entre  $D$  e  $A$ . Estes fatores são associados a três tipos de contato ao longo do caminho, que podem ser de ligações covalentes, pontes de hidrogênio e contatos Van der Waals [33, 34].

No modelo de caminhos inicial, a probabilidade de tunelamento entre  $D$  e  $A$  é dada pelo caminho dominante. De uma forma mais rigorosa, caminhos diferentes apresentam efeitos de interferência quântica, que devem ser considerados na estimativa do acoplamento. Uma família de caminhos de tunelamento dominante similares leva a uma descrição do acoplamento em termos de um tubo de caminhos efetivo [36-38]. A formulação original de *Pathways* [33, 34] só é válida quando um único tubo domina a reação [39]. Em casos de múltiplos tubos o cálculo de  $H_{DA}^{ef}$  é feito por meio da função de Green da ponte, onde o acoplamento eletrônico efetivo é dado por [36-38, 40-43]

$$H_{DA}^{ef} = \sum_{i,j}^{ponte} (H_{Di} - E_C S_{Di}) \tilde{G}_{ij}(E_C) (H_{jA} - E_C S_{jA}). \quad (10)$$

onde  $(H_{Di} - E_C S_{Di})$  e  $(H_{jA} - E_C S_{jA})$  são os acoplamentos transformados dos orbitais da ponte com  $D$  e  $A$ , e  $\tilde{G}_{ij}(E_C)$  são os elementos de matriz da função de Green transformada, todos dependentes da energia em que ocorre o tunelamento,  $E_C$ . Na conclusão retornamos a este assunto indicando como os modos nucleares influenciam a estimativa do acoplamento eletrônico efetivo.

#### 4. Modelo de Marcus e a coordenada externa única de reação

Os efeitos de solvente são bem descritos através do modelo de Marcus [44] que descreve a influência do solvente via uma única coordenada de reação. Marcus dividiu os graus de liberdade acoplados a TE em coordenadas interiores e uma coordenada externa. O primeiro grupo é composto de modos vibracionais intramoleculares, que são tratados individualmente. O segundo está associado principalmente à polarização do solvente, conforme ilustrado na Fig. 2.

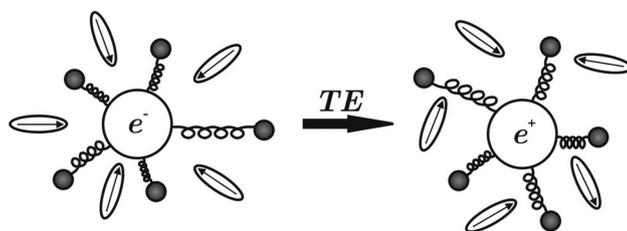


Figura 2 - Representação dos graus de liberdade em torno do sítio doador antes e depois de ocorrido a TE. As esferas pequenas, acopladas de modo harmônico, indicam as coordenadas internas e os dipolos representam o solvente polar e são parte das coordenadas externas. Os símbolos  $e^-$  e  $e^+$  representam, respectivamente, a presença e a ausência do elétron na cavidade doadora.

A dinâmica de solvente acontece em uma 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 muitas coordenadas do sistema como, por exemplo, a posição e orientação de cada molécula de solvente e seus momentos de dipolos. Devido a este grande número de coordenadas envolvidas, o tratamento de cada coordenada de solvente de modo explícito torna-se inviável. Dada esta dificuldade, uma única coordenada efetiva de reação,  $q$ , é escolhida de tal modo a descrever o comportamento de todo o solvente durante a reação. Para um sistema com  $N$  coordenadas a intersecção de  $V_D$  e  $V_A$ , acontece numa superfície  $(N - 1)$  dimensional.

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 [45] na qual qualquer mudança na carga do doador produzia uma mudança proporcional na polarização dielétrica do solvente. Este é representado por um dielétrico linear contínuo sem dispersão espacial, *i.e.* a resposta é local: o vetor de polarização elétrica induzida  $\mathbf{P}(\mathbf{x})$  no ponto  $\mathbf{x}$  é proporcional ao campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{x})$  neste ponto. O solvente é representado pelo modelo de Debye, que é caracterizado por um único tempo de relaxação  $\tau_S$ . Com esta aproximação as energias livres se tornaram funções quadráticas da coordenada de reação, como indicado na Fig. 3. Estudos experimentais [2, 46] e computacionais [26, 47] demonstraram a validade da aproximação harmônica no modelo de Marcus.

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 efetiva de energia, que corresponde à superfície diagonalizada de menor energia,  $E_-$  na Eq. (7). Este estado eletrônico é formado por mistura dos estados D e A. A transição do sistema do estado doador para aceitador ocorre continuamente ao longo da coordenada nuclear. Neste regime, a taxa de TE é inversamente proporcional ao tempo de relaxação do solvente ( $k \approx \tau_s^{-1}$ ) e observa-se um forte acoplamento eletrônico,  $H_{DA}^{ef} \geq K_B T$ , conforme a Fig. 3.b.

Em uma reação *não-adiabática* existem duas superfícies de energia distintas, superfícies diabáticas D e A, e a reação consiste de um processo com um fraco acoplamento eletrônico,  $H_{DA}^{ef} \ll K_B T$ . Neste caso, o movimento sobre uma superfície diabática não muda o estado eletrônico do sistema (Fig. 3.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 meio da regra de ouro de Fermi. A maioria das reações em sistemas biológicos compreende processos não-adiabáticos. Reações de transferência de elétrons envolvendo grandes separações entre doador e aceitador (de 10 Å a 30 Å) também ocorrem no limite não adiabático.

A taxa de reação ( $k$ ) de TE pode ser expressa da seguinte forma [48]

$$k = \kappa B e^{-\frac{(\Delta G^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{K_B T}} = \kappa B e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{K_B}} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{K_B T}}. \quad (11)$$

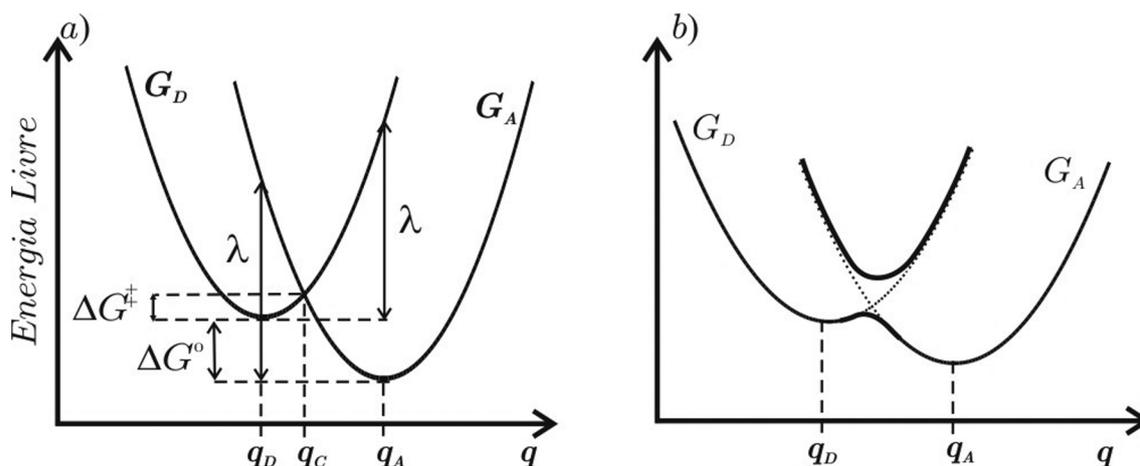


Figura 3 - Superfícies de energia livre para os estados doador ( $G_D$ ) e aceitador ( $G_A$ ) como função da coordenada de reação. Os pontos correspondentes a  $q_D$  e  $q_A$  são os valores de equilíbrio das superfícies: a) superfícies de energia para uma reação não-adiabática. b) superfície de energia para uma reação adiabática.

O primeiro termo,  $\kappa$ , envolve o elemento de matriz da transferência,  $H_{DA}^{ef}$ , e está associado ao termo da matriz diagonal que representa a transferência entre os estados doador e aceitador. Para reações não adiabáticas  $\kappa$  assume um valor menor do que 1 e para reações adiabáticas  $\kappa$  assume um valor da ordem de 1. Quando os sítios doador e aceitador estão numa mesma molécula a reação é dita intramolecular ou monomolecular. Para esta classe de 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 com frequência maior do que o número de vezes que as moléculas colidem, e  $B$  representa o número de colisões, por segundo, entre as moléculas. Este termo é a contribuição dinâmica para a taxa de reação. As duas exponenciais seguintes, na expressão (11), relacionam-se com a parte termodinâmica do processo. A variação de entropia do sistema, até o estado ativado, é denotada por  $\Delta S^\ddagger$ . A variação de energia livre  $\Delta G^\ddagger$  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 possa ocorrer a reação (Fig. 3). Esta é a energia mínima necessária para que a reação aconteça. 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 que haja a reação de TE. A taxa de colisões bem sucedidas, ou seja, a taxa de reação pode então ser escrita como

$$k = k_\infty e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{K_B T}}, \quad (12)$$

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

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

## 5. Transferência de elétrons no limite clássico não-adiabático

Uma abordagem clássica para os movimentos nucleares pode ser feita tratando as parábolas  $G_D$  e  $G_A$  (Fig. 3.a) como osciladores clássicos com a mesma frequência.

$$\begin{aligned} G_D(q) &= \frac{k_H}{2} (q - q_D)^2 + E_D \quad e \\ G_A(q) &= \frac{k_H}{2} (q - q_A)^2 + E_A \end{aligned} \quad (13)$$

em que  $E_D$  e  $E_A$  são as energias das configurações de equilíbrio  $q_D$  e  $q_A$ , respectivamente. Nesta apro-

ximação, 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  $q_C$  (Fig. 3). O deslocamento de  $q_D$  para  $q_A$  na coordenada nuclear representa a mudança da polarização de equilíbrio do ambiente, ou seja, as mudanças da posição nuclear causadas pelo elétron se movendo do doador para o aceitador.

A transferência do elétron do sítio doador para o aceitador faz com que as moléculas do sistema, ao redor das cavidades, se reorganizem para uma nova configuração de equilíbrio. Para que isto ocorra é necessária uma alteração da energia de polarização do solvente. Esta é chamada de energia de reorganização do solvente ou, simplesmente, energia reorganizacional. Em sua teoria, Marcus [33] separou a energia de reorganização em duas contribuições:  $\lambda = \lambda_i + \lambda_0$ . A energia de reorganização  $\lambda_i$  necessária para deslocar o sistema de  $q_A - q_D = Q$  é uma medida do acoplamento das vibrações nucleares para a TE, ou seja, corresponde à energia relacionada aos modos de vibração intramoleculares (Fig. 3) que é escrito como

$$\lambda_i = \frac{k_H Q^2}{2}. \quad (14)$$

O segundo termo da energia reorganizacional,  $\lambda_0$ , 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 forma

$$\lambda_0 = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left( \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right). \quad (15)$$

Esta expressão é obtida assumindo os sítios eletrônicos doador e aceitador como esferas de raios  $r_1$  e  $r_2$ , respectivamente, sendo  $r_{12}$  a distância entre eles. O último termo entre parêntesis é chamado fator de Peckar [49], em que  $D_s$  e  $D_{op}$  são as constantes dielétricas estática e ótica, respectivamente. A carga a ser transferida é denotada por  $\Delta e$  e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo. Esta expressão da energia reorganizacional está associada aos modos lentos da polarização caracterizados pelo tempo de relaxação  $\tau_S$ .

Como foi assumido que as frequências dos osciladores não mudam, segue que o termo entrópico da taxa de reação, na expressão (11), 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 energia de ativação  $\Delta G^\ddagger$  pode ser expressa em termos da energia livre e da energia de reorganização por [21]

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (16)$$

em que  $\Delta G^0$  é a diferença entre as energias dos mínimos do aceitador e doador. Todos os parâmetros usados nesta expressão estão representados na Fig. 3.a.

A taxa de reação, expressões (12) e (16), 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, chamado 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 Fig. 4 mostra, esquematicamente, os aspectos das superfícies de energia associados ao logaritmo da taxa de reação.

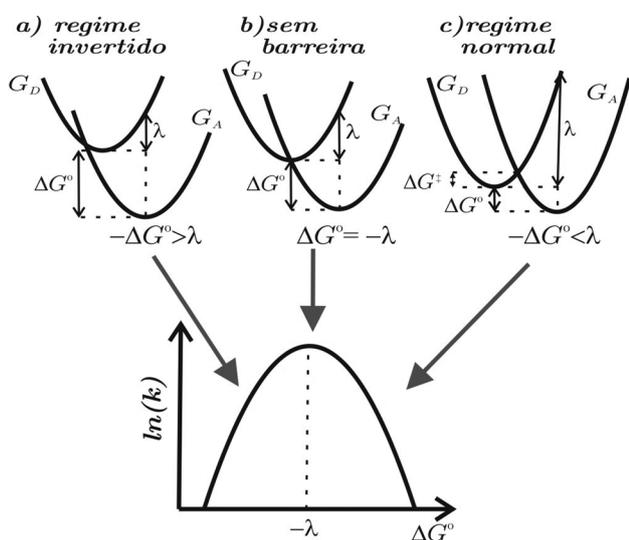


Figura 4 - Dependência entre a taxa de reação,  $k$ , e a diferença de energia e sua relação com superfícies de energia para uma reação de TE.

O valor de  $k$  pode ser obtido empregando a fórmula quântica da probabilidade de transição  $P_{DA}$  para o movimento eletrônico. É importante relacionar a energia do movimento nuclear com a energia do movimento eletrônico, e a Fig. 5 representa esta relação. Nesta abordagem, 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 Fig. 3, a energia correspondente ao poço  $a$  é mais alta do que aquela em  $d$  e à direita de  $q_C$ , mais baixa (conforme a Fig. 5).

<sup>1</sup>A energia  $\Delta G$  passa a ser denotada por  $E$ , simplesmente por conveniência de notação.

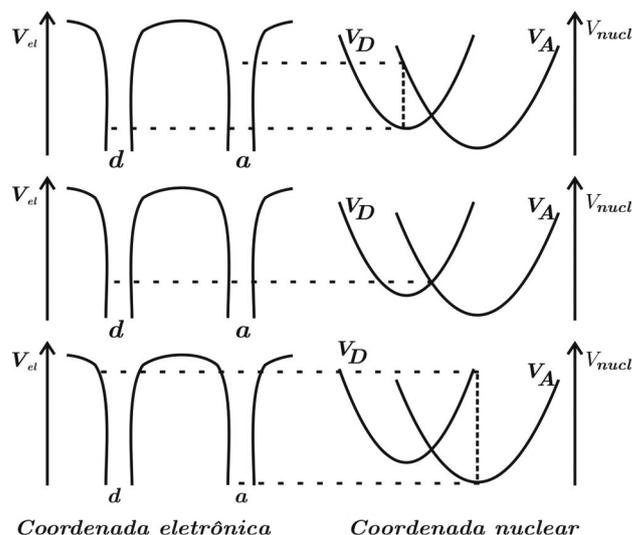


Figura 5 - Curvas de energia potencial eletrônica (esquerda) correspondente a energia potencial nuclear (direita). As energias eletrônicas são indicadas para três configurações nucleares diferentes: quando o sistema está em  $q_D$ ,  $q_C$  e  $q_A$ , vide Fig. 3.a.

A mudança de estado deve ocorrer somente quando as energias forem iguais (estado de ressonância). O sistema evolui à medida 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  $A$ ,  $P_{DA}$  se escreve como [21]

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{DA}^{ef} \right|^2 \frac{1}{v\Delta G'} \quad (17)$$

O termo  $\left| H_{DA}^{ef} \right|$  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 reação,<sup>1</sup> sendo  $\omega$  a frequência angular de oscilação, e  $\Delta G'$  é a diferença entre as derivadas das duas parábolas, 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

$$k = \int_{E^{\ddagger}}^\infty f P_{DA} P(E) dE \quad (18)$$

A resolução desta integral fornece

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\left| H_{DA}^{ef} \right|^2}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} e^{-\Delta G^{\ddagger}/K_B T} \quad (19)$$

A Eq. (19) corresponde à “regra de ouro de Fermi” [25], que é a taxa de transição no limite de fraco acoplamento entre os estados  $D$  e  $A$ .

Neste caso clássico, são levados em consideração apenas os aspectos estáticos ou termodinâmicos do problema com um modelo simplificado. Em um tratamento mais rigoroso a dinâmica do solvente deve ser considerada. Acima de tudo os aspectos moleculares devem ser levados em conta. Existem muitas teorias mais elaboradas para discussão de efeitos de solvente em TE, que variam de modelos fenomenológicos com diferentes funções de resposta dielétrica [50] ao tratamento quântico detalhado [51, 52]. Existe uma vasta literatura abordando diferentes aspectos de solvatação que pode ser utilizada em conexão com o problema de transferência de elétrons [53-55].

## 6. Aproximação semiclássica

Quando a energia térmica do ambiente é menor do que a energia vibracional, associada a modos vibracionais de coordenadas internas de reação,  $K_B T < h\nu$ . A mecânica clássica já não é suficiente para a descrição do sistema. Um tratamento alternativo neste caso é usar a aproximação que é chamada aqui de semiclássica. Nesta aproximação [46], o procedimento para se obter a taxa de reação é o mesmo que o usado no método clássico. O efeito quântico que será introduzido é a energia média quântica, que é usada no lugar de  $K_B T$  (energia média clássica) através do tratamento quântico dado as superfícies  $G_D$  e  $G_A$ . Desta forma, a energia média quântica de um oscilador é empregada na expressão (19), em lugar da energia média clássica (oscilador clássico).

No caso clássico a energia média para um conjunto de osciladores em equilíbrio térmico é  $\bar{E}_{clas} = K_B T$ , sendo  $\exp(-E/K_B T)$  a distribuição de probabilidades para a energia. A probabilidade de o sistema ter um deslocamento de  $q$  a partir da posição  $q_{eq}$  de equilíbrio é dada por uma gaussiana com o quadrado do desvio padrão igual a  $\sigma_{clas}^2 = K_B T/k_H$ . O tratamento semiclássico leva em conta o fato de que os níveis de energia são quantizados com espaçamento de  $h\nu$  sendo [25]  $E_n = (n + 1/2)h\nu$ . Assumindo que a energia dos osciladores se distribua com peso estatístico de Boltzmann,  $\exp(-E_n/K_B T)$ , a energia média pode ser escrita como

$$\bar{E}_{quan} = \frac{h\nu}{2} \cot gh \left( \frac{h\nu}{2K_B T} \right) \quad (20)$$

Como no caso clássico  $\sigma_{clas}^2 = \bar{E}_{clas}/k_H$ , e assumindo que a distribuição de energias do ponto de vista quântico corresponde ao clássico, segue que  $\sigma_{quan}^2 = \bar{E}_{quan}/k_H$ . Esta aproximação pode ser justificada notando-se que  $\sigma_{quan}^2$  converge para  $\sigma_{clas}^2$  no limite de altas temperaturas.

É possível identificar a energia média clássica,  $K_B T$ , na expressão (19), e colocar em seu lugar o valor semiclássico encontrado na Eq. (20). Assim a taxa média de transferência nesta aproximação é

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}^{ef}|^2 \left( 2\pi\sigma_{(quan)}^2 \right)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{2\sigma_{(quan)}^2} \right]. \quad (21)$$

No limite de baixas temperaturas

$$\bar{E}_{quan} = \frac{h\nu}{2}, \quad (22)$$

que concorda com a energia do estado fundamental de um oscilador quântico. Observa-se que a taxa de reação mostra independência da temperatura quando o sistema se encontra no regime de baixas temperaturas.

## 7. Aproximação quântica

Um tratamento totalmente quântico pode ser usado para o estudo das vibrações acopladas às mudanças do estado eletrônico [56]. Neste sentido, a teoria quântica para o movimento nuclear trata a coordenada nuclear como uma coleção de osciladores harmônicos com frequência  $2\pi\nu$ .

Adotando inicialmente o sistema no estado doador (estado  $D$ ), cada oscilador pode estar em estados quânticos cujas energias diferem por múltiplos de  $h\nu$ . A cada estado quântico  $n$  é associada uma função de onda de modo que a energia em cada nível é  $E_n = (n + 1/2)h\nu$ . Quando o elétron “tunela” para o aceitador o sistema passa do estado  $D$  para o estado  $A$ . Como a transição se faz sem ganho ou perda de energia, tunelamento elástico, o sistema deve permanecer com a mesma energia em  $A$ . Se o sistema em  $D$  tem uma energia que corresponde ao nível  $n$ , ao passar para o sítio aceitador esta energia corresponderá ao nível  $n'$  em  $A$ , conforme ilustrado na Fig. 6.

A probabilidade de TE (taxa reação) não depende apenas da facilidade do tunelamento eletrônico, mas também da tendência dos osciladores de fazer o acompanhamento necessário para as mudanças quânticas. Este acompanhamento é proporcional à integral de “overlap” entre o estado vibracional  $n$  em  $A$  correspondente ao estado  $n$  em  $D$ .

$$C(n, n') = \int \psi_n \psi_{n'} dx, \quad (23)$$

em que  $\psi$ 's são as funções de onda vibracionais para os dois estados e  $x$  é a coordenada do oscilador.  $C^2(n, n')$  está relacionado ao fator de Franck-Condon [21]. A formulação quântica para o princípio de Franck-Condon é que a intensidade de uma transição é proporcional ao quadrado do overlap das funções de onda dos dois estados envolvidos na transição. Neste caso,  $C^2(n, n')$

representa as áreas do *overlap* das funções de probabilidade para  $D$  e  $A$  (Fig. 6).

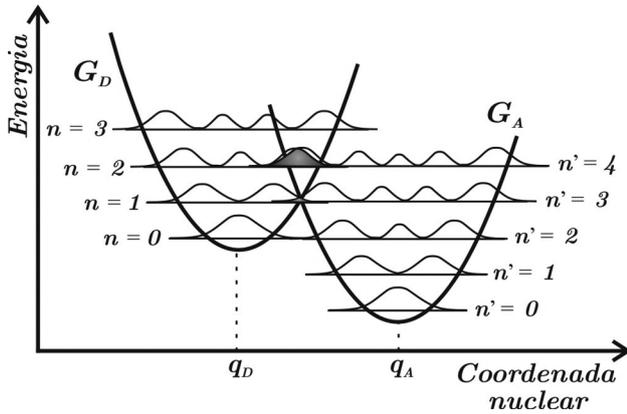


Figura 6 - Representação dos quadrados das funções de onda associadas a cada oscilador. A área escura das funções representa o *overlap* associado a integral  $C(n, n')$ .

Para um dado valor da probabilidade de tunelamento eletrônico, a taxa de reação é proporcional à  $C^2(n, n')$ , quando o sistema está no estado  $n$ . A taxa de reação, então, é composta pela probabilidade de transição eletrônica e pela parte nuclear, representada pelo fator de Frank-Condon ( $FC$ ). A forma geral da taxa [21] é

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{DA}^{ef} \right|^2 (FC), \quad (24)$$

em que  $2\pi \left| H_{DA}^{ef} \right|^2 / \hbar$  representa a parte eletrônica da transição. A expressão do fator de Frank-Condon é obtida fazendo o somatório sobre todos os estados,  $n$ , do produto de  $C^2(n, n')$  pela fração de sistemas que se espera encontrar no estado  $E_n$ . Cada contribuição para a energia vibracional do oscilador, perda ou ganho de energia, está incorporada no fator ( $FC$ ). No limite de altas temperaturas, a expressão de Frank-Condon torna-se

$$(FC) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (25)$$

em que  $\sigma^2 = 2\lambda K_B T$ . Substituindo a Eq. (25) na Eq. (24), a taxa de reação, para altas temperaturas, é escrita como

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{DA}^{ef} \right|^2 (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (26)$$

e é recuperado o resultado clássico, conforme a expressão (19).

## 8. Teoria clássica de TE no limite adiabático

Diferente do tratamento essencialmente termodinâmico utilizado na descrição do caso não adiabático, sistemas adiabáticos exibem uma complicação adicional. Agora deve ser levado em conta o fato de que cada travessia, através da região de ativação, muda o estado eletrônico do sistema (entre doador/aceitador). Desta forma, tanto o tempo gasto para realizar os cruzamentos como a maneira com que eles acontecem, são fatores indispensáveis na descrição de sistemas adiabáticos.

Flutuações do ambiente, que levem o sistema a cruzar a região de ativação, não são suficientes para assegurar que a reação foi efetivada. De fato, se o sistema não for capaz de dissipar energia, cruzamentos e recruzamentos podem ocorrer, originando uma dinâmica randômica e nenhum dos estados se torna estável.

A região de ativação pode ser definida, de maneira mais formal, como aquela região em que parece haver uma mistura dos estados doador e aceitador. É a região em que os níveis de energia dos dois estados eletrônicos estão aproximadamente em ressonância, conhecida como região de Landau-Zener. Esta “mistura” dos estados corresponde a uma interação significativa entre as superfícies de energia, que acontece onde  $G_D$  e  $G_A$  diferem por menos do que  $2H_{DA}^{ef}$ . O tamanho da região LZ é chamado de comprimento de Landau-Zener,  $l_{LZ}$ , e seu valor pode ser obtido através de simples manipulações matemáticas utilizando as expressões (13) e (14)

$$l_{LZ} = \frac{2H_{DA}^{ef}}{\sqrt{2\lambda k_H}} \quad (27)$$

Outra região importante na discussão de TE é chamada região do estado de transição (região TS) que define o comprimento  $l_{ts}$ . Esta é a vizinhança do ponto de ativação,  $G(q_C)$ , com tamanho  $2 \left( H_{DA}^{ef} + K_B T \right)$ , e tem valor aproximado

$$l_{ts} \approx \sqrt{\frac{8K_B T}{M\omega_b^2}} \quad (28)$$

Nesta expressão o termo  $M\omega_b^2$  é a frequência de oscilação que define a barreira parabólica (parábola com concavidade para baixo) que fica entre  $q_D$  e  $q_A$  conforme a Fig. 3.b. Quando o acoplamento eletrônico é muito menor que a energia térmica do sistema, a reação é não adiabática e a região do estado de transição tem o tamanho

$$l_{ts} \approx \frac{4K_B T}{\sqrt{2\lambda k_H}} \quad (29)$$

A taxa de reação encontrada na expressão (19) segue a teoria do estado de transição, TST. Esta, por sua vez, considera que a travessia da região TS leva à

ocorrência da reação e, ainda, que a energia excedente é dissipada rápida o suficiente para que o sistema fique armadilhado no aceitador. Desta forma a teoria do estado de transição não considera a possibilidade de recruzamentos da região LZ. A taxa de reação, Eq. (19), que passa a ser denotada por  $k_{ts}$  apenas para enfatizar que segue a teoria do estado de transição, pode ser escrita em termos dos comprimentos das regiões LZ e TS como

$$k_{ts} = \frac{l_{lz}}{l_{ts}} \frac{2\pi}{\hbar} H_{DA}^{ef} \sqrt{\frac{K_B T}{\lambda}} e^{-\Delta G^\ddagger / K_B T}. \quad (30)$$

Como num processo adiabático todo cruzamento através da região de LZ leva o sistema ao estado aceitador, mas nada garante sua permanência no estado, é necessária a presença de algum dispositivo de troca de energia. Sem tal mecanismo o sistema pode atravessar para o aceitador, não conseguir dissipar o excesso de energia, a fim de relaxar para o mínimo, e voltar para o lado doador. Portanto efeitos de fricção e dissipação devem ser incluídos e são necessárias correções para a expressão da taxa de reação que segue a teoria do estado de transição.

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). Os efeitos das forças friccionais foram bem descritos por Kramers, e tais efeitos provocam fenômenos diferentes da TST. 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. Kramers [57] descreve os efeitos de solvente sobre uma reação química não por meio 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  $\xi$ , agindo sobre a coordenada de reação. A dinâmica do movimento ao longo da coordenada  $q$ , neste caso, pode [57] ser descrita através da equação

$$M \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -\frac{\partial G(q)}{\partial q} - \xi \frac{\partial q}{\partial t} + f(t) \quad (31)$$

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 a forte, sendo  $\xi = M\gamma$ , a taxa de reação é escrita como

$$k_R = \frac{1}{\omega_b} \left( -\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2} \right) k_{ts} \quad (32)$$

O fator que precede  $k_{ts}$  é chamado de coeficiente de transmissão (denotado por  $\kappa$ ) e é a correção para o resultado da TST, de modo que  $k_R$  é a verdadeira expressão da taxa de reação para sistemas adiabáticos. Para forte fricção,  $\gamma \gg \omega_b$ , e encontra-se [57]

$$\kappa \approx \frac{\omega_b}{\gamma}. \quad (33)$$

O fator de correção  $\kappa$  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, região c na Fig. 7.

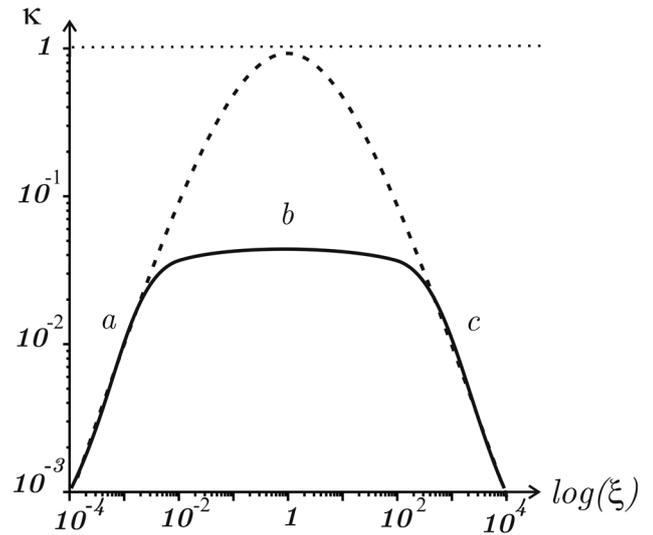


Figura 7 - Dependência qualitativa entre  $\kappa$  e a constante de fricção  $\xi$ , para a qual encontra-se três regimes: (a) regime de difusão de energia (fraca fricção), (b) Kramers turnover (fricção moderada). (c) regime de difusão espacial (forte fricção). A linha tracejada é no regime adiabático e a linha contínua é ilustrada o regime não-adiabático [58].

Para forças friccionais fracas, o coeficiente de transmissão  $\kappa$  é proporcional à fricção e vai a zero juntamente com  $\gamma$ . Este é conhecido como regime de difusão de energia, região a na Fig. 7, para o 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  $\gamma$ . 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.

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”, região b na Fig. 7. Quando o sistema está no regime não-adiabático ocorre uma região de taxa constante [58], conforme a Fig. 7. O trabalho de Kramers tem sido amplamente revisto e modificado [59-61].

## 9. Conclusão

No desenvolvimento deste trabalho o ambiente de solvente foi caracterizado pela energia de reorganização dividida em dois grupos (coordenadas internas e externas). Outra abordagem possível consiste em admitir o solvente como sendo um meio contínuo, cuja única propriedade relevante é sua resposta dielétrica. Nestes modelos a função a ser usada para descrever os efeitos do solvente é chamada função de resposta normalizada. Esta função é definida como a variação da energia livre de solvatação em relação ao tempo. Tratamentos baseados nestas aproximações são referidos como modelos contínuos simples [62]. Alguns trabalhos envolvendo modelos mais elaborados de solvente podem ser encontrados nas referências [4,63-69].

Ter acesso a expressões que definem de forma apropriada as taxas de reações de TE, é uma importante ferramenta nas predições destas reações. Outro aspecto importante é saber sob quais condições se aplica cada expressão e qual é a melhor forma para se determinar os parâmetros envolvidos. A aproximação clássica é válida somente a temperaturas altas o suficiente para que as vibrações estejam totalmente excitadas. Por outro lado, a baixas temperaturas a taxa de reação independe da temperatura, e para explicar tal comportamento é necessário tratar os osciladores quanticamente, sendo necessário um tratamento semiclássico ou quântico para o problema. Um parâmetro que pode ser utilizado para se definir o uso dos limites clássico e quântico está associado à frequência de oscilação das parábolas ( $\omega$ ), de modo que o ambiente é considerado clássico quando a temperatura do sistema obedecer a relação:  $T \gg \hbar\omega/2K_B$ . Neste caso, expressões clássicas para a taxa de reação do sistema descrevem satisfatoriamente a reação. No outro extremo, quando ocorre a desigualdade  $T \ll \hbar\omega/2K_B$ , efeitos quânticos devem ser levados em conta.

O aspecto fundamental deste trabalho é dar uma visão simplificada do processo de transferência de elétrons. Mostrar como um problema, inicialmente, complicado e difícil de trabalhar, sendo reduzido de modo adequado, se torna um problema simples de solução exata, onde os parâmetros que emergem definem em que regime a reação está operando.

Nos últimos anos muito se avançou no entendimento dos fatores nuclear e eletrônico que controlam as ta-

xas de transferência de elétron a longa distância em moléculas em água, meios desordenados e também complexos macromoleculares. No estado ativado, os acoplamentos eletrônicos através de pontes de hidrogênio e ligações covalentes são muito mais fortes do que aqueles através de contatos van der Waals, e estas diferenças de acoplamentos são observadas nas taxas entre sítios redox em proteínas modificadas por Rutênio, e complexos proteína-proteína [4, 68].

Outro aspecto relevante neste contexto de controle nuclear é o associado às flutuações que o movimento nuclear pode causar no acoplamento eletrônico efetivo. Recentemente, simulações de dinâmica nuclear e cálculos de estrutura eletrônica integrados para investigar estas flutuações no elemento de matriz de tunelamento  $H_{DA}^{ef}$  têm mostrado que a magnitude e a escala de tempo destas flutuações podem determinar o mecanismo de reação. A taxa de reação é proporcional a média quadrática  $\langle (H_{DA}^{ef})^2 \rangle$ , que por sua vez pode ser escrita como  $\langle (H_{DA}^{ef})^2 \rangle = \sigma_{H_{DA}^{ef}}^2 + \langle H_{DA}^{ef} \rangle^2$ , onde  $\sigma_{H_{DA}^{ef}}^2$  é associada à desordem. A desordem causada por estas flutuações são particularmente importantes em transferências biológicas de elétron [20, 70, 71]

Por exemplo, simulações do elemento de matriz de tunelamento em várias azurinas mutantes e nativas mostram múltiplos caminhos com interferência destrutiva marcante com a flutuação estrutural [19, 72]. Investigando as várias escalas de tempo, encontra-se o limite dominado pela estrutura média do meio ao limite de flutuações específicas, mesmo com estas flutuações a estrutura continua sendo fundamental para o entendimento do controle da taxa [70]. As simulações indicam que a aproximação de Condon é válida para a maioria dos estudos com proteínas [20, 70]. Em contraposição em algumas situações de transferência de elétrons a longa distância tunelamento inelástico pode ser dominante e modificar a dependência da energia livre e ter um efeito substancial na interferência entre os caminhos de tunelamento [70] no cálculo de  $H_{DA}^{ef}$ .

Experimentos de uma única molécula também tem se apresentado como uma grande oportunidade para se investigar as distribuições detalhadas dos eventos de TE [73], permitindo a exploração do relevo de energia destes sistemas, que passam a envolver tanto aspectos de desordem nos acoplamentos [20, 74] como nas coordenadas efetivas nucleares [75, 76].

Finalmente, a elaboração desta comparação de escalas de tempo é fundamental para compreensão dos mecanismos dominantes de TE que ocorrem em centros metálicos como na fotossíntese em bactérias e na respiração celular, principalmente em distâncias de 20 a 30 angstroms. Recentemente analisando as escalas de tempos típicas chegou-se a tempos de tunelamento em macromoléculas da ordem de 10 fs, e que pode ser

investigado diretamente por técnicas modernas de espectroscopia resolvida no tempo [5].

## Agradecimentos

Os autores agradecem Elso Drigo Filho pelas discussões e o suporte financeiro de FAPESP, Capesp e CNPq. LCP agradece a Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação da UESC.

## Referências

- [1] J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **64**, 4860 (1976).
- [2] R.A. Marcus and N. Sutin, *Biochem. Biophys. Acta.* **811**, 265 (1985).
- [3] M.D. Newton and N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 437 (1984).
- [4] H.B. Gray and J.R. Winkler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 3534 (2005).
- [5] A.A. Stuchebrukhov, *Laser Phys.* **20**, 125 (2010).
- [6] E.R. Barthel, I.B. Martini and B.J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12230 (2001).
- [7] A.V. Barzykin and P.A. Frantsuzov, *J. Chem. Phys.* **114**, 345 (2001).
- [8] J.L. Mchale, *Acc. Chem. Res.* **34**, 265 (2001).
- [9] R.R. Nazmutdinov, G.A. Tsirlina, I.R. Manyurov, M.D. Bronshtein, N.V. Titova and Z.V. Kuzminova, *Chem. Phys.* **326**, 123 (2006).
- [10] R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, D.V. Glukhov and T.T. Zinkicheva, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 445 (2008).
- [11] I. Rips, J. Klafter and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **94**, 8557 (1990).
- [12] Y. Shim and H.J. Kim, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4510 (2007).
- [13] Y. Shim and H.J. Kim, *J. Phys. Chem. B* **112**, 585 (2008).
- [14] P.K. Singh, S. Nath, A.C. Bhasikuttan, M. Kumbhakar, J. Mohanty, S.K. Sarkar, T. Mukherjee and H. Pal, *J. Chem. Phys.* **129**, 114504 (2008).
- [15] B.B. Smith, A. Sataib and J.T. Hynes, *Chem. Phys.* **176**, 521 (1993).
- [16] Y. Zhao, M. Han, W. Liang and H. Nakamura, *J. Phys. Chem. A* **111**, 2047 (2007).
- [17] J. Zhu, Y. Cheng, T.C. Bai, Y. Lu, Z. Chang, D. Wei and G. Stell, *J. Phys. Chem. B* **112**, 3735 (2008).
- [18] N.D. Beratan, S.S. Skourtis, I.A. Balabin, A. Balaeff, S. Keinan, R. Venkatramani and D. Xiao, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1669 (2009).
- [19] S.S. Skourtis, I.A. Balabin, T. Kawatsu and D.N. Beratan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 3552 (2005).
- [20] S.S. Skourtis, D.H. Waldeck and D.N. Beratan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 461 (2010).
- [21] D.DeVault, *Quantum Mechanical Tunneling in Biological Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1984), 2<sup>nd</sup> ed.
- [22] H. Heitele, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32**, 359 (1993).
- [23] J.N. Onuchic, D.N. Beratan and J.J. Hopfield, *J. Phys. Chem.* **90**, 3707 (1986).
- [24] D.A. McQuarrie and J.D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach* (University Science Books, Sausalito, 1997), cap. 9.
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons: Paris, 1977).
- [26] A. Warshel and J.K. Hwang, *J. Chem. Phys.* **84**, 4938 (1986).
- [27] S.S. Skourtis and J.N. Onuchic, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 171 (1993).
- [28] I. Daizadeh, E.S. Medvedev and A.A. Stuchebrukhov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 3703 (1997).
- [29] A. Teklos and S.S. Skourtis, *Chem. Phys.* **319**, 52 (2005).
- [30] J.J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **71**, 3640 (1974).
- [31] C.C. Moser, J.M. Keske, K. Warncke, R.S. Farid and P.L. Dutton, *Nature* **355**, 796 (1992).
- [32] J.R. Bolton, N. Mataga and G. McLendon, *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems* (Advances in Chemistry Series 228, ACS Press, Washington, DC, 1991), cap. 1.
- [33] D.N. Beratan, J.N. Onuchic and J.J. Hopfield, *J. Chem. Phys.* **86**, 4488 (1987).
- [34] J.N. Onuchic and D.N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **92**, 722 (1990).
- [35] D.N. Beratan, J.N. Betts and J.N. Onuchic, *Science* **252**, 1285 (1991).
- [36] J.J. Regan, A.J. Di Bilio, R. Langen, L.K. Skov, J.R. Winkler, H.B. Gray and J.N. Onuchic, *Chem. Biol.* **2**, 489 (1995).
- [37] S.S. Skourtis, J.N. Onuchic and D.N. Beratan, *Inorg. Chim. Acta* **243**, 167 (1996).
- [38] P.C.P. de Andrade e J.N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* **108**, 4292 (1998).
- [39] I.A. Balabin and J.N. Onuchic, *Science* **290**, 114 (2000).
- [40] I.A. Balabin and J.N. Onuchic, *J. Phys. Chem.* **100**, 11573 (1996).
- [41] J.N. Onuchic, P.C.P. de Andrade and D.N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **95**, 1131 (1991).
- [42] A.A.S. Da Gama, *Química Nova* **11**, 76-80 (1988).
- [43] A.A.S. Da Gama, *Química Nova* **23**, 380-383 (2000).
- [44] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [45] R.A. Marcus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32**, 1111 (1993).
- [46] G.L. Closs and J.R. Miller, *Science* **240**, 440 (1988).
- [47] D.F. Calef and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **78**, 470 (1983).
- [48] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [49] G. Grampp, W. Harrer and W. Jaenicke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83**, 161 (1987).

- [50] D.W. Davidson and R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
- [51] A.V. Marenich, R.M. Olson, C.P. Kelly, C.J. Cramer and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 2011 (2007).
- [52] C.J. Cramer and D.G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8552 (1991).
- [53] C.J. Cramer and D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **41**, 760 (2008).
- [54] J. Tomasi, *Theor. Chem. Acc.* **112**, 184 (2004).
- [55] F.O. Raineri and H.L. Friedman, *Adv. Chem. Phys.* **107**, 81 (1999).
- [56] J. Jortner, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **594**, 193 (1980).
- [57] H.A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
- [58] J.N. Onuchic and P.G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **92**, 6495 (1988).
- [59] E. Pollak and P. Talkner, *Chaos* **15**, 026116-1 (2005).
- [60] A.N. Malakhov and A.L. Pankratov, *Adv. Chem. Phys.* **121**, 357 (2002).
- [61] P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [62] H. Sumi and R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84**, 4894 (1986).
- [63] J.N. Onuchic and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **98**, 2218 (1993).
- [64] X. Xia and P.G. Wolynes, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 2990 (2000).
- [65] X. Xia and P.G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5526 (2001).
- [66] M. Sparpaglione and S. Mukamel, *J. Phys. Chem.* **91**, 3938 (1987).
- [67] N.M. Glykos and M. Kokkinidis, *Acta Cryst.* **56**, 1070 (2000).
- [68] L.Y. Zhang, E. Gallicchio, R.A. Friesner and R.M. Levy, *J. Comput. Chem.* **22**, 591 (2000).
- [69] J. Sýkora and M. Hof, *Cell. Mol. Biol. Lett.* **7**, 259 (2002).
- [70] I.A. Balabin, D.N. Beratan and S.S. Skourtis, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 158102 (2008).
- [71] Y.A. Berlin, F.C. Grozema, L.D.A. Siebbeles and M.A. Ratner, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10988 (2008).
- [72] J.N. Onuchic, C. Kobayashi and K.K. Baldrige, *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 206 (2008).
- [73] H. Yang, G.B. Luo, P. Karnchanaphanurach, T.M. Louie, I. Rech, S. Cova, L. Xun and X.S. Xie, *Science* **302**, 262 (2003); S.C. Kou and X.S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 180603 (2004).
- [74] V.S. Pande and J.N. Onuchic, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 146 (1997).
- [75] V.B.P. Leite and J.N. Onuchic, *J. Phys. Chem.* **100**, 7680 (1996).
- [76] V.B.P. Leite, L.C.P. Alonso, M. Newton and J. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 118301 (2005).