



DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado:

Modelo dinâmico para transferência de carga e energia em sistemas moleculares e nanoestruturas artificiais

Tese de Doutorado submetida ao Programa de
Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina

Estudante:
Graziâni Candiotto

Orientado por:
Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego

Co-orientado por:
Dr. Kahio Tibério Mazon

Florianópolis, SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Candiotto, Graziâni

Modelo dinâmico para transferência de carga e energia em sistemas moleculares e nanoestruturas artificiais / Graziâni Candiotto ; orientador, Luis Guilherme de Carvalho Rego, coorientador, Kahio Tibério Mazon, 2017.

164 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Transferência de energia eletrônica. 3. Separação de carga. 4. Coerência quântica. 5. Heterojunções orgânicas. I. de Carvalho Rego, Luis Guilherme. II. Tibério Mazon, Kahio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Agradecimentos

Através de poucas palavras venho agradecer aos meus pais Honório Silvestro Candiotto e Maria Salete Saccon Candiotto pelos ensinamentos, conselhos, apoio, base familiar, e por mostrarem que sempre estarão ao meu lado, seja que rumo eu escolher.

À minha namorada, Camila Guindani, agradeço por, durante todo esse tempo, ter se mostrado uma pessoa atenciosa, carinhosa, gentil e incentivadora. Não posso esquecer-me de agradecer a todos os momentos que passamos juntos. Agradeço também por sua participação direta e indireta na realização desse trabalho, além de me servir como inspiração, fazendo com que eu sonhe todas as noites com um futuro maravilhoso. Agradeço a seus pais Kátia e Ivo e a seu irmão Igor pelo carinho receptividade, conselhos e amizade.

Aos meu amigos de infância que considero como irmãos San Z. Custodio, Hiury Zatta, Samuel Teza, Jota Pê Dagostin e Renan Zatta pelos momentos engraçados, bizarros, de jogatinas, de diversão, festas e pelo surf de verão.

Em especial agradeço ao professor Luis Guilherme de C. Rego pelo tempo dedicado à construção deste trabalho, conhecimento transmitido e por ter contribuído indispensavelmente em minha formação. Também agradeço ao professor Kahio T. Mazon pela contribuição no trabalho, conselhos e ensinamentos.

Aos colegas de grupo e de sala Giovanni Formighieri, Jerdson Se-rejo, Graziéle Bortolini, Murilo Costa, Kewin Sachtleben, Luciano R. Prado, Alberto Torres e Robson da Silva agradeço pela troca de conhecimento, conselhos, ensinamentos e ambiente agradável que aliviam as tarde de trabalho. Lembro também dos colegas de graduação Igor Bernardi e Dumpa (Renan Oliveira) pela ajuda, incentivo e momentos descontração durante a graduação e a pós-graduação.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de Pós-Graduação em Física pela formação acadêmica, pela oportunidade da realização deste trabalho de doutorado e pela infraestrutura concedida.

A CAPES pela bolsa de estudos que me foi concedida.

A todos que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui.

Lista de Figuras

- 1.1 Representação esquemática do processo TEE em uma heterojunção orgânica planar do tipo D-A presente em uma célula fotovoltaica. (a) Representação geral de um heterojunção planar formada por duas espécies de moléculas, (b) espécies moleculares encontradas frequentemente em uma célula fotovoltaica, onde H_2Pc (ftalocianina) representa a molécula doadora (D) de elétrons e $C60$ (fulereno) representa a molécula aceitadora (A) de elétrons. (c) Representação esquemática do alinhamento dos níveis de energia das moléculas doadoras e aceitadoras presente na interface da heterojunção orgânica, o alinhamento dos níveis de energia é responsável pelos diferentes regime de transferência de energia e carga no sistema. (d) Representação do processo de difusão excitônica entre as estruturas moleculares presente no sistema. Figura adaptada da referência [17]. 3
- 1.2 (a) Representação ilustrativa do processo de TEE em um sistema fotossintético natural, estruturas circulares verdes representam as estruturas moleculares responsáveis pela captura do fóton e por transferir a energia excitônica até os CRs, estruturas circulares verde escuro (imagem retirada da referência [18]). (b) Representação molecular das estruturas LH-I e LH-II, estrutura molecular típica de um sistema fotossintético natural, responsável pela coleta e transferência (LH-II) da energia excitônica para a estrutura responsável pela separação da carga (LH-I) (imagem retirada da referência [19]). 4
- 1.3 Representação ilustrativa dos processos de fotogeração de carga em uma heterojunção orgânica do tipo D-A. 9

- 2.1 Representação de uma heterojunção D-A presente em uma OPV. As estruturas moleculares presentes no sistema são a) o fulereno (C60) e o pentaceno e b) o fulereno e um polímero. O fulereno é representado por FEMs circulares nas situações a) e b), enquanto a) o pentaceno é representado por FEMs elipsoidais e b) o polímero por uma combinação de FEMs circulares. Imagem adaptada da referência [61] 16
- 2.2 Representação de um dendrímero por FEMs circulares. Imagem adaptada da referência [26] 17
- 2.3 Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um complexo de antenas fotossintético da bactéria *Rhodospirillum photometricum*. Na Imagens as estruturas moleculares LH-I e LH-II são representados por FEMs circulares de diferentes tamanhos. Imagem adaptada da referência [13]. 17
- 2.4 Representação da densidade de carga das autofunções do oscilador harmônico anisotrópico 2D, caso em que $\omega_y = 3\omega_x$. Os perfis de densidade de carga representam os orbitais s , p e d 21
- 2.5 Representação da largura na meia altura da gaussiana utilizada na determinação do tamanho da FEM harmônica. 22
- 2.6 Acoplamento entre duas FEMs elipsoidais de diferentes tamanhos. 24
- 2.7 Representação da função de onda de um polímero alongado através da combinação de linear das FEMs circulares. 28
- 2.8 Representação da função de onda de um polímero através da combinação das FEMs circulares. 28
- 2.9 Representação da função de onda de um polímero através da combinação das FEMs circulares. 29
- 3.1 Esquema ilustrativo de um sistema quântico aberto. A ilustração mostra o acoplamento entre o sistema S e o reservatório R por meio de um potencial de interação V_{S-R} . 37
- 4.1 Representação ilustrativa da matriz densidade no formalismo de spinor. 44

- 4.2 Esquema dos alinhamentos dos níveis de energia relativos que representam os processos de transferência. (a) Tipo I, transferência de energia eletrônica, (b) Tipo II, separação de carga com localização de elétrons e (c) Tipo III, separação de carga com localização de buraco. 46
- 4.3 Esquema demonstrativo do processo de transferência de energia eletrônicas para diferentes alinhamentos relativos entre os níveis de energia para sítios moleculares representados por FEMs. (a) alinhamento Tipo II promove a dissociação de carga com localização de elétrons nos sítios moleculares grandes (b) alinhamento Tipo III promove a dissociação de carga com localização de buracos nos sítios moleculares grandes. A estrutura molecular utilizada nas simulações foi retirada de uma região da estrutura molecular da Figura 2.3. Os círculos maiores representam as estruturas de LH-I, enquanto os círculos menores representam as estruturas de LH-II. Nas simulações foram utilizados os tamanhos reais das estruturas de LH-I e LH-II. 47
- 4.4 Esquema ilustrativo do processo de decoerência devido ao superoperador $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$. (a) superposição dos estados coerentes de elétron e buraco e (b) localização das cargas eletrônicas devido ao processo de decoerência 50
- 4.5 Representação ilustrativa da matriz densidade invertida no formalismo de spinor. 52
- 4.6 Esquema de uma heterojunção doador-aceitador (D-A) com representação dos processos dinâmicos. Os portadores são drenados nas extremidades esquerda (L) e direita (R) da estrutura molecular. $J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$ e $J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$ são definidos como as densidades de fotocorrentes máximas, enquanto $J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$ e $J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$ são as densidades de correntes mínimas considerando recombinação bimolecular. 54
- 4.7 Dímero utilizado nas simulações de dinâmica quântica . Cada um dos sítios utilizados possui diâmetro de 5 nm . . 57

- 4.8 Resultados da densidade de carga gerada pela dinâmica quântica para um dímero de sítios de mesmo tamanho. Os resultados da dinâmica eletrônica (a) coerente ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (b) com decoerência ($\gamma_{dec} = 0.0005$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (c) com recombinação ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$) e (d) com recombinação e decoerência ($\gamma_{dec} = 0.0005$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$). Em todos os casos a excitação foi gerada no sítio à esquerda (círculo em preto). 59
- 4.9 Resultados da densidade de carga gerada pela dinâmica quântica para um dímero de sítios de mesmo tamanho. Os resultados da dinâmica eletrônica (a) coerente ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (b) com decoerência ($\gamma_{dec} = 0.005$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (c) com recombinação ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0.0025$) e (d) com recombinação e decoerência ($\gamma_{dec} = 0.005$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$). Em todos os casos a excitação foi gerada no sítio à esquerda (círculo em preto). 60
- 4.10 Esquema ilustrativo das condições iniciais de fotoexcitação utilizadas na dinâmica quântica. 62
- 4.11 Densidade de carga (elétron e buraco) durante a dinâmica quântica para diferentes condições iniciais de fotoexcitação. Na dinâmica quântica são considerados efeitos de recombinação e decoerência. 63
- 5.1 Esquema representativo das posições de fotoexcitação utilizadas na análises da dinâmica de recombinação e de difusão de carga e extração da heterojunção D-A. Nesta figura os círculos menores representam as moléculas doadoras, enquanto os círculos maiores representam as moléculas aceitadoras. As indicações A e B na figura, são as posições de fotoexcitação. A posição A, indica a fotoexcitação ocorrendo próximo da região de interface. A posição B indica a fotoabsorção ocorrendo longe da região de interface. 67
- 5.2 Esquema representativo da heterojunção polímero/fulereno, a posição de fotoexcitação é indicada na imagem. Nesta figura os círculos menores representam os monômeros de um polímero (moléculas doadoras), enquanto os círculos maiores representam os fullerenos (moléculas aceitadoras). 68

- 5.3 Esquema ilustrativo dos alinhamentos entre os níveis de energia utilizados na representação das moléculas na heterojunções D-A para a) pequenas moléculas e b) polímero/fulereno. O *gap* do fullereno foi retirado da referência [71]. 69
- 5.4 Densidade de pares e-h que sofrem recombinação geminada e retornam ao estado fundamental. As situações consideradas são: dinâmica com decoerência quântica (c/dec.) e sem decoerência (s/dec.), dependendo se o superoperador \mathcal{L}_{dec} está incluído ou não na Eq.(4.4), para fotoexcitação nas posições A e B da heterojunção. 71
- 5.5 Esquema ilustrativo da ação da decoerência quântica sobre a taxa de recombinação. 72
- 5.6 a) Modelo utilizado no estudo da determinação dos tempos característico da recombinação geminada, seta em destaque mostra o ponto de fotoexcitação da estrutura molecular. b) Ajustes referentes à Eq. (5.2) das curvas de recombinação para a dinâmica realizada no modelo Figura5.6-a com e sem decoerência. 74
- 5.7 a) Corrente de buraco através da borda do doador, $J^h \equiv J^h_{min} = \dot{\rho}^h_L - \dot{\rho}^e_L$; b) corrente eletrônica através da borda do aceitador, $J^e \equiv J^e_{min} = \dot{\rho}^e_R - \dot{\rho}^h_R$; c) densidade de carga de buraco coletada no lado do material doador, $\rho^h_{col} = \int J^h(t) dt$; d) densidade eletrônica de carga coletada no lado do material aceitador, $\rho^e_{col} = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação gerada nas posições A e B. 77
- 5.8 a) Corrente de buraco máxima através da borda no material doador, $J^h \equiv J^h_{max} = \dot{\rho}^h_L$; b) Corrente eletrônica máxima no lado do material aceitador, $J^e \equiv J^e_{max} = \dot{\rho}^e_R$; c) densidade de carga coletada no lado do material doador, $\rho^h_{col} = \int J^h(t) dt$; d) densidade de carga eletrônica coletada no lado do material aceitador, $\rho^e_{col} = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação gerada nas posições A e B. 79

- 5.9 Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 25 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron. 81
- 5.10 Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 47 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron. 82
- 5.11 Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 47 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron. 83
- 5.12 Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 47 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron. 84
- 5.13 Densidade de pares e-h que sofrem recombinação geminada e retornam ao estado fundamental. As situações consideradas são: dinâmica com decoerência quântica (c/dec.) e sem decoerência (s/dec.) para interface polímero/fulereno. 86

- 5.14 a) Corrente de buraco através da borda do polímero (material doador), $J^h \equiv J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$; b) corrente eletrônica através da borda do fulereno (material aceitador), $J^e \equiv J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$; c) densidade de carga de buraco coletada no lado do polímero (material doador), $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade eletrônica de carga coletada no lado do fulereno (material aceitador) $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para interface polímero/fulereno. 87
- 5.15 a) Corrente de buraco máxima através da borda polímero (material doador), $J^h \equiv J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$; b) corrente eletrônica máxima no lado do fulereno (material aceitador), $J^e \equiv J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$; c) densidade de carga máxima coletada no lado do polímero (material doador), $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade de carga eletrônica máxima coletada no lado do fulereno (material aceitador), $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação nas posições A e B. 88
- 5.16 Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma interface polímero/fulereno durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada a uma distância de $d = 25 nm$ da interface. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron. 89
- 5.17 Carga total coletada, $\rho_{col}^{total} = \rho_{col}^e + \rho_{col}^h$ durante a dinâmica difusa nas condições de a) circuito aberto e b) curto circuito para o modelo de pequenas moléculas, c) circuito aberto e d) curto circuito para o modelo polímero/fulereno. 91
- B.1 Esquema ilustrativo de um sistema quântico aberto. A ilustração mostra o acoplamento entre o sistema S e o reservatório R por meio de um potencial de interação V_{S-R} . 109
- C.1 Representação gráfica da densidade de probabilidade radial dos autoestado da Tabela C.2. 127

Lista de Tabelas

2.1	Elementos da matriz superposição entre duas FEMs com forma elipsoidal e de diferentes tamanhos.	26
A.1	Elementos que constituem a matriz superposição entre os orbitais de de duas FEMs de diferentes tamanhos ($\omega_1 \neq \omega_2$). Onde $a = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1}$ e $b = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_2}$	107
C.1	Transformação dos autoestados. Os autoestados são expressos em coordenadas polares em função dos números quânticos n_x e n_y	122
C.2	Autoestados do oscilador harmônico bidimensional em coordenadas polares expressas em função dos número quânticos n e ℓ que definem o momento angular.	126
C.3	Degenerescência e energia dos níveis mais baixos do oscilador harmônico bidimensional. $\#_{n_x, n_y}$ é o número de estados degenerados.	126
C.4	Alguns exemplos de autoestados em coordenadas polares com momento angular bem definido expressos como combinação linear de autoestados em coordenadas cartesianas.	130

Siglas e Símbolos

A	Centro Aceitador
CR	Centro de Reação
D	Centro Doador
D-A	Doador-Aceitador
FEM	Função envelope molecular
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
L	Esquerda (<i>Left</i>)
LHI	Complexo de coleta tipo I (<i>Light Harvest Type I</i>)
LHII	Complexo de coleta tipo II (<i>Light Harvest Type II</i>)
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
SC	Separação de Carga
R	Direita (<i>Right</i>)
OPV	dispositivo fotovoltaico
PQ	Ponto Quântico
TEE	Transferência Eletrônica de Energia
TER	Transferência Ressonante de Energia
<i>E</i>	Energia

H	Hamiltoniano
$\mathcal{H}_{col/gem}$	Operador de drenagem/recombinação
J^e	Corrente eletrônica
J^h	Corrente de buraco
$J_{max}^{e/h}$	Corrente máxima eletrônica/buraco
\mathcal{L}_{dec}	Superoperador Lindbladiano
L_z	Operador de momento angular
$P^{e/h}$	População de elétron/buraco
S	Matriz superposição
e	elétron
h	buraco
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck
m	Massa do elétron
n	Número quântico
δ	Largura de pseudo banda
γ_{dec}	Taxa de recombinação
ξ	Energia de ligação
ℓ	Número quântico de momento angular

κ	Constante de Wolfsberg-Helmholtz
ρ	Matriz densidade
$\rho_{col}^{e/h}$	carga eletrônica/buraco coletada
ω	Frequência
Δ	<i>Gap</i> de óptico
$\Gamma_{col/rec}$	Taxa de coleta/recombinação
$\Phi_{n,\ell}$	Função de onda em coordenadas polares
Ψ_{n_x,n_y}	Função de onda em coordenadas cartesianas

Resumo

Esta tese apresenta o desenvolvimento de um método granular de função envelope molecular (FEM) para estudar o processo de transferência de energia eletrônica e separação de carga em aglomerados moleculares de larga escala, levando em consideração a natureza quântica do sistema. O método representa os estados localizados das moléculas presentes nos sistemas orgânicos naturais/artificiais por FEM. A FEM utiliza as autofunções do oscilador harmônico anisotrópico como uma aproximação para as funções de onda molecular associadas a moléculas individuais, tais como, monômeros ou oligômeros. Para acoplar os centros de carga que serão utilizados na descrição da dinâmica quântica utilizamos o método de Hückel estendido. Este método incorpora no modelo efeitos referentes à orientação molecular e morfologia do sistema. A dinâmica quântica é descrita através do formalismo de Liouville von-Neumann para a matriz densidade. Os efeitos dissipativos e de localização são incluídos ao modelo através do formalismo de sistemas quânticos abertos.

Através desse modelo estudamos teoricamente a dinâmica de geração de carga fotoinduzida em interfaces orgânicas do tipo doador-aceitador (D-A), com foco na interação entre a dinâmica quântica e os efeitos de decoerência e recombinação. O modelo é desenvolvido para permitir a investigação de heterojunções D-A em larga escala, levando em consideração a morfologia e a orientação molecular, bem como a natureza quântica do sistema.

Verificamos que a decoerência quântica implica em uma diminuição na taxa de recombinação geminada e na melhora da dissociação dos pares elétron-buraco em cargas livres. Apesar da migração difusiva de carga e energia ser mais lenta, ela é mais estável, pois protege a excitação, suprimindo a recombinação geminada durante os primeiros 100 *ps* após a fotoexcitação. Concluimos, portanto, que a decoerência quântica pode ser benéfica para o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos/poliméricos.

Palavras-chave: Transferência de energia eletrônica, Separação de carga, Coerência quântica, Decoerência, Heterojunções orgânicas.

Abstract

This thesis presents the development of a coarse-grained molecular envelope function (MEF) method to study the process of electronic energy transfer and charge separation in large scale molecular aggregates, taking into account the quantum nature of the system. The method represents the localized states of the molecules present in the natural/artificial organic systems by MEFs. The MEF uses the anisotropic harmonic oscillator eigenfunctions as an approximation for the molecular wave-functions associated with individual molecules, such as monomers or oligomers. In order to couple the charge centers that will be used in the description of quantum dynamics we use the extended Hückel method. This method incorporates in the model effects related to the molecular orientation and morphology of the system. Quantum dynamics is described through the Liouville von-Neumann formalism to the density matrix. The dissipative and localization effects are included in the model through the open quantum systems formalism.

Through this model, we have studied the dynamics of photoinduced charge generation in organic donor-acceptor (D-A) interfaces, focusing on the interplay of quantum dynamics, decoherence effects and recombination. The model is developed to allow the investigation of D-A heterojunctions on a large scale, taking into account the morphology and molecular orientation as well as the quantum nature of the system.

We have verified that quantum decoherence decrease the rates of geminate recombination and improve the dissociation of the electron-hole pairs into free charges. Although the diffusive charge and energy migration is slower, it is more stable because it protects the excitation by suppressing the geminate recombination during the first 100 *ps* after photoexcitation. We conclude, therefore, that quantum decoherence can be beneficial to organic/polymeric photovoltaic devices performance.

Key-words: Electronic energy transfer, Charge separation, Quantum coherence, Decoherence, Organic heterojunctions.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Nomenclatura	xvii
Resumo	xxi
Abstract	xxiii
1 Introdução	1
2 Modelo de FEM	13
2.1 Modelo Teórico	18
2.1.1 Autofunções em coordenadas cartesianas	18
2.1.2 Determinação do tamanho das FEMs harmônicas	21
2.2 Acoplamento entre FEMs	22
2.2.1 Superposição de orbitais das FEM	23
2.3 Descrição dos aglomerados moleculares	27
2.3.1 Representação de polímeros por FEMs harmônicas	27
3 Dinâmica quântica	31
3.1 Formalismo de von-Neumann para a matriz densidade	31
3.2 Evolução temporal dos estados quânticos	33
3.2.1 Sistemas quânticos fechados	34
3.2.2 Sistemas quânticos abertos	36
4 Dinâmica quântica eletrônica	43
4.1 Matriz densidade no formalismo de spinor	43
4.1.1 Dinâmica eletrônica	45
4.1.2 Hamiltoniano do sistema e dinâmica coerente	45
4.1.3 Decoerência e localização de carga	48
4.1.4 Dinâmica de recombinação	50
4.1.5 Coleta de portadores livres	53
4.2 Dinâmica quântica em um dímero	56

5	Resultados	65
5.1	Dinâmica de Recombinação	70
5.2	Difusão de carga e extração	75
5.2.1	Circuito aberto	75
5.2.2	Corrente de curto circuito	78
5.3	Dinâmica de el-hl heteroestrutura	79
5.4	Interface polímero/fulereno	85
5.5	Comparação entre heterojunções	90
6	Conclusões	93
6.1	Perspectivas futuras	95
7	Perspectivas Futuras	97
A	Termos da matriz de superposição	99
B	Sistemas quânticos abertos	109
C	Momento Angular	121
C.0.1	Autoestados em coordenadas polares	123
C.0.2	Mudança de Base	127
	Bibliografia	131

Capítulo 1

Introdução

A luz solar é a mais abundante fonte de energia que o planeta Terra tem à disposição [1,2]. Por conta da existência dessa fonte inesgotável de energia limpa, pesquisadores vêm estudando maneiras para aproveitá-la de forma eficaz [3]. É esperado que essa fonte de energia supra uma parcela significativa das necessidades energéticas do planeta no próximo século, mas para que isso se torne possível, é necessário aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos e das células fotoquímicas de combustível, especialmente no que diz respeito aos processos relacionados com a separação de carga (SC) e à transferência eletrônica de energia (TEE) [4].

A transferência eletrônica de energia (TEE) designa o transporte de excitações eletrônicas de um determinado centro doador (D), constituído por uma molécula ou agregado molecular, para um centro aceitador (A). O mesmo processo é também denominado de transferência ressonante de energia (TRE). Esse é o principal mecanismo de transporte de energia em sistemas não cristalinos, tais como polímeros, sistemas orgânicos e matrizes de pontos quânticos (PQs) [5]. A TEE desempenha um papel importante numa série de processos físicos como:

- (a) difusão de éxcitons até a interface D-A de sistemas poliméricos, moleculares [6–9] e heterojunções orgânicas do tipo doador-aceitador (D-A), que constituem os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [10, 11];

- (b) transferência de energia radiativa entre centros fluorescentes em marcadores biológicos [12];
- (c) transferência de energia através de cadeia (matrizes) de cromóforos¹ moleculares presentes nas membranas fotossintéticas naturais, de bactérias, algas e plantas [2, 13–15].

Estamos interessados em estudar os efeitos relacionados à transferência eletrônica de energia e à separação de carga em estruturas de coleta de luz, artificiais e naturais. Em particular, nesta tese, vamos estudar a dinâmica de transferência de carga e energia em heterojunções orgânicas do tipo D-A que constituem OPVs e OLEDs.

Os processos constitutivos para o funcionamento de uma célula solar orgânica são muito similares aos responsáveis pela coleta de luz e separação de carga na fotossíntese natural [2, 7, 13–16]. Em ambos os casos os fótons são capturados em cromóforos especiais (moléculas opticamente ativas), onde são geradas excitações eletrônicas (éxcitons). Após a fotoabsorção, a energia excitônica se difunde através de uma rede de estruturas moleculares até os éxcitons alcançarem os centros de reação (CRs) da estrutura fotossintética ou a junção doador/aceitador (D-A). No CR, ou na interface D-A, os campos locais promovem a dissociação do éxciton em cargas livres. Assim a energia excitônica é transformada em energia eletroquímica, que eventualmente pode ser utilizada nas reações bioquímicas em plantas, algas e bactérias, ou no funcionamento de dispositivos eletrônicos. A Figuras 1.1 descreve o processo de TEE e SC em uma heterojunção orgânica planar do tipo D-A. A Figura 1.2 ilustra a TEE e as estruturas moleculares presente nos complexos fotossintéticos encontradas na membrana da bactéria de *Rhodospirillum photometricum*.

¹moléculas sensíveis a luz

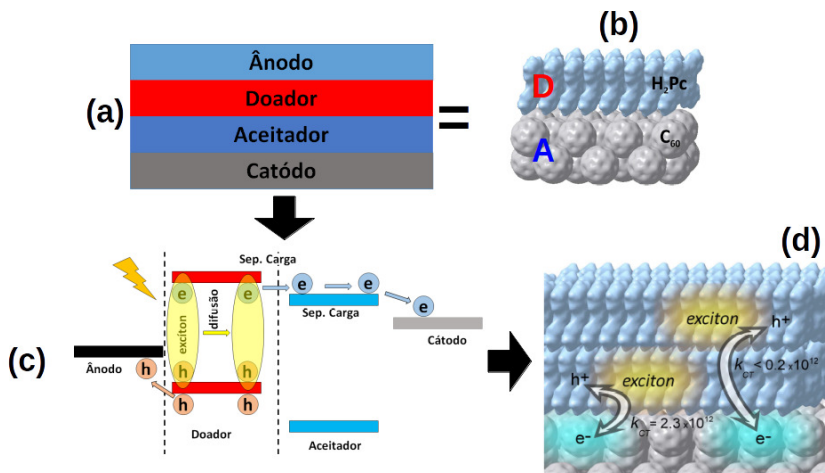
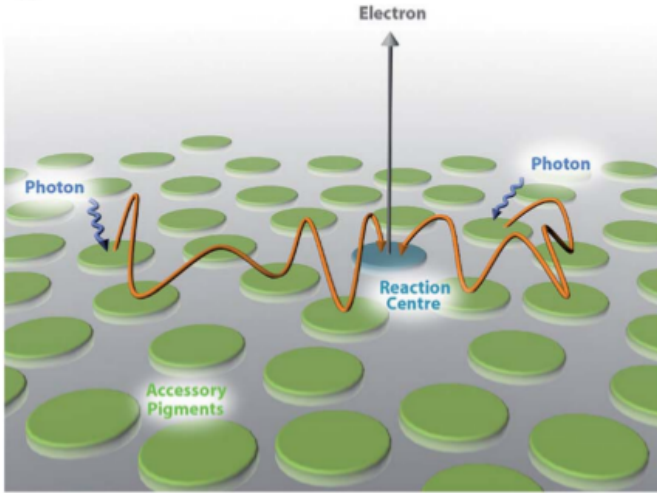
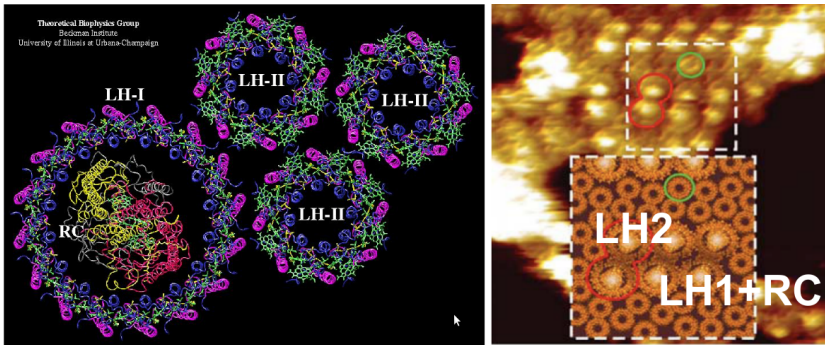


Figura 1.1: Representação esquemática do processo TEE em uma heterojunção orgânica planar do tipo D-A presente em uma célula fotovoltaica. (a) Representação geral de um heterojunção planar formada por duas espécies de moléculas, (b) espécies moleculares encontradas frequentemente em uma célula fotovoltaica, onde H_2Pc (ftalocianina) representa a molécula doadora (D) de elétrons e C_{60} (fulereno) representa a molécula aceitadora (A) de elétrons. (c) Representação esquemática do alinhamento dos níveis de energia das moléculas doadoras e aceitadoras presente na interface da heterojunção orgânica, o alinhamento dos níveis de energia é responsável pelos diferentes regime de transferência de energia e carga no sistema. (d) Representação do processo de difusão excitônica entre as estruturas moleculares presente no sistema. Figura adaptada da referência [17].



(a)



(b)

Figura 1.2: (a) Representação ilustrativa do processo de TEE em um sistema fotossintético natural, estruturas circulares verdes representam as estruturas moleculares responsáveis pela captura do fóton e por transferir a energia excitônica até os CRs, estruturas circulares verde escuro (imagem retirada da referência [18]). (b) Representação molecular das estruturas LH-I e LH-II, estrutura molecular típica de um sistema fotossintético natural, responsável pela coleta e transferência (LH-II) da energia excitônica para a estrutura responsável pela separação da carga (LH-I) (imagem retirada da referência [19]).

A transferência eletrônica de energia é frequentemente modelada na literatura pela teoria de Förster [9, 20–22]. Medidas espectroscópicas mostram que a energia de fotoexcitação pode ser eficientemente transferida pelo mecanismo de Förster através de distâncias de dezenas de angstroms, de uma molécula para outra. Essa teoria é muito elegante e geral. Portanto, é amplamente utilizada para interpretar os dados experimentais. No entanto, o modelo teórico de Förster é válido dentro de certos limites:

- (i) o acoplamento eletrônico entre os centros doador e aceitador deve ser fraco, e é frequentemente descrito na aproximação dipolar (interação entre dipolos);
- (ii) a relação de proximidade $d \ll R \ll \lambda$ deve ser satisfeita, onde d é o tamanho característico dos centros doadores e aceitadores, R é a distância entre ambos e λ é o comprimento de onda da radiação;
- (iii) a transferência de energia ocorre no limite clássico (incoerente do ponto de vista quântico);
- (iv) o ambiente não participa ativamente no processo de transferência de energia.

O formalismo de Förster oferece uma expressão matemática simples para descrever a taxa de transferência de energia

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \int_0^\infty d\varepsilon J(\varepsilon) , \quad (1.1)$$

onde V_{DA} representa o acoplamento dipolar eletrônico entre os centros doador e aceitador, $J(\varepsilon) = D(\varepsilon)A(\varepsilon)$ designa a superposição das densidades espectrais dos centros de absorção e emissão. Assim, Förster

derivou a seguinte expressão [23, 24]

$$k = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_0}{R} \right]^6, \quad (1.2)$$

onde τ_D é o tempo de decaimento radiativo do doador. R_0 é denominado raio de Förster,

$$R_0^6 \propto \frac{\kappa^2 \phi_D}{n^4} \int_0^\infty d\varepsilon J(\varepsilon), \quad (1.3)$$

que é calculado em termos da eficiência quântica de fluorescência (ϕ_D), do índice de refração do meio (n) e do termo de orientação dipolar entre os centros doadores ($\hat{\mu}_D$) e aceitadores ($\hat{\mu}_A$)

$$\kappa = (\hat{\mu}_D \cdot \hat{\mu}_A) - 3 \left(\hat{R} \cdot \hat{\mu}_D \right) \left(\hat{R} \cdot \hat{\mu}_A \right). \quad (1.4)$$

A expressão de Förster é obtida na aproximação do dipolo de zona próxima, e usando a Regra de Ouro de Fermi. Portanto, mostra a dependência com a distância $k \sim 1/R^6$, entre os centros D e A. Essa teoria foi estendida para descrever situações físicas mais gerais, no entanto, existem situações físicas que o modelo de Förster não descreve adequadamente, por exemplo:

- i) caso em que os centros D-A estão fortemente acoplados;
- ii) situações onde $d \sim R$, onde a aproximação dipolar não se aplica e é necessária uma descrição detalhada de D e A;
- iii) transferência de energia entre estados tripletos;
- iv) transferência de energia quando a coerência quântica é relevante

Em tais casos, a teoria de Dexter para a transferência de energia pode ser mais apropriada. De acordo com este modelo teórico, a sobreposição das densidades eletrônicas de D e A é uma quantidade relevante e, portanto, a taxa transferência de energia eletrônica varia exponencialmente

com a distância, $k \sim \exp[-\alpha R]$. O mecanismo de Dexter descreve a transferência eletrônica de energia [10,25,26] entre estados tripletos, enquanto Förster descreve o processo entre estados singletos. Além disso a teoria de Förster deve ser aplicada em situações onde a decoerência quântica é muito mais rápida que o tempo de transferência, pois a teoria não leva em consideração a dinâmica quântica coerente entre diferentes moléculas. Por isso a teoria de Förster está sendo substituída por um tratamento quântico na descrição transferência de energia em estruturas fotossintéticas [13,27], outra desvantagem dos métodos tradicionais é que eles não descrevem situações em que o ambiente desempenha um papel ativo na transferência eletrônica de energia.

Estudos recentes, utilizando espectroscopia não-linear de fótons-e e espectroscopia eletrônica 2D [28], mostram que a coerência quântica pode ter um papel importante na eficiência quântica em membranas fotossintéticas [19,29]. Os tempos de decoerência em sistemas fotossintéticos estão entre $300 \text{ fs} - 1 \text{ ps}$, dependendo da temperatura [13,27,30-32]. Acredita-se que a coerência quântica melhora o processo de TEE até os CRs, aumentando assim a eficiência da coleta de luz. O acoplamento eletrônico vibracional gerado pela simetria e pelo ordenamento dos complexos de coleta de luz [16,33] seria responsável pela persistente coerência quântica, que produz fenômenos, tais como: supertransferência e superradiação [34,35]. De qualquer forma, os rápidos tempos de transferência de energia ($< 1 \text{ ps}$) através de pequenas distâncias ($20\text{-}30 \text{ nm}$) permitem que a energia de excitação alcance os CRs antes da ocorrência de recombinação, dando origem a rendimentos quânticos próximos a 100% [2,13,15]. Nos sistemas fotossintéticos naturais, os CRs são distribuídos aleatoriamente através da membrana fotossintética para reduzir a distância que a energia de excitação deve percorrer [13,16,18].

No que diz respeito às células fotovoltaicas orgânicas, ao contrário dos dispositivos inorgânicos, a dissociação de carga não ocorre imediatamente após a fotoexcitação. Isso é devido à grande energia de ligação entre elétron-buraco em polímeros e pequenas moléculas, que resulta

da baixa constante dielétrica e da forte localização da função de onda [14, 31]. Na maioria dos materiais orgânicos, o comprimento de difusão do éxciton atinge poucas dezenas de nanômetros [10], limitado essencialmente por processos de decaimento, radiativos e não radiativos, que competem com a difusão e destroem a energia excitônica [10, 11, 14, 17]. Durante o processo de difusão excitônica nas estruturas moleculares, existem inúmeros processos que limitam a eficiência do processo de TEE e SC, porém o principal limitante na eficiência desses sistemas é a recombinação geminada². Portanto, para aumentar a eficiência da fotogeração de portadores de carga, a excitação eletrônica deve ocorrer nas proximidades da interface D-A, onde ocorre a dissociação do par elétron-buraco. Para minimizar perdas por recombinação, as heterojunções de volume são usadas para otimizar a geração de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos e poliméricos, embora ilhas de segregação possam comprometer o transporte e a coleta de carga pelos eletrodos [14].

A eficiência da conversão de energia das células solares é dada pela fotocorrente \times tensão de saída [17]. Embora seja possível otimizar a tensão de saída, ajustando a energia da heterojunção D-A, tem sido mais desafiador controlar a fotocorrentes do dispositivo com base nas propriedades dos materiais, porque a fotocorrente depende não apenas da energia, mas também dos processos dinâmicos e da morfologia dos filmes. Esta é a razão pela qual alguns materiais promissores fornecem uma eficiência de dispositivo abaixo do esperado.

Geralmente é assumido no modelamento teórico de células solares que o transporte e a dinâmica ocorrem no regime clássico e os efeitos quânticos, se incluídos, são restritos a descrever os processos constitutivos da fotogeração de carga, que são: fotoabsorção, [18] transferência de energia [9, 36], dissociação de carga [38, 39] e recombinação [40, 41].

Nesta tese estamos interessados em estudar o processo de TEE

²recombinação geminada é a definição que se dá à aniquilação de pares elétron-buraco correlacionados, formados no mesmo evento de fotoabsorção ou estados de carga separada na interface que não se dissociaram completamente

e SC em aglomerados moleculares, através de um método que leve em consideração a natureza quântica desses sistemas. Para isso utilizamos o formalismo de von-Neumann para descrever a dinâmica quântica. O formalismo de von-Neumann, ou de matriz densidade é apropriado para descrever a evolução quântica dos estados do sistema. Contudo esta representação, por si só, não é capaz de descrever os processos de transferência de energia e separação de carga de maneira realista, uma vez que a evolução unitária não leva em consideração efeitos dissipativos e de recombinação. Com o intuito de deixar o modelo mais realista, introduziremos efeitos não unitários como decoerência e recombinação. Estes efeitos podem ser adicionados ao modelo através da aproximação de Lindblad e por operadores anti-Hermitianos [27]. Inúmeros trabalhos estudaram separadamente o processo de fotogeração de carga em interfaces D-A com foco em: transporte de carga [42] e transferência de energia [9, 11, 36] fotoabsorção [37], separação de carga [38, 39], recombinação [40, 41] e a morfologia da interface [43, 44]. Os processos de fotogeração de carga em uma interfaces D-A pode ser visualizado na Figura 1.3.

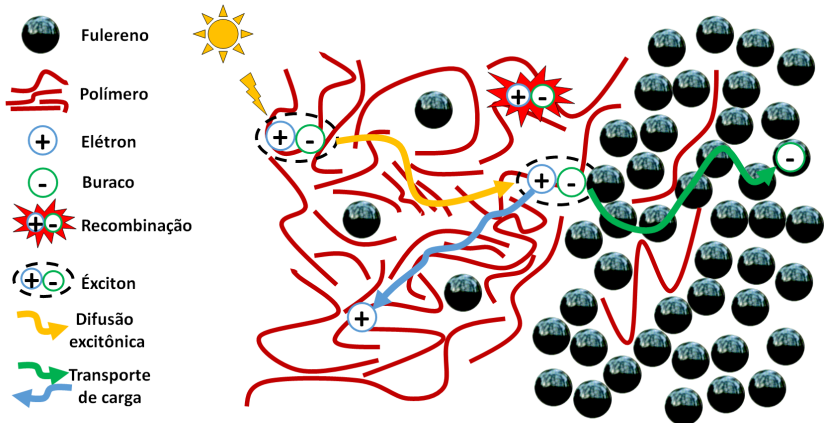


Figura 1.3: Representação ilustrativa dos processos de fotogeração de carga em uma heterojunção orgânica do tipo D-A.

Nesta tese, desenvolvemos um modelo granular de função envelope para estudar o processo de fotogeração de carga que incorpora a dinâmica quântica, efeitos de decoerência e recombinação. Designamos a fotogeração de carga pelo processo que engloba a fotoexcitação molecular, a transferência de energia, a separação do par elétron-buraco e a coleta de portadores (ver Figura 1.3). Devido aos efeitos de decoerência quântica, o modelo é capaz de descrever naturalmente os regimes clássico e quântico, uma vez que a decoerência e a localização causam uma mudança no regime de transferência de carga e energia: do modo ondulatorio (evolução quântica coerente) para o comportamento difusivo. As características particulares do presente modelo, quando comparados com outros que descrevem a transferência de carga e energia em aglomerados moleculares, [45–49] são:

- (i) o uso da matriz de superposição \mathbf{S} que inclui no modelo os efeitos da morfologia (desordem e arranjo molecular), além de fornecer a escala de alcance da interação devido ao decaimento de S_{ij} ;
- (ii) o uso das autofunções do tipo oscilador harmônico como uma base de estados, nos permite calcular de maneira analítica todos os elementos da matriz de superposição;
- (iii) a combinação de funções envelope moleculares harmônicas permite, ainda modelar longas cadeias poliméricas (como uma cadeia de esferas circulares) e estruturas moleculares de larga escala.
- (iv) estados excitados podem ser incluídos de forma a descrever os orbitais tipo S, P, D etc.

A escolha de estudar o processo de transferência de carga e energia em heterojunções orgânicas através de métodos de dinâmica quântica, deve-se aos recentes resultados reportados na literatura que mostram

que a persistência da coerência quântica em estruturas fotossintéticas naturais [13, 50–53] aumenta a eficiência do processo de coleta de carga nessas estruturas.

Este trabalho está organizado em seis capítulos. No Capítulo 2, introduzimos o modelo granular de função envelope harmônica e apresentamos o método utilizado para descrever o acoplamento entre os centros de carga. Nos Capítulos 3 e 4, apresentamos o formalismo utilizado para descrever a dinâmica quântica e os efeitos de decoerência e recombinação. O Capítulo 5, traz os resultados obtidos através das simulações de dinâmica. O Capítulo 6, apresenta as conclusões deste estudo e suas perspectivas futuras. Por fim, apresentamos os Apêndices.

Capítulo 2

Modelo de função envelope molecular - FEM

O objetivo desta tese é estudar os processo de transferência de energia eletrônica e separação de carga em modelos de heterojunções orgânicas de larga escala, levando em consideração a natureza quântica do problema. Devido ao tamanho dos sistemas moleculares, utilizar cálculos de dinâmica quântica que levam em consideração todos os graus de liberdade (todos os átomos) do sistema torna o problema intratável do ponto de vista computacional. Uma alternativa é a utilização de modelos granulares (do inglês *coarse-grained model*¹) na descrição dos sistemas moleculares. Os modelos granulares são amplamente utilizados para modelagem computacional clássica de biomoléculas [54, 55], tais como, proteínas [54, 55], ácidos nucleicos [56, 57], membranas lipídicas [55, 58] e carboidratos [59]. O modelo granular consiste em descrever um sistema molecular complexo por meio de uma representação simplificada, porém essa simplificação deve reproduzir um comportamento físico similar ao do sistema real. Nesses modelos, as moléculas são substituídas por pseudo-átomos (que englobam um grupo de átomos). Ao diminuir os graus de liberdade, podemos estudar tempos de simulação muito mais longos do que se usássemos modelos atomísticos.

No estudo de células solares não existe um método teórico único capaz de descrever os vários mecanismos responsáveis pelos processos de

¹Em 2013 o prêmio Nobel de Química foi concedido a Michael Levitt, Ariel Warshel e Martin Karplus, pelo desenvolvimento dos primeiros modelos granulares para o estudo de proteínas.

separação e transporte de carga em sistemas supramoleculares. A dificuldade encontra-se na heterogeneidade e no tamanho dessas estruturas moleculares e na complexidade dos mecanismos, que abrangem escalas de tempo desde femto- ou picossegundos (transferência de elétrons e energia) até nano- ou microssegundos (recombinação e difusão de portadores até os eletrodos). Do ponto de vista da mecânica quântica, a falta de periodicidade dos aglomerados moleculares presentes nos dispositivos orgânicos, torna ainda mais difícil a descrição das propriedades eletrônicas do sistema. Uma alternativa para o estudo das propriedades eletrônicas de sistemas que são caracterizados por estados localizados, é a aproximação desses estados localizados por funções envelope molecular [60] (FEM). Apesar de não ser muito rigorosa, esta representação preserva as principais características eletrônicas do sistema na escala mesoscópica.

Neste trabalho utilizamos um modelo bidimensional (2D) para descrever as estruturas moleculares presentes nas interfaces D-A de heterojunções orgânicas (Figura 2.1). As funções envelope molecular (FEM) descrevem os estados localizados das moléculas que interagem predominantemente com as moléculas vizinhas. Nossa proposta de FEM utiliza a base de autofunções do oscilador harmônico anisotrópico bidimensional como uma aproximação das funções de onda moleculares associadas às moléculas individuais como, a monômeros ou oligômeros. Esse modelamento nos permite descrever arranjos moleculares de diferentes tamanhos e formas por FEMs circulares e elipsoidais, tais como, as apresentadas na Figura 2.1a-b.

Nas Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 apresentamos sistemas moleculares que podem ser modelados pelo método FEM. A Figura 2.1 mostra dois modelos de heterojunções orgânicas do tipo D-A presentes em OPVs. Na Figura 2.1-a apresentamos duas espécies moleculares (pentaceno e fulereno) frequentemente utilizadas em heterojunções orgânicas, no exemplo os estados localizados dos fulerenos são representados por FEMs circulares, enquanto os estados localizados dos pentacenos são representados

por FEMs elipsoidais. A Figura 2.1-b mostra ainda uma heterojunção orgânica entre um polímero e o fulereno, neste exemplo os estados localizados dos monômeros que compõem as cadeias dos polímeros são representados por FEMs circulares. A Figura 2.2 mostra a estrutura de um dendrímero² coletor de luz, estrutura esta presente em sistemas fotosintéticos artificiais. A Figura 2.3 apresenta uma imagem de microscopia de força atômica da membrana fotossintética da bactéria *Rhodospirillum photometricum*, com destaque os complexos coletores de luz (*light harvesting*, LH). Nesta imagem as estruturas moleculares menores são os complexos de coleta LH-II (responsáveis pela coleta e transferência de energia excitônica), enquanto as estruturas moleculares maiores são os complexos de coleta LH-I (responsáveis pela separação de carga).

²Dendrímeros são estruturas macromoleculares altamente ramificadas. Estas macromoléculas são compostas por uma estrutura molecular central específica, os ramos são compostos por monômeros que crescem de maneira radial em torno da estrutura central.

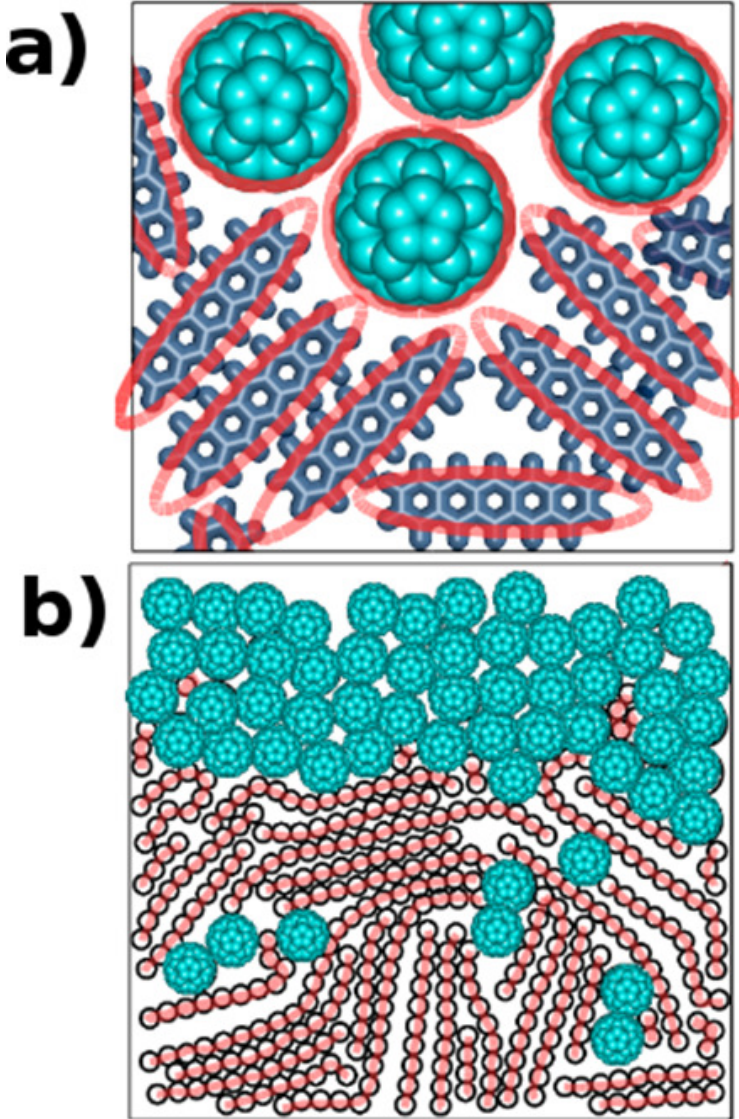


Figura 2.1: Representação de uma heterojunção D-A presente em uma OPV. As estruturas moleculares presentes no sistema são a) o fulereno (C60) e o pentaceno e b) o fulereno e um polímero. O fulereno é representado por FEMs circulares nas situações a) e b), enquanto a) o pentaceno é representado por FEMs elipsoidais e b) o polímero por uma combinação de FEMs circulares. Imagem adaptada da referência [61]

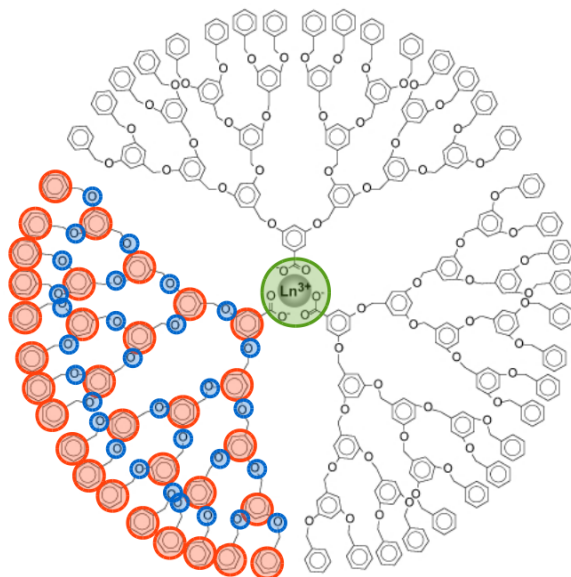


Figura 2.2: Representação de um dendrímero por FEMs circulares. Imagem adaptada da referência [26]

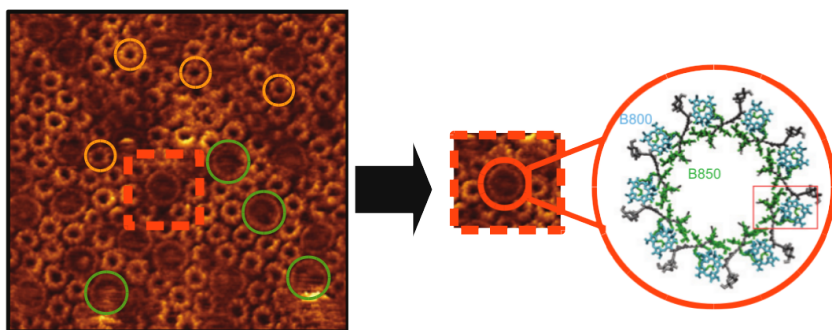


Figura 2.3: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um complexo de antenas fotossintético da bactéria *Rhodospirillum rubrum*. Na Imagens as estruturas moleculares LH-I e LH-II são representados por FEMs circulares de diferentes tamanhos. Imagem adaptada da referência [13].

Acreditamos que a utilização de um modelo 2D não altera a essência dos resultados e nos permite estudar sistemas maiores.

2.1 Modelo Teórico

Nesta seção apresentamos as autofunções do oscilador harmônico anisotrópico bidimensional em coordenadas cartesianas que serão utilizadas na descrição dos orbitais localizados nas moléculas pela aproximação de função envelope molecular harmônica.

2.1.1 Autofunções em coordenadas cartesianas

No nosso sistema os portadores de carga estão confinados em um plano por um potencial do tipo oscilador harmônico. No caso mais geral, o Hamiltoniano do oscilador harmônico anisotrópico bidimensional é:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(x, y) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2), \quad (2.1)$$

onde m é a massa do elétron, ω_x e ω_y são as frequências angulares de oscilação na direção x e y , p_x e p_y são respectivamente os operadores momento linear nas direções x e y . Reagrupando os termos do Hamiltoniano temos

$$\mathcal{H} = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega_x^2 x^2}{2} \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{m\omega_y^2 y^2}{2} \right) = \mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y, \quad (2.2)$$

onde \mathcal{H}_x e \mathcal{H}_y são respectivamente os Hamiltonianos para o oscilador harmônico unidimensional nas coordenadas x e y . Assim, o Hamiltoniano H é separável nas coordenadas x e y , o que significa que suas

autofunções são o produto das autofunções de \mathcal{H}_x e \mathcal{H}_y , ou seja

$$\mathcal{H}\Psi(x, y) = (\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y)\psi_x(x)\psi_y(y) = \psi_y(y)\mathcal{H}_x\psi_x(x) + \psi_x(x)\mathcal{H}_y\psi_y(y), \quad (2.3)$$

mas $\mathcal{H}_\alpha\psi(\alpha) = E_\alpha\psi(\alpha)$, onde $\alpha = x, y$, então,

$$\mathcal{H}\Psi(x, y) = \mathcal{H}\psi_x(x)\psi_y(y) = (E_x + E_y)\psi_x(x)\psi_y(y). \quad (2.4)$$

Portanto, basta resolver o problema do oscilador harmônico unidimensional, que tem solução bem conhecida, com

$$E_{n_\alpha} = \hbar\omega \left(n_\alpha + \frac{1}{2} \right), \quad (2.5)$$

e

$$\psi_{n_\alpha}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_\alpha} n_\alpha!}} \left(\frac{m\omega}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{m\omega\alpha^2}{2\hbar} \right) H_{n_\alpha} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \alpha \right), \quad (2.6)$$

onde H_{n_α} são os polinômios de Hermite de ordem n_α . Com os resultados acima para o oscilador harmônico unidimensional, podemos escrever as expressões para as energias e as autofunções do oscilador harmônico anisotrópico bidimensional como

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \hbar(\omega_x n_x + \omega_y n_y + 1), \quad (2.7)$$

e

$$\begin{aligned} \Psi_{n_x, n_y}(x, y) = A_{n_x, n_y} \exp \left[-\frac{m}{2\hbar} (\omega_x x^2 + \omega_y y^2) \right] \times \\ \times H_{n_x} \left(\sqrt{\frac{m\omega_x}{\hbar}} x \right) H_{n_y} \left(\sqrt{\frac{m\omega_y}{\hbar}} y \right), \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde A_{n_x, n_y} é o coeficiente de normalização e possui o seguinte valor

$$A_{n_x, n_y} = \frac{1}{\sqrt{2^{n_x+n_y} n_x! n_y!}} \sqrt{\frac{m}{\pi \hbar}} (\omega_x \omega_y)^{1/4} . \quad (2.9)$$

Na Figura 2.4 são apresentadas as densidades de carga para o estado fundamental e os primeiros excitados do oscilador harmônico anisotrópico 2D. É possível notar que a forma dos estados apresentados na Figura 2.4 assemelham-se aos orbitais atômicos, por exemplo: $\Psi_{00} = s$, $\Psi_{01} = p_y$, $\Psi_{10} = p_x$, $\Psi_{11} = d_{xy}$, $\Psi_{02} = d_y$ e $\Psi_{20} = d_x$.

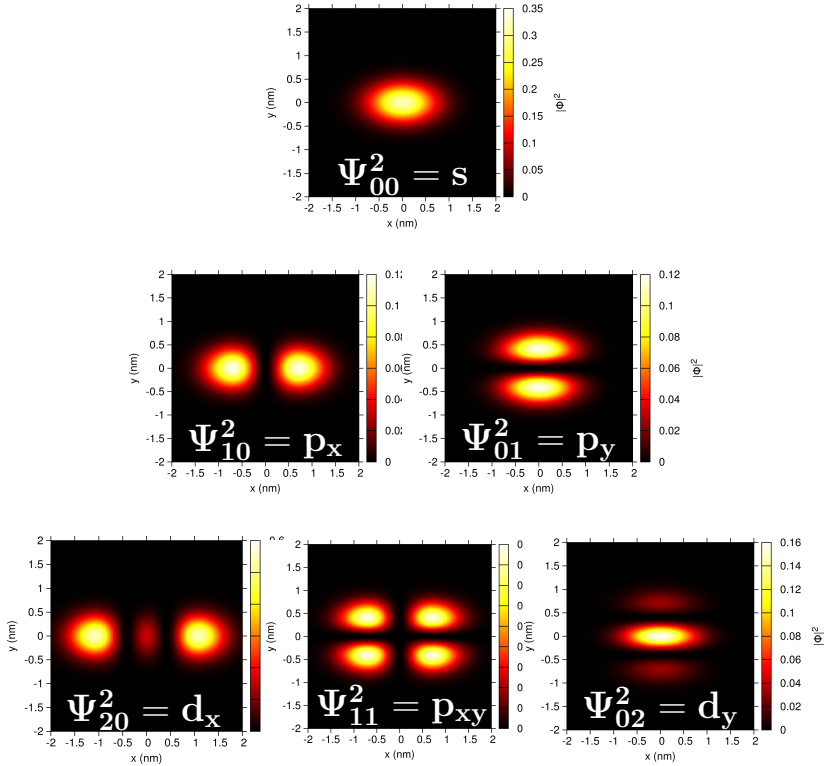


Figura 2.4: Representação da densidade de carga das autofunções do oscilador harmônico anisotrópico 2D, caso em que $\omega_y = 3\omega_x$. Os perfis de densidade de carga representam os orbitais s , p e d .

2.1.2 Determinação do tamanho das FEMs harmônicas

Utilizaremos FEMs harmônicas circulares ($\omega_x = \omega_y$) de diferentes tamanhos para descrever as moléculas que compõem os aglomerados moleculares. A determinação do tamanho das FEMs harmônicas circulares é realizada igualando-se a largura a meia altura do perfil de densidade de

probabilidade da função envelope no estado fundamental ao raio efetivo (R) da molécula. Assim

$$R = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}, \quad (2.10)$$

onde ω representa a frequência de absorção da molécula modelada pela FEM harmônica. Um esquema do tamanho da FEM harmônica é mostrado na figura a abaixo

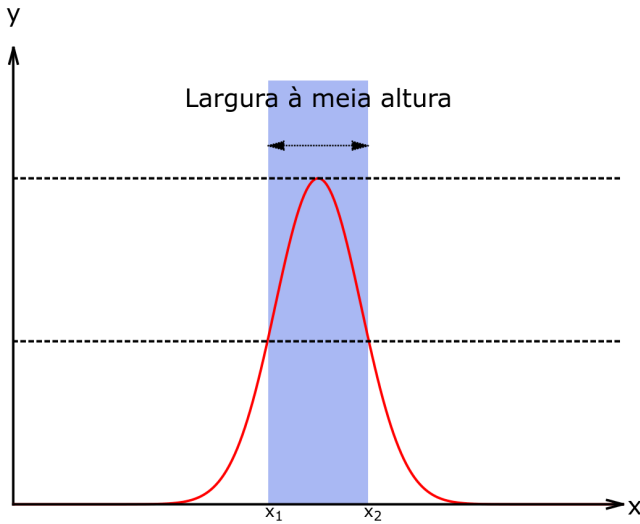


Figura 2.5: Representação da largura na meia altura da gaussiana utilizada na determinação do tamanho da FEM harmônica.

2.2 Acoplamento entre FEMs

Para descrevermos a transferência de carga e energia eletrônica através de um aglomerado molecular precisamos definir o mecanismo de acoplamento entre os centros de carga. Em nosso modelo vamos utilizar um método do tipo *tight-binding* baseado na teoria estendida de Hückel

para descrever o estado quântico global de um aglomerado molecular.

O método estendido de Hückel é um método semiempírico do tipo tight-binding utilizado em cálculos de química quântica, desenvolvido por Roald Hoffmann, em 1963, para tratar complexos moleculares, com base na teoria de Hückel [62]. As principais vantagens do método estendido de Hückel são: sua versatilidade, simplicidade e transparência, além de sua capacidade de incorporar efeitos geométricos que afetam os autoestados, pois depende diretamente da matriz de superposição \mathbf{S} entre orbitais localizados. No entanto, na sua forma mais simples, o método não inclui efeitos de interação eletrônica de qualquer ordem. Baseados no método estendido de Hückel, definimos o Hamiltoniano do tipo *tight-binding* para funções envelope molecular como

$$H_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y} = \kappa \left(\frac{E_{n_x, n_y} + E_{n'_x, n'_y}}{2} \right) S_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y}, \quad (2.11)$$

\mathbf{S} é a matriz superposição (*overlap*) entre duas FEMs, E é a energia de confinamento da FEM e κ é uma constante empírica³ de acoplamento. Assim torna-se possível o cálculo dos elementos de matriz $H_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y}$, Eq.(2.11), através da determinação das integrais de superposição entre os orbitais das FEMs.

2.2.1 Superposição de orbitais das FEM

Inicialmente, consideramos duas FEMs de diferentes tamanhos, ou seja, $\omega_{x_1} \neq \omega_{x_2}$ e $\omega_{y_1} \neq \omega_{y_2}$, uma centrada na origem do sistema de coordenadas e outra na posição $\mathbf{d} = (x_2, y_2)$, como ilustra a Figura 2.6.

³ κ é conhecida por constante de Wolfsberg-Helmholtz

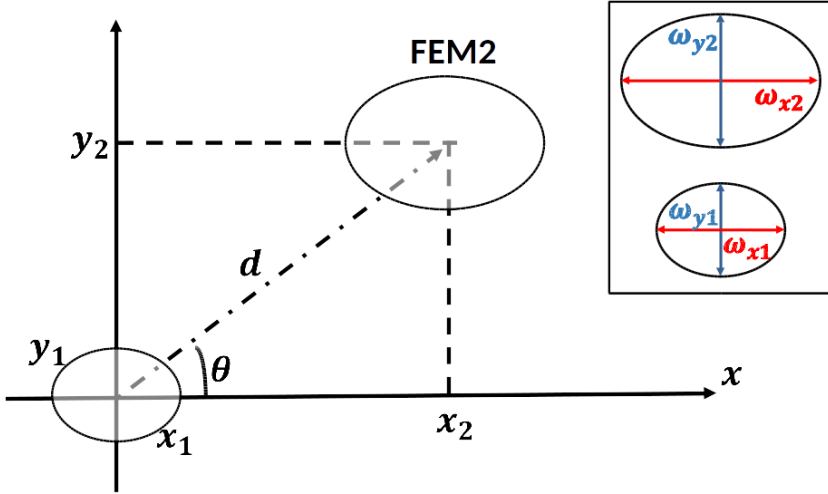


Figura 2.6: Acoplamento entre duas FEMs elipsoidais de diferentes tamanhos.

Em coordenadas cartesianas, os estados da FEM centrada na origem são

$$\Psi_{n_x, n_y}^{(1)}(x, y) = A_{n_x, n_y} \exp \left[-\frac{1}{2} (\alpha^2 x_1^2 + \beta^2 y_1^2) \right] H_{n_x}(\alpha x_1) H_{n_y}(\beta y_1), \quad (2.12)$$

com $\alpha^2 = m\omega_{x_1}/\hbar$ e $\beta^2 = m\omega_{y_1}/\hbar$. Enquanto, os estados da FEM centrada na posição \mathbf{d} é

$$\begin{aligned} \Psi_{n'_x, n'_y}^{(2)}(x, y) = A_{n'_x, n'_y} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\alpha'^2 (x - x_1)^2 + \beta'^2 (y - y_1)^2] \right\} \times \\ \times H_{n'_x}[\alpha'(x - x_1)] H_{n'_y}[\beta'(y - y_1)], \end{aligned} \quad (2.13)$$

com $\alpha'^2 = m\omega_{x_2}/\hbar$ e $\beta'^2 = m\omega_{y_2}/\hbar$. Os elementos da matriz de superposição, $S_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y}$, são dados por

$$\begin{aligned}
S_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y} &= \left\langle \Psi_{n_x, n_y}^{(1)} \mid \Psi_{n'_x, n'_y}^{(2)} \right\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Psi_{n_x, n_y}^{(1)}(x, y) \right]^* \Psi_{n'_x, n'_y}^{(2)}(x, y) dx dy,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Mas as autofunções Ψ_{n_x, n_y} são reais, portanto,

$$S_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{n_x, n_y}^{(1)}(x, y) \Psi_{n'_x, n'_y}^{(2)}(x, y) dx dy. \tag{2.15}$$

Os elementos da matriz de superposição, Eq.(2.15), podem ser obtidos analiticamente. Alguns dos resultados são apresentados na Tabela 2.1 (a tabela completa utilizada nesse trabalho encontra-se no Apêndice A). Esta representação, é bastante geral e versátil, pois permite-nos descrever de maneira analítica o acoplamento entre as FEMs de diferentes tamanhos e formas.

n_x, n_y	n'_x, n'_y	$S_{n'_x, n'_y}^{n_x, n_y}$
0, 0	0, 0	$2\nu_{x12}\nu_{y12} \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x12} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y12} \sin^2 \theta) \right]$
0, 0	0, 1	$-2\sqrt{2} \sqrt{\frac{m\omega_{y1}}{h}} \nu_{x12} \nu_{y12}^3 d \sin \theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x12} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y12} \sin^2 \theta) \right]$
0, 0	1, 0	$-2\sqrt{2} \sqrt{\frac{m\omega_{x1}}{h}} \nu_{x12}^3 \nu_{y12} d \cos \theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x12} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y12} \sin^2 \theta) \right]$
0, 1	0, 0	$2\sqrt{2} \sqrt{\frac{m\omega_{y2}}{h}} \nu_{x12} \nu_{y12}^3 d \sin \theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x12} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y12} \sin^2 \theta) \right]$
0, 1	0, 1	$\frac{4}{\omega_{y1} + \omega_{y2}} \nu_{x12} \nu_{y12}^3 \left[\omega_{y2} + \omega_{y1} \left(1 - \frac{m\omega_{y2}}{h} d^2 \sin \theta \right) \right] \times$

		$\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x_{12}} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y_{12}} \sin^2 \theta) \right]$
0, 1	1, 0	$-2 \frac{m}{h} \sqrt{\omega_{x_1} \omega_{y_2}} \nu_{x_{12}}^3 \nu_{y_{12}}^3 d^2 \sin 2\theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x_{12}} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y_{12}} \sin^2 \theta) \right]$
1, 0	0, 0	$2\sqrt{2} \sqrt{\frac{m\omega_{x_2}}{h}} \nu_{x_{12}}^3 \nu_{y_{12}} d \cos \theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x_{12}} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y_{12}} \sin^2 \theta) \right]$
1, 0	0, 1	$-2 \frac{m}{h} \sqrt{\omega_{x_2} \omega_{y_1}} \nu_{x_{12}}^3 \nu_{y_{12}}^3 d^2 \sin 2\theta \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x_{12}} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y_{12}} \sin^2 \theta) \right]$
1, 0	1, 0	$\frac{4}{\omega_{x_1} + \omega_{x_2}} \nu_{x_{12}}^3 \nu_{y_{12}} \left[\omega_{x_2} + \omega_{x_1} \left(1 - \frac{m\omega_{x_2}}{h} d^2 \cos^2 \theta \right) \right] \times$ $\times \exp \left[-\frac{md^2}{2h} (\bar{\nu}_{x_{12}} \cos^2 \theta + \bar{\nu}_{y_{12}} \sin^2 \theta) \right]$

Tabela 2.1: Elementos da matriz superposição entre duas FEMs com forma elipsoidal e de diferentes tamanhos.

As constantes que aparecem na Tabela 2.1 possuem a seguinte dependência:

$$\nu_{x_{12}} = \frac{\sqrt{\omega_{x_1} \omega_{x_2}}}{\omega_{x_1} + \omega_{x_2}}, \nu_{y_{12}} = \frac{\sqrt{\omega_{y_1} \omega_{y_2}}}{\omega_{y_1} + \omega_{y_2}}, \bar{\nu}_{x_{12}} = \frac{\omega_{x_1} \omega_{x_2}}{\omega_{x_1} + \omega_{x_2}} \text{ e } \bar{\nu}_{y_{12}} = \frac{\omega_{y_1} \omega_{y_2}}{\omega_{y_1} + \omega_{y_2}}$$

2.3 Descrição dos aglomerados moleculares

Como descrito anteriormente, utilizamos o método estendido de Hückel para acoplar os centros de carga que irão descrever a transferência eletrônica. Através desse método podemos construir o Hamiltoniano que descreve o sistema molecular e, assim, obter as autoenergias e autoestados. A função de onda que descreve a carga eletrônica em um aglomerado molecular pode ser obtida através da combinação linear das FEMs como

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle, \quad (2.16)$$

onde o índice $i \equiv \{n_x^i, n_y^i\}$ e $\phi_i = \phi_{n_x^i, n_y^i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ representam a base das FEMs localizada no sítio \mathbf{R}_i .

2.3.1 Representação de polímeros por FEMs harmônicas

Nesta seção mostramos como podemos representar polímeros com diferentes formas utilizando a base de FEMs. No decorrer deste trabalho optamos por utilizar FEMs circulares/harmônicas (ou seja, com $\omega_x = \omega_y$) na representação de pequenas moléculas e polímeros. A representação de polímeros de diferentes formas (geometrias) pode ser realizada pela combinação de FEMs circulares, onde cada círculo representa um monômero presente na cadeia do polímero, como é mostrado nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 para arranjos moleculares de diferentes formas. Nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 mostramos o comportamento da função de onda do estado fundamental e dos primeiros estados excitados para polímeros com diferentes formas, através de perfis de densidade bidimensionais.

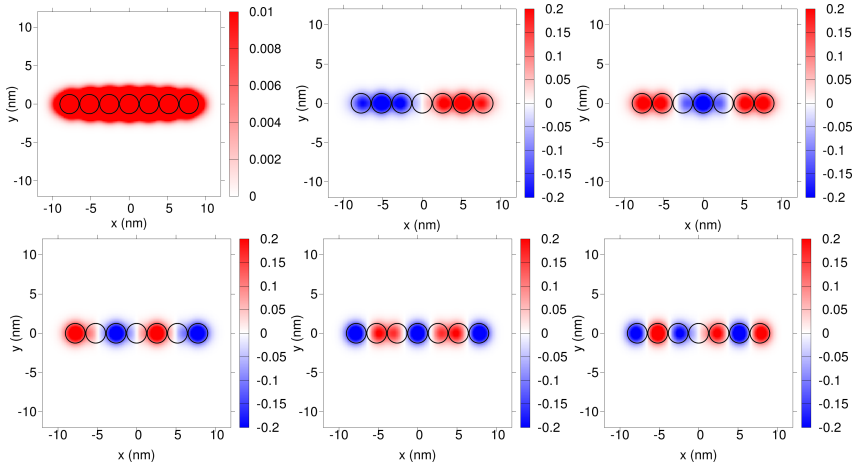


Figura 2.7: Representação da função de onda de um polímero alongado através da combinação de linear das FEMs circulares.

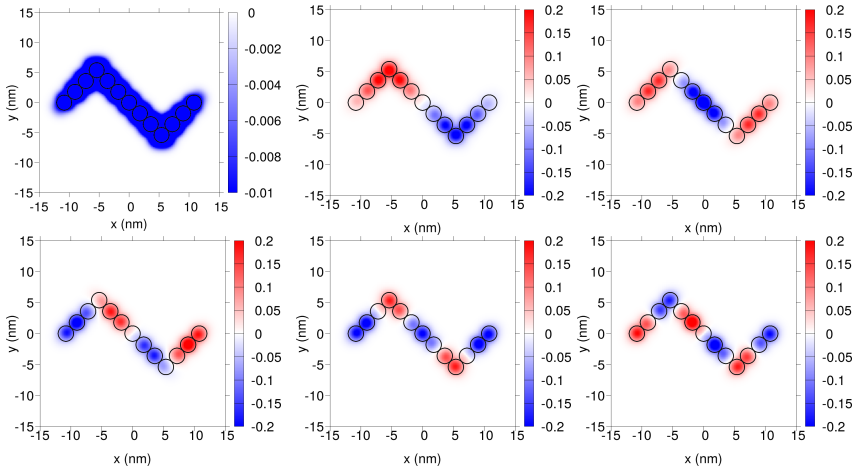


Figura 2.8: Representação da função de onda de um polímero através da combinação das FEMs circulares.

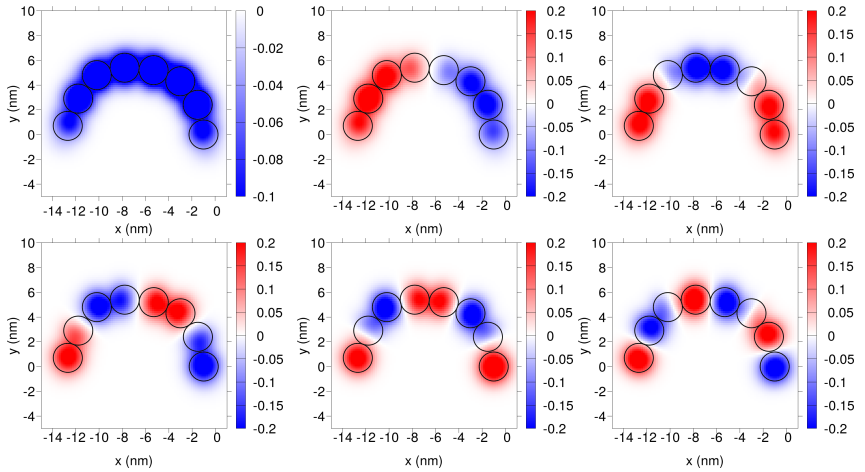


Figura 2.9: Representação da função de onda de um polímero através da combinação das FEMs circulares.

Os resultados mostrados nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 foram obtidos utilizando FEMs com diâmetro 5 nm e uma constante Wolfsberg-Helmholtz, $\kappa = 0.5$, para acoplamento entre as FEMs.

Capítulo 3

Dinâmica quântica

Neste capítulo apresentamos uma breve introdução do operador matriz densidade, e mostramos suas propriedades numa representação em base não-ortogonal. Introduzimos o conceito de sistema quântico abertos e fechado que irão nos fornecer as equações de movimento para a dinâmica quântica. Na seção de sistemas quânticos fechados obtemos a equação para uma dinâmica coerente (sem a ação do ambiente), na seção de sistemas quânticos abertos obtemos a equação de dinâmica quântica levando em consideração o acoplamento entre o sistema e o ambiente, onde efeitos de decoerência e recombinação são adicionados.

3.1 Formalismo de von-Neumann para a matriz densidade

A matriz densidade ou operador densidade é uma forma de representação do *ensemble* de estados de um sistema quântico. Embora a descrição de um sistema quântico com a matriz de densidade seja equivalente ao uso da função de onda, a utilização da matriz densidade é mais geral e fornece vantagens práticas e significativas para determinados problemas, principalmente quando estamos interessados em estudar a ação de efeitos dissipativos, uma vez que a matriz densidade possui toda informação fisicamente relevante que podemos possivelmente obter a respeito do *ensemble* de estados físicos [63].

O operador densidade ($\hat{\rho}$) para um estado $|\psi\rangle$ é representado pela seguinte relação

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= |\psi\rangle\langle\psi| , \\ &= \sum_{i,j} c_j^* c_i |i\rangle\langle j| , \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ij} |i\rangle\langle j| ,\end{aligned}\tag{3.1}$$

onde $c_j^* c_i = \rho_{ij}$ são os elementos da matriz densidade. Se a base é não-ortogonal, e o vetor de estado $|\psi\rangle$ do sistema está normalizado, temos

$$\begin{aligned}\langle\psi|\psi\rangle &= \sum_i c_i^* \langle i| \sum_j c_j |j\rangle , \\ &= \sum_{i,j} c_i^* \langle i|j\rangle c_j , \\ &= \sum_{i,j} c_i^* S_{ij} c_j = 1 .\end{aligned}\tag{3.2}$$

Vale ressaltar que a relação de identidade quando se utiliza uma base não-ortogonal é dada por

$$\sum_{i,j} |i\rangle S_{ij}^{-1} \langle j| = \mathbf{1} .\tag{3.3}$$

O valor esperado de um observável O nessa representação é

$$\langle\hat{O}\rangle = \text{Tr}(\rho O) ,\tag{3.4}$$

onde devemos lembrar que o traço é um invariante algébrico, i.e. não depende da base utilizada.

A matriz densidade é uma matriz semidefinida positiva, auto-adjunta (ou Hermitiana), de traço unitário. Logo as seguintes propriedades devem ser preservadas:

i) O operador $\hat{\rho}$ é Hermitiano:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^\dagger &= \sum_{ij} (|i\rangle\rho_{ij}\langle j|)^\dagger, \\ &= \sum_{ij} |j\rangle\rho_{ji}^*\langle i| = \hat{\rho}.\end{aligned}\tag{3.5}$$

ii) Normalização $\text{Tr}[\rho S] = 1$

$$\begin{aligned}\langle\psi|\psi\rangle &= \sum_{i,j} c_i^* S_{ij} c_j, \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ij} S_{ji}, \\ &= \sum_i \left[\sum_j \rho_{ij} S_{ji} \right], \\ &= \sum_i [\rho S]_i = \text{Tr}[\rho S] = 1.\end{aligned}\tag{3.6}$$

iii) O operador densidade é idempotente para o caso de estados puros

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^2 &= \hat{\rho} \cdot \hat{\rho}, \\ &= |\psi\rangle \underbrace{\langle\psi| \cdot |\psi\rangle}_{\mathbf{1}} \langle\psi| = \hat{\rho}.\end{aligned}\tag{3.7}$$

3.2 Evolução temporal dos estados quânticos

Sistemas quânticos fechados são sistemas quânticos isolados, que não são afetados pelo ambiente, isto é, o sistema não perde informação sobre o seu estado, ou seja, informação não flui para o ambiente. Os sistemas quânticos abertos, pelo contrário, são sistemas que estão em contato com o ambiente, logo eles interagem com outros sistemas quânticos

externos, portanto, calor, matéria e informação são trocadas com o ambiente.

3.2.1 Sistemas quânticos fechados

Para calcular a equação de movimento do operador densidade em uma base não-ortogonal na ausência de interações com o ambiente, consideremos a representação dinâmica do sistema quântico mediante a evolução temporal dos seus autoestados

$$|\psi\rangle \equiv |\psi(t)\rangle . \quad (3.8)$$

A equação de movimento para o operador densidade segue naturalmente da definição do operador densidade $\hat{\rho}$ e da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \left(\frac{d|\psi\rangle}{dt} \right), \quad \langle\psi|\hat{H} = -i\hbar \left(\frac{d\langle\psi|}{dt} \right), \quad (3.9)$$

onde \hat{H} representa o operador Hamiltoniano do sistema. A partir da definição $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$, temos a evolução temporal do operador densidade como

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{d}{dt} (|\psi\rangle\langle\psi|) , \\ &= \left(\frac{d|\psi\rangle}{dt} \right) \langle\psi| + |\psi\rangle \left(\frac{d\langle\psi|}{dt} \right) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Aplicando as Eqs.(3.9) na Eq.(3.10), obtemos a equação de Liouville von-Neumann.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (|\psi\rangle\langle\psi|) &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H}|\psi\rangle\langle\psi| - \frac{1}{i\hbar} |\psi\rangle\langle\psi|\hat{H} , \\ \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Se representamos a Eq.(3.11) em uma base não-ortogonal, os elementos da matriz densidade da equação acima devem ser reescritos da seguinte maneira, utilizando a relação de identidade Eq.(3.3),

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{d}{dt} (|\psi\rangle\langle\psi|) = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i,j} \sum_{k,l} |i\rangle S_{i,j}^{-1} \langle j|\psi\rangle\langle\psi|k\rangle S_{k,l}^{-1} \langle l| \right) , \\
 &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i,j} \sum_{k,l} \sum_{\alpha,\beta} |i\rangle S_{i,j}^{-1} \langle j|\alpha\rangle c_{\alpha} c_{\beta}^* \langle\beta|k\rangle S_{k,l}^{-1} \langle l| \right) , \\
 &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i,j} \sum_{k,l} \sum_{\alpha,\beta} |i\rangle \overbrace{S_{i,j}^{-1} S_{j,\alpha}}^{\delta_{i,\alpha}} c_{\alpha} c_{\beta}^* \overbrace{S_{\beta,k} S_{k,l}^{-1}}^{\delta_{\beta,l}} \langle l| \right) , \\
 &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i,l} \sum_{\alpha,\beta} |i\rangle \delta_{i,\alpha} c_{\alpha} c_{\beta}^* \delta_{\beta,l} \langle l| \right) , \\
 &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i,l} |i\rangle \overbrace{c_i c_l^*}^{\rho_{i,l}} \langle l| \right) = \dot{\hat{\rho}} .
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Os elementos de matriz que compõem o comutador são escritos como

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi\rangle\langle\psi| &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{i,j} |i\rangle S_{i,j}^{-1} \langle j|\hat{H} \sum_k c_k |k\rangle \sum_l c_l^* \langle l| , \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{i,j} \sum_{k,l} |i\rangle S_{i,j}^{-1} \overbrace{\langle j|\hat{H}|k\rangle}^{H_{j,k}} \overbrace{c_k c_l^*}^{\rho_{k,l}} \langle l| , \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{i,j} \sum_{k,l} |i\rangle S_{i,j}^{-1} H_{j,k} \rho_{k,l} \langle l| , \\
 &= \frac{1}{i\hbar} S^{-1} H \rho .
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{1}{i\hbar} |\psi\rangle\langle\psi| \hat{H} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l c_l |l\rangle \sum_k c_k^* \langle k| \sum_{j,i} \hat{H} |j\rangle S_{j,i}^{-1} \langle i| , \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{l,k} \sum_{j,i} |l\rangle \overbrace{c_l c_k^*}^{\rho_{l,k}} \overbrace{\langle k| \hat{H} |j\rangle}^{H_{k,j}} S_{j,i}^{-1} \langle i| , \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{l,k} \sum_{j,i} |l\rangle \rho_{l,k} H_{k,j} S_{j,i}^{-1} \langle i| , \\
&= \frac{1}{i\hbar} \rho H S^{-1} .
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Utilizando os resultados das Eqs.(3.12), (3.13) e (3.14), reescrevemos a Eq.(3.11) da seguinte forma.

$$\begin{aligned}
\dot{\rho} &= -\frac{i}{\hbar} (S^{-1} H \rho - \rho H S^{-1}) , \\
\dot{\rho}_{ab} &= -\frac{i}{\hbar} (S^{-1} H \rho - \rho H S^{-1})_{ab} .
\end{aligned} \tag{3.15}$$

A Eq.(3.15) é a equação de Liouville von Neumann na forma matricial representada em termos de uma base não-ortogonal [64].

3.2.2 Sistemas quânticos abertos

Os sistemas quânticos abertos são sistemas conectados ao ambiente, portanto estão sob efeitos de decoerência e interação dissipativas. Para tratar esse tipo de problema, designamos o sistema quântico de interesse como sistema S , que é representado pelo Hamiltoniano H_S . O sistema quântico S está acoplado a outro sistema quântico, geralmente muito maior, que identificaremos como sendo o reservatório R , representado pelo Hamiltoniano H_R . Vamos considerar também que o acoplamento entre S e R é descrito pelo potencial de interação V_{S-R} , como ilustrado a seguir

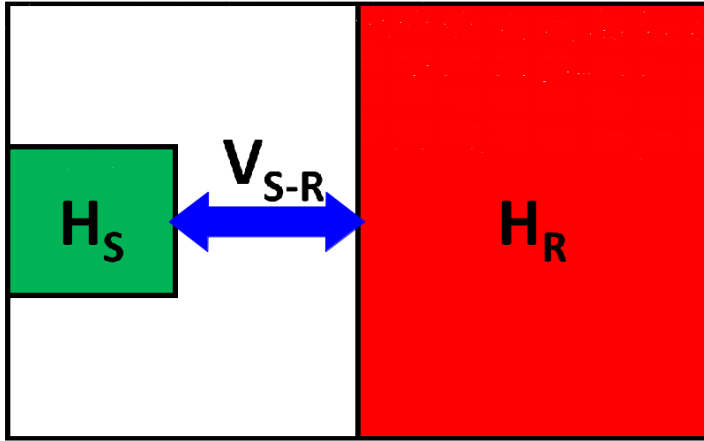


Figura 3.1: Esquema ilustrativo de um sistema quântico aberto. A ilustração mostra o acoplamento entre o sistema S e o reservatório R por meio de um potencial de interação V_{S-R} .

Assim, o Hamiltoniano total do sistema é

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{V}_{S-R} . \quad (3.16)$$

No formalismo de sistemas quânticos abertos, estamos interessados em estudar as propriedades do sistema S , porém não sabemos (podemos) descrever o reservatório R completamente. Por isso vamos tratar a interação V_{S-R} de maneira aproximada.

Limite do acoplamento fraco

Nosso objetivo é calcular a evolução temporal do operador densidade reduzido do sistema S , $\hat{\rho}_S$, cuja dinâmica ocorre sob influência do reservatório. O operador densidade reduzida é obtido a partir do operador densidade total ($\hat{\rho}$) ao fazermos o traço parcial sobre os graus de

liberdade do reservatório

$$\text{Tr}_R [\hat{\rho}(t)] = \sum_R \langle \phi_R | \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R | \phi_R \rangle = \hat{\rho}_S \sum_R \langle \phi_R | \hat{\rho}_R | \phi_R \rangle = \hat{\rho}_S \text{Tr}_R [\rho_R] = \hat{\rho}_S . \quad (3.17)$$

Na solução desse problema vamos considerar o regime de acoplamento fraco. Realizando uma transformação unitária na representação de interação para a matriz densidade do sistema $S + R$, temos:

$$\hat{\rho}(t) = U(t) \hat{\rho} U^\dagger(t) , \quad (3.18)$$

onde

$$U(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_S + \hat{H}_R) t \right] , \quad U^\dagger(t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_S + \hat{H}_R) t \right] . \quad (3.19)$$

Substituindo o operador, Eq. (3.18), na equação de Liouville-von Neumann, reescrevemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] , \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_{S-R}(t), \hat{\rho}(t)] , \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde a dependência temporal \hat{V}_{S-R} vem da representação de interação. Contudo o operador densidade do reservatório, $\hat{\rho}_R$, não será afetado significativamente pela interação V_{S-R} , uma vez que o reservatório possui infinitos graus de liberdade e a perturbação nele gerada é rapidamente atenuada. Integrando a equação de Liouville-von Neumann, Eq.(3.20), temos

$$\hat{\rho}(t) = \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] . \quad (3.21)$$

Reintroduzindo o resultado da Eq.(3.21) para o operador densidade $\hat{\rho}(t)$ na equação de Liouville-von Neumann, obtemos a seguinte equação autoconsistente

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_{S-R}(t), \hat{\rho}(t) \right] , \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \rho(0) \right] - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t') \right] \right] \right) . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Esta equação é uma série perturbativa como a série de Dyson. Nesta etapa utilizaremos a imposição feita no começo da seção, de estarmos no regime de acoplamento fraco, e utilizaremos a aproximação de Born que equivale à teoria de perturbação de segunda ordem. Consideramos somente os termos até segunda ordem no potencial de interação. Outra aproximação válida é que $\text{Tr}_R ([V_{S-R}, \hat{\rho}_R(0)]) = 0$, ou seja, no instante inicial sistema e reservatório estão descorrelacionados. Assim os termos de primeira ordem da interação \hat{V}_{S-R} são eliminados. Isso significa que o estado inicial do reservatório é tal que, a interação \hat{V}_{S-R} não gera nenhuma dinâmica no reservatório. Assim, tirando o traço sobre o reservatório na Eq.(3.22), temos

$$\begin{aligned} \text{Tr}_R \left(\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \right) &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}, \hat{\rho}(0) \right] \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t') \right] \right] \right) \right\} , \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}_S(t') \otimes \hat{\rho}_R(t') \right] \right] \right) , \end{aligned} \quad (3.23)$$

A Eq.(3.23) é uma equação mestra quântica não Markoviana. Além disso, não garante as propriedades da matriz densidade, pois possui efeitos de memória agregados devido ao fato de ser localmente não-temporal. Com o objetivo de simplificá-la e eliminar alguns desses problemas, utilizaremos a aproximação de Markov, que coloca a equação numa forma a depender somente do estado atual.

A variação da matriz densidade é pequena quando comparada ao decaimento das correlações do reservatório, podemos fazer $\rho(t') \rightarrow \rho(t)$. Ademais, se trocarmos t' por $t-t'$ não alteramos as condições de contorno do problema e como o reservatório chega ao equilíbrio rapidamente para $t \gg t'$ o limite superior de integração pode ser estendido para ∞ , assim temos

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t-t'), \rho(\hat{t}') \right] \right] \right), \quad (3.24)$$

O conjunto das duas aproximações é denominada aproximação de Born-Markov. No entanto, essas aproximações ainda não garantem que o resultado da equação mestra seja uma dinâmica de semigrupo e, portanto, não pode ser convertida na forma Lindblad. A próxima aproximação a ser utilizada é conhecida como aproximação secular. Esta aproximação consiste na omissão dos termos ($\omega \neq \omega'$) de flutuação de energia da equação mestra Markoviana que levam o sistema rapidamente ao equilíbrio. Assim, após a aproximação secular, é possível reescrever a equação mestra Eq.(3.24) da seguinte maneira

$$\dot{\hat{\rho}} = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\rho}_S(t) \right] + \sum_{k=1} \gamma_k \left(L_k \hat{\rho}_S(t) L_k^\dagger - \frac{1}{2} \left(\hat{\rho}_S(t) L_k L_k^\dagger + L_k L_k^\dagger \hat{\rho}_S(t) \right) \right), \quad (3.25)$$

A equação acima é a forma mais geral da equação mestra quântica no formalismo de Lindblad [65, 66]. O primeiro termo à direita da igualdade descreve a evolução temporal unitária do operador densidade [67], enquanto o segundo termo descreve a evolução temporal não unitária do operador densidade. Se os termos γ_k forem zero, então a Eq.(3.25) fornece a equação de Liouville von-Neumann para um sistema fechado. Os coeficientes γ_k correspondem às taxas de relaxação dos processos estocásticos e do decaimento incoerente no sistema. Os operadores L_k e L_k^\dagger são os operadores de Lindblad. Esse tipo de operador relaxação é

amplamente aplicado na descrição da dinâmica dissipativa em sistemas biológicos [68], físico-químicos em óptica quântica dentre outros [69]. Os operadores de Lindblad L_k^\dagger e L_k atuam em um sistema quântico S e lá podem haver inúmeros desses operadores, dependendo da natureza do problema. A obtenção da equação mestra quântica no formalismo de Lindblad é mostrada com detalhes no Apêndice B.

Capítulo 4

Dinâmica quântica eletrônica

Neste capítulo construiremos a matriz densidade para o par elétron-buraco utilizando formalismo de spinor. Este formalismo é apropriado para escrever as equações dinâmicas para elétron e buraco de maneira separada, garantindo a neutralidade da carga no sistema. Ainda neste capítulo mostramos como são escritas as equações que descrevem a fenomenologia do nosso modelo (decoerência, recombinação e coleta de carga) utilizando uma base não-ortogonal.

4.1 Matriz densidade no formalismo de spinor

Escrevemos a nossa base de estados para elétron e buraco como sendo um spinor da seguinte maneira

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma}^{e,h} |\Psi^{\sigma}\rangle, \quad (4.1)$$

onde o rótulo σ representa os estados de elétron (e) ou buraco (h), com os estados de elétron e buraco escritos na forma usual

$$|\Psi^{\sigma}\rangle = \sum_{\sigma}^{e,h} C_i^{\sigma} |\phi_i, \sigma\rangle, \quad (4.2)$$

onde o índice $i \equiv \{n_x^i, n_y^i\}$ e $\phi_i = \phi_{n_x^i, n_y^i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ representam a base das FEMs localizada no sítio \mathbf{R}_i . No formalismo de spinor a matriz densidade para o sistema de elétron e buraco é escrita

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\Psi\rangle\langle\Psi|, \\ &= \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{i,j} c_i^\sigma c_j^{\sigma'} |i, \sigma\rangle\langle j, \sigma'|, \\ &= \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{i,j} \rho_{ij}^{\sigma\sigma'} |i, \sigma\rangle\langle j, \sigma'|, \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde $\rho_{ij}^{\sigma\sigma'} = c_i^\sigma (c_j^{\sigma'})^*$ representam os elementos da matriz densidade de elétron ($\sigma = e$) e buraco ($\sigma = h$) no formalismo de spinor. Podemos visualizar o operador densidade para os estados de elétron e buraco na representação de matricial através da figura abaixo Neste formalismo as

$$\rho = \begin{array}{|c|c|} \hline \text{verde} & \text{branco} \\ \hline \text{branco} & \text{laranja} \\ \hline \end{array}$$

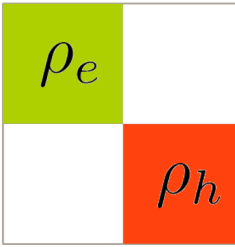


Figura 4.1: Representação ilustrativa da matriz densidade no formalismo de spinor.

propriedade apresentadas na seção 3 para a matriz densidade permanecem inalteradas.

4.1.1 Dinâmica eletrônica

A equação que rege a dinâmica quântica em nosso modelo é a seguinte

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \hat{\rho}] + \mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho}) + \frac{1}{\hbar} \{\mathcal{H}_{gem}, \hat{\rho}\} + \frac{1}{\hbar} \{\mathcal{H}_{col}, \hat{\rho}\} . \quad (4.4)$$

Os termos à direita da Eq.(4.4) são respectivamente: o comutador de Liouville von-Neumann que leva em consideração a dinâmica quântica coerente, onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano (hermitiano) do sistema; o superoperador de Lindblad $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$ que descreve efeitos de decoerência quântica; o anti-comutador não unitário que descreve a recombinação geminada conduzida pelo operador anti-hermitiano \mathcal{H}_{gem} ; o anti-comutador não unitário que descreve o processo de coleta de carga nas extremidades da estrutura molecular descrito pelo operador anti-hermitiano \mathcal{H}_{col} . Os operadores \mathcal{H}_{gem} e \mathcal{H}_{col} serão descritos em mais detalhes no decorrer deste capítulo.

4.1.2 Hamiltoniano do sistema e dinâmica coerente

O Hamiltoniano do sistema é descrito através do Hamiltoniano de Hückel (ver seção 2.2), para o spinor elétron-buraco no formalismo *tight-binding* é escrito como

$$\mathcal{H} = \left\{ \sum_i^N \mathcal{E}_{i,\sigma} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \sum_{i<j}^N \mathcal{V}_{ij,\sigma} (|\phi_i\rangle \langle \phi_j| + |\phi_j\rangle \langle \phi_i|) \right\} \sigma_z , \quad (4.5)$$

com $i \equiv \{n_x^i, n_y^i\}$ e $j \equiv \{n_x^j, n_y^j\}$ representam cada sítio do sistema molecular e σ_z é a matriz de Pauli. As energia dos sítios moleculares são dadas por

$$\mathcal{E}_i = E_i + V_i + \xi_i , \quad (4.6)$$

onde $E_i = \hbar\omega(n_x^i + n_y^i + 1)$ é a energia de confinamento da FEM e V_i é a função trabalho para as moléculas D e A. Além disso, ξ_i , é a energia de ligação entre elétron e buraco, aproximada por $\xi_i = (\Delta/10)P_i^e P_i^h$, onde Δ é o *gap* óptico e $P_i^{e/h}$ é a população de elétron e buraco associado com a FEM (ϕ_i). O termo de *hopping* entre FEMs é descrita como

$$\mathcal{V}_{i,j} = \frac{1}{2} S_{ij} [(\kappa E_i + V_i) + (\kappa E_j + V_j)] . \quad (4.7)$$

Os parâmetros de energia da função trabalho V induzidos na Eq.(4.5) por \mathcal{E} e \mathcal{V} caracterizam os diferentes tipos de interface D-A, por exemplo: os alinhamentos Tipo I, Tipo II e Tipo III que são mostrados na Figura 4.2 (a-c). O alinhamento Tipo I mostrado na Figura 4.2-(a) favorece a transferência de energia pois elétron e buraco são transferidos simultaneamente para as estruturas moleculares vizinhas. Os alinhamentos Tipo II e Tipo III na Figura 4.2-(b) e (c) promovem a dissociação de elétron-buraco devido ao diferente arranjo entre os níveis de energia.

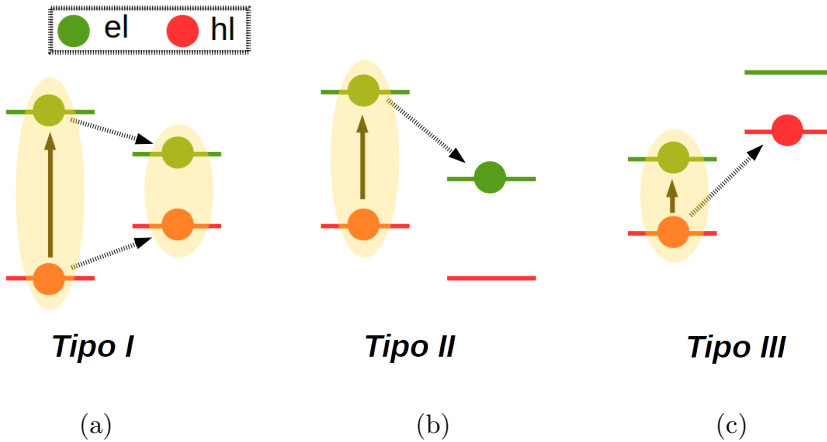


Figura 4.2: Esquema dos alinhamentos dos níveis de energia relativos que representam os processos de transferência. (a) Tipo I, transferência de energia eletrônica, (b) Tipo II, separação de carga com localização de elétrons e (c) Tipo III, separação de carga com localização de buraco.

Através dos deslocamentos relativos entre os níveis de energia característicos apresentados acima podemos descrever os processos de transferência de energia e separação de carga para diferentes arranjos e aglomerados moleculares. Na Figura 4.3 são apresentadas duas simulações para um fragmento de uma estrutura molecular. Na situação (a), apresentada na Figura 4.3, os sítios grandes têm alinhamento entre os níveis de energia que privilegia a separação de carga com transferência de elétrons (alinhamento tipo II), já a situação (b) mostra o caso contrário, que privilegia a transferência de buracos (alinhamento tipo III).

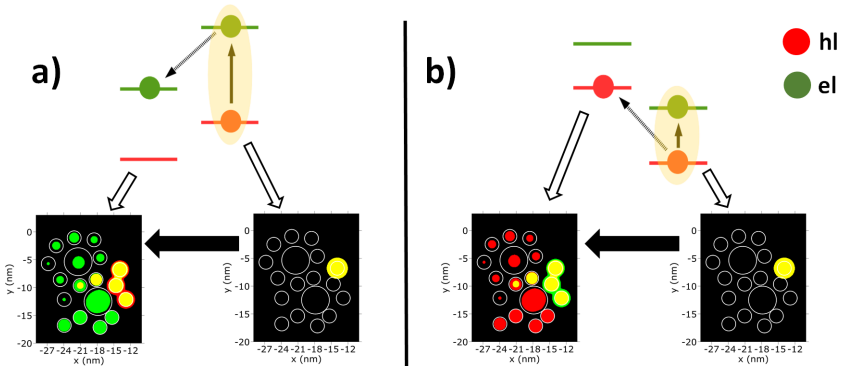


Figura 4.3: Esquema demonstrativo do processo de transferência de energia eletrônica para diferentes alinhamentos relativos entre os níveis de energia para sítios moleculares representados por FEMs. (a) alinhamento Tipo II promove a dissociação de carga com localização de elétrons nos sítios moleculares grandes (b) alinhamento Tipo III promove a dissociação de carga com localização de buracos nos sítios moleculares grandes. A estrutura molecular utilizada nas simulações foi retirada de uma região da estrutura molecular da Figura 2.3. Os círculos maiores representam as estruturas de LH-I, enquanto os círculos menores representam as estruturas de LH-II. Nas simulações foram utilizados os tamanhos reais das estruturas de LH-I e LH-II.

4.1.3 Decoerência e localização de carga

A decoerência quântica e os efeitos de localização causados pelas interações com o ambiente são levados em consideração através do superoperador de Lindblad $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$, descrito na seção 3.2.2. O superoperador de Lindblad inclui contribuições de efeitos não unitários e é responsável pela perda de coerência entre os estados envolvidos na dinâmica eletrônica, localizando a carga à medida que a coerência do sistema é perdida. O termo de decoerência para uma base não-ortogonal no formalismo de matriz densidade pode ser escrito como

$$\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho}) = \sum_k \left(\hat{L}_k \hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger - \frac{1}{2} \{ \hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k, \hat{\rho} \} \right), \quad (4.8)$$

onde \hat{L}_k e \hat{L}_k^\dagger são os operadores de Lindblad. Estes operadores em particular eliminam as coerências quânticas ao projetar a matriz densidade nos estados das FEMs locais, eles são escritos como

$$\hat{L}_k = \sum_m \sqrt{\gamma_{dec}^k} |k\rangle S_{km}^{-1} \langle m|, \quad \hat{L}_k^\dagger = \sum_l \sqrt{\gamma_{dec}^k} \langle l| S_{lk}^{-1} \langle k|, \quad (4.9)$$

tal que,

$$\begin{aligned} \hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k &= \left[\sum_l \sqrt{\gamma_{dec}^k} \langle l| S_{lk}^{-1} \langle k| \right] \left[\sum_m \sqrt{\gamma_{dec}^k} |k\rangle S_{km}^{-1} \langle m| \right], \\ &= \sum_{lm} \gamma_{dec}^k \langle l| S_{lk}^{-1} \overbrace{\langle k|k\rangle}^1 S_{km}^{-1} \langle m|, \\ &= \sum_{lm} \gamma_{dec}^k \langle l| S_{lk}^{-1} S_{km}^{-1} \langle m|. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Voltando à Eq.(4.8) e calculando todos os termos dessa equação, temos

- Termo $\hat{L}_k \hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_k \hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger &= \gamma_{dec}^k \left[\sum_m |k\rangle S_{km}^{-1} \langle m| \right] \left[\sum_{ij} |i\rangle \rho_{i,j} \langle j| \right] \left[\sum_l |l\rangle S_{lk}^{-1} \langle k| \right], \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{\substack{ml \\ ij}} |k\rangle S_{km}^{-1} \langle m|i\rangle \rho_{i,j} \langle j|l\rangle S_{lk}^{-1} \langle k|, \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{ij} |k\rangle \overbrace{S_{km}^{-1} S_{mi}}^{\delta_{ki}} \rho_{i,j} \overbrace{S_{jl} S_{lk}^{-1}}^{\delta_{jk}} \langle k| = \gamma_{dec}^k |k\rangle \rho_{k,k} \langle k|,
\end{aligned} \tag{4.11}$$

- Termo $\hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k \hat{\rho}$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k \hat{\rho} &= \gamma_{dec}^k \left[\sum_{lm} |l\rangle S_{lk}^{-1} S_{km}^{-1} \langle m| \right] \left[\sum_{ij} |i\rangle \rho_{ij} \langle j| \right], \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{\substack{lm \\ ij}} |l\rangle S_{lk}^{-1} S_{km}^{-1} \langle m|i\rangle \rho_{ij} \langle j|, \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{\substack{lm \\ ij}} |l\rangle S_{lk}^{-1} \overbrace{S_{km}^{-1} S_{mi}}^{\delta_{ki}} \rho_{ij} \langle j| = \gamma_{dec}^k \sum_{lj} |l\rangle S_{lk}^{-1} \rho_{kj} \langle j|,
\end{aligned} \tag{4.12}$$

- Termo $\hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k$

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger \hat{L}_k &= \gamma_{dec}^k \left[\sum_{ij} |i\rangle \rho_{ij} \langle j| \right] \left[\sum_{lm} |l\rangle S_{lk}^{-1} S_{km}^{-1} \langle m| \right], \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{\substack{ij \\ lm}} |i\rangle \rho_{ij} \langle j|l\rangle S_{lk}^{-1} S_{km}^{-1} \langle m|, \\
&= \gamma_{dec}^k \sum_{\substack{ij \\ lm}} |i\rangle \rho_{ij} \overbrace{S_{jl} S_{lk}^{-1}}^{\delta_{jk}} S_{km}^{-1} \langle m| = \gamma_{dec}^k \sum_{lj} |j\rangle \rho_{jk} S_{kl}^{-1} \langle l|.
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Incluindo os termos acima na Eq.(4.8), obtemos

$$\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho}) = \sum_k \gamma_{dec}^k \left[|k\rangle \rho_{k,k} \langle k| - \sum_{lj} \frac{1}{2} \left(S_{lk}^{-1} \rho_{kj} + \rho_{lk} S_{kj}^{-1} \right) |l\rangle \langle j| \right]. \quad (4.14)$$

Em nosso modelo assumiremos a mesma taxa de decoerência para todos os estados: $\gamma_{dec}^k = \gamma = \delta/h$, onde δ é a largura da pseudo banda do sistema molecular (obtida através da densidade de estados do sistema) e h é a constante de Planck. A Figura 4.4 mostra a ação do superoperador $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$ eliminando as coerências do sistema, assim levando o sistema ao estado clássico e causando a localização de carga.

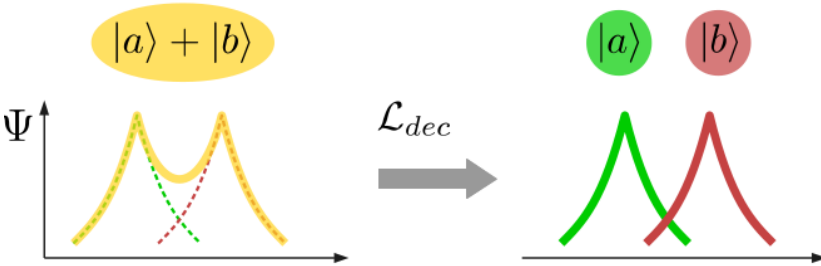


Figura 4.4: Esquema ilustrativo do processo de decoerência devido ao superoperador $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$. (a) superposição dos estados coerentes de elétron e buraco e (b) localização das cargas eletrônicas devido ao processo de decoerência

4.1.4 Dinâmica de recombinação

Em nosso modelo descrevemos dois tipos de processo de recombinação, a recombinação geminada e recombinação bimolecular. Recombinação geminada é a definição que se dá à aniquilação de pares elétron-buraco correlacionados, formados no mesmo evento de fotoabsorção ou estados de carga separada na interface, que não se dissociaram completa-

mente [70]. A recombinação bimolecular (não-geminada), por outro lado, designa a recombinação de portadores de carga totalmente dissociados, gerados por eventos de fotoabsorção independentes [70]. Para descrever a recombinação elétron-buraco no formalismo de spinor, construímos o operador anti-Hermitiano \mathcal{H}_{gem} que irá se encarregar de descrever este processo através do seguinte termo

$$\frac{1}{i\hbar} \{ \mathcal{H}_{gem}, \hat{\rho} \} . \quad (4.15)$$

O operador \mathcal{H}_{gem} descreve um processo não unitário de traço não preservado. Devemos lembrar que o operador de recombinação deve levar em consideração a neutralidade de carga, ou seja, a taxa de recombinação entre elétron-buraco deve ser a mesma. Para obtermos um operador \mathcal{H}_{gem} que descreva a recombinação geminada e conserve a neutralidade de carga no sistema, vamos levar em consideração a seguinte equação de aniquilação do par elétron-buraco no formalismo de spinor para uma base não-ortogonal

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dt} |\Psi^\sigma\rangle \right|_{rec} &= \mathcal{H}_{gem} |\Psi^\sigma\rangle , \\ &= \left(i\hbar |\Psi^{\sigma'}\rangle \langle \Psi^{\sigma'} | \hat{\Gamma}_{rec} | \Psi^\sigma\rangle \langle \Psi^\sigma | \right) |\Psi^\sigma\rangle , \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde $|\Psi^\sigma\rangle$ representa estados de elétron ($\sigma = e$) ou buraco ($\sigma = h$), com $\sigma \neq \sigma'$. De acordo com a Eq.(4.16), os elétrons são transformados em buracos e vice-versa. A partir da Eq.(4.16) obtemos o seguinte elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{\sigma'} | \hat{\Gamma}_{rec} | \Psi^\sigma \rangle &\approx \Gamma_{rec} \langle \Psi^{\sigma'} | \Psi^\sigma \rangle , \\ &= \Gamma_{rec} \sum_{ij} \left[C_i^{\sigma'} \right]^* C_j^\sigma \langle i | j \rangle , \\ &= \Gamma_{rec} \sum_{ij} \left[C_i^{\sigma'} \right]^* C_j^\sigma S_{ij} . \end{aligned} \quad (4.17)$$

O parâmetro Γ_{rec} (taxa de recombinação), contém as regras de seleção devido à simetria dos orbitais moleculares e da polarização da luz. Em geral, o decaimento por recombinação pode ser causada por processos radiativos e não-radioativos, aqui consideramos apenas o decaimento radiativo. Vamos assumir um valor constante para todos os elementos da matriz de recombinação, de modo a simplificar a Eq.(4.17). Permanece, no entanto, o termo S_{ij} que funciona como uma regra de seleção para a FEM. Utilizando as identidades $\langle \Psi^\sigma | \Psi^\sigma \rangle = \text{Tr}_\sigma [\rho S]$, para a população de elétrons e buracos dependente do tempo, e definindo $\hat{\rho} \equiv \hat{\rho}^{he}$ como a matriz densidade buraco-elétron com estados eletrônicos invertidos (ver Figura 4.5), é possível reescrever a Eq.(4.16) como

$$\left. \frac{d}{dt} |\Psi^\sigma \rangle \right|_{rec} = i\hbar \Gamma_{rec} \text{Tr}_\sigma [\rho S] \hat{\rho} |\Psi^\sigma \rangle, \quad (4.18)$$

onde identificamos o Hamiltoniano de recombinação como $\mathcal{H}_{gem} = i\hbar \Gamma_{rec} \text{Tr}_\sigma [\rho S] \hat{\rho}$, este descreve a dinâmica de recombinação de maneira a conservar a neutralidade de carga no sistema.

$$\hat{\rho} = \begin{array}{|c|c|} \hline \color{red}{\rho_h} & \\ \hline & \color{green}{\rho_e} \\ \hline \end{array}$$

Figura 4.5: Representação ilustrativa da matriz densidade invertida no formalismo de spinor.

Ademais é possível calcular a quantidade de elétron e buraco recombinados (ρ_{gem}) durante a dinâmica, através da seguinte equação

$$\begin{aligned}
 \rho_{gem} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \text{Tr} [\{\mathcal{H}_{gem}\hat{\rho} + \hat{\rho}\mathcal{H}_{gem}\}] dt , \\
 &= \frac{2}{i\hbar} \int_0^\infty \text{Tr} [\mathcal{H}_{gem}\rho] dt , \\
 &= 2\text{Tr}_\sigma[\rho S] \Gamma_{rec} \int_0^\infty \sum_{in} \sum_{kl} \varrho_{in} S_{nk} \rho_{kl} S_{li} dt .
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

4.1.5 Coleta de portadores livres

Devido ao tamanho finito das estruturas moleculares modeladas, os portadores de carga devem ser coletados nas extremidades da estrutura à esquerda e à direita, longe da interface, para que possamos determinar a densidade de carga útil do sistema. Separamos a densidade de carga coletada em quatro termos: $\dot{\rho}_L^h$, $\dot{\rho}_R^h$, $\dot{\rho}_L^e$ e $\dot{\rho}_R^e$, conforme ilustrado na Figura 4.6. Os rótulos L e R correspondem, respectivamente, aos lados esquerdo (do inglês *left*) e direito (do inglês *right*). Através das densidade de carga coletada podemos obter a corrente nas bordas da estrutura molecular. Os termos de correntes que podemos estudar são:

- $J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$ corrente de buraco mínima que chega ao lado esquerdo da heterojunção considerando recombinação bimolecular;
- $J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$ corrente eletrônica mínima que chega ao lado direito da heterojunção considerando recombinação bimolecular;
- $J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$ corrente de buraco máxima que chega a borda esquerda da heterojunção sem considerar a recombinação bimolecular;
- $J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$ corrente eletrônica máxima que chega a borda direita da heterojunção sem considerar a recombinação bimolecular.

Um esquema das densidades de cargas e correntes é apresentado na Figura 4.6.

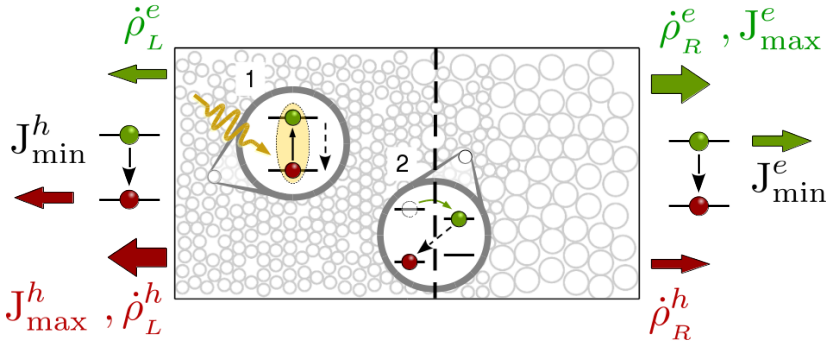


Figura 4.6: Esquema de uma heterojunção doador-aceitador (D-A) com representação dos processos dinâmicos. Os portadores são drenados nas extremidades esquerda (L) e direita (R) da estrutura molecular. $J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$ e $J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$ são definidos como as densidades de fotocorrentes máximas, enquanto $J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$ e $J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$ são as densidades de correntes mínimas considerando recombinação bimolecular.

Para descrevermos os fluxos de cargas nas extremidades da heterojunção utilizamos o seguinte termo

$$\frac{1}{i\hbar} \{ \mathcal{H}_{col}, \hat{\rho} \} , \quad (4.20)$$

onde \mathcal{H}_{col} é o operador de coleta, um operador anti-Hermitiano que descreve um processo não unitário de traço não preservado. O operador é escrito da seguinte forma em uma base não-ortogonal como

$$\mathcal{H}_{dren} = i\hbar \sum_{k \in L, R} \hat{A}_k^\dagger \hat{A}_k = i\hbar \sum_{k \in L, R} \left(\Gamma_{col} \sum_{\forall ml} |m\rangle S_{jk}^{-1} S_{kl}^{-1} \langle l| \right) , \quad (4.21)$$

onde L e R designam os estados localizados nos do lado esquerdo e direito da heterojunção, longe da interface. Ademais temos o operador

$\hat{A}_k = \sqrt{\Gamma_{col}} \sum_l |k\rangle S_{kl}^{-1} \langle j|$, e Γ_{col} é a taxa de coleta dos portadores de carga nas extremidades.

Calculando os termos do anti-comutador, $\{\mathcal{H}_{col}, \hat{\rho}\}$, temos

- Termo $\mathcal{H}_{col} \hat{\rho}$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{col} \hat{\rho} &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \left[\sum_{ml} |m\rangle S_{mk}^{-1} S_{kl}^{-1} \langle l| \right] \left[\sum_{ij} |i\rangle \rho_{ij} \langle j| \right], \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{\substack{ml \\ ij}} |m\rangle S_{mk}^{-1} S_{kl}^{-1} \langle l|i\rangle \rho_{ij} \langle j|, \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{\substack{mi \\ ij}} |m\rangle S_{mk}^{-1} \overbrace{S_{kl}^{-1} S_{li}}^{\delta_{ki}} \rho_{ij} \langle j|, \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{mj} |m\rangle S_{mk}^{-1} \rho_{kj} \langle j|,
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

e

- Termo $\hat{\rho} \mathcal{H}_{col}$

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho} \mathcal{H}_{col} &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \left[\sum_{ij} |i\rangle \rho_{i,j} \langle j| \right] \left[\sum_{ml} |m\rangle S_{mk}^{-1} S_{kl}^{-1} \langle l| \right], \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{\substack{ij \\ ml}} |i\rangle \rho_{ij} \langle j|m\rangle S_{mk}^{-1} S_{kl}^{-1} \langle l|, \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{\substack{ij \\ ml}} |i\rangle \rho_{ij} \overbrace{S_{jm} S_{mk}^{-1}}^{\delta_{jk}} S_{kl}^{-1} \langle l|, \\
 &= i\hbar \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{jm} |j\rangle \rho_{jk} S_{km}^{-1} \langle m|.
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Portanto, a equação final que descreve o processo de coleta de carga na extremidade da estrutura é

$$\frac{1}{i\hbar} \{\mathcal{H}_{col}, \hat{\rho}\} = \Gamma_{col} \sum_{k \in L, R} \sum_{ml} \left[S_{mk}^{-1} \rho_{kj} + \rho_{mk} S_{kj}^{-1} \right] |m\rangle \langle j|. \tag{4.24}$$

Como no caso da recombinação, é possível também obter uma expressão que fornece a quantidade de carga que é coletada nas extremidades, que é

$$\begin{aligned}
 \rho_{col} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \text{Tr} [\{\mathcal{H}_{col}\hat{\rho} + \hat{\rho}\mathcal{H}_{col}\}] dt , \\
 &= \frac{2}{i\hbar} \int_0^\infty \text{Tr} [\mathcal{H}_{col}\rho] dt , \\
 &= 2\Gamma_{col} \int_0^\infty \sum_{ikl} S_{ik}^{-1} \rho_{kl} S_{li} dt .
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

4.2 Dinâmica quântica em um dímero

Para facilitar a compreensão dos diversos efeitos descritos matematicamente no decorrer do Capítulo 4, apresentamos alguns resultados da dinâmica quântica em um dímero. A estrutura utilizada nas simulações consiste em dois sítios de mesmo tamanho (diâmetro de 5 nm), ver Figura 4.7. Nas simulações seguintes consideramos um estado inicial $\rho(t=0)$ que consiste na fotogeração de um par elétron-buraco no sítio à esquerda (de cor preta). Além disso, o efeito de coleta, Eq (4.24), não é levado em consideração. Neste exemplo $\rho(t) = \rho^e(t) = \rho^h(t)$, onde $\rho^{eh}(t)$ é a densidade de carga de elétron/buraco.

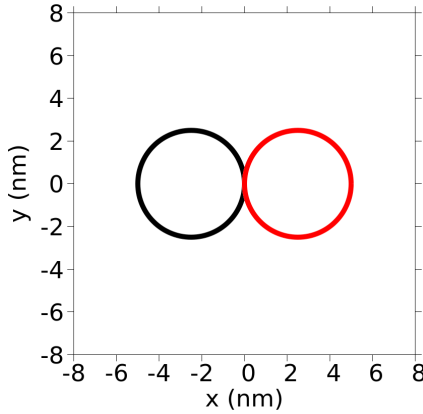


Figura 4.7: Dímero utilizado nas simulações de dinâmica quântica. Cada um dos sítios utilizados possui diâmetro de 5 nm .

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados da simulação de dinâmica eletrônica ($\rho(t)$) no sistema, para diferentes taxas de decoerência e recombinação. As curvas pretas e vermelhas designam, respectivamente, a densidade de carga no sítio à esquerda e à direita. Os casos analisados são:

- a) dinâmica quântica coerente, 4.8-a e 4.9-a;
- b) dinâmica quântica com decoerência, 4.8-b e 4.9-d;
- c) dinâmica quântica com recombinação, 4.8-c e 4.9-c;
- d) dinâmica quântica com decoerência e recombinação, 4.8-d e 4.9-d.

A seguir nas Figuras 4.8 e 4.9, mostramos os efeitos causados pela ação da decoerência e recombinação na dinâmica quântica eletrônica. Nestes exemplos mostramos o comportamento da dinâmica eletrônica utilizando diferentes valores para as taxas de decoerência γ_{dec} e recombinação Γ_{rec} . Nas Figuras 4.8-a e 4.9-a, observamos oscilações coerentes de Rabi para a densidade eletrônica entre os sítios do dímero. Neste caso a energia e

a densidade de carga eletrônica são conservados. Quando consideramos o efeito de decoerência no sistema, Figura 4.8-b e 4.9-b, a amplitude das oscilações de Rabi decai, localizando a carga e levando o sistema ao estado clássico, no qual cada sítio fica com metade da carga, independente da taxa de decoerência utilizada. Apesar da decoerência preservar a densidade de carga total no sistema a energia não é conservada, pois parte da energia depende da coerência quântica. Quando analisamos a dinâmica quântica somente com efeitos da recombinação, Figuras 4.8-c e 4.9-c, observamos que a densidade eletrônica é rapidamente consumida, o que faz com que a energia e a carga no sistema não sejam conservadas. Para a dinâmica quântica com efeitos de recombinação e decoerência, caso (d) das Figuras 4.8 e 4.9, observamos que a taxa de recombinação é suprimida pela decoerência, o que pode ser verificado comparando-se os casos (c) e (d).

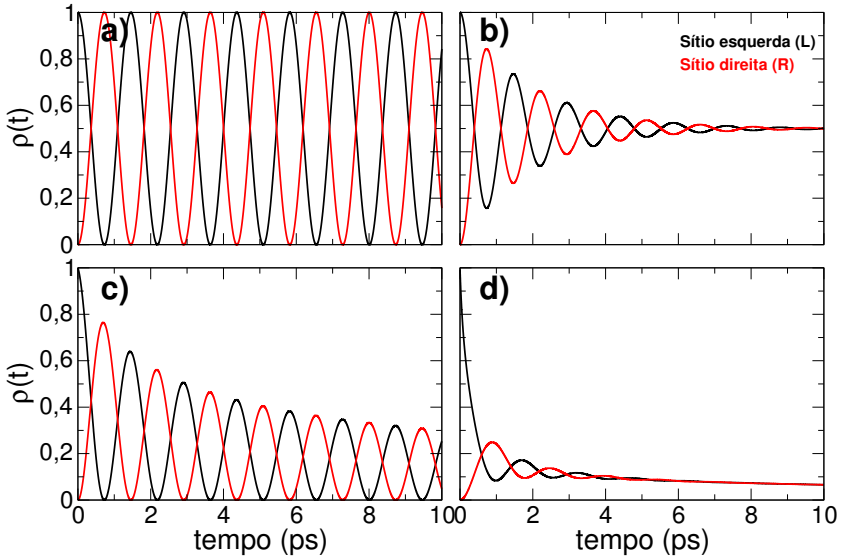


Figura 4.8: Resultados da densidade de carga gerada pela dinâmica quântica para um dímero de sítios de mesmo tamanho. Os resultados da dinâmica eletrônica (a) coerente ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (b) com decoerência ($\gamma_{dec} = 0.0005$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (c) com recombinação ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$) e (d) com recombinação e decoerência ($\gamma_{dec} = 0.0005$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$). Em todos os casos a excitação foi gerada no sítio à esquerda (círculo em preto).

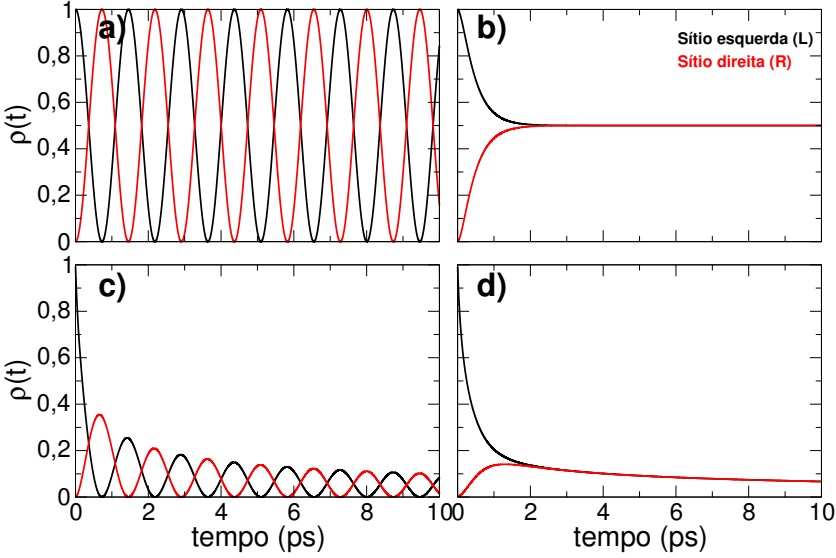


Figura 4.9: Resultados da densidade de carga gerada pela dinâmica quântica para um dímero de sítios de mesmo tamanho. Os resultados da dinâmica eletrônica (a) coerente ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (b) com decoerência ($\gamma_{dec} = 0.005$ e $\Gamma_{rec} = 0$), (c) com recombinação ($\gamma_{dec} = 0$ e $\Gamma_{rec} = 0.0025$) e (d) com recombinação e decoerência ($\gamma_{dec} = 0.005$ e $\Gamma_{rec} = 0.00025$). Em todos os casos a excitação foi gerada no sítio à esquerda (círculo em preto).

Influência da recombinação e decoerência para diferentes situações de fotoexcitação

Nesta seção analisamos a influência da distribuição inicial de cargas na taxa total de recombinação. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, para essa análise consideramos quatro condições iniciais diferentes:

- situação A: elétron e buraco localizados no mesmo sítio,

$$|\Psi^e\rangle = |L\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi^h\rangle = |L\rangle; \quad (4.26)$$

- situação B: elétron e buraco localizados em sítios diferentes,

$$|\Psi^e\rangle = |L\rangle \quad \text{e} \quad |\Psi^h\rangle = |R\rangle; \quad (4.27)$$

- situação C: elétron deslocalizado e buraco localizado,

$$|\Psi^e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle + |R\rangle) \quad \text{e} \quad |\Psi^h\rangle = |R\rangle; \quad (4.28)$$

- situação D: elétron e buraco deslocalizados,

$$|\Psi^e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle + |R\rangle) \quad \text{e} \quad |\Psi^h\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle + |R\rangle); \quad (4.29)$$

onde L e R designam, respectivamente, o sítio à esquerda e à direita. As situações A, B, C, e D são apresentadas na Figura 4.10. A dinâmica quântica foi realizada considerando uma taxa de decoerência $\gamma_{dec} = 200 \text{ fs}$ e uma taxa de recombinação $\Gamma_{rec} = 4 \text{ ps}$. A Figura 4.11 mostra a evolução da densidade eletrônica ($\rho(t)$) no sistema para todas as situações. Observa-se que a taxa de recombinação é maior nos instantes iniciais e para as situações A e D, nas quais elétron e buraco ocupam o mesmo sítio, especialmente a situação A.

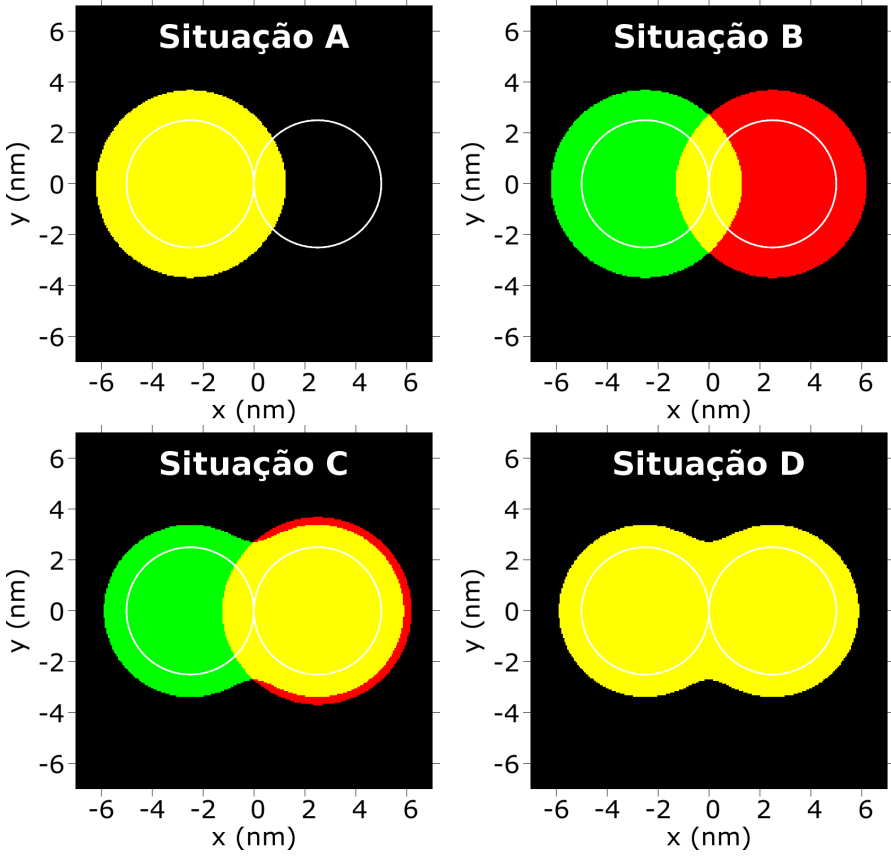


Figura 4.10: Esquema ilustrativo das condições iniciais de fotoexcitação utilizadas na dinâmica quântica.

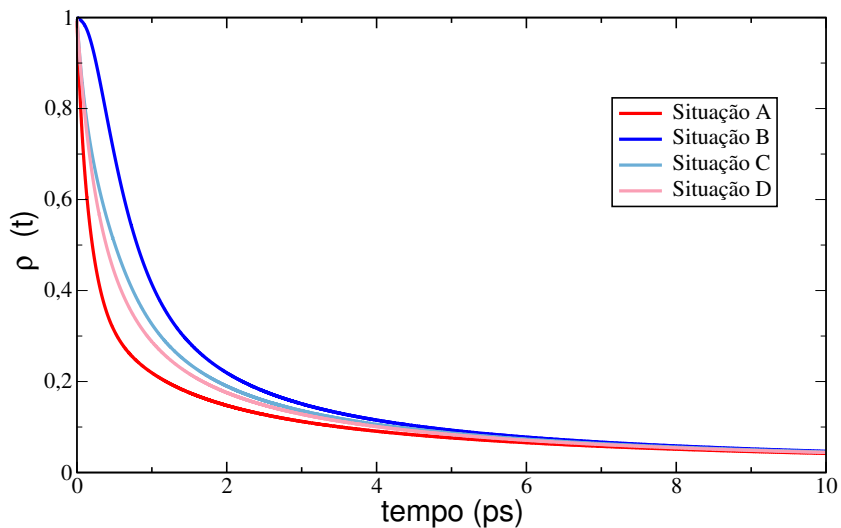


Figura 4.11: Densidade de carga (elétron e buraco) durante a dinâmica quântica para diferentes condições iniciais de fotoexcitação. Na dinâmica quântica são considerados efeitos de recombinação e decoerência.

Capítulo 5

Resultados

Por fim aplicaremos o método das FEMs, regido pela equação mestra quântica, Eq.(4.4), para estudar a dinâmica do processo de foto-geração de carga em heterojunções orgânicas do tipo doador-aceitador. As simulações abrangem os seguintes efeitos: fotoabsorção, relaxação e difusão excitônica, dissociação e extração de carga. Na primeira análise vamos considerar a estrutura molecular retratada na Figura 5.1, que representa uma heterojunção orgânica formada por pequenas moléculas doadoras (círculos pequenos de 2.5 nm de diâmetro) e aceitadoras (círculos grandes 5 nm de diâmetro). Esta estrutura possui dimensões aproximadas de 100 nm de comprimento por 50 nm de largura, e contém 422 sítios moleculares. As simulações abrangem o período de 100 ps , desde a fotoexcitação instantânea em que o fóton é absorvido por uma molécula doadora de carga. Analisamos duas condições iniciais, para comparação: (situação A) o éxciton é gerado na posição $d = 25\text{ nm}$, próximo à interface D-A; (situação B) o éxciton é gerado na posição $d = 47\text{ nm}$, mais distante da interface. As duas posições estão indicadas na Figura 5.1.

O segundo sistema simulado consiste em uma heterojunção polímero/fulereno (ver Figura 5.2), com dimensões aproximadas de 60 nm de comprimento por 60 nm de largura. Os círculos grandes (diâmetro 4.6 nm) representam o fulereno (material aceitador), enquanto a combinação de círculos menores (diâmetro 1.9 nm) representa uma cadeia polimérica (material doador). A fotoexcitação é gerada na região do polímero doador, a uma distância de $d = 25\text{ nm}$ da interface, como é indicado na Figura 5.2. Em ambos os casos investigaremos com espe-

cial interesse o efeito de decoerência quântica na dinâmica de geração de carga.

Em todas as análises as equações diferenciais ordinárias acopladas produzidas pela Eq.(4.4) são resolvidas numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo adaptativo. As taxas utilizadas para os vários processos dinâmicos são: $\gamma_{dec} = 200 fs$, $\Gamma_{rec} = 4 ps$ e $\Gamma_{col} = 200 fs$. Utilizamos uma constante de acoplamento $\kappa = 0.5$ para descrever o acoplamento entre as FEMs no Hamiltoniano de Hückel e uma base de estados ϕ_{n_x, n_y} formada pelos estados $\{(n_x, n_y)\} = \{(0, 0), (0, 1), (1, 0)\}$ (estado fundamental e os dois primeiros estados excitados). Os alinhamentos entre os níveis de energias das FEMs utilizadas nas heterojunções D-A para pequenas moléculas e polímero/fulereno podem ser observados na Figura 5.3.

Uma advertência deve ser feita a respeito do efeito de $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$ na simetria da densidade de carga das FEMs na heteroestrutura. Posto que o operador $\mathcal{L}_{dec}(\hat{\rho})$ elimina a superposição quântica de $\hat{\rho}$, é necessário transformar as FEMs descritas em coordenadas cartesianas $\Psi_{n_x, n_y}(x, y)$ para a representação em coordenadas polares $\Phi_{n, \ell}(r, \theta)$, de maneira a preservar a simetria local de carga. As FEMs circulares representadas em coordenadas polares possuem simetria axial local (expressa pelo número quântico de momento angular ℓ), a transformação entre FEMs em coordenadas polares e cartesianas pode ser obtida através da seguinte transformação de base

$$\Phi_{n, \ell}(r, \theta) = \sum_{ij} \Omega_{ij}^{n, \ell} \Psi_{ij}(x, y) \quad (5.1)$$

onde $\Omega_{ij}^{n, \ell}$ é a matriz transformação de base. Os cálculos detalhados do processo de transformação de base são mostrados no Apêndice C.

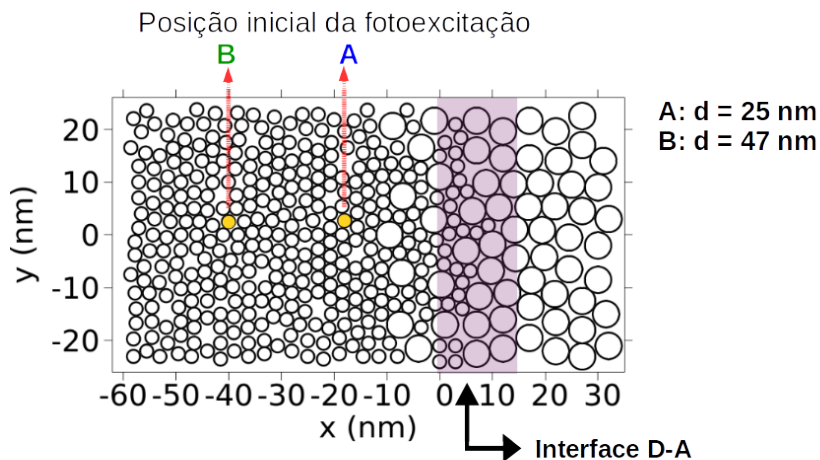


Figura 5.1: Esquema representativo das posições de fotoexcitação utilizadas na análises da dinâmica de recombinação e de difusão de carga e extração da heterojunção D-A. Nesta figura os círculos menores representam as moléculas doadoras, enquanto os círculos maiores representam as moléculas aceitadoras. As indicações A e B na figura, são as posições de fotoexcitação. A posição A, indica a fotoexcitação ocorrendo próximo da região de interface. A posição B indica a fotoabsorção ocorrendo longe da região de interface.

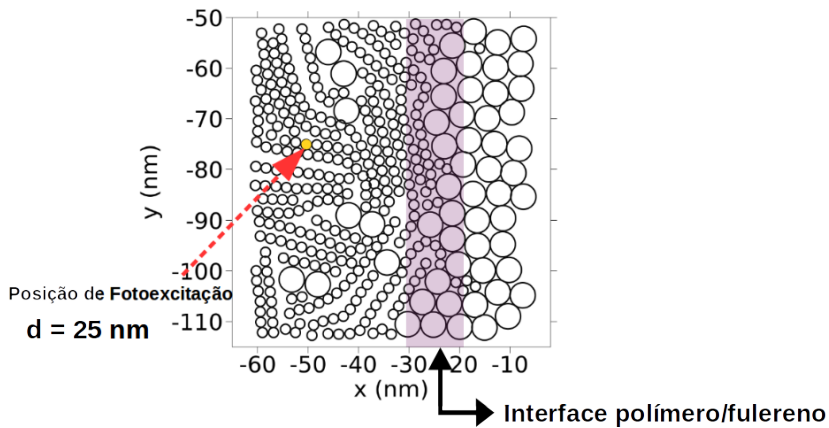


Figura 5.2: Esquema representativo da heterojunção polímero/fulereno, a posição de fotoexcitação é indicada na imagem. Nesta figura os círculos menores representam os monômeros de um polímero (moléculas doadoras), enquanto os círculos maiores representam os fullerenos (moléculas aceitadoras).

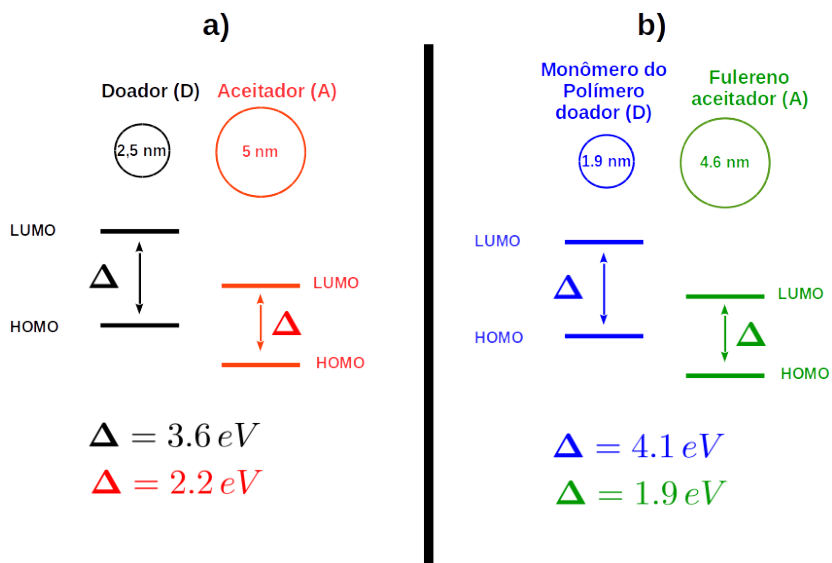


Figura 5.3: Esquema ilustrativo dos alinhamentos entre os níveis de energia utilizados na representação das moléculas na heterojunções D-A para a) pequenas moléculas e b) polímero/fulereno. O *gap* do fulereno foi retirado da referência [71].

5.1 Dinâmica de Recombinação

Primeiramente analisaremos o impacto da decoerência quântica na taxa de recombinação geminada, desde a fotogeração do éxciton até a completa separação do par elétron-buraco. Embora simulemos a dinâmica de apenas um éxciton (e-h), ele pode ser entendido como um éxciton independente num *ensemble*. A Figura 5.4 mostra a densidade de pares elétron-buraco que decaem por recombinação geminada ($\rho_{gem}(t)$) e retornam ao estado fundamental perdendo a energia do fóton. Na Figura 5.4 são levados em consideração os seguintes casos: dinâmica quântica coerente e com decoerência, para fotoexcitação nas posições A e B da Figura 5.1. A principal conclusão que tiramos da Figura 5.4 é que a decoerência limita fortemente a taxa de recombinação geminada. Para o caso da dinâmica com decoerência, após 400 *fs* da fotoexcitação, aproximadamente 7% da população excitônica sofre recombinação geminada. Depois desse período a taxa de recombinação diminui abruptamente, devido à ação da decoerência, e permanece pequena para o restante da simulação. Este efeito é análogo ao descrito na Figura 5.5, que também mostra o efeito da decoerência quântica na taxa de recombinação. À medida que ocorre a localização da carga a superposição entre elétron e buraco diminui, afetando a taxa de recombinação.

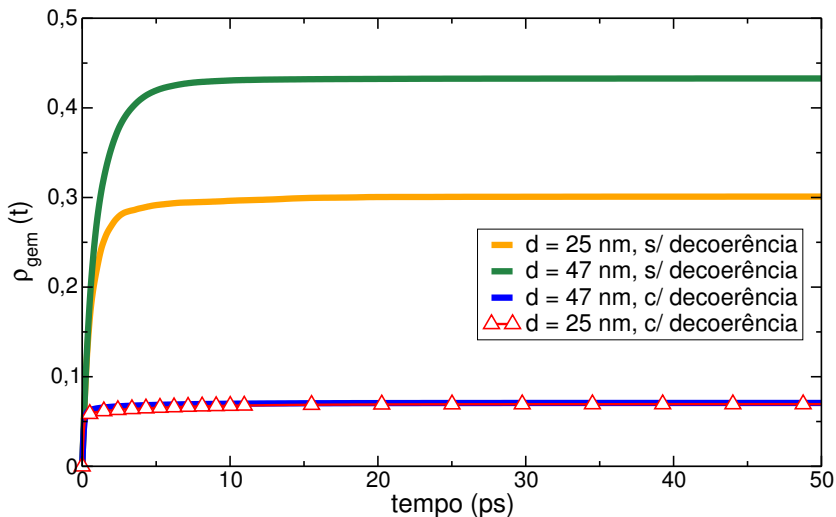


Figura 5.4: Densidade de pares e-h que sofrem recombinação geminada e retornam ao estado fundamental. As situações consideradas são: dinâmica com decoerência quântica (c/ dec.) e sem decoerência (s/ dec.), dependendo se o superoperador \mathcal{L}_{dec} está incluído ou não na Eq.(4.4), para fotoexcitação nas posições A e B da heterojunção.

Além disso, esse comportamento é praticamente independente da posição onde ocorreu a fotoexcitação, ou seja, da posição A ou B. Em contrapartida, quando a decoerência quântica é desprezada, os efeitos de recombinação geminada são muito mais pronunciados, com a saturação ocorrendo em ~ 5 ps. Ademais, é possível observar a dependência da população recombinada com a posição da fotoexcitação. No caso em que a fotoexcitação ocorre na posição A, a densidade de éxcitons recombinados satura em $\sim 0,33$ ps versus $\sim 0,43$ ps para o caso em que a fotoexcitação ocorre em B. Este comportamento é razoável, pois, se a taxa de recombinação é maior a posição da fotoexcitação em relação à interface torna-se mais relevante para o processo de dissociação de carga.

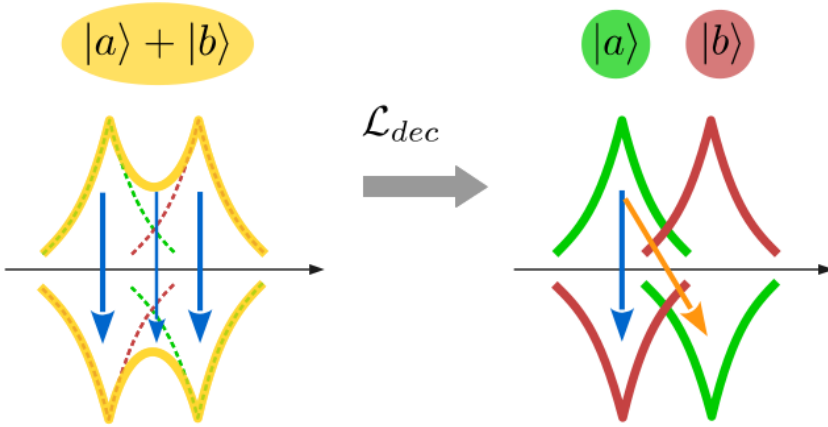


Figura 5.5: Esquema ilustrativo da ação da decoerência quântica sobre a taxa de recombinação.

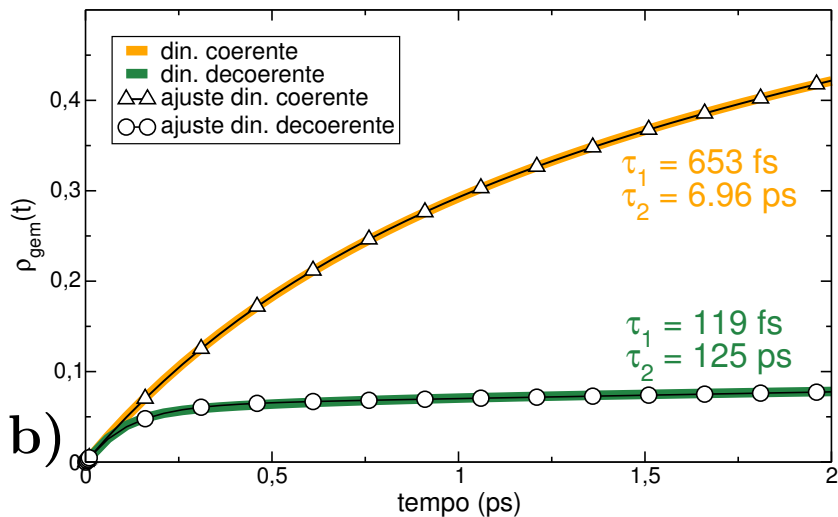
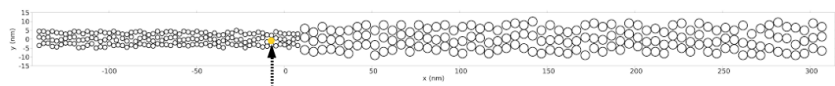
Baseados em procedimentos experimentais [70], buscamos ajustar a dinâmica de recombinação geminada por uma função com duas taxas de decaimento

$$\rho_{gem} = 1 - C_1 \exp(-t/\tau_1) - C_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (5.2)$$

Na equação acima τ_1 e τ_2 são, respectivamente, os tempos de vida de curta e longa escala. Porém, antes de determinar os tempos de vida de recombinação é necessário separar os efeitos causados pela extração de carga e pela recombinação. Para fazer isso consideramos uma heterojunção (D-A) muito longa (e estreita, para evitar um espaço de Hilbert excessivamente grande), como mostrado na Figura 5.6-a. A estrutura modelo possui aproximadamente 450 nm de comprimento e 360 sítios moleculares, dos quais 180 são moléculas aceitadoras (círculos grandes com 5 nm diâmetro) e 180 são moléculas doadoras (círculos pequenos com 2.5 nm diâmetro). Assim, a função expressa em Eq.(5.2) foi ajustada aos resultados da simulação realizada na estrutura da Figura 5.6-a e o resultado é apresentado na Figura 5.6-b. Sem a influência da drenagem

de carga é possível estimar os tempos característicos de recombinação como $\tau_1 = 119 \text{ fs}$ e $\tau_2 = 125 \text{ ps}$, para o modelo com decoerência. Para o modelo coerente temos $\tau_1 = 653 \text{ fs}$ e $\tau_2 = 6.96 \text{ ps}$. É importante salientar que esse ajuste deve ser entendido somente como uma estimativa do tempo de vida real, uma vez que a recombinação geminada depende muito das características morfológicas do sistema. O uso de um sistema molecular longo, em que a carga demora a alcançar as bordas do sistema, nos permite usar uma função simples, como a Eq.(5.2), para a descrição da densidade de população sujeita à recombinação.

a)



b)

Figura 5.6: a) Modelo utilizado no estudo da determinação dos tempos característico da recombinação geminada, seta em destaque mostra o ponto de fotoexcitação da estrutura molecular. b) Ajustes referentes à Eq. (5.2) das curvas de recombinação para a dinâmica realizada no modelo Figura5.6-a com e sem decoerência.

Consideramos que os resultados da simulação estão em acordo qualitativo com os estudos experimentais baseados em espectroscopia ultra-rápida de geração de portadores em células solares orgânicas [73–78], que relatam os seguintes resultados:

- i) a separação de carga para formar portadores de carga livre inicia em uma escala de tempo de ~ 200 fs;
- ii) a recombinação geminada ocorre em uma escala de tempo de centenas de picos segundos até uma dezena de nanossegundos, dependendo das características do sistema;
- iii) a carga livre é gerada independentemente de campos internos.

Nesta tese mostraremos, adiante, que a decoerência e a localização têm um forte impacto na dinâmica de geração de portadores livres.

5.2 Difusão de carga e extração

Nesta seção analisamos a dinâmica de geração de cargas na heterojunção D-A retratada na Figura 5.1. Vamos considerar as situações de circuito aberto e curto circuito. A análise da condição de circuito aberto leva em consideração os efeitos das recombinações geminada e bimolecular. Na situação de curto circuito consideramos somente a recombinação geminada.

5.2.1 Circuito aberto

Neste caso vamos consideramos que as cargas livres formadas no material quando se afastam da heterojunção aniquilam-se por recombinação bimolecular (não-geminada). Esta é uma suposição válida se

não incluímos em nosso modelo campos internos que drenam as cargas livres, evitando a recombinação bimolecular e maximizando a fotocorrente [72, 75, 76]. Vamos investigar os efeitos da decoerência quântica para os casos em que a fotoexcitação ocorre nas posições A e B, no lado do material doador da heterojunção. Os gráficos da Figura 5.7 descrevem:

- a) a corrente eletrônica através da borda direita (R) do material aceitador da heterojunção, $J_R^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$;
- b) a corrente de buracos através da borda esquerda (L) do material doador da heterojunção, $J_L^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$;
- c) a densidade de carga eletrônica livre coletada no material aceitador, $\rho_R^e = \int J_R^e dt$;
- d) a densidade de carga de buraco livre coletada no material doador, $\rho_L^h = \int J_L^h dt$.

Verificamos que o regime quântico coerente exibe, nos instantes iniciais da dinâmica flutuações rápidas e intensas de corrente. Porém este comportamento decai rapidamente numa escala de tempo $< 10 ps$. Em contrapartida, as correntes no modelo difusivo apresentam uma resposta mais lenta, que decai num tempo mais longo quando comparado ao modelo coerente. Em ambos os casos a fotoexcitação que ocorre mais próxima da interface produz uma evolução da fotocorrente mais rápida e intensa, especialmente no modelo quântico coerente. Fazendo uma comparação rápida entre as densidades de corrente no material doador J_L^h e aceitador J_R^e , é possível observar que a corrente J_R^e é três vezes mais intensa do que J_L^h . Essa diferença nas intensidades de fotocorrente é explicada pelo fato da fotoexcitação ocorrer no lado do material doador, portanto elétrons e buracos podem fluir livremente pela borda esquerda (L), cancelando parte da corrente total. No entanto, o buraco encontra maior dificuldade (devido ao alinhamento dos níveis de energia) para

atravessar a interface em sentido ao material aceitador, dando origem a $J_R^e > J_L^h$.

A decoerência quântica tem impacto direto na coleta dos portadores de carga livre, como pode ser visto nas Figuras 5.7-c e d. Embora a evolução seja rápida e imediata no regime quântico, a coleta de carga satura rapidamente e, portanto, a quantidade de carga extraída é menor que no regime difusivo para períodos superiores a 50 ps.

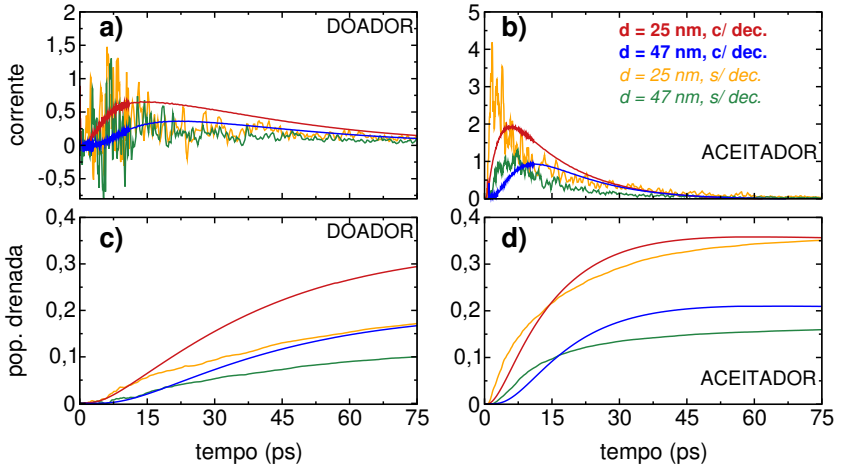


Figura 5.7: a) Corrente de buraco através da borda do doador, $J^h \equiv J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$; b) corrente eletrônica através da borda do aceitador, $J^e \equiv J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$; c) densidade de carga de buraco coletada no lado do material doador, $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade eletrônica de carga coletada no lado do material aceitador, $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação gerada nas posições A e B.

5.2.2 Corrente de curto circuito

A análise anterior trata a dinâmica de extração de portadores de carga assumindo que a recombinação bimolecular aniquila rapidamente os portadores livres fora da região da interface, como ocorre em condições de circuito aberto. No entanto, podemos considerar o caso contrário, que corresponde às condições de uma junção em curto circuito. Nessa situação a corrente nas bordas da heteroestrutura é máxima (J_{max}), pois os efeitos da recombinação bimolecular são pequenos e podem ser desprezados. Na Figura 5.8 apresentamos os resultados da fotocorrente máxima e da carga coletada nas bordas da heterojunção para a situação de curto circuito, onde:

- a) $J_{max}^e = J^e = \dot{\rho}_R^e$, é a corrente eletrônica máxima no lado do material aceitador (R);
- b) $J_{max}^h = J^h = \dot{\rho}_L^h$, é a corrente de buraco máxima no lado do material doador (L).

Nas condições de curto circuito verificamos que a fotocorrente e a carga coletada no lado do material doador (L) aumentam por um fator ~ 5 , em comparação com o caso de circuito aberto. Entretanto, no lado do material aceitador (R) a recombinação biomolecular não exerce tanta influência, posto que os resultados praticamente não se alteram em relação à situação de circuito aberto. Isto indica que poucos buracos atravessam a interface para o lado das moléculas aceitadoras.

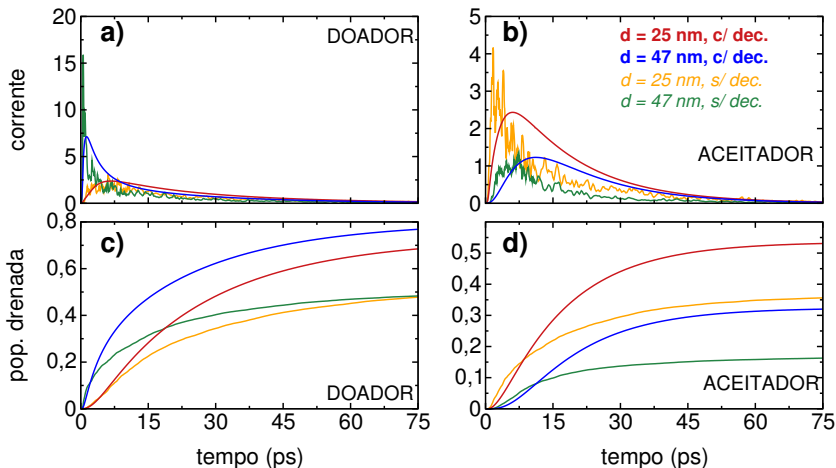


Figura 5.8: a) Corrente de burraco máxima através da borda no material doador, $J^h \equiv J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$; b) Corrente eletrônica máxima no lado do material aceitador, $J^e \equiv J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$; c) densidade de carga coletada no lado do material doador, $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade de carga eletrônica coletada no lado do material aceitador, $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação gerada nas posições A e B.

5.3 Dinâmica de elétrons-buracos na heteroestrutura

Analisando a evolução da distribuição de elétrons e buracos em função do comprimento da heteroestrutura D-A, $\rho(x, t) = \int \rho(x, y, t) dy$, podemos visualizar o comportamento das cargas nos regimes quântico coerente e difusivo. Admitimos que, para o modelo coerente (coluna a), e difusivo (coluna b), a fotoexcitação ocorre nas posições A (Figura 5.9) e B (Figura 5.10) da heteroestrutura de pequenas moléculas. Nas Figuras 5.9 e 5.10 as linhas verde, vermelha e azul representam respectivamente elétron, buraco e a diferença (carga líquida) entre elétron e buraco. A posição da interface é indicada por uma linha tracejada vertical preta.

Através dos perfis de distribuição elétron-buraco é possível observar que a dinâmica coerente evolui mais rapidamente que a dinâmica difusiva, com as cargas chegando antes na região de interface. Nota-se, ainda, que a decoerência quântica exerce grande influência nos instantes iniciais da dinâmica, suprimindo a recombinação geminada e localizando a carga. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os mapas de superfície para a dinâmica de fotogeração de carga no regime coerente (coluna a) e decoerente (coluna b) para as situações que em a fotoexcitação ocorrendo próximo (Figura 5.11) e longe (Figura 5.12) da interface. As curvas de superfície mapeiam a dinâmica eletrônica durante o período de $30 ps$. Estas curvas representam a dinâmica bidimensional para as curvas de distribuição apresentadas na Figura 5.9 e 5.10. Nessas imagens o éxciton é representado pela cor amarela, o elétron pela cor verde e o buraco pela cor vermelha. Em ambas situações de fotoexcitação é possível observar que no regime coerente (Figura 5.11-a e 5.12-a) o sistema evolui rapidamente apresentando rápidas flutuações, sendo que a densidade de carga no sistema diminui rapidamente devido a recombinação dos pares de elétron-buraco. Por outro lado no regime decoerente para ambas posições de fotoexcitação, é possível observar que a ação da decoerência elimina a coerência quântica do sistema, fazendo com que ocorra localização da carga e organizando a evolução do pacote de energia excitônica. Também é possível notar que através dos mapas de superfície para o regime decoerente, que este regime suprime a recombinação favorecendo assim a coleta de carga.

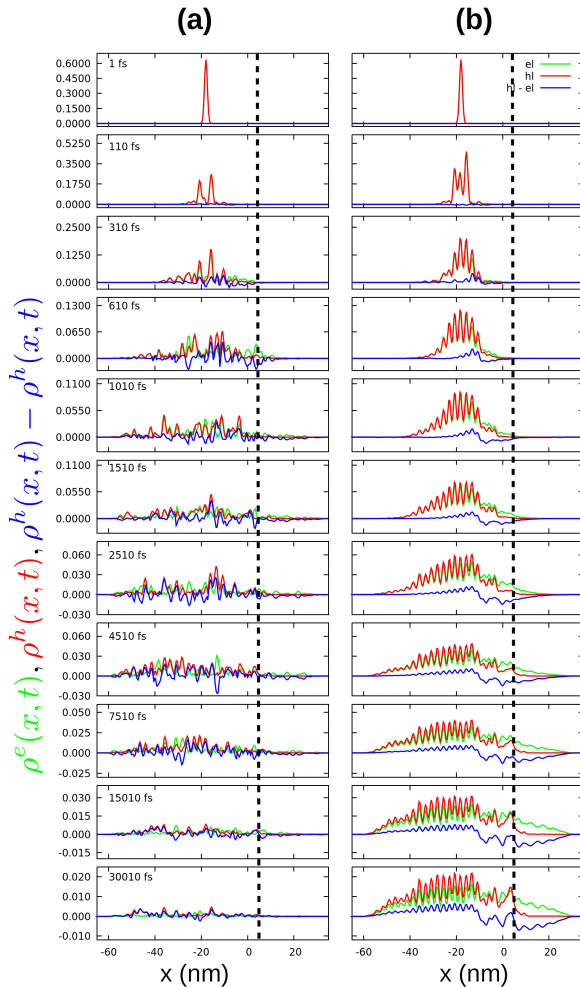


Figura 5.9: Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 25 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron.

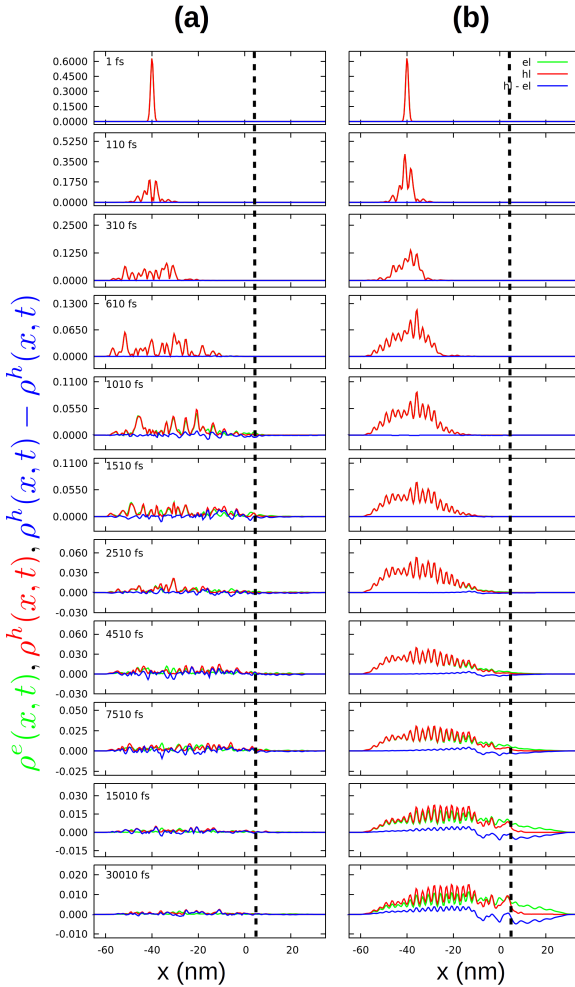


Figura 5.10: Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 47 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron.

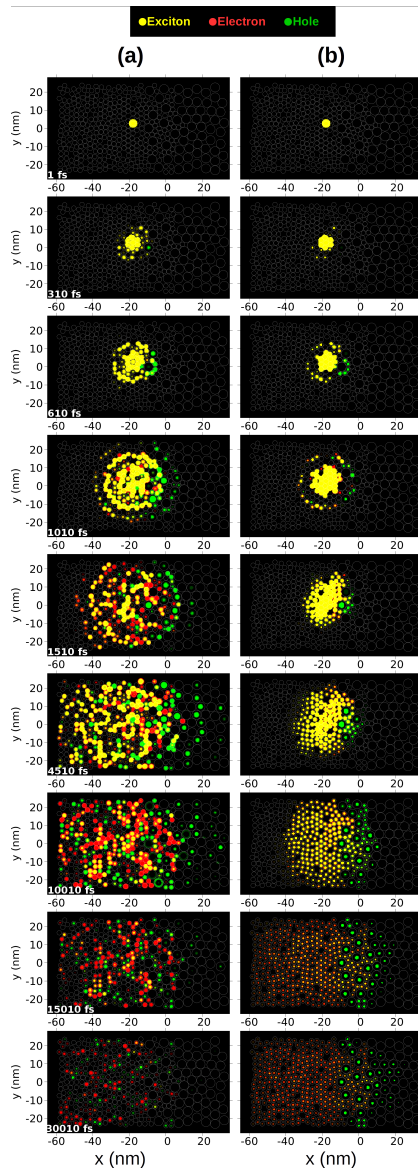


Figura 5.11: Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 25$ nm. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron.

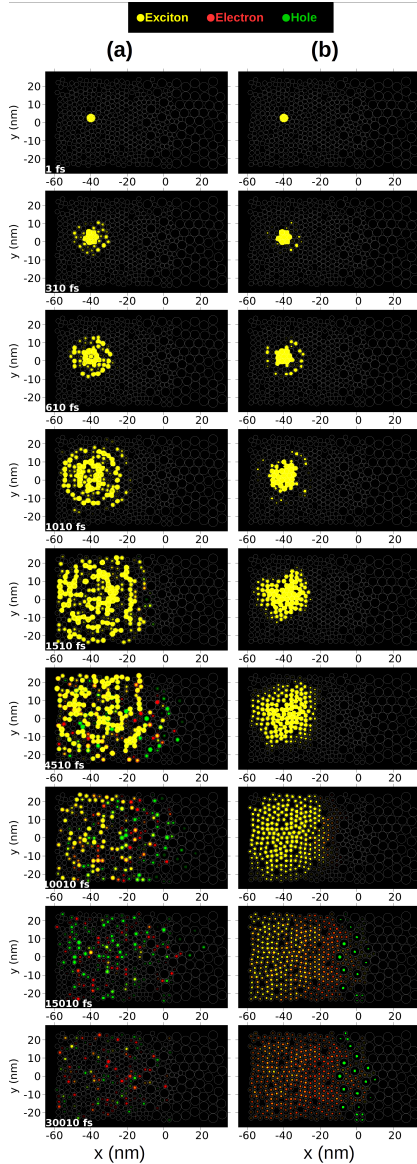


Figura 5.12: Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma heteroestrutura D-A durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada na posição $d = 47 \text{ nm}$. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron.

5.4 Interface polímero/fulereno

Nesta seção apresentamos os resultados da dinâmica de recombinação e geração de carga na interface polímero/fulereno (ilustrada na Figura 5.2) para as dinâmicas coerente e difusiva. Nestas simulações consideramos que um monômero de uma das cadeias poliméricas é foto-excitado no instante $t = 0$. Este monômero localiza-se a uma distância de 25 nm da interface D-A.

Os resultados obtidos para o modelo polímero/fulereno são, de maneira geral, análogos aos obtidos para o modelo de interface D-A para pequenas moléculas. No entanto, a diferença entre as morfologias produz algumas disparidades na dinâmica. Igualmente ao modelo de pequenas moléculas, a decoerência tem um forte efeito supressor sobre a taxa de recombinação, como pode ser observado na Figura 5.13, embora a recombinação (ver Figura 5.13) seja um pouco menos intensa no modelo polimérico (para ambos os casos, dinâmica coerente e decoerente).

Os resultados para a condição de circuito aberto e curto circuito Figuras 5.14 e 5.15 preservam o comportamento dos resultados que foram apresentados para a interface D-A de pequenas moléculas (mostrados nas seções 5.2.1 e 5.2.2), onde a dinâmica difusiva apresenta uma evolução mais lenta e suave, proporcionando uma maior coleta de portadores livres. No entanto, vale ressaltar que a coleta de buracos no material polimérico (doador de elétrons) é maior no regime quântico coerente, diferente do que foi observado no modelo para moléculas pequenas. Isso pode estar ocorrendo por duas razões: 1) maior dificuldade de buracos atravessarem a interface e/ou maior mobilidade de elétrons.

Na Figura 5.16 apresentamos curvas $\rho(x, t)$ para a interface polímero/fulereno. O comportamento da distribuição de elétrons e buracos durante a dinâmica se mostrou qualitativamente similar ao comportamento da heterojunção de pequenas moléculas.

As diferenças entre os modelos de pequenas moléculas (Figuras 5.7

e 5.8) e o modelo polimérico podem ser apontados em: a) menor taxa de decaimento por recombinação e b) maior mobilidade de portadores no polímero. A generalidade destas conclusões no entanto, devem ser confirmadas com a realização de mais simulações para diferentes morfologias de heterojunções.

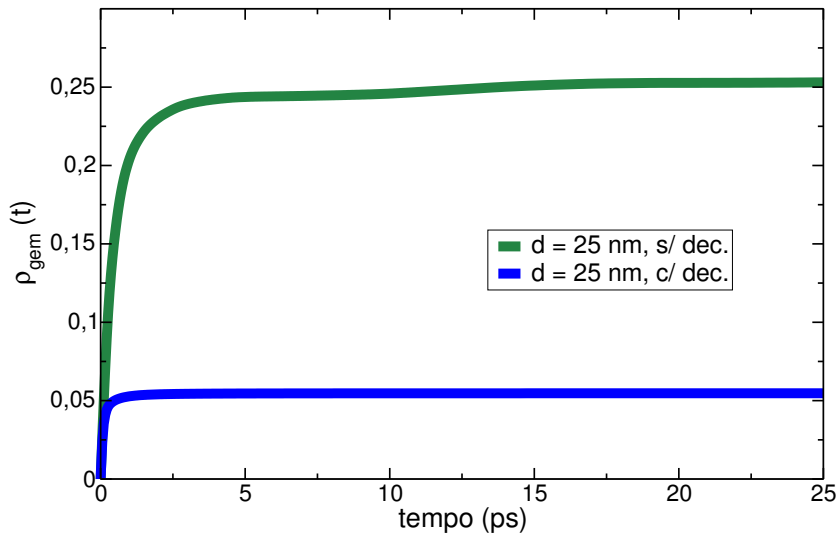


Figura 5.13: Densidade de pares e-h que sofrem recombinação geminada e retornam ao estado fundamental. As situações consideradas são: dinâmica com decoerência quântica (c/ dec.) e sem decoerência (s/ dec.) para interface polímero/fulereno.

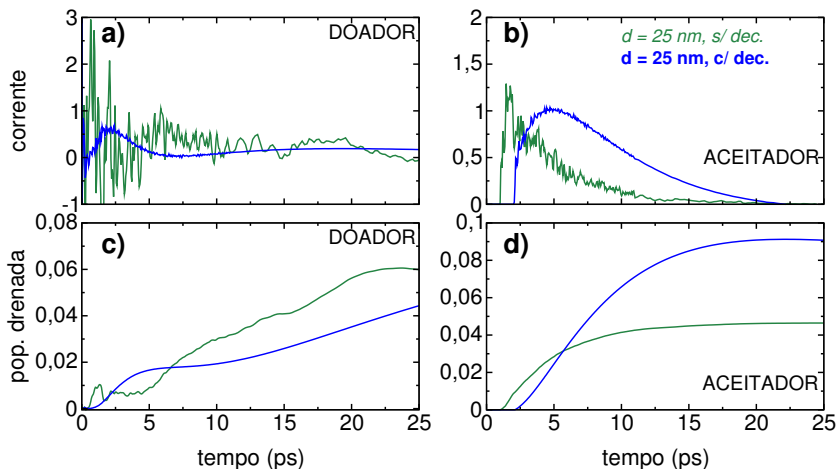


Figura 5.14: a) Corrente de buraco através da borda do polímero (material doador), $J^h \equiv J_{min}^h = \dot{\rho}_L^h - \dot{\rho}_L^e$; b) corrente eletrônica através da borda do fulereno (material aceitador), $J^e \equiv J_{min}^e = \dot{\rho}_R^e - \dot{\rho}_R^h$; c) densidade de carga de buraco coletada no lado do polímero (material doador), $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade eletrônica de carga coletada no lado do fulereno (material aceitador) $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para interface polímero/fulereno.

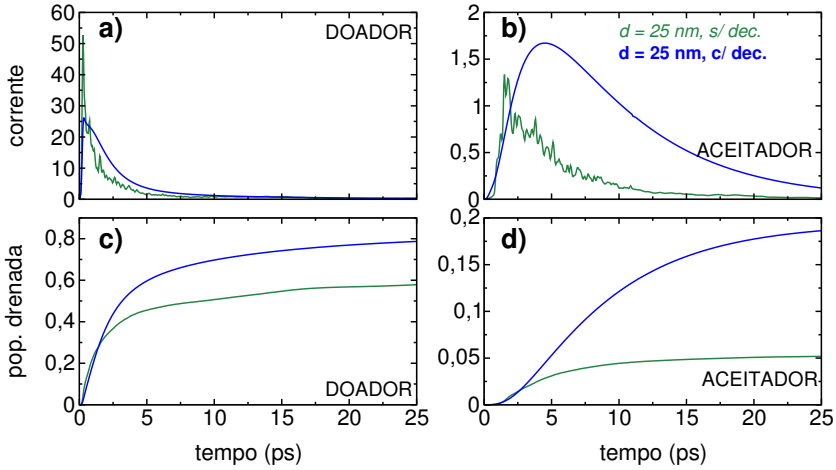


Figura 5.15: a) Corrente de burraco máxima através da borda polímero (material doador), $J^h \equiv J_{max}^h = \dot{\rho}_L^h$; b) corrente eletrônica máxima no lado do fulereno (material aceitador), $J^e \equiv J_{max}^e = \dot{\rho}_R^e$; c) densidade de carga máxima coletada no lado do polímero (material doador), $\rho_{col}^h = \int J^h(t) dt$; d) densidade de carga eletrônica máxima coletada no lado do fulereno (material aceitador), $\rho_{col}^e = \int J^e(t) dt$. Os resultados com decoerência (c/ \mathcal{L}_{dec}) e sem decoerência quântica (s/ \mathcal{L}_{dec}). Para a fotoexcitação nas posições A e B.

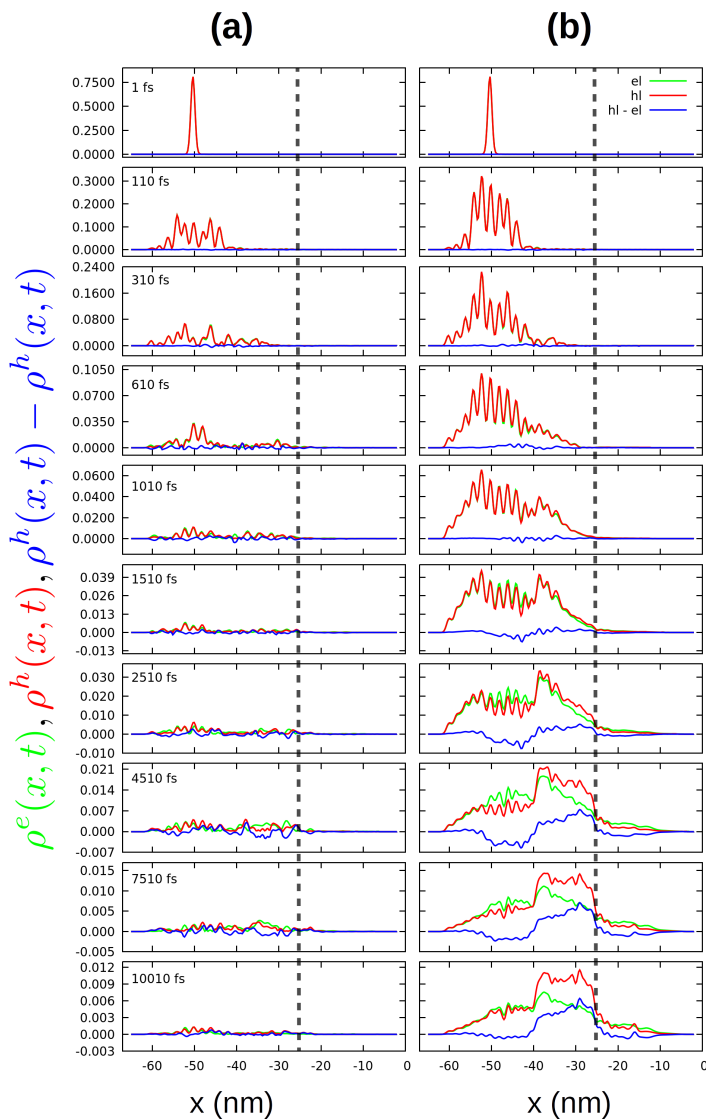


Figura 5.16: Perfis de distribuição espacial de elétron-buraco em função da posição x em uma interface polímero/fulereno durante o processo de dinâmica, caso no qual a fotoexcitação é gerada a uma distância de $d = 25 \text{ nm}$ da interface. Coluna (a) representa a dinâmica eletrônica sem efeitos de decoerência, enquanto coluna (b) representa a dinâmica eletrônica com decoerência. As cores verde, vermelho e azul representam respectivamente as densidades espaciais de elétron, buraco e buraco - elétron.

5.5 Comparação entre heterojunções de pequenas moléculas e polímero/fulereno

Nesta seção fazemos uma comparação da carga total coletada, $\rho_{col}^{total} = \rho_{col}^e + \rho_{col}^h$, nos dois sistemas moleculares estudados, retratados na Figura 5.1 (situação A e B) e Figura 5.2. A presente comparação para a carga total coletada (ver Figura 5.17) é realizada apenas para a dinâmica difusiva, para as seguintes condições:

- a) carga total coletada na condição de circuito aberto (ρ_{ca}) para o sistema de pequenas moléculas;
- b) carga total coletada na condição curto de circuito (ρ_{cc}) para o sistema de pequenas moléculas;
- c) carga total coletada na condição de circuito aberto (ρ_{ca}) para o sistema polímero/fulereno;
- d) carga total coletada na condição curto de circuito (ρ_{cc}) para o sistema polímero/fulereno.

Através dos resultados da Figura 5.17, conclui-se que a posição de fotoexcitação possui forte influência na carga coletada, principalmente na condição de circuito aberto. Nas Figuras 5.17-b) e d) observamos que a mobilidades dos portadores livres é maior no sistema polímero/fulereno. A Figura 5.17-c) mostra que a recombinação bimolecular é muito mais efetiva na condição de circuito aberto para o sistema polímero/fulereno, devido ao fluxo de elétrons para o interior da região polimérica.

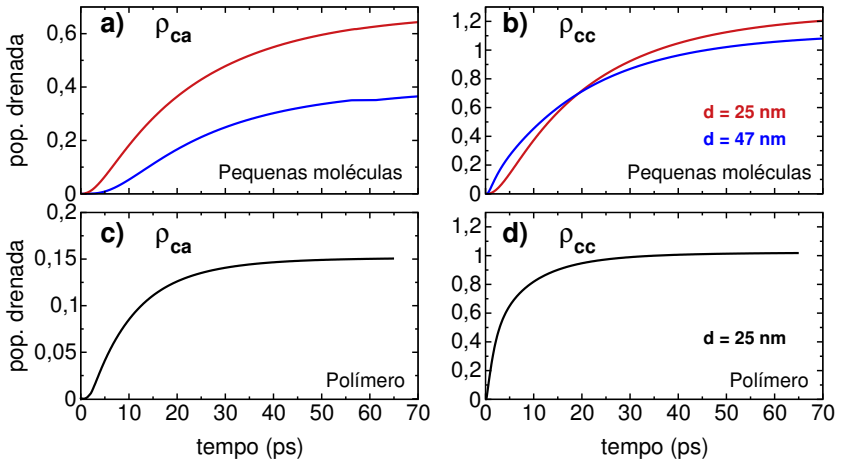


Figura 5.17: Carga total coletada, $\rho_{col}^{total} = \rho_{col}^e + \rho_{col}^h$ durante a dinâmica difusa nas condições de a) circuito aberto e b) curto circuito para o modelo de pequenas moléculas, c) circuito aberto e d) curto circuito para o modelo polímero/fulereno.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese desenvolvemos um modelo granular baseado na função envelope molecular para estudar o processo de transferência de energia eletrônica e separação de carga em estruturas moleculares de larga escala, tais como sistemas poliméricos e heteroestruturas moleculares. A escolha de estudar o processo de transferência de carga e energia através de métodos de dinâmica quântica deve-se a recentes resultados reportados na literatura que mostram a persistência da coerência quântica em estruturas fotossintéticas naturais [13, 51, 52].

A ideia do método *tight-binding* ora desenvolvido é aproximar os orbitais moleculares por funções envelope harmônicas, o que possibilita o cálculo analítico da matriz de superposição \mathbf{S} . A inclusão da matriz \mathbf{S} nas equações de dinâmica traz informação sobre a morfologia e a orientação molecular do filme orgânico. As propriedades e a eficiência de dispositivos fotovoltaicos e de diodos emissores de luz dependem sensivelmente da morfologia do filme orgânico e da heterojunção D-A, em particular. Esse modelo granular permitiu incluir tais efeitos nas simulações. Analisando os resultados referentes à parte estática do modelo, observamos que as funções envelope molecular se mostraram adequadas para a descrição de moléculas, polímeros e aglomerados moleculares de diferentes tamanhos e formas.

A dinâmica quântica é descrita no formalismo de matriz densidade e a equação mestra quântica na aproximação de Lindblad. Esta equação leva em consideração os principais efeitos que influenciam o processo de transferência de energia eletrônica e separação de carga, tais como de-

coerência, recombinação e morfologia do sistema molecular. A parte coerente (unitária) da equação de dinâmica quântica é descrita pela equação de Liouville-von Neumann, enquanto os efeitos não unitários, como decoerência e recombinação são descritos, respectivamente, pelo superoperador de Lindblad e por um operador anti-Hermitiano de recombinação. O operador de recombinação utilizado na equação de dinâmica descreve a recombinação do tipo geminada, um importante fator limitante da fotocorrente nos sistemas moleculares. A excitação elétron-buraco é descrita na forma de spinor. A utilização do formalismo de spinor não altera as propriedades da matriz densidade e permite descrever independentemente a dinâmica de elétron e buraco, sujeita a vínculos como a neutralidade de carga no sistema.

O método desenvolvido incluiu fotoexcitação, difusão e dissociação excitônica, decoerência quântica, recombinação, separação e coleta de carga. Através da análise dos resultados da dinâmica de recombinação para a interface de pequenas moléculas, concluímos que a recombinação geminada é fortemente suprimida pela ação da decoerência. A distância da posição de fotoexcitação até à interface mostrou influência direta na quantidade de carga coletada, devido a ação da recombinação. Tanto os resultados referentes às condições de circuito aberto quanto curto circuito, mostraram que o regime difusivo possui uma evolução mais lenta no transporte de carga e energia, porém mais estável, que acaba por proteger a excitação do efeito de recombinação e torna a coleta de portadores livres mais eficaz na heteroestrutura.

Levando em consideração os resultados da dinâmica na interface polímero/fulereno, nota-se que os resultados desse sistema são similares aos resultados da interface de pequenas moléculas. Porém a diferença na morfologia causou algumas disparidades na dinâmica, como: a) a recombinação geminada é menos intensa na interface polímero/fulereno do que na interface de pequenas moléculas e b) no caso de circuito aberto para a interface polímero/fulereno a dinâmica coerente é mais eficaz na coleta de buracos que a dinâmica difusiva. Essas disparidades nos

resultados podem estar associadas com a maior dificuldade de elétrons atravessarem a interface e/ou maior mobilidade de elétrons no polímero.

6.1 Perspectivas futuras

Esta tese apresenta os primeiros passos na construção de um método para o estudo da transferência de energia e carga em estruturas supramoleculares. Para tornar o modelo mais realista muitos outros efeitos devem ser levados em conta, dentre os quais destacamos:

- 1) estudar heterojunções com diferentes morfologias;
- 2) estudar e adicionar efeitos referentes à vibrações moleculares, interação coulombiana, interação dipolar e efeitos de termalização;
- 3) desenvolver métodos computacionais para estudar estruturas moleculares maiores;
- 4) estudar sistemas fotossintéticos;
- 5) estudar efeitos de super-transferência e super-radiância, que são utilizados para aumentar a eficiência de complexos de coleta de luz;
- 6) estender o modelo para um modelo tridimensional.

Capítulo 7

Perspectivas Futuras

Na continuação deste trabalho pretendemos:

- 1) estudar e adicionar efeitos referentes a interação coulombiana, interação dipolar e efeitos de termalização;
- 2) desenvolver métodos computacionais para estudar estruturas moleculares maiores;
- 3) estudar sistemas moleculares naturais, tais como, sistemas fotossintéticos;
- 4) implementar efeitos de super-transferência e super-radiância, que são utilizados para aumentar a eficiência de complexos de coleta de luz;
- 5) estender o modelo para um modelo tridimensional.

Apêndice A

Termos da matriz de superposição

Neste trabalho são utilizadas FEMs harmônicos (levando em consideração $\omega_x = \omega_y$ na Eq.(2.8)) de diferentes tamanhos para representar os estados localizados nas moléculas. A superposição entre os estados das FEMs harmônicos de diferentes tamanhos é obtido através da Eq.(2.15), os resultados desse cálculo são mostrados para algumas combinações de estados na tabela a seguir:

n_x, n_y	n'_x, n'_y	$S_{n_x, n_y; n'_x, n'_y}$
0, 0	0, 0	$\frac{2}{a} \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right]$
0, 0	0, 1	$-\frac{2\sqrt{2}}{ab} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right] d \sin(\theta)$
0, 0	0, 2	$\frac{\sqrt{2\omega_1\omega_2}}{a^2(\omega_1 + \omega_2)} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta)\right)\right]$
0, 0	1, 0	$-\frac{2\sqrt{2}}{ab} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right] d \cos(\theta)$
0, 0	1, 1	$\frac{2}{a^2 b} \frac{m}{\omega} \sqrt{\omega_1\omega_2} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right] d^2 \sin(2\theta)$
0, 0	1, 2	$-\frac{2}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2\right] \times$

		$\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] d \cos(\theta)$
0, 0	2, 0	$\frac{\sqrt{2\omega_1\omega_2}}{d^2 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right]$
0, 0	2, 1	$-\frac{2}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] d \sin(\theta)$
0, 0	2, 2	$\frac{\sqrt{\omega_1\omega_2}}{a^4 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
0, 1	0, 1	$\frac{4}{a^2 b} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
0, 1	0, 2	$\frac{2}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right] d \sin(\theta)$
0, 1	1, 0	$-\frac{2}{a^2 b} \frac{m\omega_2}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] d^2 \sin(2\theta)$
0, 1	1, 1	$-\frac{4\sqrt{2}}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] d \cos(\theta)$
0, 1	1, 2	$-\frac{\sqrt{2}}{a^3 b^2} \frac{m\omega_1}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$

		$\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right] d^2 \sin(2\theta)$
0, 1	2, 0	$\frac{2}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] d \sin(\theta)$
0, 1	2, 1	$\frac{2\sqrt{2}}{a^4 b} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
0, 1	2, 2	$\frac{\sqrt{2}}{a^5 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right] d \sin(\theta)$
0, 2	0, 2	$\frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{a^4 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} - \right.$ $\left. - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right.$ $\left. + 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
0, 2	1, 0	$\frac{2}{b^3 a} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \left[\left(1 - 2 \frac{m\omega_1}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} \right]$
0, 2	1, 1	$\frac{\sqrt{2}}{a^2 b^3} \frac{m\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} - 5 + 2 \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2 \theta - 2 \right) \right]$
0, 2	1, 2	$\frac{\sqrt{2}}{a^5 b (\omega_1 + \omega_2)} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$

		$\begin{aligned} & \times \left[\frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} + \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) - \right. \\ & \quad \left. - 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) - \right. \\ & \quad \left. - 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right. \\ & \quad \left. - 2 \frac{m\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$
0, 2	2, 0	$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{a^2 b^2 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_1}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$
0, 2	2, 1	$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{2}}{a^3 b^3} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[4 \frac{\omega_1}{\omega_2} - \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} + \left(5 - 2 \frac{m\omega_1}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] d \sin(\theta) \end{aligned}$
0, 2	2, 2	$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{\sqrt{2} (\omega_1 + \omega_2) a^4 b^2} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \quad \left. + 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$
1, 0	1, 0	$\frac{4}{a^2 b} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right]$
1, 0	1, 1	$-\frac{4\sqrt{2}}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$

		$\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] d \sin(\theta)$
1, 0	1, 2	$\frac{2\sqrt{2}}{a^4 b} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos(\theta) \right) \right] \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
1, 0	2, 0	$\frac{2}{a^3 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] d \cos(\theta)$
1, 0	2, 1	$-\frac{\sqrt{2}}{a^3 b^2} \frac{m\omega_1}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - 5 \right] d^2 \sin(2\theta)$
1, 0	2, 2	$\frac{\sqrt{2}}{a^5 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] d \cos(\theta)$
1, 1	1, 1	$\frac{8\sqrt{\omega_1\omega_2}}{a^3 b (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$
1, 1	1, 2	$\frac{4}{a^4 b^2} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2\frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right] d \sin(\theta)$
1, 1	2, 0	$\frac{\sqrt{2}}{a^3 b^2} \frac{m\sqrt{\omega_1\omega_2}}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$

		$\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] d^2 \sin(2\theta)$
1, 1	2, 1	$\frac{4}{a^4 b^2} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] d \cos(\theta)$
1, 1	2, 2	$\frac{m}{\hbar} \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{a^5 b^2} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right]$
1, 2	1, 2	$\frac{2}{a^6 b} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) - \frac{\omega_1^4}{\omega_1^4} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$ $+ 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right)$ $+ 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right]$
1, 2	2, 0	$\frac{\sqrt{2}}{a^3 b^3} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_1}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] d \cos(\theta)$
1, 2	2, 1	$\frac{1}{a^4 b^3} \frac{m\omega_2}{\hbar} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[4 \frac{\omega_1}{\omega_2} - \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} + \left(5 - 2 \frac{m\omega_1}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \times$

		$\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - 5 \right) \right] d^2 \sin(2\theta)$
1, 2	2, 2	$\frac{1}{a^7 b} \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times$ $\times \left[18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right]$ $+ 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) + 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \times$ $\times \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \Big] d \cos(\theta)$
2, 0	2, 0	$\frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{a^4 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[+2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right]$ $+ 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4}$ $+ 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right)$ $+ 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \Big]$
2, 0	2, 1	$\frac{\sqrt{2}}{a^5 b} \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$ $\times \left[\frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} + \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right]$ $- 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right)$ $- 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \Big] d \sin(\theta)$
2, 0	2, 2	$\frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{\sqrt{2} a^6 (\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[-\frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times$

		$\begin{aligned} & \times \left[2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \times \right. \\ & \times \left(\left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) + 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \left. \left. + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$
2, 1	2, 1	$\begin{aligned} & - \frac{2}{a^3 b} \exp \left[- \frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} - 2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \left. - 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) + \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$
2, 1	2, 2	$\begin{aligned} & \frac{1}{a^7 b} \exp \left[- \frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \left. + 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} \right. \\ & \left. - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right] \times \\ & \times \left[\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 4 \frac{\omega_2}{\omega_1} + \left(2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - 5 \right) \right] d \sin(\theta) \end{aligned}$
2, 2	2, 2	$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{2(\omega_1 + \omega_2)} \exp \left[- \frac{m\omega_2}{2\hbar a} d^2 \right] \times \\ & \times \left[2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right. \\ & \left. + 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) \right) \right] \end{aligned}$

		$ \begin{aligned} & - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \sin^2(\theta) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} \right) \times \\ & \times \left[+2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \left(4 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \quad \left. + 2 \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \left(4 + \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) \right. \\ & \left. + 18 \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) \right) - \left(1 - 2 \frac{m\omega_2}{\hbar} d^2 \cos^2(\theta) - \frac{\omega_2^4}{\omega_1^4} \right) \right] \end{aligned} $
--	--	---

Tabela A.1: Elementos que constituem a matriz superposição entre os orbitais de de duas FEMs de diferentes tamanhos ($\omega_1 \neq \omega_2$). Onde $a = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1}$ e $b = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_2}$.

Apêndice B

Sistemas quânticos abertos

Neste apêndice apresentamos com mais detalhes a obtenção da equação mestra quântica na forma de Lindblad, que é obtida através do limite de acoplamento fraco.

Como comentado anteriormente os sistemas quânticos abertos são sistemas conectados a um reservatório por um potencial de interação, assim estando sob a ação de forças dissipativas. Então podemos considerar um sistema quântico, denominado sistema S , que é representado pelo Hamiltoniano H_S . O sistema quântico S está acoplado a outro sistema quântico que possui infinitos graus de liberdade (estados quânticos) que identificaremos como sendo o reservatório R , representado pelo Hamiltoniano H_R . Vamos considerar também que o acoplamento entre o sistema S e o reservatório R é descrito pelo potencial de interação V_{S-R} , como mostra o esquema a seguir

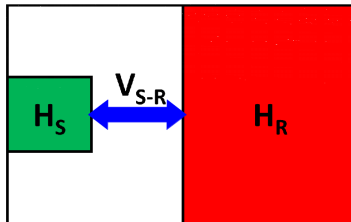


Figura B.1: Esquema ilustrativo de um sistema quântico aberto. A ilustração mostra o acoplamento entre o sistema S e o reservatório R por meio de um potencial de interação V_{S-R} .

Assim, o Hamiltoniano total do sistema é

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{V}_{S-R} . \quad (\text{B.1})$$

Limite do acoplamento fraco

Nosso objetivo é calcular a evolução temporal do operador densidade reduzido do sistema S , $\hat{\rho}_S$, cuja dinâmica ocorre sob influência do reservatório. Na solução desse problema vamos considerar o regime de acoplamento fraco. Realizando uma transformação unitária na representação de interação para a matriz densidade do sistema $S + R$, temos

$$\hat{\rho}(t) = U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t) , \quad (\text{B.2})$$

onde

$$U(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}_S + \hat{H}_R \right) t \right] , \quad U^\dagger(t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}_S + \hat{H}_R \right) t \right] . \quad (\text{B.3})$$

Substituindo o operador densidade dependente do tempo, Eq. (B.2), na equação de Liouville-von Neumann, reescrevemos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\rho}(t) \right] , \\ \frac{d}{dt} \left(U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t) \right) &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t) \right] , \\ \left(\frac{dU(t)}{dt} \right) \hat{\rho}U^\dagger(t) + U(t) \left(\frac{d\hat{\rho}}{dt} \right) U^\dagger(t) + U(t)\hat{\rho} \left(\frac{dU^\dagger(t)}{dt} \right) &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t) - \right. \\ &\quad \left. - U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t)\hat{H} \right] \\ U(t) \frac{d\hat{\rho}}{dt} U^\dagger(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_{S-R}U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t) - U(t)\hat{\rho}U^\dagger(t)\hat{V}_{S-R} \right] , \\ \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_{S-R}(t)\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t)\hat{V}_{S-R}(t) \right] , \\ \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_{S-R}(t), \hat{\rho}(t) \right] , \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

onde a dependência temporal \hat{V}_{R-S} vem da representação de interação. Contudo o operador densidade do reservatório, ρ_R , não será afetado significativamente pela interação V_{S-R} , uma vez que o reservatório possui infinitos graus de liberdade e a perturbação gerada é rapidamente atenuada. Assim, é necessário encontrarmos apenas uma equação de mo-

vimento para o operador densidade $\hat{\rho}_S$. Para isso definimos o operador densidade reduzida que é obtido ao fazermos o traço parcial sobre os graus de liberdade do reservatório

$$\text{Tr}_R(\hat{\rho}(t)) = \sum_R \langle \phi_R | \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R | \phi_R \rangle = \hat{\rho}_S \sum_R \langle \phi_R | \hat{\rho}_R | \phi_R \rangle = \hat{\rho}_S \text{Tr}_R(\rho_R) = \hat{\rho}_S. \quad (\text{B.5})$$

Voltando à Eq.(B.4) e integrando a equação de Liouville-von Neumann temos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_{S-R}(t), \hat{\rho}(t)] , \\ \int_0^t d\rho &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] , \\ \hat{\rho}(t) &= \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] . \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Reintroduzindo o resultado da Eq.(B.6) para o operador densidade $\hat{\rho}(t)$ na equação de Liouville-von Neumann, obtemos a seguinte equação autoconsistente

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_{S-R}(t), \hat{\rho}(t)] , \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}_{S-R}(t), \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] \right] , \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{V}_{S-R}(t) \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_{S-R}(t) [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] - \right. \\ &\quad \left. - \rho(0) \hat{V}_{S-R}(t) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')] \hat{V}_{S-R}(t) \right) , \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left([\hat{V}_{S-R}(t), \rho(0)] - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_{S-R}(t), [\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t')]] \right) . \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Esta equação é uma série perturbativa como a série de Dyson. Nesta etapa iremos utilizar a imposição feita no começo da seção de estarmos no regime de acoplamento fraco e iremos utilizar a aproximação de Born, que equivale a teoria de perturbação de segunda ordem, onde iremos considerar somente os termos até segunda ordem no potencial de interação. Outra suposição válida é que $\text{Tr}_R([V_{S-r}, \hat{\rho}_R(0)]) = 0$, ou seja, que no instante inicial sistema e reservatório estão descorrelacionados, assim os termos de primeira ordem da interação \hat{V}_{S-R} são eliminados, isso significa que o estado inicial do reservatório é tal que, a interação \hat{V}_{S-R} não gera nenhuma dinâmica no reservatório R . Assim tirando o traço sobre

o reservatório na Eq.(B.7) temos

$$\begin{aligned} \text{Tr}_R \left(\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \right) &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}, \hat{\rho}(0) \right] \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}(t') \right] \right] \right) \right\} , \\ \frac{d}{dt} \hat{\rho}_S(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \underbrace{\text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}, \hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_R(0) \right] \right)}_0 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}_S(t') \otimes \hat{\rho}_R(t') \right] \right] \right) \right\} , \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t'), \hat{\rho}_S(t') \otimes \hat{\rho}_R(t') \right] \right] \right) , \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

esta é uma equação integro-diferencial, que relaciona a deriva de $\hat{\rho}_S(t)$ com $\hat{\rho}_S(t)$ em todos os instantes de tempos $t' \leq t$, ou seja, o reservatório chega ao equilíbrio em um curto espaço de tempo em relação ao tempo que $\hat{\rho}_S(t)$ leva para sofrer uma mudança significativa. A Eq.(B.8) acima representa uma equação mestra quântica não Markoviana, porém esta equação não garante as propriedades da matriz densidade, além de possuir efeitos de memória agregados devido ao fato de ser localmente não-temporal. Com o objetivo de eliminar alguns desses problemas iremos utilizar a aproximação de Markov, no qual essa aproximação colocará a equação numa forma a depender somente do estado atual.

Como a variação da matriz densidade é pequena quando comparada com o decaimento das correlações do reservatório, podemos tomar $\rho(t') \rightarrow \rho(t)$, se trocarmos a t' por $t - t'$ não alteramos as condições de contorno do problema e como o reservatório chega ao equilíbrio rapidamente para $t \gg t'$ o limite superior de integração pode ser estendido para ∞ , assim temos

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t-t'), \hat{\rho}(t') \right] \right] \right) , \quad (\text{B.9})$$

As duas aproximações feitas até o momento quando agrupadas é conhecida como aproximação de Born-Markov. No entanto essas aproximações ainda não garantem que o resultado da equação mestra quântica seja uma dinâmica de semigrupo e portanto não pode ser convertida na forma

Lindblad. A próxima aproximação a ser utilizada é conhecida como aproximação secular, esta aproximação consiste na omissão dos termos de flutuação de energia da equação mestra Markoviana que levam o sistema rapidamente ao equilíbrio. Assim podemos escrever hamiltoniano de interação do sistema forma

$$\hat{V}_{S-R} = \mathcal{A} \otimes \mathcal{B} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \otimes B_{\alpha} , \quad (\text{B.10})$$

onde os operadores A_{α} , B_{α} são os operadores Hermitianos para o sistema e reservatório respectivamente e têm as seguintes propriedades $A_{\alpha} = A_{\alpha}^{\dagger} = e$ e $B_{\alpha} = B_{\alpha}^{\dagger}$. Note que desde $\hat{V}_{S-R} = \hat{V}_{S-R}^{\dagger}$, os operadores A_{α} e B_{α} podem sempre ser escolhidos de modo a serem autoadjuntos. A aproximação secular é facilmente realizada se decomposmos a interação \hat{V}_{S-R} em auto-operadores do Hamiltoniano do sistema H_S . Supondo que H_S tenha um espectro de energia discreto, assim denotamos os autovalores de energia de H_S por ε e $|\psi_{\varepsilon}\rangle$ é um autoestado associado do sistema com autovalor ε . Assim definimos os operadores

$$A_{\alpha} = \sum_{\varepsilon' - \varepsilon = \omega} |\psi_{\varepsilon}\rangle \langle \psi_{\varepsilon} | A_{\alpha} | \psi_{\varepsilon'} \rangle \langle \psi_{\varepsilon'} | . \quad (\text{B.11})$$

A soma na expressão acima é estendida sobre todos os autovalores de energia ε' e ε de H_S com uma diferença de energia fixa de ω . Uma consequência imediata dessa definição é que as seguintes relações são satisfeitas

$$i [H_S, A_{\alpha}(\omega)] = i \sum_{\varepsilon' - \varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon') |\psi_{\varepsilon}\rangle \langle \psi_{\varepsilon} | A_{\alpha} | \psi_{\varepsilon'} \rangle \langle \psi_{\varepsilon'} | = -i\hbar\omega A_{\alpha} , \quad (\text{B.12})$$

e

$$i [H_S, A_{\alpha}^{\dagger}(\omega)] = i \sum_{\varepsilon' - \varepsilon} (\varepsilon' - \varepsilon) |\psi_{\varepsilon}\rangle \langle \psi_{\varepsilon} | A_{\alpha}^{\dagger} | \psi_{\varepsilon'} \rangle \langle \psi_{\varepsilon'} | = i\hbar\omega A_{\alpha}^{\dagger} , \quad (\text{B.13})$$

com

$$A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) = A_{\alpha}(-\omega) , \quad (\text{B.14})$$

onde isso vale para todos os α . Também verificamos que

$$[H_S, A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega)] = 0 . \quad (\text{B.15})$$

Os operadores A_{α} e A_{α}^{\dagger} são portanto ditos ser auto-operadores de H_S pertencentes as frequências $\pm\omega$, respectivamente. Partindo das Eq.(B.12) e Eq.(B.13) podemos escrever os operadores A e A^{\dagger} na representação de

interação

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_S t\right) A_\alpha(\omega) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_S t\right) = \exp(-i\omega t) A_\alpha(\omega), \quad (\text{B.16})$$

e

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_S t\right) A_\alpha^\dagger(\omega) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_S t\right) = \exp(i\omega t) A_\alpha^\dagger(\omega). \quad (\text{B.17})$$

Além disso, note que

$$\sum_\omega A_\alpha(\omega) = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |\psi_\varepsilon\rangle \langle \psi_\varepsilon | A_\alpha | \psi_{\varepsilon'}\rangle \langle \psi_{\varepsilon'} | = A_\alpha, \quad (\text{B.18})$$

e similarmente

$$\sum_\omega A_\alpha^\dagger(\omega) = A_\alpha. \quad (\text{B.19})$$

Assim reescrevendo o hamiltoniano de interação na representação de interação temos

$$\hat{V}_{S-R}(t) = \sum_{\alpha\omega} \exp(-i\omega t) A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha(t) = \sum_{\alpha\omega} \exp(i\omega t) A_\alpha^\dagger(\omega) \otimes B_\alpha^\dagger(t), \quad (\text{B.20})$$

substituindo o resultado da Eq.(B.20) na equação mestra quântica Markoviana Eq.(B.9), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}_S}{dt} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Tr}_R \left(\left[\hat{V}_{S-R}(t), \left[\hat{V}_{S-R}(t-t'), \hat{\rho}(t') \right] \right] \right), \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Tr}_R \left\{ V_{S-R}(t) V_{S-R}(t-t') \hat{\rho}(t') - V_{S-R}(t) \hat{\rho}(t') V_{S-R}(t') \right. \\ &\quad \left. - V_{S-R}(t-t') \hat{\rho}(t') V_{S-R}(t) + \hat{\rho}(t') V_{S-R}(t-t') V_{S-R}(t) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

onde identificamos a primeira parte da igualdade da Eq.(B.20) como sendo $\hat{V}_{S-R}(t-t')$ e a segunda parte igualdade sendo $\hat{V}_{S-R}(t)$, assim obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}_S}{dt} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Tr}_R \left(\left[\sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \exp(i\omega' t) A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \exp[-i\omega(t-t')] A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \hat{\rho}(t') \right. \right. \\ &\quad - \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \exp(i\omega' t) A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \hat{\rho}(t') \exp[-i\omega(t-t')] A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \\ &\quad - \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \exp[-i\omega(t-t')] A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \hat{\rho}(t') \exp(i\omega' t) A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \\ &\quad \left. \left. + \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \hat{\rho}(t') \exp[-i\omega(t-t')] A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \exp(i\omega' t) A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \right] \right), \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

utilizando a propriedade da Eq.(B.14), reescrevemos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}_S}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \text{Tr}_R (& \\ \exp[i(\omega' - \omega)t] \exp[i\omega t'] \left(A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \right. & \\ \left. - A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t) A_\beta(\omega) B_\beta(t-t') \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R \right) & \\ \exp[i(\omega - \omega')t] \exp[-i\omega' t'] \left(A_\beta(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R A_\alpha^\dagger(\omega) B_\beta(t-t') \right. & \\ \left. - \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_R A_\alpha^\dagger(\omega) B_\beta(t-t') A_\beta(\omega') B_\alpha^\dagger(t) \right) & \\ \left. \right) , & \\ \text{(B.23)} & \end{aligned}$$

o traço atua somente sobre os graus de liberdade do reservatório, lembrando também que o traço possui a seguinte propriedade cíclica $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) = \text{Tr}(CAB)$, temos

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}_S}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} (& \\ \exp[i(\omega' - \omega)t] \exp[i\omega t'] \text{Tr}_R \left\{ B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-t') \hat{\rho}_R \right\} \left(A_\beta(\omega) \hat{\rho}_S A_\alpha^\dagger(\omega') \right. & \\ \left. - A_\alpha^\dagger(\omega') A_\beta(\omega) \hat{\rho}_S \right) & \\ \exp[i(\omega - \omega')t] \exp[-i\omega' t'] \text{Tr}_R \left\{ \hat{\rho}_R B_\beta(t-t') B_\alpha^\dagger(t) \right\} \left(A_\beta(\omega') \hat{\rho}_S A_\alpha^\dagger(\omega) \right. & \\ \left. - \hat{\rho}_S A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega') \right) & \\ \left. \right) , & \\ \text{(B.24)} & \end{aligned}$$

onde na equação acima podemos identificar as funções de correlação do reservatório como

$$\begin{aligned} \text{Tr}_R \left\{ B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-t') \hat{\rho}_R \right\} &= \left\langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-t') \right\rangle_R , \\ \text{Tr}_R \left\{ \hat{\rho}_R B_\beta(t-t') B_\alpha^\dagger(t) \right\} &= \left\langle B_\beta(t-t') B_\alpha^\dagger(t) \right\rangle_R , \end{aligned} \quad \text{(B.25)}$$

Assim na Eq.(B.24) identifica-se as transformadas de Fourier das funções correlação do reservatório

$$\Gamma_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \exp(i\omega t') \left\langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-t') \right\rangle_R , \quad \text{(B.26)}$$

$$\bar{\Gamma}_{\alpha,\beta}^*(\omega') = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \exp(-i\omega' t') \left\langle B_\beta(t-t') B_\alpha^\dagger(t) \right\rangle_R . \quad \text{(B.27)}$$

Assim substituindo os valores da Eq.(B.26) e Eq.(B.27) na Eq.(B.21) obtemos

$$= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega, \omega'} \left[\exp [i (\omega' - \omega) t] \Gamma_{\alpha, \beta} \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega') - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega') A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right) + \right. \\ \left. + \exp [i (\omega - \omega') t] \bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}^* \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega') - \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega') A_{\beta}(\omega) \right) \right] . \quad (\text{B.28})$$

A aproximação secular é então referido como omissão dos termos $\omega \neq \omega'$, como esses termos oscilam rápido e fora da média, levando o sistema ao equilíbrio. Assim reescrevendo a Eq.(B.28), temos

$$= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} \left[\Gamma_{\alpha, \beta} \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right) + \right. \\ \left. + \bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}^* \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right) \right] . \quad (\text{B.29})$$

A Eq.(B.29) pode agora ser colocada na forma de Lindblad, para isso separamos a parte real e imaginária do coeficiente $\Gamma_{\alpha, \beta}$ e $\bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}$

$$\Gamma_{\alpha, \beta} = \frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) + i S_{\alpha, \beta}(\omega) , \quad (\text{B.30})$$

$$\bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}^* = \frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) - i S_{\alpha, \beta}(\omega) , \quad (\text{B.31})$$

através destas duas equações é possível encontrar os a matriz de coeficientes $\gamma_{\alpha, \beta}$, através do teorema de Davies temos

$$\gamma_{\alpha, \beta} = \Gamma_{\alpha, \beta} + \bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}^* , \\ = \int_0^{\infty} dt' \exp (i \omega t') \langle B_{\alpha}^{\dagger}(t) B_{\beta}(t - t') \rangle + \int_0^{\infty} dt' \exp (-i \omega t') \langle B_{\beta}(t - t') B_{\alpha}^{\dagger}(t) \rangle , \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp (i \omega t') \langle B_{\alpha}^{\dagger}(t) B_{\beta}(t - t') \rangle , \quad (\text{B.32})$$

onde a matriz $\gamma_{\alpha, \beta}$ forma uma matriz Hermitiana. Substituindo relações Eq.(B.30) e Eq.(B.31) na Eq.(B.29), temos

$$\begin{aligned}
& \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \left[\Gamma_{\alpha, \beta}(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right) + \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + \bar{\Gamma}_{\alpha, \beta}^*(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right) \right] = \\
& = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \left[\left(\frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) + iS_{\alpha, \beta}(\omega) \right) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right) + \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + \left(\frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) - iS_{\alpha, \beta}(\omega) \right) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right) \right], \\
& = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S + \right. \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \left. + A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right) + \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + iS_{\alpha, \beta}(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right. \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \left. - A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) + \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right) \right], \\
& = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\gamma_{\alpha, \beta}}{2}(\omega) \left(2A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \left\{ A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S + \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right\} \right) - \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. - iS_{\alpha, \beta}(\omega) A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S + \hat{\rho}_S iS_{\alpha, \beta}(\omega) A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right], \tag{B.33}
\end{aligned}$$

onde identificamos o seguinte operador Hermitiano

$$H_{LS} = \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha, \beta}(\omega) A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega), \tag{B.34}$$

que fornece uma contribuição a dinâmica Hamiltoniana. Este termo é frequentemente chamado de Hamiltoniano de Lamb Shift uma vez que conduz a uma renormalização tipo-Lamb dos níveis de energia induzido pelo acoplamento sistema-reservatório. Assim reescrevendo a Eq.(B.33), temos

$$\begin{aligned}
& = -i [H_{LS}, \hat{\rho}_S] + \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha, \beta}(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \frac{1}{2} \left[A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S \right. \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \left. + \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega) \right] \right), \\
& = -i [H_{LS}, \hat{\rho}_S] + \sum_{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha, \beta}(\omega) \left(A_{\beta}(\omega) \hat{\rho}_S A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) - \frac{1}{2} \left\{ A_{\alpha}^{\dagger}(\omega) A_{\beta}(\omega), \hat{\rho}_S \right\} \right). \tag{B.35}
\end{aligned}$$

A equação mestra apresentada na Eq.(B.35) ainda não se encontra totalmente na forma da equação mestra de Lindblad, para que possamos escrever a equação mestra na forma de Lindblad precisamos fazer uma

diagonalização na matriz $\gamma_{\alpha,\beta}$. Desde que a matriz dos coeficientes $\gamma_{\alpha,\beta}$ seja positiva, é possível diagonalizá-la através de uma transformação unitária utilizando os operadores U^\dagger e U apropriados da seguinte forma

$$U\gamma_{\alpha,\beta}U^\dagger = \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma_2 & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma_{N^2-1} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.36})$$

onde os autovalores de γ_k são não negativos. Assim é possível introduzir um novo conjunto de operadores L_k (chamados de operadores de Lindblad)

$$A_\alpha = \sum_{k=1}^{N^2-1} u_{k,\alpha} L_k, \quad (\text{B.37})$$

assim é possível obter a equação de Lindblad que fornece a dinâmica de um sistema aberto

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{LS}, \hat{\rho}_S(t)] + \sum_{k=1} \gamma_k \left(L_k \hat{\rho}_S(t) L_k^\dagger - \frac{1}{2} (\hat{\rho}_S(t) L_k L_k^\dagger + L_k L_k^\dagger \hat{\rho}_S(t)) \right), \quad (\text{B.38})$$

Essa é a forma mais geral da equação de Lindblad. O primeiro termo à direita da igualdade da Eq.(B.38) descreve a evolução temporal unitária do operador densidade [67], enquanto o segundo termo à esquerda da igualdade da Eq.(B.38) descreve a evolução temporal não unitária do operador densidade. Se os termos γ_k forem zero, então Eq.(B.38) fornece a equação de Liouville von-Neumann para um sistema fechado. Os coeficientes γ_k correspondem as taxas de de relaxação que descrevem processos estocásticos e de decaimento incoerentes no sistema. Os operadores L_k e L_k^\dagger , introduzidos acima como a combinação linear apropriada dos operadores de base A_α no espaço de Liouville, são os operadores de Lindblad. Esse tipo de operador relaxação é amplamente aplicado na descrição da dinâmica dissipativa em sistemas biológicos, físico-químicos, óptica quântica dentre outros [69]. Os operadores de Lindblad L_k^\dagger e L_k atuam em um sistema quântico S e lá podem haver inúmeros desses operadores dependendo da natureza do problema. A equação mestra quântica na forma de Lindblad Eq.(B.38) está expressa na representação

de interação, porém é possível fazer uma transformação na Eq.(B.38) que faz com que esta volte a representação de Schrödinger.

Apêndice C

Momento Angular

Nesse apêndice são apresentados os cálculos necessários para a representação dos autoestados das FEMs em coordenadas polares.

Devido à simetria do potencial harmônico bidimensional em relação ao eixo-z e pelo fato das autofunções do oscilador harmônico bidimensional em coordenadas polares serem simultaneamente autofunções do operador Hamiltoniano e do operador momento angular, ou seja, $[H, L_z] \Phi(r, \theta) = 0$, a representação em termos do momento angular pode ser mais vantajosa dependendo do efeito a ser estudado. Alguns dos efeitos que precisam dessa representação são: a dinâmica quântica e o efeito de interação coulombiano. O operador momento angular bidimensional é definido como

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (\text{C.1})$$

Por conveniência usaremos coordenadas polares para descrever o sistema. Utilizando as transformações $x = r \cos(\theta)$ e $y = r \sin(\theta)$, ao estado fundamental e estados excitados de mais baixa energia temos os resultados da Tabela C.1

n_x	n_y	$\Psi_{n_x, n_y}(x, y)$	$\Psi_{n_x, n_y}(r, \theta)$
0	0	$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right]$	$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right)$
0	1	$\frac{m\omega}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{\pi}} y \exp\left[-\frac{m\omega}{2}(x^2 + y^2)\right]$	$\frac{m\omega}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r \sin(\theta) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right)$
1	0	$\frac{m\omega}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{\pi}} x \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right]$	$\frac{m\omega}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r \cos(\theta) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right)$

Tabela C.1: Transformação dos autoestados. Os autoestados são expressos em coordenadas polares em função dos números quânticos n_x e n_y .

Aplicando o \hat{L}_z ao estado fundamental é possível obter o momento angular deste estado

$$L_z \Psi_{0,0}(r, \theta) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} A_{0,0} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) = 0. \quad (\text{C.2})$$

O estado fundamental possui momento angular bem definido e igual a zero. Aplicando a mesma operação para o primeiro estado excitado, em coordenadas cartesianas ($\Psi_{0,1}$, e $\Psi_{1,0}$), temos

$$L_z \Psi_{1,0}(r, \theta) = -i\hbar \Psi_{0,1}(r, \theta), \quad (\text{C.3})$$

e

$$L_z \Psi_{0,1}(r, \theta) = i\hbar \Psi_{1,0}(r, \theta), \quad (\text{C.4})$$

Nestes dois casos Ψ_{n_x, n_y} não é autofunção do operador momento angular L_z , portanto esses autoestados não tem momento angular bem definido. Considerando agora uma combinação linear $\Psi_{1,0}(r, \theta) \pm i\Psi_{0,1}(r, \theta)$ e aplicando o operador L_z , obtemos

$$L_z [\Psi_{1,0}(r, \theta) \pm i\Psi_{0,1}(r, \theta)] = \pm\hbar [\Psi_{1,0}(r, \theta) \pm i\Psi_{0,1}(r, \theta)], \quad (\text{C.5})$$

isto é, o estado na Eq. (C.5) tem momento angular bem definido. Por-

tanto podemos expressar autoestados do oscilador com momento angular bem definido, $\Phi_{n,l}$, como uma combinação dos autoestados “retangulares” Ψ_{n_x, n_y} e vice-versa. No entanto, para estados com energia maior, nos quais há alta degenerescência, é difícil encontrar as combinações corretas que resultam no momento angular bem definido. Assim a opção é resolver o problema diretamente em coordenadas polares.

C.0.1 Autoestados em coordenadas polares

Em coordenadas polares o Hamiltoniano do oscilador harmônico bidimensional é escrito como

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{m\omega^2}{2} r^2, \quad (\text{C.6})$$

e o laplaciano por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}, \quad (\text{C.7})$$

Então, a equação de Schrödinger independente do tempo, $H\Phi(r, \theta) = E\Phi(r, \theta)$, fica

$$-\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \Phi(r, \theta) + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} r^2 \Phi(r, \theta) = \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi(r, \theta). \quad (\text{C.8})$$

Assumindo que $\Phi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$, temos

$$-\Theta(\theta) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) - \frac{R(r)}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Theta(\theta) + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} r^2 R(r)\Theta(\theta) = \frac{2mE}{\hbar^2} R(r)\Theta(\theta), \quad (\text{C.9})$$

multiplicando por $r^2/[R(r)\Theta(\theta)]$,

$$-\frac{r}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Theta + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} r^4 = \frac{2mE}{\hbar^2} r^2, \quad (\text{C.10})$$

ou seja,

$$-\frac{r}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^4 - \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 = \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Theta. \quad (\text{C.11})$$

Mas, como r e θ são coordenadas independentes, a única forma dos dois lados da equação acima serem iguais é fazendo

$$-\frac{r}{R} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^4 - \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 = \frac{1}{\Theta} \frac{d^2}{d\theta^2} \Theta = -\ell^2, \quad (\text{C.12})$$

Para a parte angular obtemos a equação

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \Theta + \ell^2 \Theta = 0, \quad (\text{C.13})$$

cujas soluções são

$$\Theta_l(\theta) = \frac{e^{i\ell\theta}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (\text{C.14})$$

com $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Para a parte radial temos

$$-\frac{r}{R} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^4 - \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 = -\ell^2. \quad (\text{C.15})$$

Multiplicando por R/r^2 e expandindo as derivadas encontramos

$$-\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{\ell^2}{r^2} + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^2 - \frac{2mE}{\hbar^2} \right) R = 0. \quad (\text{C.16})$$

A solução para a Eq. (C.15) é

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{n!}{(n+|\ell|)!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \right)^{|\ell|} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) L_n^{|\ell|} \left(\frac{m\omega}{\hbar} r^2 \right), \quad (\text{C.17})$$

onde $L_n^{|\ell|}$ é a função generalizada de Laguerre, obtida a partir da função

geratriz

$$L_n^\ell(x) = \frac{x^{-\ell} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\ell}). \quad (\text{C.18})$$

Portanto, a solução completa para o oscilador harmônico bidimensional em coordenadas polares Eq. (C.8) fica na forma

$$\Phi_{n,\ell}(r, \theta) = B_{n,\ell} e^{i\ell\theta} r^{|\ell|} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) L_n^{|\ell|}\left(\frac{m\omega}{\hbar} r^2\right), \quad (\text{C.19})$$

onde n é o número quântico radial, ℓ é o número quântico referente ao momento angular e $B_{n,\ell}$ é uma constante de normalização que vale

$$B_{n,\ell} = \sqrt{\frac{n!}{\pi(n+|\ell|)!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{|\ell|+1}{2}}. \quad (\text{C.20})$$

As energias são dadas por $E_{n,\ell} = \hbar\omega(2n + |\ell| + 1)$. Note que, contrariamente ao caso dos autoestados "retangulares", os autoestados $\Phi_{n,\ell}$ tem momento angular bem definido. Note também que as autoenergias continuam degeneradas, posto que $E_{n_r} = \hbar\omega(n_r + 1)$ onde $n_r = 2n + |\ell|$. Na Tabela C.2 apresentamos o estado fundamental e os primeiros estados excitados para o oscilador harmônico bidimensional na representação de coordenadas polares. A energia e degenerescência dos estados de mais baixa energia estão listados na Tabela C.3

n	l	$\Phi_{n,l}(r, \theta)$
0	0	$\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right)$
0	-1	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{m\omega}{\hbar} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) \exp(-i\theta) r$
0	1	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{m\omega}{\hbar} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) \exp(i\theta) r$
1	0	$\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) \left(1 - \frac{m\omega}{\hbar}r^2\right)$
1	1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) \exp(i\theta) r \left(2 - \frac{m\omega}{\hbar}r^2\right)$

Tabela C.2: Autoestados do oscilador harmônico bidimensional em coordenadas polares expressas em função dos número quânticos n e l que definem o momento angular.

$\Phi_{(n,\ell)}$	$\hbar\omega (2n + \ell + 1)$	$\#_{n,\ell}$
$\Phi_{(0,0)}$	$\hbar\omega$	1
$\Phi_{(0,-1)}; \Phi_{(0,1)}$	$2\hbar\omega$	2
$\Phi_{(0,-2)}; \Phi_{(1,0)}; \Phi_{(0,2)}$	$3\hbar\omega$	3
$\Phi_{(0,-3)}; \Phi_{(1,-1)}; \Phi_{(1,1)}; \Phi_{(0,3)}$	$4\hbar\omega$	4
$\Phi_{(0,-4)}; \Phi_{(1,-2)}; \Phi_{(2,0)}; \Phi_{(1,2)}; \Phi_{(0,4)}$	$5\hbar\omega$	5

Tabela C.3: Degenerescência e energia dos níveis mais baixos do oscilador harmônico bidimensional. $\#_{n_x, n_y}$ é o número de estados degenerados.

A partir dos autoestados listados na Tabela C.2 é possível calcular a densidade de probabilidade radial associada a esses autoestados através da relação:

$$D_{n,l} = 2\pi r |\Phi_{n,l}|^2 \quad (\text{C.21})$$

Da expressão acima é possível montarmos a Tabela gráfica C.1 com a densidade de probabilidade radial para diferentes estados:

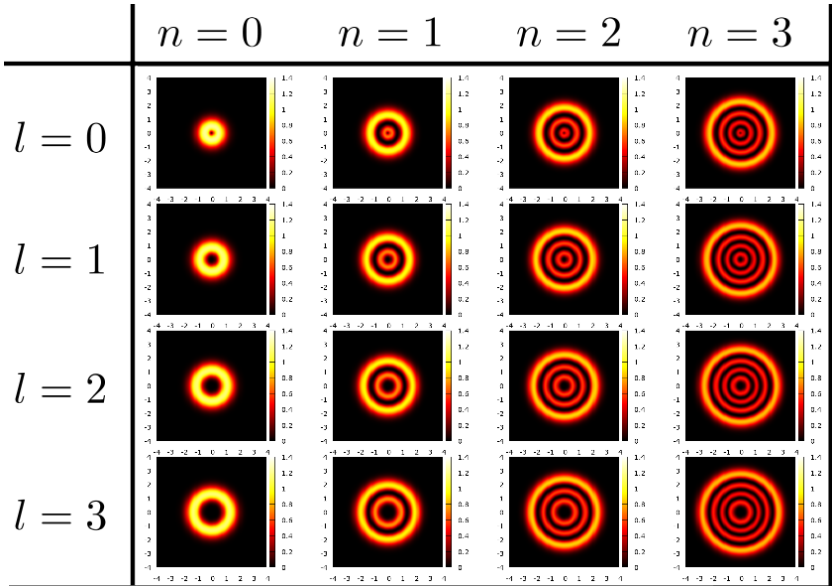


Figura C.1: Representação gráfica da densidade de probabilidade radial dos autoestados da Tabela C.2.

C.0.2 Mudança de Base

Agora que dispomos de dois tipos de autofunções para descrever bases para o oscilador, podemos expressar facilmente a autofunção de uma base em termos das autofunções da outra base. Lembrando que $\sum_{n_x, n_y} |\Psi_{n_x, n_y}\rangle \langle \Psi_{n_x, n_y}| = \mathbf{1}$, temos:

$$|\Phi_{n,\ell}\rangle = \sum_{n_x, n_y} \langle \Psi_{n_x, n_y} | \Phi_{n,\ell} \rangle |\Psi_{n_x, n_y}\rangle, \quad (\text{C.22})$$

ou, na representação de coordenadas:

$$\Phi_{n,\ell}(r, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_{i,j}^{n\ell} \Psi_{i,j}(r, \theta), \quad (\text{C.23})$$

onde

$$\Omega_{i,j}^{n\ell} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \Phi_{n,\ell}(r, \theta) \Psi_{i,j}^*(r, \theta) r dr d\theta = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \Phi_{n,\ell}(r, \theta) \Psi_{i,j}(r, \theta) r dr d\theta, \quad (\text{C.24})$$

substituindo: $\Phi_{n,\ell}(r, \theta)$ e $\Psi_{i,j}(r, \theta)$,

$$\begin{aligned} \Omega_{i,j}^{n\ell} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} & \left[B_{n,\ell} e^{i\ell\theta} r^{|\ell|} e^{-\frac{\alpha^2}{2} r^2} L_n^{|\ell|}(\alpha^2 r^2) \right] \times \\ & \times \left[A_{i,j} e^{-\frac{\alpha^2}{2} r^2} H_i(\alpha r \cos \theta) H_j(\alpha r \sin \theta) \right] r dr d\theta, \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

onde $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$. Fazendo $C_{i,j}^{n,\ell} = A_{i,j} B_{n,\ell}$ e algumas simplificações, obtém-se:

$$\begin{aligned} \Omega_{i,j}^{n\ell} = C_{i,j}^{n,\ell} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} & e^{i\ell\theta} e^{-\alpha^2 r^2} L_n^{|\ell|}(\alpha^2 r^2) H_i(\alpha r \cos \theta) \times \\ & \times H_j(\alpha r \sin \theta) r^{|\ell|+1} dr d\theta. \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

Assim através dos cálculos do coeficiente acima é possível escrever os autoestados do oscilador bidimensional em coordenadas polares como uma combinação linear dos autoestados do oscilador harmônico bidimensional em coordenadas cartesianas. As combinações lineares para os estados de menor energia são apresentadas na Tabela C.4:

$\Phi_{n,l}(r, \theta)$	$\Phi_{n,\ell}(r, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_{i,j} \Psi_{i,j}(r, \theta)$
$\Phi_{0,0}(r, \theta)$	$\Psi_{0,0}(r, \theta)$
$\Phi_{0,-1}(r, \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1,0}(r, \theta) - i\Psi_{0,1}(r, \theta)]$
$\Phi_{0,1}(r, \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1,0}(r, \theta) + i\Psi_{0,1}(r, \theta)]$
$\Phi_{0,-2}(r, \theta)$	$\frac{1}{2} [\Psi_{2,0}(r, \theta) - \Psi_{0,2}(r, \theta)] - i\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1,1}(r, \theta)$
$\Phi_{0,2}(r, \theta)$	$\frac{1}{2} [\Psi_{2,0}(r, \theta) - \Psi_{0,2}(r, \theta)] + i\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1,1}(r, \theta)$
$\Phi_{0,-3}(r, \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ [\Psi_{3,0}(r, \theta) - \sqrt{3}\Psi_{1,2}(r, \theta)] +$ $+i [\Psi_{0,3}(r, \theta) - \sqrt{3}\Psi_{2,1}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{0,3}(r, \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ [\Psi_{3,0}(r, \theta) - \sqrt{3}\Psi_{1,2}(r, \theta)] +$ $+i [\sqrt{3}\Psi_{2,1}(r, \theta) - \Psi_{0,3}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{1,0}(r, \theta)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{2,0}(r, \theta) + \Psi_{0,2}(r, \theta)]$
$\Phi_{1,-1}(r, \theta)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \{ [\Psi_{1,2}(r, \theta) + \sqrt{3}\Psi_{3,0}(r, \theta)] -$ $-i [\Psi_{2,1}(r, \theta) + \sqrt{3}\Psi_{0,3}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{1,1}(r, \theta)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \{ [\Psi_{1,2}(r, \theta) + \sqrt{3}\Psi_{3,0}(r, \theta)] +$ $+i [\Psi_{2,1}(r, \theta) + \sqrt{3}\Psi_{0,3}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{0,-4}(r, \theta)$	$\frac{1}{4} [\Psi_{4,0}(r, \theta) + \Psi_{4,0}(r, \theta)] - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{2,2}(r, \theta) -$ $-\frac{i}{2} [\Psi_{3,1}(r, \theta) - \Psi_{1,3}(r, \theta)]$
$\Phi_{0,4}(r, \theta)$	$\frac{1}{4} [\Psi_{4,0}(r, \theta) + \Psi_{4,0}(r, \theta)] - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{2,2}(r, \theta) +$ $+\frac{i}{2} [\Psi_{3,1}(r, \theta) - \Psi_{1,3}(r, \theta)]$

$\Phi_{1,-2}(r, \theta)$	$\frac{1}{2} \{ [\Psi_{0,4}(r, \theta) - \Psi_{4,0}(r, \theta)] +$ $+ i [\Psi_{3,1}(r, \theta) + \Psi_{1,3}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{1,2}(r, \theta)$	$\frac{1}{2} \{ [\Psi_{0,4}(r, \theta) - \Psi_{4,0}(r, \theta)] -$ $- i [\Psi_{3,1}(r, \theta) + \Psi_{1,3}(r, \theta)] \}$
$\Phi_{2,0}(r, \theta)$	$\frac{1}{2} \left\{ \Psi_{2,2}(r, \theta) + \sqrt{\frac{3}{2}} [\Psi_{4,0}(r, \theta) + \Psi_{0,4}(r, \theta)] \right\}$

Tabela C.4: Alguns exemplos de autoestados em coordenadas polares com momento angular bem definido expressos como combinação linear de autoestados em coordenadas cartesianas.

A representação em coordenadas polares será útil no decorrer dessa tese no cálculo da dinâmica quântica, onde estas incluem efeitos de decoerência, dissipação e recombinação. Estes efeitos requerem que o sistema possua uma simetria local de carga durante a dinâmica, uma vez que eles eliminam a superposição quântica do sistema. Assim a representação em coordenadas polares representação se torna útil, já que esta possui simetria axial local.

Bibliografia

- [1] A. W. D. Larkum - "Limitations and prospects of natural photosynthesis for bioenergy production". *Curr. Opin. Biotechnol.* **21**, 271-276 (2010).
- [2] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber *et al* - "Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement". *Science* **332**, 805-809 (2011).
- [3] S. F. Huelga and M. B. Plenio - "Vibrations, Quanta and Biology". *Contemp. Phys.* **54** 181-207 (2013).
- [4] F. Caycedo-Soler, F. J. Rodríguez, L. Quiroga and N. F. Johnson - "Light-harvesting mechanism of bacteria exploits a critical interplay between the dynamics of transport and trapping". *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).
- [5] G. D. Scholes, G. Rumbles - "Excitons in nanoscale systems". *Nat. Mater.* **5**, 683, 2006.
- [6] D. Beljonne, C. Curutchet, G.D. Scholes e R. J. Silbey - "Beyond Förster Resonance Energy Transfer in Biological and Nanoscale Systems". *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6583, 2009.
- [7] C. Deibel and V. Dyakonov - "Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells". *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 096401 (2010).
- [8] C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, e W. E. Jones Jr. - "Probing Förster and Dexter Energy-Transfer Mechanisms in Fluorescent Conjugated Polymer Chemosensors". *J. Phys. Chem. B* **108**, 1537, 2004.
- [9] K. F. Wong, B. Bagchi and P. J. Rossky - "Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: beyond the Förster theory". *The J. of Phys. Chem. A* **108**, 5752-5763 (2004).

- [10] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T. Nguyen - "Exciton diffusion in organic semiconductors". *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867-1888 (2015).
- [11] R. R. Lunt, J. B. Benziger and S. R. Forrest - "Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors". *Adv. Mater.* **22**, 1233-1236 (2010).
- [12] I. L. Medintz e H. Mattoussi - "Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 17, 2009.
- [13] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle - "Lessons from nature about solar lightharvesting". *Nat. Chem.* **3**, 763 (2011).
- [14] T. M. Clarke and J. R. Durrant - "Charge photogeneration in organic solar cells." *Chem. Rev.* **110**, 6736-6767 (2010).
- [15] I. McConnell, G. Li e G. W. Brudvig - "Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis". *Chemistry & Biology* **17**, 434 (2010).
- [16] J. Barber - "Photosynthetic energy conversion: natural and artificial," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 185-196 (2009).
- [17] G. J. Dutton, and S. W. Robey - "Distance Dependence of Exciton Dissociation at a Phthalocyanine-C60 Interface". *J. Phys. Chem. C* **117**, 25414-25423 (2013).
- [18] G. D. Scholes, T. Mirkovic, D. B. Turner, F. Fassiolia, A. Buchleitnerb - "Solar light harvesting by energy transfer: from ecology to coherence". *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9374, 2012
- [19] S. Bahatyrova, R. N. Frese1, C. A. Siebert, J. D. Olsen, K. O. van der Werf, R. van Grondelle, R. A. Niederman, P. A. Bullough, C. Otto, C. N. Hunter - "The native architecture of a photosynthetic membrane". *Nat. Lett.* **430**, 1058, 2004.
- [20] G. D. Scholes - "Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems". *Ann. Rev. Phys. Chemistry* **54**, 57, 2003.
- [21] D. L. Andrews, C. Curutchet, G. D. Scholes - "Resonance energy transfer: beyond the limits". *Laser Photon. Rev.* **5**, 114, 2011.

- [22] P. Brodard, S. Matzinger, E. Vauthey, O. Mongin, C. Papamichael, A. Gossauer - "Investigations of electronic energy transfer dynamics in multiporphyrin arrays". *J. Phys Chem A* **103** (30), 5858, 1999.
- [23] T. Förster - "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz" [Intermolecular energy migration and fluorescence]. *Ann. Phys.* **2**, 55, 1948.
- [24] A. Nitzan, "Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems", Oxford University Press (2006).
- [25] D. L. Dexter - "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids". *J. Chem. Phys.* **21**, 836, 1953.
- [26] A. Adronov and Jean M. J. Fréchet - "Light-harvesting dendrimers." *Chem. Commun.* **18**, 1701-1710 (2000).
- [27] P. Rebentrost, M. Mohseni and A. Aspuru-Guzik - "Role of quantum coherence and environmental fluctuations in chromophoric energy transport." *J. Phys. Chem. B* **113**, 9942-9947 (2009).
- [28] A. N. Al-Ahmadi e S. E. Ulloa - "Extended coherent exciton states in quantum dot arrays". *Appl. Phys. Lett.* **88**, 043110, 2006.
- [29] F. Fassioli, A. Olaya-Castro, S. Scheuring, J. N. Sturgis and N. F. Johnson - "Energy transfer in light-adapted photosynthetic membranes: from active to saturated photosynthesis". *Biophys. J.* **97**, 2464-2473 (2009).
- [30] A. Ishizaki and G. R. Fleming - "Quantum coherence in photosynthetic light harvesting". *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 333-361 (2012).
- [31] J. Brédas, E. H. Sargent and G. D. Scholes - "Photovoltaic concepts inspired by coherence effects in photosynthetic systems". *Nat. Mater.*, **16**, 35-44 (2017).
- [32] J. Strümpfer, M. Sener and K. Schulten - "How quantum coherence assists photosynthetic light-harvesting". *J Phys Chem Lett* **3**, 536-542 (2012).

- [33] S. Ganapathy, G. T. Oostergetel, P. K. Wawrzyniak, M. Reus, A. Gomez Maqueo Chew, F. Buda, E. J. Boekema, D. A. Bryant, A. R. Holzwarth and H. J. M. de Groot - "Alternating synanti bacteriochlorophylls form concentric helical nanotubes in chlorosomes" *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 8525–8530 (2009).
- [34] S. Lloyd and M. Mohseni - "Symmetry-enhanced supertransfer of delocalized quantum states". *J. Phys.*, **12**, 075020 (2010).
- [35] G. L. Celardo, F. Borgonovi, M. Merkli, V. I. Tsifrinovich and G. P. Berman - "Superradiance transition in photosynthetic light-harvesting complexes". *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22105–22111 (2012).
- [36] M. B. Plenio and S. F. Huelga - "Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules". *New J. Phys.* **10**, 113019 (2008).
- [37] J. Brédas, J. Cornil and A. J. Heeger - "The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers". *Adv. Mater.* **8**, 447-452 (1996).
- [38] D. P. McMahon, D. L. Cheung, and A. Troisi - "Why holes and electrons separate so well in polymer/fullerene photovoltaic cells". *J Phys. Chem. Lett.* **2**, 2737-2741 (2011).
- [39] C. Marchiori and M. Koehler - "Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations". *Synth. Met.* **160**, 643-650 (2010).
- [40] C. M. Proctor, M. Kuik and T. Nguyen - "Charge carrier recombination in organic solar cells". *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1941-1960 (2013). Topical issue on Conductive Polymers.
- [41] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi and P. W. M. Blom - "Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells". *Appl Phys Lett* **88**, 052104 (2006).
- [42] C. F. Woellner and José A. Freire - "Impact of the intermixed phase and the channel network on the carrier mobility of nanostructured solar cells." *J. Chem. Phys.* **144**, 084119 (2016).
- [43] P. Westacott, J. R. Tumbleston, S. Shoaee, S. Fearn, J. H. Bannock, J. B. Gilchrist, S. Heutz, J. deMello, M. Heeney, H. Ade, J. Durrant,

- D. S. McPhail and N. Stingelin - "On the role of intermixed phases in organic photovoltaic blends". *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2756-2764 (2013).
- [44] N. D. Treat, A. Varotto, C. J. Takacs, N. Batara, M. Al-Hashimi, M. J. Heeney, A. J. Heeger, F. Wudl, C. J. Hawker, and M. L. Chabinye, "Polymer-fullerene miscibility: A metric for screening new materials for high-performance organic solar cells". *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15869-15879 (2012). PMID: 22974056.
- [45] R. D. J. León-Montiel, I. Kassal and J. P. Torres - "Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environment-assisted energy transport". *J. Phys. Chem B* **118**, 10588-10594 (2014). PMID: 25141219.
- [46] F. Caycedo-Soler, F. J. Rodríguez, L. Quiroga and N. F. Johnson - "Interplay between excitation kinetics and reaction-center dynamics in purple bacteria". *New J. Phys.*, **12**, 095008 (2010).
- [47] F. Caycedo-Soler, F. J. Rodríguez, L. Quiroga and N. F. Johnson - "Light-harvesting mechanism of bacteria exploits a critical interplay between the dynamics of transport and trapping". *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 158302 Apr (2010).
- [48] B. Witt and F. Mintert - "Stationary quantum coherence and transport in disordered networks". *New J. Phys.* **15**, 093020 (2013).
- [49] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd and A. Aspuru-Guzik - "Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer," *J. Chem. Phys.*, **129**, 174106 (2008).
- [50] G. S. Engel *et al.* - "Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems". *Nature* **446**, 782-786 (2007).
- [51] F. Fassioli, R. Dinshaw, P. C. Arpin and G. D. Scholes - "Photosynthetic light harvesting: excitons and coherence". *J. R. Soc. Interface* **11** (92), 20130901-20130901 (2013).
- [52] G. D. Scholes - "Quantum-coherent electronic energy transfer: Did nature think of it first?". *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2-8 (2010).

- [53] C. Smyth, F. Fassioi and G. D. Scholes - "Measures and implications of electronic coherence in photosynthetic light-harvesting". *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 3728-3749 (2012).
- [54] M. Levitt, A. Warshel - "Computer simulation of protein folding". *Nature*. **253** (5494): 694-698 (1975). PMID 1167625.
- [55] A. Warshel, M. Levitt - "Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme". *J. Mol. Biol.* **103** (2). 227-249 (1976). PMID 985660.
- [56] M. J. Boniecki, G. Lach, W. K. Dawson, K. Tomala, P. Lukaszczyk, T. Soltysinski, M. K. Rother, J. M. Bujnicki - "SimRNA: a coarse-grained method for RNA folding simulations and 3D structure prediction". *Nucleic Acids Res.***44** (7): e63-e63 (2016). PMID 26687716.
- [57] D. A. Potoyan, A. Savelyev, G. A. Papoian - "Recent successes in coarse-grained modeling of DNA". *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci.* **3** (1): 69-83 (2013). ISSN 1759-0884.
- [58] R. Baron, D. Trzesniak, A. H. de Vries, A. Elsener, S. J. Marrink, W. F. van Gunsteren - "Comparison of Thermodynamic Properties of Coarse-Grained and Atomic-Level Simulation Models". *Chem. Phys. Chem.* **8** (3): 452-461 (2007). ISSN 1439-7641.
- [59] C. A. López, A. J. Rzepiela, A. H. de Vries, L. Dijkhuizen, P. H. Hünenberger, S. J. Marrink - "Martini Coarse-Grained Force Field: Extension to Carbohydrates". *J. Chem. Theory. Comput.* **5** (12): 3195-3210 (2007). ISSN 1549-9618.
- [60] F. Rossi - "Theory of semiconductor quantum devices: microscopic modeling and simulation strategies". *Springer Science & Business Media* (2011).
- [61] J. Rivnay, R. M. Owens and G. G. Malliaras - "The rise of organic bioelectronics". *Chem. Mater* **26**, 679-685 (2013).
- [62] R. Hoffmann - "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons.". *J. Chem. Phys.* **39** (6), 1397, 1963.
- [63] J. J. Sakurai - "Modern Quantum Mechanics". (1st ed.), Addison-Wesley Publishing Company Inc, (1994).

- [64] C. F. A. Negre, V. C. Fuertes, M. B. Oviedo, F. Y. Oliva and C. G. Sánchez - "Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye–Nanoparticle Complex". *J. Phys. Chem. C*, **116** (28), 14748, 2012.
- [65] G. Lindblad - "On the generators of quantum dynamical semigroups". *Commun. Math. Phys.*, **48** (2), 119, 1976.
- [66] A. Kossakowski - "On quantum statistical mechanics of non-Hamiltonian systems". *Rep. Math. Phys.*, **3** (4), 247, 1972.
- [67] H.-P. Breuer, F. Petruccione - "The Theory of Open Quantum Systems". Oxford University Press, (2002).
- [68] N. Renaud, M. A. Harris, A. P. Singh, Y. A. Berlin, K. A. Ratner, M. R. Wasielewski and F. C. Grozema, - "Deep-hole transfer leads to ultrafast charge migration in DNA hairpins". *Nature chemistry*, **8**(11), 1015-1021 (2016).
- [69] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi - "Monte Carlo wave-function approach to the quantum-phase dynamics of a dissipative molecular system interacting with a single-mode amplitude-squeezed field". *J. Chem. Phys.*, **119**, 12106, 2003.
- [70] D. Credgington, F. C. Jamieson, B. Walker, T.-Q. Nguyen and J. R. Durrant, "Quantification of geminate and non-geminate recombination losses within a solution-processed small-molecule bulk heterojunction solar cell," *Adv. Mat.*, **24**, 2135–2141 (2012).
- [71] S. Saito, and A. Oshiyama - "Cohesive mechanism and energy bands of solid C 60." *Phys Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [72] R. A. Street, S. Cowan and A. J. Heeger - "Experimental test for geminate recombination applied to organic solar cells". *Phys. Rev. B*, **82**, 121301 (2010).
- [73] T. M. Clarke, A. Ballantyne, S. Shoaee, Y. W. Soon, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson and J. R. Durrant - "Analysis of charge photogeneration as a key determinant of photocurrent density in polymer: Fullerene solar cells". *Adv. Mat.*, **22**, 5287–5291 (2010).

- [74] R. D. Pensack and J. B. Asbury - "Beyond the adiabatic limit: Charge photogeneration in organic photovoltaic materials". *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2255–2263 (2010).
- [75] J. Kniepert, M. Schubert, J. C. Blakesley and D. Neher - "Photogeneration and recombination in p3ht/pcbm solar cells probed by time-delayed collection field experiments". *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 700-705 (2011).
- [76] R. Mauer, I. A. Howard and F. Laquai - "Effect of nongeminate recombination on fill factor in polythiophene/methanofullerene organic solar cells". *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3500-3505 (2010).
- [77] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, "Charge generation and recombination dynamics in poly(3-hexylthiophene)/fullerene blend films with different regioregularities and morphologies". *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154-6164 (2010). PMID: 20373809.
- [78] I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister and F. Laquai, "Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in polythiophene:fullerene organic solar cells". *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14866-14876 (2010). PMID: 20923187.