



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Artur Marx Andermann

**Estudo Teórico do Processo de Fotogeração de Portadores de  
Carga em Interfaces Orgânicas**

FLORIANÓPOLIS  
2022

Artur Marx Andermann

**Estudo Teórico do Processo de Fotogeração de Portadores de Carga em Interfaces Orgânicas**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Física.  
Orientador: Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego

FLORIANÓPOLIS  
2022

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

Andermann, Artur Marx

Estudo teórico do processo de fotogeração de portadores de carga em interfaces orgânicas / Artur Marx Andermann ; orientador, Luis Guilherme de Carvalho Rego , 2022.  
102 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Física. 2. Modelo Teórico. 3. Transferência de Cargas. 4. Vibrações Moleculares. 5. Sistemas Quânticos Abertos. I. Rego , Luis Guilherme de Carvalho . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Artur Marx Andermann

## **Estudo Teórico do Processo de Fotogeração de Portadores de Carga em Interfaces Orgânicas**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Graziâni Candioto  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marlus Koehler  
Universidade Federal do Paraná

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Física.

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Souto Ribeiro  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
Orientador

FLORIANÓPOLIS, 2022.

## **AGRADECIMENTOS**

Desenvolver uma tese de doutorado é trilhar um caminho inexplorado, através de uma trajetória fortuita, repleta de reveses e dificuldades. Inúmeras pessoas se fizeram importantes na decorrência desta tese, e algumas, imprescindíveis. Isto posto, tão laboriosa quanto a pesquisa e elaboração deste trabalho é enumerar as pessoas que participaram desta trajetória.

Em poucas palavras, gostaria de agradecer à FAPESC pelo apoio financeiro. Ao professor e orientador Luis Guilherme de Carvalho Rego, pelo grande apoio, e ao professor Kahio Tibério Mazon, pela grande ajuda prestada. Ao professor Felipe Arretche e ao grupo de pesquisa GFAM, pela oportunidade de colaboração. Ao PPGFSC UFSC, pela oportunidade de cursar o doutorado e pela estrutura fornecida.

Agradeço à minha família, por todo o apoio durante esta jornada, em especial aos meus pais, pela educação e confiança fornecidos. Aos meus irmãos, por permanecerem ao meu lado e me apoiarem. Agradeço imensamente minha namorada, Guidyan Anne, e meus sogros, pelo companheirismo e força propiciados durante este tempo.

Obrigado a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Nos últimos anos, o rápido crescimento na eficiência de conversão de energia das células solares orgânicas foi propiciado, em grande parte, por novos materiais aceitadores de elétrons, com a utilização de moléculas não derivadas do fulereno. O rápido aumento da eficiência, de 12% em 2018 a 18% em 2021, gerou um grande estímulo para essa área de pesquisa. Porém, os mecanismos fundamentais de dissociação dos éxcitons nas interfaces orgânicas e os efeitos de recombinação não são completamente entendidos, constituindo tópicos em desenvolvimento e assuntos de diversos trabalhos. Esta tese apresenta um modelo teórico híbrido quântico clássico aplicado na descrição da fotogeração em interfaces orgânicas. O modelo utiliza o formalismo dos sistemas quânticos abertos na aproximação de Redfield para descrever o transporte das cargas e a dissipação quântica que afeta o sistema, causada pelo ambiente. O método de Ehrenfest é utilizado de forma complementar ao de Redfield, descrevendo classicamente as vibrações moleculares, o que possibilita a investigação dos acoplamentos vibrônicos de Holstein e Peierls, bem como dos efeitos coerentes. Além disso, um termostato clássico é utilizado no controle da energia cinética do sistema, permitindo ao sistema transferir energia com o ambiente. Os efeitos de recombinação são implementados por meio da sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco. Variando a diferença de energia entre o LUMO do doador e do aceitador ( $E_{DA}$ ), verificamos que o melhor rendimento de coleta energética das cargas acontece próximo à energia de reorganização do sistema, exibindo os três regimes da teoria de Marcus-Levich-Jortner (MLJ) para a transferência de elétrons. Os acoplamentos vibracionais produzem um efeito geral de melhoria na geração de cargas livres, porém, desempenham papéis diferentes: o mecanismo de relaxação de Holstein diminui a geração de cargas, enquanto que os acoplamentos intermoleculares de Peierls melhoram a coleta eletrônica. Atribuímos esse efeito à formação do polaron, que relaxa os portadores para um nível de energia menor. Além disso, examinando a energia de ligação do par elétron-buraco em função do tempo, evidenciamos regimes distintos para a separação das cargas: a propagação excitônica independente da temperatura em uma escala de tempo abaixo de 100 fs, e a dissociação completa do estado de transferência transcorrendo dezenas a centenas de picossegundos, sendo dependente da temperatura. Comparamos a voltagem perdida pela recombinação com outros trabalhos teóricos e experimentais, notando o seu aumento para menores temperaturas devido à menor transferência e dissociação de cargas. Por fim, analisando a influência do campo elétrico externo, observamos um grande aumento na dissociação dos portadores para  $E_{DA}$  menor que a energia de reorganização, e pouca alteração nos outros regimes de transferência.

**Palavras-chave:** Sistemas quânticos abertos. Materiais orgânicos. Conversão energética.

## ABSTRACT

In recent years, the rapid increase in the power conversion efficiency of organic solar cells has been driven largely by new electron acceptor materials, with the use of non-fullerene molecules. The fast increase in efficiency, from 12% in 2018 to 18% in 2021, has generated a great stimulus for this area of research. However, the fundamental mechanisms of excitons dissociation at organic interfaces and the effects of recombination are not fully understood, constituting topics in development and subjects of several works. This thesis presents a quantum classic hybrid theoretical model applied to the description of photogeneration at organic interfaces. The model uses the formalism of open quantum systems in Redfield approximation to describe the transport of charges and the quantum dissipation that affects the system, caused by the environment. The Ehrenfest method is used in a complementary way to the Redfield method, classically describing molecular vibrations, which allows the investigation of Holstein and Peierls vibronic couplings, as well as the coherent effects. In addition, a classic thermostat is used to control the kinetic energy of the system, allowing the system to exchange energy with the environment. The recombination effects are implemented through the overlap of the electron and hole wave functions. Varying the energy difference between the LUMO of the donor and the acceptor ( $E_{DA}$ ), we verified that the best performance of charge collection happens close to the energy of reorganization of the system, showing the three regimes of the Marcus-Levich-Jortner (MLJ) for electron transfer. Vibrational couplings produce a general effect of improving the generation of free charges, however, they play different roles: the Holstein relaxation mechanism decreases the generation of charges, while the intermolecular Peierls couplings improve the electronic collection. We explain this effect to polaron formation, which relaxes carriers to a lower energy level. Furthermore, by examining the electron-hole binding energy, we evidence different regimes for charge separation: the temperature-independent excitonic spread on a time scale below 100 fs and the complete dissociation of the transfer state in tens to hundreds of picoseconds depending on the temperature. We compared the voltage lost by recombination with other theoretical and experimental works, noting the increase at lower temperatures due to less dissociation and charge transfer. Finally, analyzing the influence of the external electric field, we observed an increase in the dissociation of the carriers, observing an increase for  $E_{DA}$  smaller than the reorganization energy, and little reduction in the other transfer regimes.

**Keywords:** Open quantum systems. Organic materials. Energy conversion.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – a) Maiores eficiências registradas pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) em relação às células solares emergentes. As OSC são representadas pelos círculos vermelhos preenchidos. b) À esquerda: estruturas moleculares de alguns monômeros utilizados como doadores de elétrons (quadro verde), moléculas derivadas do fulereno (laranja) e NDF (azul); À direita: respectivos níveis de energia HOMO-LUMO. A diferença de energia entre o LUMO do doador e do aceitador é representada por  $E_{DA}$ , chamada de força energética de transferência (em inglês, *driving force*). O nome completo das moléculas P3HT, PCDTBT, PBDT-T, PM6, ITIC, e Y6 é disposto na lista de abreviatura e siglas. . . . . 18
- Figura 2 – Regimes de transferência eletrônica na teoria de Marcus. 1)  $-\Delta G < \lambda$ : regime normal; 2)  $-\Delta G = \lambda$ : regime sem ativação; 3)  $-\Delta G > \lambda$ : regime invertido. Temos o aumento de  $-\Delta G$  do regime normal ao regime invertido, conseqüentemente aumentando  $k_T$  na região  $-\Delta G < \lambda$ . Com  $-\Delta G = \lambda$ ,  $k_T$  atinge o seu valor máximo, e no regime invertido temos a diminuição de  $k_T$  com o aumento de  $-\Delta G$ . . . . . 20
- Figura 3 – a) Fotogeração de portadores em uma interface orgânica. O elétron (buraco) localiza-se nos níveis de energia LUMO (HOMO), representados no diagrama de energias, destacando os seguintes processos: 1) geração do éxciton pela absorção de um fóton; 2) formação do estado CT; 3) dissociação e difusão dos portadores de cargas livres. Os efeitos de recombinação podem acontecer durante os processos, diminuindo a eficiência fotovoltaica. b) O processo de recombinação radiativa pode originar outro éxciton, se um elétron absorver o fóton emitido (figura à esquerda). A recombinação não radiativa é mediada pela densidade de estados CT, gerando perdas de voltagem  $\Delta V_{nr}$  e eficiência irreversíveis (figura à direita). . . . . 22
- Figura 4 – Figura ilustrativa do modelo quântico-clássico desenvolvido neste trabalho. O sistema quântico total é particionado em sistema e ambiente. O sistema é modelado utilizando-se a aproximação granular, em que cada molécula é representada por um sítio circular localizado, e o ambiente através de infinitos osciladores harmônicos quânticos. A força de Ehrenfest ( $F^{eh}$ ) altera o raio dos sítios moleculares, e a transferência de cargas é descrita pelas matrizes densidades reduzidas do elétron/buraco ( $\sigma^{el/hl}$ ). . . . . 23

Figura 5 – Figura ilustrativa de um sistema total (S+B) constituído pelo sistema quântico (S) e ambiente (B). O operador densidade do sistema total é representado por $\rho$ , enquanto que $\sigma$ e $\rho_B$ são as matrizes densidade reduzidas do sistema e do ambiente, respectivamente. O espaço de Hilbert total é dado por $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$ , e o hamiltoniano total particionado na forma $H = H_S + H_B + H_{SB}$ . . . . .	26
Figura 6 – Representação esquemática da interface doadora-aceitadora. Em (a) representamos as energias da interface D-A. As camadas externas são os drenos de buraco (esquerda) e elétrons (direita). A flecha vertical indica a excitação do par elétron-buraco. O parabolóide descreve a superfície de energia potencial do sítio molecular, chamado de potencial de confinamento. O painel (b) retrata a configuração espacial da interface D-A. Cada molécula é descrita por um sítio localizado em uma estrutura 2D. Elétron e buraco podem ocupar o mesmo sítio ou sítios separados. . . . .	36
Figura 7 – Representação esquemática da relaxação eletrônica. A parábola descreve o potencial de confinamento sentido pelo elétron (ou buraco) com um perfil de onda gaussiano. No lado esquerdo (direito) temos um sítio desocupado, com energia de confinamento $\varepsilon_0(\varepsilon)$ e comprimento de confinamento correspondente $\ell_0(\ell)$ . A energia de relaxação é $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon$ . . . . .	38
Figura 8 – Heterojunção composta de 84 sítios, constituída pelos drenos de buraco, sítios doadores, sítios aceitadores e drenos de elétron. A fotoexcitação é considerada no meio da região doadora no instante inicial, como representado pelo círculo amarelo na figura. O raio dos sítios e o parâmetro de rede são representados em escala. . . . .	49
Figura 9 – Dinâmicas de termalização do sistema. A fotoexcitação não é considerada nessas simulações. O sistema troca calor com o ambiente, atingindo o equilíbrio térmico, ou seja, $T = T_B$ . As curvas preta, vermelha, verde e azul representam temperaturas do banho fixas em 400 K, 300 K, 200 K e 100 K. . . . .	51
Figura 10 – Energia total do sistema para diferentes intervalos de tempo $\Delta t$ . As curvas preta, vermelha, verde e magenta correspondem aos intervalos de integração numérica $\Delta t$ de 0,5 fs, 0,25 fs, 0,125 fs e 0,1 fs, respectivamente. . . . .	52

- Figura 11 – Comparação da dinâmica do elétron considerando dois sítios, doador e aceitador. As curvas representam a população do elétron dependente do tempo em cada sítio. As curvas preta (doador) e vermelha (aceitador) foram retiradas do trabalho [97], enquanto que as curvas laranja (doador) e verde (aceitador) foram calculadas pelo modelo apresentado neste trabalho. . . . . 53
- Figura 12 – a) População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes forças energéticas de transferência  $E_{DA} = E_{CB}(D) - E_{CB}(A)$ . b) Energia eletrônica coletada, definida como  $N_e \times E_{CS}$  em que  $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ . . . . . 55
- Figura 13 – População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ , e forças energéticas de transferência,  $E_{DA}$ . a)  $E_{DA} = 0$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV, c)  $E_{DA} = 0,3$  eV. A ilustração no canto superior direito elucidada a teoria de Marcus, representando a TE no regime normal, sem ativação e invertido, conforme  $E_{DA}$  aumenta. . . . . 57
- Figura 14 – Carga coletada nos drenos,  $N_e$  (vermelho) e  $N_h$  (azul), para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é  $E_{DA} = 0,3$  eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração. . . . . 58
- Figura 15 – Energia de ligação elétron-buraco dependente do tempo, dada por  $E_{\text{bind}} = \text{tr}[\sigma^{\text{el}}\Phi^{\text{el}} + \sigma^{\text{hl}}\Phi^{\text{hl}}]$ , para diferentes forças energéticas de transferência: a)  $E_{DA} = 0,3$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV e  $E_{DA} = 0$  eV. As temperaturas do banho são  $T_B = 400$  K (preto),  $T_B = 300$  K (vermelho),  $T_B = 200$  K (azul) e  $T_B = 100$  K (verde). As curvas pontilhadas representam a extrapolação da energia de ligação até 10 meV. . . . 60
- Figura 16 – Curvas paramétricas de  $N_e(t)$  vs  $N_h(t)$ , com e sem campo elétrico macroscópico na região da interface, para diferentes forças energéticas de transferência: a)  $E_{DA} = 0$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV, c)  $E_{DA} = 0,2$  eV e d)  $E_{DA} = 0,3$  eV. A curva diagonal tracejada indica a condição assintótica de dissociação instantânea do par elétron-buraco. . . . 62

Figura 17 – Gráficos da perda de voltagem por recombinação não radiativa em função da força energética de transferência. a) Comparação dos resultados obtidos neste trabalho ( $\Delta V^{rec}$ - curva vermelha) com os resultados teóricos e experimentais de Chen <i>et al.</i> [30] (curvas verde e preta) e Eisner <i>et al.</i> [32] (curva marrom). As curvas com resultados teóricos (experimentais) são compostas por círculos (triângulos) com diferentes materiais aceitadores, descritos à direita. A temperatura do ambiente é fixa em $T_B = 300$ K. b) Dependência de $\Delta V^{rec}$ para diferentes temperaturas do ambiente. As curvas preta, verde, vermelha e azul são calculadas com $T_B$ fixo em 100 K, 200 K, 300 K e 400 K, respectivamente. . . . .	63
Figura 18 – a) População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes forças energéticas de transferência $E_{DA} = E_{CB}(D) - E_{CB}(A)$ . b) Energia eletrônica coletada, definida como $N_e \times E_{CS}$ em que $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ . . . . .	65
Figura 19 – Carga recombinada dependente do tempo para diferentes $E_{DA}$ com temperaturas do ambiente fixas. A figura destaca a conservação de neutralidade da carga durante toda a dinâmica, ou seja, a carga recombinada de elétrons (curvas cheias) é igual a de buracos (círculos), com temperaturas do ambiente iguais a 100 K (preta), 200 K (vermelha), 300 K (verde) e 400 K (azul). . . . .	66
Figura E1 – Esquema ilustrativo representando a transferência de elétrons entre doador e aceitador, com as configurações nucleares do ambiente inclusas, simbolizadas por dipolos elétricos. As curvas parabólicas representam a energia livre envolvida na reação em função da diferença do mínimo de energia livre, $\Delta G$ , e energia de reorganização do íezimo modo vibracional, $\lambda_j$ . A energia de reorganização total é composta pelas componentes intra e inter moleculares. A curva verde representa a transferência do pacote de onda eletrônico. . . . .	94
Figura E2 – $J(\omega)$ de Drude-Lorentz para diferentes $\lambda$ e $\omega_c$ . À esquerda: $\hbar\omega_c = 165$ meV para diferentes energias de reorganização, $\lambda$ . À direita: $\lambda = 50$ meV para diferentes frequências de corte, $\hbar\omega_c$ . . . . .	96
Figura E3 – Comparação dos modelos de Marcus e Marcus-Levich-Jortner em relação aos dados experimentais. A curva vermelha representa o modelo MLJ com a equação de taxas (E9), enquanto que a curva verde representa o modelo de Marcus, com $k_{ET}$ dado por (E1). . . . .	97

Figura E4 – Carga coletada nos drenos, $N_e$ (vermelho) e $N_h$ (azul), para diferentes temperaturas do banho, $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é $E_{DA} = 0$ eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração. . . . .	98
Figura E5 – Carga coletada nos drenos, $N_e$ (vermelho) e $N_h$ (azul), para diferentes temperaturas do banho, $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é $E_{DA} = 0,1$ eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração. . . . .	99
Figura F1 – Heterojunção composta de 40 sítios, utilizada nas dinâmicas de recombinação deste apêndice. . . . .	100
Figura F2 – Gráficos da carga recombinada em função do tempo com e sem acoplamentos vibracionais de Holstein e Peierls, representada pelas curvas preta e vermelha, respectivamente. As dinâmicas utilizam o modelo de recombinação de Haberkorn considerando a interação e-b, com uma heterojunção composta por 40 sítios moleculares. . .	101
Figura F3 – Gráficos da carga recombinada em função do tempo com e sem interação e-b, dada pelo termo (46), representada pelas curvas preta e vermelha, respectivamente. As dinâmicas utilizam o modelo de recombinação de Haberkorn desconsiderando os acoplamentos de Holstein e Peierls, com uma heterojunção composta por 40 sítios moleculares. . . . .	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição e valores dos parâmetros utilizados nos resultados, a menos que indicado de outra forma. . . . .	50
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CS	Estado de Cargas Separado
CT	Estado de Transferência de Cargas
D-A	Doador-Aceitador
e-b	Elétron-Buraco
Eq.	Equação
ESDT	Equação de Schrödinger Dependente do Tempo
FDE	Função Densidade Espectral
Fig.	Figura
FRET	<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>
GS	Estado Fundamental
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
ITIC	<i>3,9 - bis(2-methylene - (3 - (1,1 - dicyanomethylene) - indanone)) - 5,5,11,11 - tetrakis (4 - hexylphenyl ) - dithieno [2,3-d:2',3'-d'] - s - indaceno [1,2-b:5,6-b'] dithiophene</i>
LE	Éxciton Local
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MDR	Matriz Densidade Reduzida
MLJ	Marcus-Levich-Jortner
NDF	Aceitadores Não derivados do Fulereno
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OSC	<i>Organic Solar Cell</i>
P3HT	<i>Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</i>
PBDT-T	<i>Poly{2,6'-4,8-di(5- ethylhexylthienyl) benzo[1,2-b;3,4-b] dithiophene-alt -5,5'-dibutyloctyl -3,6-bis(5-thiophen-2-yl) pyrrolo[3,4-c] pyrrole-1,4-dione}</i>
PCDTBT	<i>Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'- di - 2 - thienyl - 2',1',3'-benzothiadiazole)]</i>
PM6	<i>Poly[(2,6 - (4,8 - bis(5 - (2 - ethylhexyl - 3 - fluoro)thiophen - 2-yl) - benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene)) - alt - ( 5,5 - (1',3'-di-2- thienyl -5',7'-bis(2- ethylhexyl )benzo[1',2'-c:4',5'-c'] dithiophene-4,8-dione)]</i>
Y6	<i>2,2' - ((2Z,2'Z) - ((12,13-bis(2 - ethylhexyl) - 3,9 - diundecyl-12,13 - dihydro-[1,2,5] thiadiazolo[3,4-e] thieno[2",3":4',5'] thieno[2',3':4,5] pyrrolo[3,2-g] thieno[2',3':4,5] thieno[3,2-b] indole-2,10-diyl) bis(methanylylidene)) bis(5,6 - difluoro-3- oxo- 2,3-dihydro-1H - indene-2,1 - diylidene)) dimalononitrile</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta V_{nr}$	Perda de voltagem por radiação não radiativa
$E_{CT}$	Energia do estado CT
$\rho$	Matriz densidade do sistema total
$H_S$	Hamiltoniano do sistema
$H_B$	Hamiltoniano do ambiente
$H_{SB}$	Hamiltoniano de interação sistema-ambiente
$\sigma$	Matriz densidade reduzida do sistema
$\mathcal{P}$	Superoperador de projeção
$\rho_B$	Matriz densidade reduzida do ambiente
$R_{abcd}$	Tensor de Redfield
$J$	Função densidade espectral
$E_{CB}(D)$	Energia do nível de condução do material doador
$E_{CB}(A)$	Energia do nível de condução do material aceitador
$E_{VB}(D)$	Energia do nível de valência do material doador
$E_{VB}(A)$	Energia do nível de valência do material aceitador
$E_{opt}^g(D)$	Energia do gap óptico do material doador
$E_{opt}^g(i)$	Energia do gap óptico do $i$ -ésimo sítio
$E_{CS}$	Energia do estado de cargas separado
$\ell_j$	Raio de confinamento do $i$ -ésimo sítio
$\varepsilon_j$	Energia de confinamento do $i$ -ésimo sítio
$\Phi_i^{el/hl}$	Energia de interação eletrostática do $i$ -ésimo sítio
$V_{ij}$	Acoplamento eletrônico entre os sítios $i$ e $j$
$E_{cin}$	Energia cinética
$\lambda_B$	Parâmetro de reescala de velocidades do termostato de Berendsen
$F_k^{t\u00e9rmica}$	Força perturbativa relacionada ao termostato cl\u00e1ssico e associada ao $k$ -\u00e9simo s\u00edtio
$F^{eh}$	For\u00e7a de Ehrenfest
$F_k^{res}$	For\u00e7a perturbativa restauradora associada ao $k$ -\u00e9simo s\u00edtio
$W^{eh}$	Trabalho realizado pela for\u00e7a de Ehrenfest
$Q^{t\u00e9rmica}$	Energia t\u00e9rmica trocada por meio do termostato cl\u00e1ssico
$EQE_{EL}$	Efici\u00eancia Qu\u00e2ntica de Eletroluminesc\u00eancia
$ \psi^\eta(t)\rangle$	Fun\u00e7\u00e3o de onda do el\u00e9tron ou buraco
$N_e$	Popula\u00e7\u00e3o de el\u00e9tron coletado
$N_h$	Popula\u00e7\u00e3o de buraco coletado
$k_R$	Taxa de recombina\u00e7\u00e3o
$W_i^{rec}$	Energia perdida no $i$ -\u00e9simo s\u00edtio por efeito de recombina\u00e7\u00e3o

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA DOS SISTEMAS QUÂNTICOS ABERTOS: MODELO PARA A TRANSFERÊNCIA DE CARGAS E DISSIPACÃO QUÂNTICA</b>	<b>25</b>
2.1	OS SISTEMAS QUÂNTICOS ABERTOS E A SEPARAÇÃO DOS GRAUS DE LIBERDADE DO SISTEMA (S) E DO AMBIENTE (B)	25
2.1.1	<b>Decomposição do sistema total</b>	<b>26</b>
2.1.2	<b>Método dos superoperadores de Nakajima-Zwanzig</b>	<b>27</b>
2.1.3	<b>Aproximações de Born-Markov</b>	<b>28</b>
2.1.4	<b>Equação mestra representada nos autoestados de <math>H_S</math></b>	<b>29</b>
2.2	ACOPLAMENTOS VIBRACIONAIS DE HOLSTEIN E PEIERLS	30
2.2.1	<b>Interação sistema-ambiente</b>	<b>30</b>
2.2.2	<b>Cálculo das taxas quânticas de dissipação</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>DESCRIÇÃO DOS HAMILTONIANOS DO SISTEMA E VIBRACIONAL, E EFEITOS DE RECOMBINAÇÃO</b>	<b>35</b>
3.1	DESCRIÇÃO DO MODELO PARA A INTERFACE D-A	35
3.2	HAMILTONIANO DO SISTEMA	37
3.3	EFEITOS VIBRÔNICOS NO FORMALISMO DE EHRENFEST	39
3.4	HAMILTONIANO VIBRACIONAL E TERMOSTATO DE BERENDSEN	41
3.5	RECOMBINAÇÃO RADIATIVA E NÃO RADIATIVA	42
3.5.1	<b>Modelo de Haberkorn</b>	<b>43</b>
3.5.2	<b>Modelo de recombinação elétron-buraco</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>
4.1	PREPARAÇÃO DO SISTEMA	48
4.1.1	<b>Termalização do sistema</b>	<b>50</b>
4.1.2	<b>Conservação da energia</b>	<b>51</b>
4.1.3	<b>Transferência de carga entre dois sítios</b>	<b>52</b>
4.2	DIFERENÇA DE ENERGIA $E_{DA}$ E EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA	53
4.3	SEPARAÇÃO DAS CARGAS E EFEITOS VIBRÔNICOS	56
4.4	ENERGIA DE LIGAÇÃO ELÉTRON-BURACO	59
4.5	EFEITOS DO CAMPO ELÉTRICO NA DISSOCIAÇÃO DAS CARGAS	61
4.6	PERDA DE VOLTAGEM POR RECOMBINAÇÃO ELÉTRON-BURACO E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE A – SUPEROPERADORES DE PROJEÇÃO E EQUAÇÃO DE NAKAJIMA-ZWANZIG</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE B – TEOREMA DE LINDBLAD</b>	<b>85</b>

APÊNDICE C – CÁLCULO DAS TAXAS $R_{abcd}$ . . . . .	88
APÊNDICE D – CONTRIBUIÇÃO DE $\text{Im}\{\Gamma_{abcd}\}$ E DESVIO LAMB . . . . .	90
APÊNDICE E – TEORIA DE MARCUS PARA A TRANSFERÊNCIA DE CARGAS E FUNÇÃO DENSIDADE ESPECTRAL . . . . .	93
APÊNDICE F – DEPENDÊNCIA DOS EFEITOS DE RECOMBINA- ÇÃO COM OS ACOPLAMENTOS VIBRÔNICOS E A INTERAÇÃO ELÉTRON-BURACO . . . . .	100

## 1 INTRODUÇÃO

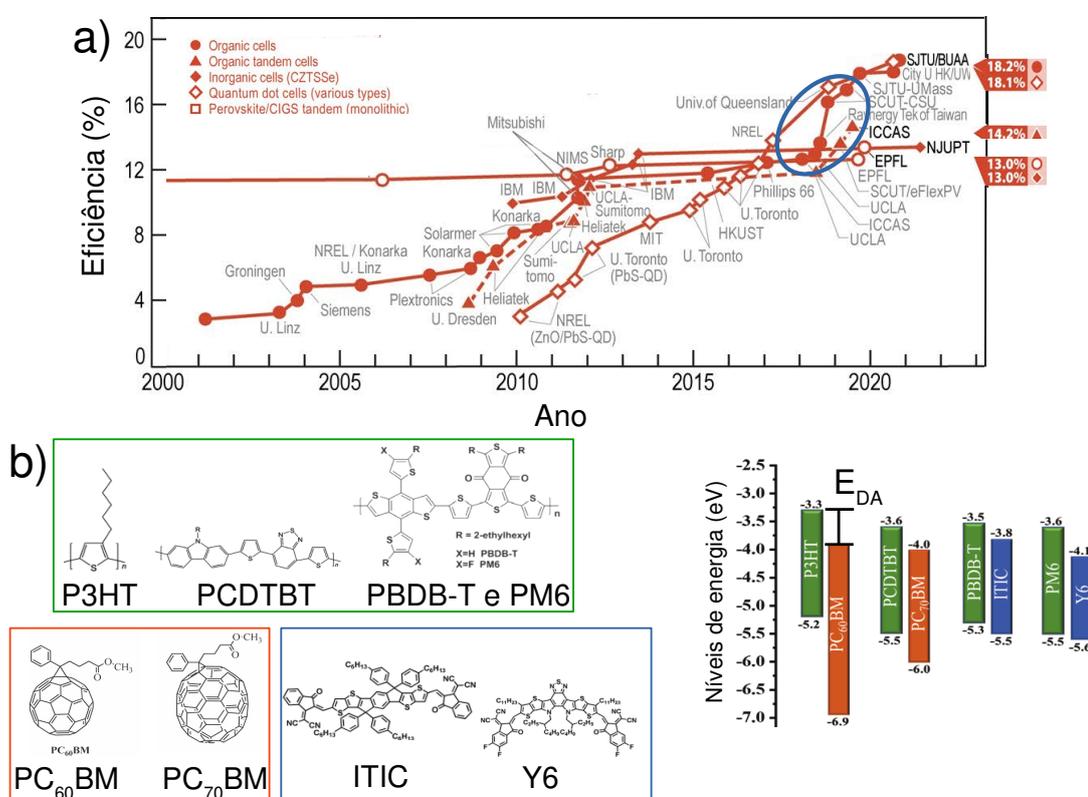
O interesse em energias renováveis vem aumentando, numa tentativa de reduzir a demanda global por combustíveis fósseis, devido à sua menor disponibilidade e a um maior entendimento dos efeitos nocivos dos diferentes gases poluentes [1]. Melhorias de eficiência no uso do petróleo e seus derivados podem ajudar a reduzir o seu consumo, porém, está claro que investimentos em fontes de energia alternativas são primordiais para atender à crescente demanda energética global [2]. As tecnologias fotovoltaicas são uma alternativa, por serem renováveis, e com eficiências podendo atingir patamares de 47%, no caso das células inorgânicas de multijunção [3]. Apesar de terem uma eficiência promissora, este não é o único fator que determina a aplicabilidade dessas tecnologias, posto que as células fotovoltaicas inorgânicas possuem limitações devido à sua competição direta com a indústria microeletrônica, aumentando os seus custos, e também devido a toxicidade dos seus constituintes [4].

Nesse contexto, os fotovoltaicos orgânicos, ou seja, as células solares nas quais a camada fotoativa consiste em materiais derivados do carbono, têm se destacado atualmente, pois oferecem potencialmente boas propriedades eletrônicas [5], baixo custo de produção e instalação [2], aplicáveis em substratos flexíveis [6] e em grandes extensões. Essas células podem ser produzidas de forma semitransparente [7], aumentando ainda mais as suas aplicações práticas, com materiais não tóxicos e abundantes [2]. Outra diferença fundamental entre as células solares orgânicas (OSC) e inorgânicas está associada ao seu funcionamento, uma vez que os materiais orgânicos possuem baixa constante dielétrica [8], fazendo com que suas excitações eletrônicas, chamadas de éxcitons, tenham energias de ligação da ordem de 200-500 meV [9, 10, 11]. Dessa forma, a grande maioria das células solares orgânicas apresentam, no mínimo, dois materiais (doador e aceitador de elétrons) para que os éxcitons se dissociem na interface, também chamada de heterojunção. Uma grande variedade de doadores poliméricos foram testados desde o surgimento das primeiras OSC. Já os aceitadores foram em grande parte baseados na molécula de fulereno ( $C_{60}$ ) e seus derivados [12], como por exemplo, as moléculas  $PC_{60}BM$  (*[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester*) e  $PC_{70}BM$  (*[6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester*), representadas na Fig. 1b.

Nas últimas quatro décadas, os aceitadores derivados do fulereno dominaram a área da fotovoltaica orgânica, definindo as diferentes propriedades eletrônicas e morfológicas dos dispositivos orgânicos e, conseqüentemente, estabelecendo as eficiências fotovoltaicas [9]. Além do progresso inicial, essas eficiências permaneceram aproximadamente estacionadas em 12% durante seis anos (2012 a 2018), como mostram os círculos vermelhos preenchidos na Fig. 1a. Após 2018 (como destacado em azul), percebe-se um aumento expressivo de eficiência nas OSC, atingindo atualmente patamares superiores a 18%, ou seja, um crescimento acelerado, uma vez que fo-

ram necessários 10 anos (2000 a 2010) para um ganho de aproximadamente 4% de eficiência. Esse progresso deve-se em grande parte ao desenvolvimento de novos aceitadores não derivados do fulereno (NDF), iniciado em 2015 com o trabalho de Lin *et al.* [13], que reportam a síntese de uma nova molécula aceitadora de elétrons, chamada de ITIC, representada na Fig. 1b. Em 2016, Liu *et al.* apresentam uma OSC com uma pequena força energética de transferência e separação de cargas eficiente [14]. Já em 2017, Zhao *et al.* produzem as primeiras OSC com NDF e eficiência superior às células orgânicas derivadas do fulereno (13,1%) [15].

Figura 1 – a) Maiores eficiências registradas pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) em relação às células solares emergentes. As OSC são representadas pelos círculos vermelhos preenchidos. b) À esquerda: estruturas moleculares de alguns monômeros utilizados como doadores de elétrons (quadro verde), moléculas derivadas do fulereno (laranja) e NDF (azul); À direita: respectivos níveis de energia HOMO-LUMO. A diferença de energia entre o LUMO do doador e do aceitador é representada por  $E_{DA}$ , chamada de força energética de transferência (em inglês, *driving force*). O nome completo das moléculas P3HT, PCDTBT, PBDB-T, PM6, ITIC, e Y6 é disposto na lista de abreviatura e siglas.



Fonte – a) Modificado de [3] (National Renewable Energy Laboratory - NREL). b) Modificado de [16].

O aumento de eficiência alcançado pelos novos materiais aceitadores, em relação às moléculas derivadas do fulereno, pode ser relacionado a algumas propriedades

dos fulerenos, entre elas: i) baixa absorção de fótons incidentes em uma parte relevante do espectro solar, limitando a capacidade de absorção e de geração de fotocorrente [17]; ii) baixa miscibilidade com diversos polímeros, ocasionado efeitos de instabilidade morfológica e agregação [17, 18]; iii) diferenças significativas entre os níveis de energia do doador e aceitador (D-A), o que tende a diminuir a tensão de circuito aberto [9], ou seja, os valores elevados de  $E_{DA}$  (representada na Fig. 1b à direita) ocasionam maiores perdas de voltagem de circuito aberto  $V_{OC}$  [9, 10, 19]. Em relação aos NDF, diferentes átomos e grupos funcionais tendem a aumentar os momentos de dipolo desses materiais, gerando uma maior separação intramolecular de cargas e consequente redução na energia de ligação do éxciton quando comparado ao caso não derivado do fulereno, como observado por Benatto *et al.* em um estudo sobre a fluoração dos NDF [20]. Além dos fatores de eficiência e fotogeração, as moléculas derivadas do fulereno apresentam alto custo de fabricação, especialmente para a molécula de maior performance, o C<sub>70</sub> [18]. De maneira geral, os NDF possuem menores forças energéticas de transferência em relação às moléculas orgânicas derivadas do fulereno, aumentando a corrente de circuito aberto, bem como a eficiência fotovoltaica.

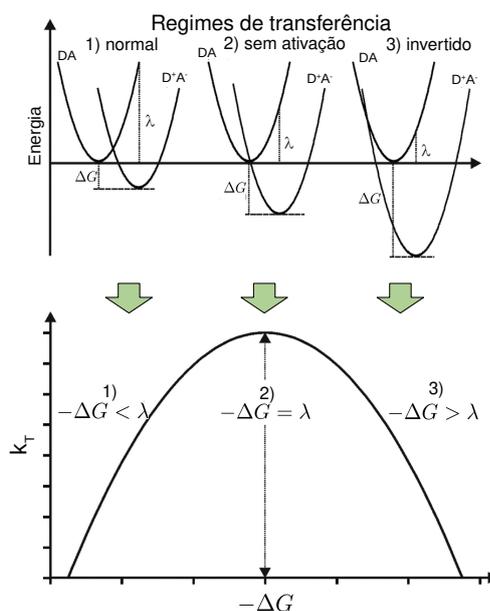
Os valores relativamente baixos de  $E_{DA}$  nos NDF (< 0,2 eV) [9, 21], e o consequente aumento da eficiência fotovoltaica eram inesperados, pois acreditava-se que um alto valor de  $E_{DA}$  (acima de 0,3 eV nas OSC derivadas do fulereno) era necessário para produzir uma dissociação excitônica eficiente [22, 23, 24, 25]. Muitos trabalhos analisaram os mecanismos fundamentais de dissociação do par elétron-buraco, contudo esta ainda é uma questão fundamental em discussão. Alguns fatores que influenciam a geração de portadores livres são: a desordem energética e os ganhos entrópicos [26, 27], a orientação molecular [22, 24, 28, 29], a hibridização do estado de carga transferida [21, 30, 31, 32], a criação de campos elétricos internos [8], os mecanismos vibrônicos coerentes [33, 34], a criação de polarons [11] e a agregação e consequente deslocalização do portador de carga. Percebe-se, portanto, uma variedade de efeitos de dissociação dos portadores de carga, propostos por diferentes trabalhos. Uma concordância é estabelecida em alguns pontos, dentre eles o mecanismo de fotogeração de cargas, representado na Fig. 3 e detalhado a seguir: 1) após a fotogeração ocorrer na camada doadora de elétrons, o par elétron-buraco permanece ligado enquanto difunde até a heterojunção; 2) ocorre a formação de um estado de transferência de cargas (CT); 3) a dissociação do par elétron-buraco seguida pelo transporte das cargas às camadas coletoras. Os efeitos de recombinação podem acontecer em qualquer etapa desse processo.

São necessários, portanto, no mínimo três estados para a descrição do transporte eletrônico: o estado de excitação local (LE), o estado fundamental (GS) e o estado de transferência de cargas (CT) [16, 30, 31]. Nas OSC com NDF, o estado CT pode separar-se em cargas livres (CS), recombinar ao estado GS ou se regenerar ao

estado LE. Dessa forma, esse estado modula a dissociação dos éxcitons, a recombinação (radiativa e não radiativa) e a separação das cargas, sendo o foco de diversos trabalhos experimentais e teóricos [22, 23, 29, 30, 31, 32].

Do ponto de vista teórico, as teorias de Marcus [35] e Marcus-Levich-Jortner (MLJ) [36] são comumente utilizadas no cálculo das taxas de transporte e recombinação das cargas. Essas taxas dependem, no caso da teoria de Marcus, da temperatura, da força energética de transferência (comumente denominada *driving force*, representada pela diferença de energia livre de Gibbs  $\Delta G$ ), bem como do acoplamento eletrônico entre D-A e da energia de reorganização ( $\lambda$ ), prevendo três regimes de transferência (ver Fig. 2): normal ( $|\Delta G| < \lambda$ ), sem ativação ( $|\Delta G| = \lambda$ ) e invertido ( $|\Delta G| > \lambda$ ). No caso normal/invertido, o aumento de  $|\Delta G|$  provoca o aumento/diminuição da taxa de transferência  $k_T$ , e no regime sem ativação a taxa de transferência é máxima, uma vez que a barreira energética é inexistente nesse caso. A teoria de Marcus é bem sucedida no cálculo das taxas, e utilizada por diversos trabalhos [8, 16, 25, 29, 37], podendo também levar em consideração efeitos quânticos, como as sobreposições das funções de onda vibracionais (fatores de Franck-Condon). A descrição deste efeito pode ser modelada com a teoria de MLJ, melhorando ainda mais os valores das taxas em relação às medidas experimentais [29, 38], principalmente no regime invertido.

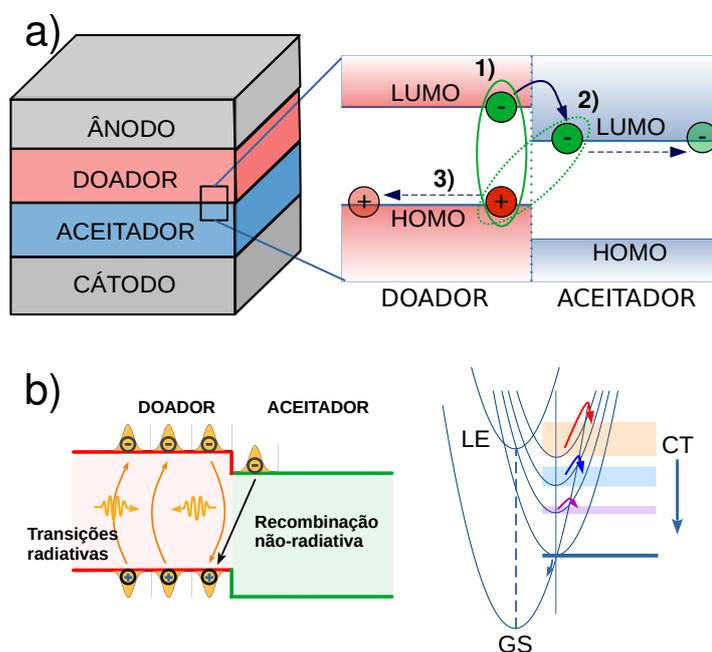
Figura 2 – Regimes de transferência eletrônica na teoria de Marcus. 1)  $-\Delta G < \lambda$ : regime normal; 2)  $-\Delta G = \lambda$ : regime sem ativação; 3)  $-\Delta G > \lambda$ : regime invertido. Temos o aumento de  $-\Delta G$  do regime normal ao regime invertido, consequentemente aumentando  $k_T$  na região  $-\Delta G < \lambda$ . Com  $-\Delta G = \lambda$ ,  $k_T$  atinge o seu valor máximo, e no regime invertido temos a diminuição de  $k_T$  com o aumento de  $-\Delta G$ .



Fonte – Modificado de [125].

Outro fator que limita a eficiência das OSC é a recombinação, que ocorre tanto de forma radiativa quanto não radiativa. No primeiro caso, o retorno do elétron ao HOMO produz um fóton, com energia igual à separação energética LUMO-HOMO. Esse fóton pode ser reabsorvido por outro elétron, criando um novo éxciton, que pode eventualmente ser dissociado [39, 40], como representado na Fig. 3b à esquerda. Porém, nos casos em que o espectro de emissão das moléculas doadoras se sobrepõe ao espectro de absorção das moléculas aceitadoras, o mecanismo FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*) pode gerar a desativação do éxciton na camada doadora, competindo com a transferência de cargas, como mostra o trabalho de Benatto e colaboradores [41]. No caso não radiativo, a recombinação não gera novos éxcitons, como representado à direita da Fig. 3b, onde a conversão interna da fotoexcitação ao estado GS é mediado pela densidade de estados CT, produzindo dissipação e vibrações moleculares (fônons). Dessa forma, uma célula solar ideal deve apresentar apenas recombinação radiativa no regime ideal de Shockley-Queisser [42]. As perdas de voltagem nas OSC por meio da recombinação não radiativa, simbolizadas por  $\Delta V_{nr}$ , chegam a 0,17 V em células orgânicas de alta eficiência. Este valor é ainda superior aos 0,04 V dos dispositivos inorgânicos de alta qualidade, representando uma grande fonte de perda de eficiência no caso dos materiais orgânicos [30]. Além disso, ao contrário dos seus correspondentes derivados do fulereno [43], os NDF não apresentam correlação entre  $\Delta V_{nr}$  e  $E_{CT}$ , o que não consegue ser explicado por modelos de apenas dois estados (GS e CT) [21].

Figura 3 – a) Fotogeração de portadores em uma interface orgânica. O elétron (buraco) localiza-se nos níveis de energia LUMO (HOMO), representados no diagrama de energias, destacando os seguintes processos: 1) geração do éxciton pela absorção de um fóton; 2) formação do estado CT; 3) dissociação e difusão dos portadores de cargas livres. Os efeitos de recombinação podem acontecer durante os processos, diminuindo a eficiência fotovoltaica. b) O processo de recombinação radiativa pode originar outro éxciton, se um elétron absorver o fóton emitido (figura à esquerda). A recombinação não radiativa é mediada pela densidade de estados CT, gerando perdas de voltagem  $\Delta V_{nr}$  e eficiência irreversíveis (figura à direita).

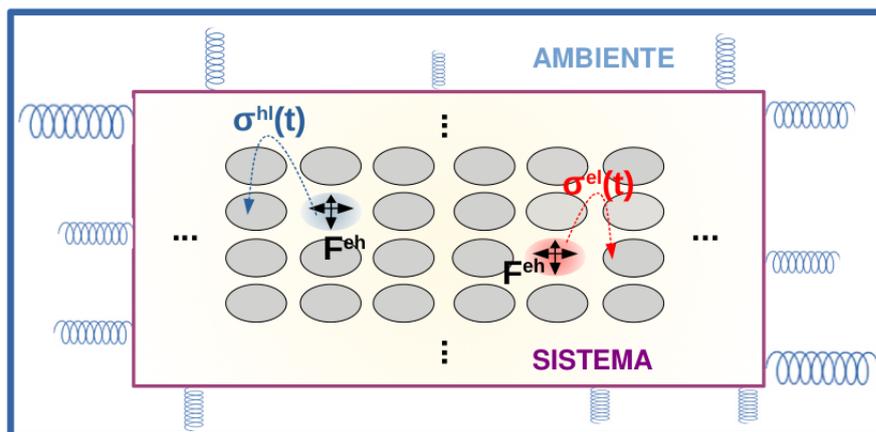


Fonte – O autor.

Nesta tese, abordaremos o processo de fotogeração de portadores de carga nas OSC por meio de um modelo híbrido quântico-clássico. A transferência de cargas e a dissipação quântica são tratadas utilizando-se o formalismo dos sistemas quânticos abertos na aproximação de Redfield. Nesse contexto, o sistema total é particionado em um ambiente externo que interage com o sistema quântico considerado (ver Fig. 4). Utilizamos as estruturas moleculares orgânicas para descrever esse sistema, empregando uma aproximação granular em duas dimensões (2D), em que cada molécula representa um sítio molecular localizado. As vibrações dos sítios moleculares são descritas classicamente, e os efeitos coerentes produzidos pelos portadores de carga descritos com o método de Ehrenfest, utilizado de forma complementar ao formalismo de Redfield e ilustrado na Fig. 4. A variação dos níveis de energia produzida pela interação vibrônica é chamada de acoplamento de Holstein, e permite que o modelo descreva a formação de polarons, observados principalmente para temperaturas

baixas.

Figura 4 – Figura ilustrativa do modelo quântico-clássico desenvolvido neste trabalho. O sistema quântico total é particionado em sistema e ambiente. O sistema é modelado utilizando-se a aproximação granular, em que cada molécula é representada por um sítio circular localizado, e o ambiente através de infinitos osciladores harmônicos quânticos. A força de Ehrenfest ( $F^{eh}$ ) altera o raio dos sítios moleculares, e a transferência de cargas é descrita pelas matrizes densidades reduzidas do elétron/buraco ( $\sigma^{el/hl}$ ).



Fonte – O autor.

Além do efeito vibracional intramolecular de Holstein, a vibração dos sítios modula seus acoplamentos eletrônicos, constituindo o efeito intermolecular de Peierls. Dessa forma, a dinâmica quântica do par e-b (elétron-buraco), em nosso modelo, apresenta os diferentes regimes cinéticos da teoria MLJ, uma vez que os efeitos vibracionais, em conjunto, diminuem a barreira energética de transferência eletrônica, com o regime sem ativação acontecendo para  $E_{DA} = 0,1$  eV. Observamos esse comportamento fazendo a variação de  $E_{DA}$  com a energia de reorganização e a temperatura do ambiente fixas. A energia cinética dos sítios é controlada com um termostato, que permite a sua transferência com o ambiente. Além disso, as diferentes  $E_{DA}$  apresentam uma formação de estado CT independente da temperatura em  $\approx 100$  fs, com uma dissociação completa dos portadores em uma escala de tempo de dezenas de picossegundos e termicamente ativada. Nos casos em que a força energética de transferência é baixa, verificamos uma maior coleta de energia eletrônica, evidenciando a maior eficiência das OSC com NDF. Isso se deve a dois principais fatores: aumento da transferência e dissociação do par e-b, nesse caso, por estar próximo ao regime sem ativação, e à menor perda de energia por efeitos de recombinação. A perda de voltagem pelo efeito da recombinação é comparada com diferentes trabalhos (teóricos e experimentais), fornecendo resultados semelhantes. Por fim, um campo elétrico externo é utilizado para avaliar a sua interação com a dissociação e o transporte das cargas.

Esta tese é organizada em cinco capítulos, mais apêndices. No capítulo 2, o método de separação sistema-ambiente e o dissipador quântico são apresentados. O capítulo 3 descreve o hamiltoniano do sistema e vibracional, bem como o efeito de recombinação. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos com as simulações dinâmicas e os cálculos apresentados nos capítulos anteriores, procedendo também com as discussões. Por fim, o capítulo 5 apresenta as considerações finais.

## 2 TEORIA DOS SISTEMAS QUÂNTICOS ABERTOS: MODELO PARA A TRANSFERÊNCIA DE CARGAS E DISSIPACÃO QUÂNTICA

Os sistemas quânticos abertos são usualmente descritos em termos do formalismo da matriz densidade reduzida (MDR) [45, 46, 47], com a utilização dos superoperadores de projeção para obter a equação mestra do sistema. A MDR é empregada na descrição da transferência de cargas e energia, com diversas aplicações. Por exemplo, Berkelbach *et al.* utilizam uma abordagem híbrida, tratando os modos de vibração com frequências altas por meio da MDR, e os modos com frequências baixas, através do método de Ehrenfest. Nesse caso, o modelo é aplicado na transferência de energia eletrônica em sistemas fotossintéticos [48, 49]. Egorova *et al.* modelam a dinâmica de transferência do elétron no limite ultrarrápido com as equações de Redfield. As transferências analisadas acontecem em uma escala de tempo de 10-100 fs, e são investigadas com a propagação temporal da MDR [50, 51]. Lee *et al.* discutem o transporte de elétrons em uma OSC unidimensional com um modelo híbrido Ehrenfest-Redfield, tratando o buraco de forma fixa no material doador [52].

A obtenção da equação mestra quântica requer uma separação dos graus de liberdade do sistema e do ambiente. Uma maneira matemática formal, usualmente utilizada, é a técnica dos superoperadores de projeção, derivada originalmente e de forma independente por S. Nakajima e R. Zwanzig [53, 54]. A equação resultante, chamada de equação de Nakajima-Zwanzig, é íntegro-diferencial, pouco utilizável diretamente por sua complexidade [45]. Porém, essa equação pode ser simplificada com as aproximações de Born-Markov, o que foi originalmente realizado por A. G. Redfield no contexto da física nuclear [55], dando origem a equação de Redfield.

Neste capítulo, utilizando o método de Nakajima-Zwanzig e as aproximações de Bork-Markov, a equação resultante de Redfield que relaciona as populações (parte diagonal da MDR) e coerências (parte não diagonal da MDR) será apresentada, constituindo ponto fundamental na descrição da dinâmica eletrônica do modelo.

### 2.1 OS SISTEMAS QUÂNTICOS ABERTOS E A SEPARAÇÃO DOS GRAUS DE LIBERDADE DO SISTEMA (S) E DO AMBIENTE (B)

No contexto da interação entre dois sistemas quânticos, frequentemente temos a situação em que poucas variáveis dinâmicas de interesse estão em contato com um ambiente que contém um número muito grande, ou até mesmo infinito, de variáveis. Nessas circunstâncias, a irreversibilidade da evolução temporal dos sistemas não permite, na maioria dos casos, a obtenção de uma função de onda que descreva a dinâmica completa das variáveis de interesse [47].

Dessa forma, definimos o sistema quântico aberto como um sistema quântico S (sistema) acoplado com outro sistema quântico B (banho), que representa o ambiente.

Os graus de liberdade do ambiente são, na maioria das vezes, mais numerosos do que as variáveis dinâmicas de interesse. Essas interações resultam em dissipações quânticas, causando a perda de coerência quântica do sistema para o ambiente.

### 2.1.1 Decomposição do sistema total

Desconsiderando-se a interação sistema-ambiente, a matriz densidade, ou operador densidade, é representada através de uma função de onda como

$$\rho(\mathbf{q}, t) = |\Psi(\mathbf{q}, t)\rangle\langle\Psi(\mathbf{q}, t)|. \quad (1)$$

$|\Psi(\mathbf{q}, t)\rangle$  é a função de onda dependente de um conjunto de coordenadas  $\mathbf{q}$ , e do tempo  $t$ . A evolução temporal do operador densidade no contexto do sistema isolado é descrita através da equação de Liouville-von-Neumann

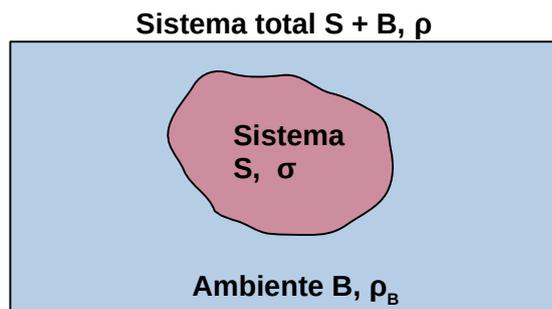
$$\frac{\partial\rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H(\mathbf{q}, t), \rho(\mathbf{q}, t)] = \mathcal{V}(\mathbf{q}, t)\rho(\mathbf{q}, t), \quad (2)$$

em que  $\mathcal{V}(\mathbf{q}, t)$  é chamado de *superoperador de Liouville*, uma vez que seus elementos são operadores do espaço de Hilbert (representado por  $\mathcal{H}$ ), com  $H(\mathbf{q}, t)$  sendo o hamiltoniano completo do sistema isolado. Para levarmos em consideração a interação do sistema (S) com o ambiente (B), expressamos o hamiltoniano total como a soma de três fatores

$$H = H_S + H_B + H_{SB}. \quad (3)$$

Neste contexto,  $H_S$  e  $H_B$  são denominados hamiltoniano do sistema (S), e do ambiente (B), respectivamente, enquanto  $H_{SB}$  descreve a interação entre ambos.

Figura 5 – Figura ilustrativa de um sistema total (S+B) constituído pelo sistema quântico (S) e ambiente (B). O operador densidade do sistema total é representado por  $\rho$ , enquanto que  $\sigma$  e  $\rho_B$  são as matrizes densidade reduzidas do sistema e do ambiente, respectivamente. O espaço de Hilbert total é dado por  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$ , e o hamiltoniano total particionado na forma  $H = H_S + H_B + H_{SB}$ .



Definimos os observáveis que se referem ao sistema S na forma  $A \otimes \mathbb{1}_B$ , em que  $A$  é um operador que age no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_S$ , e  $\mathbb{1}_B$  representa a identidade no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}_B$ . O ambiente é descrito de maneira usual como um conjunto de infinitos osciladores harmônicos que perturbam o sistema, ou seja, o hamiltoniano do ambiente é escrito na forma

$$H_B = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} + \frac{1}{2}), \quad (4)$$

em que  $b_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}^{\dagger}$  designam os operadores bosônicos do banho e  $\omega_{\alpha}$ , a frequência correspondente. A MDR do ambiente é utilizada de forma estacionária

$$\rho_B = \frac{e^{-\frac{H_B}{kT}}}{\text{tr}_B\{e^{-\frac{H_B}{kT}}\}}. \quad (5)$$

Utilizando (5), as correlações estatísticas dos operadores bosônicos para diferentes frequências são calculadas como

$$\langle b_{\alpha}^{\dagger} b_{\beta} \rangle_B = \delta_{\alpha\beta} n(\omega_{\alpha}), \quad (6)$$

sendo

$$n(\omega_{\alpha}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT}} - 1} \quad (7)$$

a distribuição de Bose-Einstein, que representa o número médio de fônons para um oscilador com frequência  $\omega_{\alpha}$  em equilíbrio térmico com temperatura  $T$ .

### 2.1.2 Método dos superoperadores de Nakajima-Zwanzig

Para obtermos informação sobre as variáveis de interesse, utilizamos o traço parcial dos graus de liberdade do ambiente na matriz densidade do sistema total

$$\sigma = \text{tr}_B\{\rho\}, \quad (8)$$

obtendo a matriz densidade reduzida  $\sigma$  associada ao sistema S. A equação de movimento das variáveis de interesse pode ser obtida através da técnica padrão dos superoperadores de projeção de Nakajima-Zwanzig [53, 54] (ver apêndice A). Introduzindo o *superoperador de projeção*

$$\mathcal{P}\rho = \text{tr}_B\{\rho\} \otimes \rho_B = \sigma \rho_B, \quad (9)$$

obtemos um estado produto tensorial sem correlações estatísticas entre o sistema e o ambiente. Podemos utilizá-lo para obter informação completa a respeito de  $\sigma$  na forma  $\sigma = \text{tr}_B\{\mathcal{P}\rho\}$ . Também introduziremos o superoperador complementar de (9)

$$\mathcal{Q}\rho = \rho - \mathcal{P}\rho, \quad (10)$$

que quando aplicado em  $\rho$ , fornece a correlação estatística entre o sistema e o ambiente, sendo nulo no caso de estados produto tensorial. O superoperador (10) implica na relação de identidade  $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = \mathbb{1}$ . Definindo o superoperador de Liouville

$$\mathcal{V}_t \rho = -\frac{i}{\hbar} [H_{SB}(t), \rho], \quad (11)$$

a equação diferencial para o operador densidade pode ser escrita como

$$\frac{d\rho}{dt} = \mathcal{V}_t \rho. \quad (12)$$

Aplicando  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$  em (12), e inserindo a relação de identidade definida anteriormente, obtemos um conjunto de equações diferenciais acopladas

$$\frac{d\mathcal{P}\rho}{dt} = \mathcal{P}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho + \mathcal{P}\mathcal{V}_t\mathcal{Q}\rho \quad (13)$$

$$\frac{d\mathcal{Q}\rho}{dt} = \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho + \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\mathcal{Q}\rho. \quad (14)$$

O método das funções de Green pode ser utilizado para resolver equação diferencial não homogênea (14), o que é detalhado no apêndice A. Desta forma temos

$$\mathcal{Q}\rho(t) = \int_0^t d\tau G(t, \tau) \mathcal{Q}\mathcal{V}_\tau \mathcal{P}\rho(\tau), \quad (15)$$

com  $G(t, \tau) = \hat{T} \exp \left[ \int_\tau^t dt' \mathcal{Q}\mathcal{V}_{t'} \right]$ . Substituindo (15) em (13), obtemos

$$\frac{d\mathcal{P}\rho(t)}{dt} = \int_0^t d\tau \mathcal{P}\mathcal{V}_t G(t, \tau) \mathcal{V}_\tau \mathcal{P}\rho(\tau), \quad (16)$$

chamada de equação de Nakajima-Zwanzig. Essa equação integro-diferencial descreve a evolução da matriz densidade reduzida do sistema, obtida por meio de  $\sigma = \text{tr}_B\{\mathcal{P}\rho\}$ . O estado do sistema em um tempo  $t$  depende da evolução temporal anterior, o que é chamado de efeito não markoviano. Os efeitos não markovianos são caracterizados pela memória na evolução temporal de  $\sigma$  [46]. Apesar dessa equação fornecer a dinâmica quântica exata nos graus de liberdade do sistema, sua utilização é complexa, pois além de envolver os efeitos de memória, o termo  $G(t, \tau)$  contém o superoperador de correlação estatística ordenado temporalmente [45]. Desta forma, faremos uma expansão perturbativa no acoplamento sistema-ambiente utilizando a aproximação de Born.

### 2.1.3 Aproximações de Born-Markov

Para simplificarmos (16), assumiremos que o acoplamento sistema-ambiente é fraco. Ou seja, os elementos do hamiltoniano  $H_{SB}$  são menores do que  $H_S + H_B$  e podem ser simplificados através de uma expansão perturbativa. Portanto, expandiremos  $G(t, \tau)$  em uma série de potências, restringindo a equação resultante até segunda

ordem em relação à  $H_{SB}$ . Essa aproximação é chamada de aproximação de Born. Mais detalhes são apresentados no apêndice A. Utilizando os superoperadores (9) e (11), e tomando o traço parcial em relação ao ambiente, temos

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(\tau), \sigma(\tau)\rho_B]] \right\}. \quad (17)$$

É evidente que a equação integro-diferencial (17) é não local no tempo, pois contém o termo  $\sigma(\tau)$  em seu argumento, ou seja, os estados em um determinado tempo dependem de toda a evolução anterior. Além disso, essa equação não garante a positividade de  $\sigma$ , pois não tem a forma geral da equação de Lindblad (ver apêndice B).

Dessa forma, mais duas aproximações serão feitas para continuar com o desenvolvimento da equação de Redfield, que será apresentada a seguir. Primeiramente, efeitos de memória serão omitidos com a substituição  $\sigma(\tau) \rightarrow \sigma(t)$ , ou seja, consideramos na evolução apenas o estado atual de  $\sigma$ , fornecendo a equação mestra de Redfield [45, 55]

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(\tau), \sigma(t)\rho_B]] \right\}. \quad (18)$$

Além disso, devido ao rápido decaimento das correlações do banho em relação à relaxação do sistema, faremos a substituição do limite superior de integração  $t \rightarrow \infty$ . Essa segunda aproximação é chamada aproximação da matriz densidade estacionária<sup>1</sup>, fornecendo a equação de Redfield no limite estacionário

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(\tau), \sigma(t)\rho_B]] \right\}. \quad (19)$$

#### 2.1.4 Equação mestra representada nos autoestados de $H_S$

Para descrever as variações promovidas pelo banho nas populações e coerências do sistema, utilizamos os autoestados do hamiltoniano do sistema

$$H_S|\varphi_a\rangle = E_a|\varphi_a\rangle. \quad (20)$$

Na representação da base adiabática,  $|\varphi_a\rangle$ , utilizamos a notação para a MDR e outros operadores na forma  $\langle\varphi_a|\sigma|\varphi_b\rangle = \sigma_{ab}$ . A utilização desta base tem como vantagem fornecer uma evolução temporal do sistema através dos autoestados de energia, ou seja,  $e^{\frac{-iH_S t}{\hbar}}|\varphi_a\rangle = e^{\frac{-iE_a t}{\hbar}}|\varphi_a\rangle$ . Além disso, na representação de interação o hamiltoniano  $H_{SB}$  é escrito na forma

$$\langle\varphi_a|H_{SB}(t)|\varphi_b\rangle = \langle\varphi_a|e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t}H_{SB}e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t}|\varphi_b\rangle \quad (21)$$

$$= \langle\varphi_a|e^{i\omega_{ab}t}\tilde{H}_{SB}(t)|\varphi_b\rangle, \quad (22)$$

<sup>1</sup>Muitos autores unem as duas aproximações designando-as conjuntamente como aproximação de Markov. As aproximações foram subdivididas com a finalidade de prover nitidez ao desenvolvimento. Uma breve discussão sobre o assunto pode ser encontrada em [51].

com  $\tilde{H}_{SB}(t) = \langle \varphi_a | e^{\frac{i}{\hbar} H_B t} H_{SB} e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t} | \varphi_b \rangle$  e  $\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ , em termos das autofrequências do sistema. Por meio destas definições, a equação de Redfield (19), local no tempo, pode ser escrita na representação adiabática como (ver apêndice C)

$$\frac{\partial \sigma_{ab}}{\partial t} = -i\omega_{ab}\sigma_{ab} + \sum_{cd} R_{abcd}\sigma_{cd} . \quad (23)$$

O primeiro termo no lado direito da equação leva em consideração a dinâmica quântica coerente do sistema S, o segundo termo, composto pelo tensor de Redfield  $R_{abcd}$ , descreve a interação não unitária de S com o ambiente. O tensor de Redfield pode ser escrito em termos das integrais temporais  $\Gamma_{abcd}^+$  e  $\Gamma_{abcd}^-$

$$R_{abcd} = \Gamma_{dbac}^+ + \Gamma_{dbac}^- - \sum_n \Gamma_{annc}^+ \delta_{db} - \sum_n \Gamma_{dnnc}^- \delta_{ac} , \quad (24)$$

com

$$\Gamma_{abcd}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{cd}\tau} \langle \langle \varphi_a | \tilde{H}_{SB}(\tau) | \varphi_b \rangle \langle \varphi_c | H_{SB} | \varphi_d \rangle \rangle_B , \quad (25)$$

$$\Gamma_{abcd}^- = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{ab}\tau} \langle \langle \varphi_a | H_{SB} | \varphi_b \rangle \langle \varphi_c | \tilde{H}_{SB}(\tau) | \varphi_d \rangle \rangle_B , \quad (26)$$

em que  $\langle \dots \rangle_B$  indica as funções de correlação do ambiente. As integrais temporais (25) e (26) podem ser interpretadas como transformadas unilaterais de Fourier das funções de correlação do ambiente [46], e atuam como taxas quânticas de transição entre populações e coerências.

Essas taxas são números complexos, com a parte real descrevendo a dissipação de Redfield devido à interação do sistema com o ambiente. A parte imaginária introduz termos que modificam as autofrequências de transição  $\omega_{ab}$  [45, 46, 51, 56], e são detalhadas no apêndice D. Essas mudanças nas autofrequências são chamadas de *Lamb shifts*, e geralmente não fornecem contribuição relevante para as equações de  $\sigma$ .

## 2.2 ACOPLAMENTOS VIBRACIONAIS DE HOLSTEIN E PEIERLS

### 2.2.1 Interação sistema-ambiente

O acoplamento do sistema com o ambiente será descrito através do modelo de Holstein [57, 58, 59, 60, 52, 61, 62], que foi amplamente utilizado junto com o modelo de Peierls [63, 64] no estudo de efeitos polarônicos em cristais moleculares.

A teoria do polaron foi primeiramente desenvolvida nos trabalhos pioneiros de Holstein [58, 59], restrita a um modelo unidimensional com uma abordagem *tight-binding*. Nesse contexto, cada sítio molecular diatômico possui apenas um grau de liberdade vibracional  $x_n$ . O polaron pode ser caracterizado por seu tamanho comparativamente à rede cristalina. Nesses casos, assume-se uma interação linear entre os

graus de liberdade eletrônicos e vibracionais. Essa dependência origina uma interação do elétron com a rede cristalina considerada local, ou seja, modifica os parâmetros de cada sítio independentemente.

Em uma formulação posterior, Holstein *et al.* apresentam um estudo acerca do movimento adiabático dos elétrons em um meio contínuo e deformável [65]. Os resultados fornecem algumas propriedades da dinâmica eletrônica nesses meios: tanto as características do acoplamento do elétron com a rede cristalina quanto a dimensionalidade do sistema são importantes para a descrição polarônica. De forma geral, a dinâmica de cargas em um meio tridimensional é considerada qualitativamente distinta da versão unidimensional do problema.

A interação entre moléculas geralmente ocorre através da interação de Van der Waals, e as interações covalentes são responsáveis pela estabilidade molecular, o que resulta em fônons com diferentes características. Essa diferença sugere uma ampliação do modelo de Holstein para levar em consideração os efeitos intermoleculares, o que ficou conhecido como modelo de Peierls. O modelo de Holstein-Peierls foi utilizado por vários grupos, descrevendo corretamente o transporte de cargas em cristais moleculares [66, 67, 68].

Através da teoria de Holstein para a relaxação elétron-fônon intramolecular, e da teoria intermolecular de Peierls, o hamiltoniano de interação sistema-ambiente é escrito, respectivamente, como

$$H_{SB}^{\text{Holstein}} = \sum_{\alpha} \sum_i g_{i,\alpha} \hbar \omega_{\alpha} |i\rangle \langle i| (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}), \quad (27)$$

$$H_{SB}^{\text{Peierls}} = \sum_{\alpha} \sum_{i \neq j} g_{i,j,\alpha} \hbar \omega_{\alpha} |i\rangle \langle j| (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}), \quad (28)$$

contendo os parâmetros adimensionais  $g_{i,\alpha}$  e  $g_{i,j,\alpha}$ , que descrevem o acoplamento elétron-fônon associado aos sítios  $i$  e  $j$ , e o  $\alpha$ -ésimo modo do banho. A base  $\{|i\rangle, |j\rangle, |k\rangle, |l\rangle, \dots\}$  designa exclusivamente os estados quânticos formados pela base local diabática. A metodologia e os detalhes da escolha desses estados serão detalhados no próximo capítulo. Com a finalidade de prover clareza à notação, os autoestados serão representados como  $|\varphi_a\rangle \equiv |a\rangle$ . Portanto, denotamos a base adiabática na forma  $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle, \dots\}$ .

Nota-se que diferentemente do modelo de Holstein, o modelo de Peierls define  $H_{SB}$  de forma não diagonal, caracterizando as interações causadas pelas vibrações moleculares entre diferentes sítios. Utilizaremos o modelo de Holstein, hamiltoniano (27), para descrever a interação sistema-ambiente, uma vez que os efeitos intermoleculares serão modelados por meio dos acoplamentos eletrônicos entre os sítios, e apresentados no próximo capítulo. Através do hamiltoniano de interação (27), as

funções de correlação do ambiente podem ser escritas como

$$\begin{aligned} \langle\langle a|\tilde{H}_{SB}(\tau)|b\rangle\langle c|H_{SB}|d\rangle\rangle_B &= \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} g_{i,\alpha} g_{j,\beta} \hbar^2 \omega_\alpha \omega_\beta \langle a|i\rangle\langle i|b\rangle\langle c|j\rangle\langle j|d\rangle \times \\ &\times \text{tr}_B \left\{ (b_\alpha^\dagger(\tau) + b_\alpha(\tau))(b_\beta^\dagger + b_\beta)\rho_B \right\}. \end{aligned} \quad (29)$$

Utilizando a propriedade dos operadores bosônicos (6), bem como a distribuição de Bose-Einstein (7), as funções de correlação do ambiente são calculadas da seguinte maneira

$$\langle\langle a|\tilde{H}_{SB}(\tau)|b\rangle\langle c|H_{SB}|d\rangle\rangle_B = \sum_{\alpha} \sum_{i,j} C'_{i,\alpha} C'_{j,\alpha} \langle a|i\rangle\langle i|b\rangle\langle c|j\rangle\langle j|d\rangle \mathcal{C}(\omega_\alpha, \tau), \quad (30)$$

com os parâmetros de força de acoplamento

$$C'_{i,\alpha} = g_{i,\alpha} \hbar \omega_\alpha, \quad (31)$$

e juntamente com

$$\mathcal{C}(\omega_\alpha, \tau) = [n(\omega_\alpha) + 1]e^{-i\omega_\alpha\tau} + n(\omega_\alpha)e^{i\omega_\alpha\tau}, \quad (32)$$

forneendo a parte temporal de (30). A seguir, introduziremos as funções densidade espectral para prosseguirmos com o cálculo das taxas quânticas.

### 2.2.2 Cálculo das taxas quânticas de dissipação

Com o objetivo de simplificar as funções de correlação, introduziremos a chamada função densidade espectral (FDE)

$$J_{ij}(\omega) = \pi \sum_{\alpha} \frac{C'_{i,\alpha} C'_{j,\alpha}}{\hbar} \delta(\omega - \omega_\alpha) \quad (33)$$

A FDE ( $J_{ij}(\omega)$ ) pode ser interpretada como a densidade de estados do ambiente, introduzida através do termo  $\delta(\omega - \omega_\alpha)$ , ponderada pela força de acoplamento (31) [46, 62]. Mais detalhes sobre a FDE podem ser encontrados no apêndice E.

Para continuar com o cálculo das taxas quânticas (25) e (26), também introduziremos o termo  $\sum_i \Lambda_{ab}^i = \sum_i \langle a|i\rangle\langle i|b\rangle$  para deixar a notação mais compacta. Reiteramos que  $\{|a\rangle, |b\rangle, \dots\}$  e  $\{|i\rangle, |j\rangle, \dots\}$  representam as bases adiabáticas e diabáticas, respectivamente. Também assumiremos que os modos de fônons associados a diferentes sítios são decorrelacionados:  $J_{ij}(\omega) = J(\omega)\delta_{ij}$  [52, 56]. Dessa forma, calculando as taxas, temos

$$\Gamma_{abcd}^+ = \sum_i \frac{\Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i}{\pi \hbar} \int_0^\infty d\omega J(\omega) \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{cd}\tau} \mathcal{C}(\omega, \tau), \quad (34)$$

$$\Gamma_{abcd}^- = \sum_i \frac{\Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i}{\pi \hbar} \int_0^\infty d\omega J(\omega) \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{ab}\tau} \mathcal{C}^*(\omega, \tau). \quad (35)$$

Existem diferentes formas para a FDE, dependendo do tipo de sistema em estudo (ver apêndice E). As mais utilizadas são a FDE Ôhmica,  $J(\omega) = \pi\lambda \frac{\omega}{\omega_c} \exp(-\frac{\omega}{\omega_c})$ , e a de Drude-Lorentz,  $J(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2}$ , utilizada em todos os cálculos a seguir. A frequência de corte  $\omega_c$  determina o pico da FDE: para frequências muito menores que  $\omega_c$ , o reservatório se comporta como um banho Ôhmico, com  $J(\omega)$  linearmente dependente em  $\omega$ . Para frequências muito maiores, cai assintoticamente a zero. Além disso,  $J(\omega)$  é normalizada pela energia de reorganização

$$\lambda = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega}. \quad (36)$$

Utilizando a definição da função delta unilateral  $\int_0^\infty d\tau e^{\pm i(\omega \mp \Omega)\tau} = \pi\delta(\omega \mp \Omega) \pm iPV \frac{1}{\omega \mp \Omega}$ , a parte imaginária depende do valor principal de Cauchy. A parte real das taxas quânticas é dada por

$$\text{Re}\{\Gamma_{abcd}^+\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \frac{\Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i}{\pi\hbar} \int_0^\infty d\omega J(\omega) [(n(\omega) + 1)\delta(\omega + \omega_{cd}) + n(\omega)\delta(\omega - \omega_{cd})], \quad (37)$$

$$\text{Re}\{\Gamma_{abcd}^-\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \frac{\Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i}{\pi\hbar} \int_0^\infty d\omega J(\omega) [(n(\omega) + 1)\delta(\omega - \omega_{ab}) + n(\omega)\delta(\omega + \omega_{ab})]. \quad (38)$$

Precisamos, para prosseguir, calcular as integrais (37) e (38) analisando seus limites, uma vez que essas serão nulas para argumentos que estejam fora dos limites de integração. Dessa forma, temos a parte real das taxas

$$\text{Re}\{\Gamma_{abcd}^+\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i \begin{cases} J(\omega_{cd})n(\omega_{cd}) & \text{se } \omega_{cd} > 0 \\ J(\omega_{dc}) [n(\omega_{dc}) + 1] & \text{se } \omega_{dc} > 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) & \text{se } \omega_{cd} = 0 \end{cases} \quad (39)$$

$$\text{Re}\{\Gamma_{abcd}^-\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i \begin{cases} J(\omega_{ab}) [n(\omega_{ab}) + 1] & \text{se } \omega_{ab} > 0 \\ J(\omega_{ba})n(\omega_{ba}) & \text{se } \omega_{ba} > 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) & \text{se } \omega_{ab} = 0. \end{cases} \quad (40)$$

Para a FDE de Drude-Lorentz,  $\lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) = 2\lambda \frac{k_B T}{\hbar\omega_c}$ . A parte imaginária, chamada de desvio Lamb [45, 51], pode ser expressa em termos de integrais dependentes do valor principal de Cauchy, e precisa ser calculada numericamente

$$\text{Im}\{\Gamma_{abcd}^+\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i PV \int_0^\infty d\omega J(\omega) \left[ \frac{n(\omega)}{\omega - \omega_{cd}} - \frac{(n(\omega) + 1)}{\omega - \omega_{dc}} \right] \quad (41)$$

$$\text{Im}\{\Gamma_{abcd}^-\} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \Lambda_{ab}^i \Lambda_{cd}^i PV \int_0^\infty d\omega J(\omega) \left[ \frac{(n(\omega) + 1)}{\omega - \omega_{ab}} - \frac{n(\omega)}{\omega - \omega_{ba}} \right]. \quad (42)$$

A parte real das taxas determina a relaxação do sistema, enquanto que a parte imaginária contribui apenas na parte quântica coerente, alterando o comportamento das autofrequências  $\omega_{ab}$  [45, 46, 51, 56]. Em algumas condições, os acoplamentos entre as populações e coerências da equação mestra (23) podem ser negligenciados, tornando-a mais fácil de ser resolvida. Essa aproximação é chamada de aproximação secular<sup>2</sup>, onde assumimos que os termos degenerados nas autofrequências ( $\omega_{ab}$ ,  $\omega_{cd}$ ) influenciam a dinâmica muito mais do que os termos não degenerados. Dessa forma, consideramos as exponenciais  $e^{i(\omega_{ab}-\omega_{cd})t}$  apenas para os termos  $\omega_{ab} = \omega_{cd}$ , como realizado no apêndice D. Para sistemas em que a aproximação secular é válida, a contribuição da parte imaginária é geralmente pequena e pode ser desconsiderada (ver apêndice D). Todos os cálculos realizados nesta tese utilizam apenas a parte real das taxas quânticas: equações (39) e (40).

---

<sup>2</sup>Essa aproximação também é conhecida como *rotating-wave approximation*.

### 3 DESCRIÇÃO DOS HAMILTONIANOS DO SISTEMA E VIBRACIONAL, E EFEITOS DE RECOMBINAÇÃO

Neste capítulo, apresentamos o hamiltoniano do sistema  $H_S$  utilizado para descrever a dinâmica dos portadores de carga, desde a criação do elétron-buraco até a sua dissociação. A dinâmica depende de características da interface D-A, como dos níveis de energia dos sítios e seus acoplamentos eletrônicos, da reorganização vibracional e dos efeitos eletrostáticos de interação elétron-buraco. A polarização eletrônica é tratada de forma efetiva pelos efeitos vibracionais.

A descrição de  $H_S$  utiliza a base diabática (local) através de um modelo granular bidimensional, que também será detalhado neste capítulo. Através do modelo granular, as moléculas das OSC são representadas por circunferências, em que cada uma define um sítio localizado. Os diferentes raios de cada sítio, chamados de comprimento de confinamento e representados por  $\ell_j$ , são variáveis, modificando as energias dos sítios em um processo chamado de relaxação eletrônica. Nessa descrição, utilizamos a força de Ehrenfest, com as cargas alterando o comprimento de confinamento e descrevendo efeitos coerentes. Além disso, o termostato de Berendsen é utilizado para regular a energia cinética dos sítios. Os diferentes efeitos que alteram a dinâmica de  $\ell_j$  são descritos em um hamiltoniano vibracional.

Por fim, os efeitos de recombinação nas OSC são introduzidos, como a perda de voltagem por recombinação não radiativa,  $\Delta V_{nr}$ , e sua relação com a eficiência quântica externa eletroluminescente. Para descrevermos esses efeitos com a dinâmica quântica, os modelos de Haberkorn e de recombinação são detalhados. Um operador de recombinação é apresentado, de forma a garantir a neutralidade da carga nas simulações.

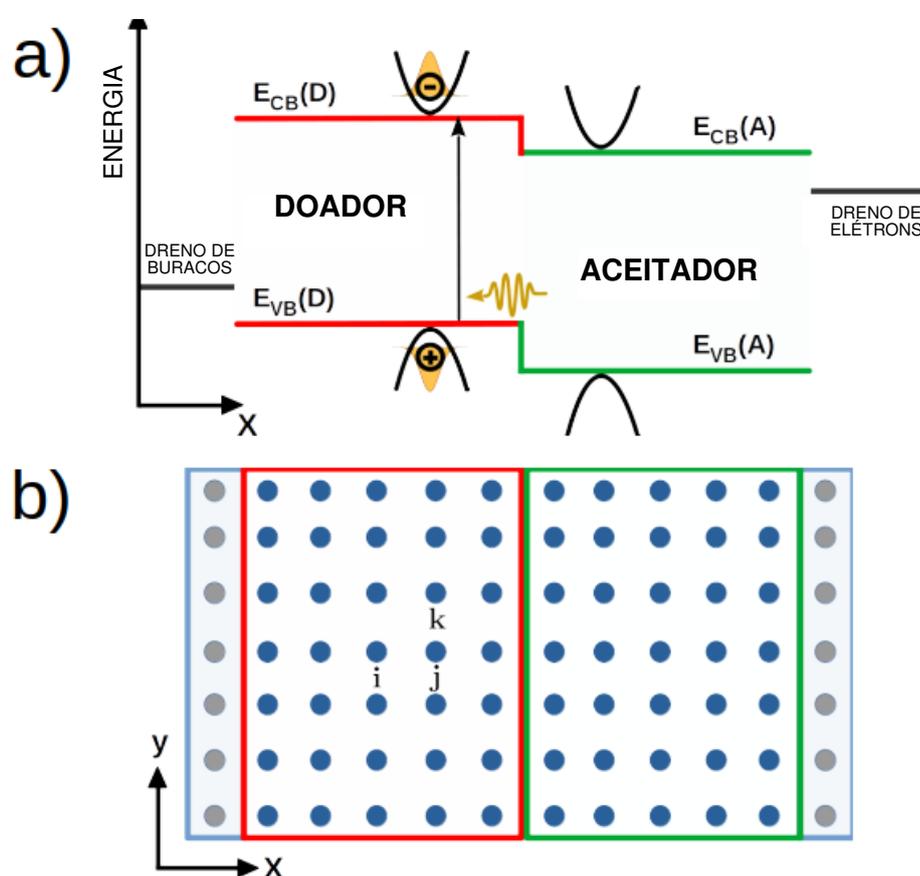
#### 3.1 DESCRIÇÃO DO MODELO PARA A INTERFACE D-A

Para fazer a descrição e modelagem da interface D-A, utilizaremos um modelo granular (*coarse-grained*). De acordo com esse modelo, as moléculas são representadas por sítios moleculares. As aplicações do modelo granular são utilizadas na modelagem computacional de estruturas moleculares, como proteínas [69] e membranas [70]. Nesse caso, representaremos cada sítio molecular por uma circunferência, com comprimento de confinamento variável.

Nesse contexto, a interface D-A será modelada como uma estrutura bidimensional (2D), por meio de uma junção planar [71] (ver a Fig. 6a). Após a fotoexcitação de um sítio molecular, o par elétron-buraco é formado na interface. O par elétron-buraco (e-b) dá origem a um estado de transferência de cargas (CT). Assumiremos que a fotoexcitação acontece em um sítio molecular no material doador, porém, como o modelo tem simetria partícula-buraco, os resultados são igualmente válidos para um éxciton

criado no material aceitador, em que a transferência do buraco ocorre do material aceitador para o material doador.

Figura 6 – Representação esquemática da interface doadora-aceitadora. Em (a) representamos as energias da interface D-A. As camadas externas são os drenos de buraco (esquerda) e elétrons (direita). A flecha vertical indica a excitação do par elétron-buraco. O paraboloide descreve a superfície de energia potencial do sítio molecular, chamado de potencial de confinamento. O painel (b) retrata a configuração espacial da interface D-A. Cada molécula é descrita por um sítio localizado em uma estrutura 2D. Elétron e buraco podem ocupar o mesmo sítio ou sítios separados.



Fonte – O autor.

A dinâmica do elétron ocorre nos níveis de condução  $E_{CB}(D)$  e  $E_{CB}(A)$  dos materiais doador e aceitador, respectivamente. Já o buraco percorre os níveis de valência, com energias  $E_{VB}(D)$  e  $E_{VB}(A)$ , como representado na Fig. 6a. Os sítios moleculares  $i, j, k$ , por exemplo, são destacados na estrutura representada na Fig. 6b, pertencentes à interface doadora.

O par elétron-buraco, ao ser criado, tem a energia do *gap* óptico do material opticamente ativo (em nosso modelo, o doador), dada por  $E_{opt}^g(D) = E_{CB}(D) - E_{VB}(D)$ . A atração coulombiana entre os portadores será definida a diante. Da mesma forma,

definimos o *gap* óptico do  $i$ -ésimo sítio como  $E_{\text{opt}}^g(i) = E_{CB}(i) - E_{VB}(i)$ . Após sua difusão, o par e-b dá origem ao estado CT, localizado na junção D-A. Se o estado CT for dissociado antes de o processo de recombinação acontecer, um par de cargas livres, chamado estado de cargas separadas (CS), é produzido. A energia correspondente a esse estado é  $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ .

As populações de elétron e buraco também podem ser coletadas nos seus respectivos drenos, com uma energia de 0,3 eV abaixo de  $E_{CB}(A)$  e 0,3 eV acima de  $E_{VB}(D)$ , respectivamente, vide Fig. 6. A coleta de cargas nos drenos é aplicada no modelo teórico para impedir a reflexão dos pacotes de onda nas bordas à direita e à esquerda da estrutura. Além disso, aplicamos a condição periódica de contorno nas extremidades verticais da estrutura.

### 3.2 HAMILTONIANO DO SISTEMA

O hamiltoniano do sistema,  $H_S$ , compreende os graus de liberdade do par e-b.  $H_B$  descreve os graus de liberdade do ambiente como os modos normais de vibração da estrutura D-A. A interação sistema-ambiente é especificada por  $H_{SB}$ , através do modelo de Holstein.

Assumiremos que os sítios moleculares sofrem uma reorganização vibracional quando a carga elétrica é localizada em um sítio molecular, como representado na Fig. 7. Esse mecanismo dá origem aos efeitos vibrônicos coerentes que serão descritos no contexto do método de Ehrenfest.

O estado localizado no sítio molecular é descrito pelo estado fundamental do oscilador harmônico quântico bidimensional. Dessa forma, ele é escrito como

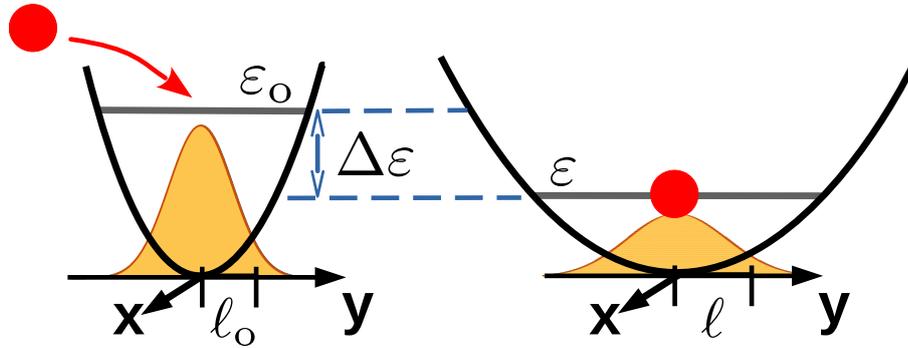
$$g(\vec{r} - \vec{R}) = \sqrt{\frac{2}{\pi\ell^2}} \exp \left[ -\left( \frac{\vec{r} - \vec{R}}{\ell} \right)^2 \right], \quad (43)$$

em que  $\vec{r}$  é o vetor com coordenadas  $(x, y)$ , e  $\vec{R}$  designa a posição do sítio molecular. Definimos também o comprimento de confinamento  $\ell$  do estado molecular localizado, dado por

$$\ell_j = \sqrt{2\hbar^2/(m_e\varepsilon_j)}, \quad (44)$$

com  $m_e$  sendo a massa efetiva do elétron e  $\varepsilon$  a sua energia de confinamento. Ou seja, para cada sítio molecular associa-se um potencial de confinamento parabólico. Dessa forma, elétron e buraco têm perfis de densidade locais na forma da gaussiana (43), com comprimento e energia dados por (44), como representado na Fig. 7. Reiteramos que o comprimento de confinamento, Eq. (44), representa o raio do respectivo sítio molecular, ilustrado na Fig. 6.

Figura 7 – Representação esquemática da relaxação eletrônica. A parábola descreve o potencial de confinamento sentido pelo elétron (ou buraco) com um perfil de onda gaussiano. No lado esquerdo (direito) temos um sítio desocupado, com energia de confinamento  $\varepsilon_0(\varepsilon)$  e comprimento de confinamento correspondente  $l_0(l)$ . A energia de relaxação é  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon$ .



Fonte – O autor.

A Fig. 7 ilustra que a transferência de elétrons e buracos nos sítios moleculares produz uma reorganização nas suas energias de confinamento, aumentando o comprimento de confinamento, o que é descrito pela Eq. (44). Esse efeito é motivado pela teoria intramolecular de Holstein, apresentada anteriormente. Os cálculos relacionados a esse efeito serão realizados através da teoria de Ehrenfest, que abordaremos adiante.

Por simplicidade, vamos tratar a base local  $|i\rangle$  composta pelos estados diabáticos como ortogonal. Nesse contexto, escrevemos o hamiltoniano do sistema como

$$H_S \equiv H^{\text{el/hl}} = \sum_i^N \left\{ E_i^{\text{el/hl}} + \varepsilon_i(t) - \Phi_i^{\text{el/hl}}(t) \right\} |i\rangle\langle i| + \sum_{i \neq j}^N V_{ij}(t) |i\rangle\langle j|, \quad (45)$$

em que  $N$  denota o número total de sítios moleculares na interface D-A.  $E_i^{\text{el/hl}}$  representa os níveis de energia dos sítios doadores e aceptadores, descritas anteriormente, definida de forma que  $E_i^{\text{el}} \equiv E_i^{\text{CB}}$  e  $E_i^{\text{hl}} \equiv E_i^{\text{VB}}$ .  $\varepsilon_i(t)$  é a energia de confinamento associada ao sítio molecular  $i$ , dada por (44). Por fim,  $\Phi_i^{\text{el/hl}}(t)$  representa a interação eletrostática entre elétron e buraco, dada por um potencial de campo médio

$$\Phi_i^{\text{el/hl}}(t) = \xi_{\text{bind}} \left( \sum_j \frac{P_j^{\text{hl/el}}}{(1 + d_{ij})} \right), \quad (46)$$

com  $\xi_{\text{bind}}$  igual para elétron e buraco.  $P_j^{\text{el}}$  ( $P_j^{\text{hl}}$ ) designa a ocupação de elétron (buraco) no sítio  $j$ , e  $d_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ , a distância entre os sítios  $i$  e  $j$ . Dessa forma, a energia total de ligação entre as cargas é dada por  $E_{\text{bind}} = \text{tr}\{\sigma^{\text{el}}\Phi^{\text{el}} + \sigma^{\text{hl}}\Phi^{\text{hl}}\}$ , com  $\sigma^{\text{el/hl}}$  representando

a MDR do elétron/buraco. O acoplamento  $V_{ij}$  entre os sítios moleculares é dado por

$$V_{ij} = V_0 F(\ell_i, \ell_j, d_{ij}) = V_0 \left[ \frac{2\ell_i \ell_j}{\ell_i^2 + \ell_j^2} \exp\left(\frac{-d_{ij}^2}{\ell_i^2 + \ell_j^2}\right) \right], \quad (47)$$

em que  $V_0$  é a constante de acoplamento eletrônico. O fator de forma  $F$  resulta do *overlap* entre as integrais gaussianas dos sítios  $i$  e  $j$ ,

$$F(\ell_i, \ell_j, d_{ij}) = \int g_i(\vec{r} - \vec{R}_i) g_j(\vec{r} - \vec{R}_j) dx dy. \quad (48)$$

A dependência temporal de  $\varepsilon_i(t)$  e  $V_{ij}(t)$  dá origem aos acoplamentos vibrônicos intra e intermoleculares, associados aos acoplamentos de Holstein e Peierls, respectivamente.

### 3.3 EFEITOS VIBRÔNICOS NO FORMALISMO DE EHRENFEST

Os dois métodos mais utilizados que consideram efeitos não adiabáticos são o *surface hopping* [72, 73] e o método de Ehrenfest [74, 75]. Esses métodos semi-clássicos são baseados em trajetórias clássicas dos núcleos e na dinâmica quântica dos elétrons, acoplados autoconsistentemente. Com o modelo de Ehrenfest, o deslocamento dos núcleos das suas posições de equilíbrio modula os níveis de energia eletrônica e seus acoplamentos, descritos pela variação de (44). Kelly *et al.* utilizam o método de Ehrenfest em conjunto com o formalismo dos sistemas quânticos abertos em um modelo não perturbativo e não markoviano, aplicado ao transporte e relaxação de cargas em sistemas de fase condensada [76]. Berkelbach *et al.* particionam os modos de vibração dos núcleos (rápidos) e do reservatório (lentos), tratando o primeiro quânticamente e o segundo, com o método de Ehrenfest [49, 48].

Utilizaremos o valor médio dos hamiltonianos  $H^{\text{el/hl}}$ , Eq. (45), no cálculo da força de Ehrenfest. Dessa forma, escrevendo a função de onda dependente do tempo para o elétron e o buraco na base diabática do sistema, temos

$$|\psi^{\text{el/hl}}(t)\rangle = \sum_i C_i^{\text{el/hl}}(t) |i\rangle. \quad (49)$$

Os elementos da matriz MDR na base diabática são definidos como

$$\sigma_{ij}^{\text{el/hl}} = C_i^{\text{el/hl}} (C_j^{\text{el/hl}})^*, \quad (50)$$

e sua parte diagonal,  $\sigma_{ii}^{\text{el/hl}} = |C_i^{\text{el/hl}}|^2$ , fornece a probabilidade de encontrarmos o elétron/buraco no sítio  $i$ . Podemos utilizar o traço para calcular a energia média produzida pelo pacote de ondas com

$$U^{\text{el/hl}} = \text{tr}\{\sigma^{\text{el/hl}} H^{\text{el/hl}}\}. \quad (51)$$

Assumimos que a força exercida em um sítio molecular  $k$  é produzida pela variação na energia dos pacotes de onda, Eq. (51), devido à variação no comprimento de confinamento desse sítio, ou seja

$$F_k^{eh} = F_k^{el} + F_k^{hl} = -\frac{\partial U^{el}}{\partial \ell_k} - \frac{\partial U^{hl}}{\partial \ell_k}. \quad (52)$$

Com o intuito de deixar a notação mais clara, os sobrescritos el/hl serão omitidos nos cálculos que seguem. O lado direito de (52) é escrito como

$$\frac{\partial U}{\partial \ell_k} = \sum_{i,j} \left\{ H_{ij} \left( \frac{\partial C_i^*(t)}{\partial \ell_k} C_j(t) + C_i^*(t) \frac{\partial C_j(t)}{\partial \ell_k} \right) + C_i^*(t) \frac{\partial H_{ij}}{\partial \ell_k} C_j(t) \right\}. \quad (53)$$

Utilizando a Equação de Schrödinger Dependente do Tempo (ESDT), obtemos os coeficientes da expansão dos pacotes de onda  $C_j$

$$\frac{dC_j(t)}{d\ell_k} = -\frac{i}{\hbar \ell_k} \sum_n C_n(t) H_{jn} - \sum_n C_n(t) \langle j | \frac{\partial n}{\partial \ell_k} \rangle. \quad (54)$$

Por fim, substituindo (54) em (53), temos

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \left\{ H_{ij} \left( \frac{\partial C_i^*(t)}{\partial \ell_k} C_j(t) + C_i^*(t) \frac{\partial C_j(t)}{\partial \ell_k} \right) \right\} &= \frac{i}{\hbar \ell_k} \sum_{i,j,n} H_{ij} (H_{in} \sigma_{jn} - H_{jn} \sigma_{ni}) - \\ &\quad - \sum_{i,j,n} H_{ij} \left( \sigma_{jn} \langle i | \frac{\partial n}{\partial \ell_k} \rangle + \sigma_{ni} \langle j | \frac{\partial n}{\partial \ell_k} \rangle \right). \end{aligned} \quad (55)$$

O termo  $\sum_{i,j,n} H_{ij} (H_{in} \sigma_{jn} - H_{jn} \sigma_{ni})$  é nulo, pois pode ser escrito na forma

$$\sum_{i,j,n} H_{ij} (H_{in} \sigma_{jn} - H_{jn} \sigma_{ni}) = \sum_{i,j} H_{ij} [\sigma, H]_{ji} \quad (56)$$

$$= -\text{tr}\{H[H, \sigma]\} = 0, \quad (57)$$

em que a propriedade cíclica do traço foi utilizada em (57). O segundo termo do lado direito de (55) também se anula, uma vez que estamos considerando a base diabática ortogonal. Dessa forma, a Eq. (53) fica

$$\frac{\partial U}{\partial \ell_k} = \sum_{i,j} C_i^*(t) \frac{\partial H_{ij}}{\partial \ell_k} C_j(t) = \sum_{i=j} \sigma_{ii} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \ell_k} + \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} \frac{\partial V_{ij}}{\partial \ell_k}, \quad (58)$$

e substituindo em (52), por fim, temos

$$F_k^{eh} = -(\sigma_{kk}^{el} + \sigma_{kk}^{hl}) \frac{d\varepsilon_k}{d\ell_k} - \sum_{i \neq j} (\sigma_{ij}^{el} + \sigma_{ij}^{hl}) \frac{\partial V_{ij}}{\partial \ell_k}. \quad (59)$$

Notamos que a força de Ehrenfest tem contribuições tanto das populações (primeiro termo do lado direito de (59)) quanto das coerências (segundo termo do lado direito de (59)) referentes à  $\sigma$ . Além disso, contém  $\frac{d\varepsilon_k}{d\ell_k}$  e  $\frac{\partial V_{ij}}{\partial \ell_k}$ , que também são dependentes do tempo, e podem ser calculados analiticamente. Esses termos são associados aos acoplamentos de Holstein e Peierls, respectivamente. A relaxação dos sítios moleculares é um efeito local, enquanto que os termos não diagonais  $\sigma_{ij}$ , com  $i \neq j$ , dão origem aos efeitos vibrônicos coerentes.

### 3.4 HAMILTONIANO VIBRACIONAL E TERMOSTATO DE BERENDSEN

Por meio da força de Ehrenfest (59), derivamos equações clássicas de movimento para os comprimentos de confinamento  $\ell_k$  de cada sítio molecular  $k$ . Nesse ponto, assumimos que o ambiente, tratado de forma quântica através de (4), também possui uma parte clássica. Dessa forma, acoplamos as equações de movimento clássicas para  $\ell_k$  a um termostato, responsável pelo equilíbrio da energia cinética do sistema ( $E_{cin}$ ) com a temperatura do banho  $T_B$ , mantida fixa. Utilizamos para essa finalidade o termostato de Berendsen [77]. Em outras palavras, considerando o ambiente como infinitos osciladores harmônicos por meio da Eq. (4), assumiremos também que o ambiente modula a energia cinética dos sítios através do termostato de Berendsen, modulando a parte clássica do sistema. Dessa forma, considerando o ambiente como um banho térmico clássico, com temperatura  $T_B$  fixa, o termostato de Berendsen controla a temperatura do sistema através do parâmetro

$$\lambda_B = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\gamma} \left( \frac{T_B}{T} - 1 \right)}, \quad (60)$$

que modifica as velocidades dos sítios moleculares em cada instante de tempo. Em (60),  $\gamma = 0,1$  ps e  $T = \frac{2E_{cin}}{k_b N}$ , com  $N$  sendo o número total de sítios e  $E_{cin}$  a energia cinética total.  $T_B$  é mantida fixa com diferentes valores, estabelecidos no próximo capítulo.

As flutuações de temperatura causadas pelo termostato de Berendsen não descrevem um ensemble canônico [78] (ensemble NVT). Outros termostatos podem ser utilizados com esse objetivo, como por exemplo, o de Nosé-Hoover [79, 80] e o de Evans Morriss [81]. Entretanto, o termostato de Berendsen é utilizado pela vantagem de custo computacional, sendo mais estável e rápido do que os outros métodos. A reescala de velocidades proporcionada através do parâmetro (60) equivale a solucionar a equação clássica de movimento com a força adicional

$$F_k^{t\u00e9rmica} = m_k \gamma \left( \frac{T_B}{T} - 1 \right) v_k. \quad (61)$$

As forças perturbativas  $F^{t\u00e9rmica}$  e  $F^{eh}$  mudam a configuração do potencial de confinamento parab\u00f3lico em rela\u00e7\u00e3o ao s\u00edtio desocupado, com comprimento de confinamento  $\ell_0$ . Os s\u00edtios moleculares vibram como osciladores cl\u00e1ssicos com uma for\u00e7a restauradora

$$F_k^{res} = -\mu \Omega^2 (\ell_k - \ell_0), \quad (62)$$

que atua sobre  $\ell_k$ , fazendo o  $k$ -\u00e9simo s\u00edtio molecular voltar \u00e0 condi\u00e7\u00e3o de equil\u00edbrio  $\ell_0$ . Aqui,  $\mu$  e  $\Omega$  designam a massa efetiva do modo vibracional e a frequ\u00eancia relevante do modo normal, respectivamente. Para resumir os efeitos de vibra\u00e7\u00e3o nos s\u00edtios moleculares, podemos representar esses efeitos atrav\u00e9s do hamiltoniano vibracional

[50, 51]

$$h_k = \frac{p_k^2}{2\mu} + \frac{\mu\Omega^2}{2}(\ell_k - \ell_0)^2 + W^{eh} + Q^{\text{térmica}} . \quad (63)$$

A energia  $W^{eh}$  representa o trabalho trocado com os graus de liberdade eletrônicos por meio da força de Ehrenfest  $F^{eh}$ , enquanto  $Q^{\text{térmica}}$  representa o calor trocado com o termostato clássico. As variações de  $\ell_k$  em relação ao equilíbrio  $\ell_0$  dependem dessas interações, e também estão relacionadas aos momentos conjugados  $p_k$ .

### 3.5 RECOMBINAÇÃO RADIATIVA E NÃO RADIATIVA

O efeito de recombinação tem uma importância fundamental para as OSC, pois é considerado um mecanismo de perda de eficiência (energia) que afeta mais fortemente as células solares orgânicas do que as inorgânicas [37]. A recombinação pode acontecer de forma radiativa ou não radiativa. No primeiro caso, um fóton com a energia correspondente à transição energética do elétron é gerado, podendo eventualmente excitar outro elétron e produzir um novo éxciton, por um processo chamado de reciclagem de fótons [40]. Este efeito de regeneração de energia também é observado em células solares inorgânicas. Pazos-Outón *et al.* mostram um aumento de eficiência de aproximadamente 4% devido ao efeito de reciclagem de fótons em materiais de haleto de chumbo [82], o que também foi reportado por E. Yablanovitch [40]. Entretanto, o éxciton na camada doadora pode desativar-se pelo mecanismo FRET, que compete com a transferência de cargas, como apresentado por Benatto e colaboradores [41]. Esse efeito é maior nos casos em que o espectro de emissão das moléculas doadoras se sobrepõe ao espectro de absorção das moléculas aceitadoras, fazendo com que as taxas de FRET sejam próximas às de transferência de elétrons. No caso da recombinação não radiativa em OSC, a conversão interna da fotogeração produz vibrações moleculares que geram perdas na eficiência de conversão energética e não geram novos éxcitons. O estado CT tem grande importância na descrição deste efeito, uma vez que a hibridização dos estados LE e CT diminuem este tipo de recombinação [30].

No regime de funcionamento de circuito aberto, em que a voltagem da OSC é máxima (chamada de voltagem de circuito aberto  $V_{OC}$ ) e a corrente elétrica é nula, a luminescência externa do dispositivo equilibra-se com a luz solar absorvida [39]. Neste caso, a recombinação radiativa é responsável pelo balanço detalhado de absorção e emissão de fótons, definindo a eficiência máxima da célula solar, conhecido como limite de Shockley-Queisser [83]. Este limite é alcançado no caso em que a recombinação não radiativa é inexistente, uma vez que este efeito altera a densidade de cargas, modificando o balanço detalhado. Portanto, na condição de circuito aberto, a luminescência externa é um indicador das perdas internas do dispositivo [39], ou seja, uma célula solar eficiente também deve ser um bom diodo emissor de luz (LED). Neste contexto, a perda de voltagem por recombinação não radiativa  $\Delta V_{nr}$  está intrin-

secamente relacionada à eficiência quântica de eletroluminescência  $EQE_{EL}$ , definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de elétrons injetados no dispositivo, e pode ser calculada com a relação bem estabelecida [84]

$$\Delta V_{nr} = -\frac{k_B T}{e} \ln(EQE_{EL}), \quad (64)$$

com  $e$  representando a carga elementar. No caso em que temos apenas recombinação radiativa  $EQE_{EL} = 1$  e  $\Delta V_{nr} = 0$ . Existem diferentes maneiras de se medir  $\Delta V_{nr}$ . A mais comum emprega a Eq. (64), e consiste em se aplicar uma diferença de potencial à célula fotovoltaica e medir a luminescência resultante com um fotodiodo [37].

A tensão  $V_{OC}$  está associada às perdas por recombinação pela fórmula

$$V_{OC} = V_{OC}^{rad} - \frac{k_B T}{e} \ln(EQE_{EL}), \quad (65)$$

em que  $V_{OC}$  é igual à  $V_{OC}^{rad}$  quando há apenas recombinação radiativa. Na maioria das OSC com NDF,  $\Delta V_{nr} \approx 200-300$  mV [42], podendo atingir 170 mV em dispositivos com maior eficiência, como por exemplo na heterojunção PM6:Y11 [30]. Para os aceitadores derivados do fulereno esse valor é normalmente maior, com  $\Delta V_{nr} \approx 300-600$  mV [31]. Outra diferença na recombinação não radiativa entre os aceitadores derivados e não derivados do fulereno é na dependência do estado CT. No caso dos NDF,  $\Delta V_{nr}$  não possui, em geral, uma correlação com  $E_{CT}$ . Para os aceitadores derivados do fulereno a taxa de recombinação não radiativa aumenta conforme diminui a energia do estado CT ( $E_{CT}$ ) [30, 43]. Esse comportamento é chamado de *energy-gap-law*, e acontece nos materiais com alto  $E_{DA}$ , como no caso dos aceitadores derivados do fulereno. Como mostra o trabalho de Chen *et al.* [30], no caso dos NDF, além da alta hibridização entre os estados CT e LE diminuir  $\Delta V_{nr}$ , a regra *energy-gap-law* não é válida para esses materiais.

Alguns modelos teóricos foram utilizados com êxito na descrição dos processos de recombinação em células inorgânicas, como o modelo de Shockley-Read-Hall [85, 86], utilizando armadilhas de elétrons e buracos, e o modelo de Auger [87], que envolve a dinâmica de três portadores. Esses modelos calculam as taxas de recombinação em termos de parâmetros clássicos, como a densidade de estados e probabilidades clássicas de captura. No entanto, um modelo mais fundamental é necessário para ser utilizado na dinâmica quântica do par e-b. Uma opção é o modelo de Haberkorn, que utiliza um anti-comutador na equação mestra total, o que será detalhado a seguir.

### 3.5.1 Modelo de Haberkorn

O modelo de Haberkorn foi proposto inicialmente por R. Haberkorn para descrever a recombinação entre pares radicais [88]. Neste caso, a dinâmica não unitária da matriz densidade é realizada por meio de um anti-comutador, fazendo com que

$\text{tr}\{\rho\} \leq 1$ . Posteriormente, o modelo de Haberkorn foi confirmado através de comparações com simulações numéricas quânticas [89]. O modelo foi utilizado na descrição da recombinação e do armadilhamento de éxcitons em sistemas fotossintéticos [90] e OSC [44]. Esse modelo é geral, fazendo considerações físicas simplificadas: assume que a função de onda dos portadores representada na base diabática é escrita como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i C_i(t)|i\rangle. \quad (66)$$

A recombinação depende de um operador de recombinação,  $H_R$ , e é escrita na forma

$$\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = -\frac{1}{\hbar}H_R|\Psi(t)\rangle. \quad (67)$$

Substituindo (66) em (67) e atuando com  $\langle k|$  à esquerda, temos

$$\frac{d}{dt}C_i = -\frac{1}{\hbar} \sum_k (H_R)_{ik} C_k, \quad (68)$$

onde empregamos a notação  $(H_R)_{ik} \equiv \langle i|H_R|k\rangle$ . Utilizando a definição dos elementos  $\sigma_{ij} = C_i C_j^*$ , obtemos

$$\frac{d\sigma_{ij}}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \sum_k (H_R)_{ik} \sigma_{kj} - \frac{1}{\hbar} \sum_k \sigma_{ik} (H_R)_{jk}^*, \quad (69)$$

assumindo que  $H_R = H_R^\dagger$ , a equação geral de recombinação no modelo de Haberkorn é escrita matricialmente como

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \{H_R, \sigma\}, \quad (70)$$

em que  $\{H_R, \sigma\}$  denota o anti-comutador de  $H_R$  com  $\sigma$ . No caso em que elétron e buraco são considerados, precisamos definir  $H_R$  de forma que a neutralidade da carga seja mantida, garantindo que a população de elétrons recombinada seja igual à de buracos, ou seja,  $\text{tr}\{\sigma^{el}\} = \text{tr}\{\sigma^{hl}\}$ . Isso será obtido, a seguir, com o modelo de recombinação e-b, de maneira análoga ao modelo de Haberkorn.

### 3.5.2 Modelo de recombinação elétron-buraco

Inicialmente, consideremos a função de onda dos portadores escrita como

$$|\Psi^\eta(t)\rangle = \sum_i C_i^\eta(t)|i\rangle, \quad (71)$$

em que  $\eta$  representa o elétron ou o buraco (el ou hl). De maneira análoga ao modelo de Haberkorn, a recombinação de pares e-b será dada por

$$\frac{d}{dt}|\Psi^\eta(t)\rangle = -\Omega_R^\eta |\Psi^\eta(t)\rangle, \quad (72)$$

com  $\eta'$  representando o portador complementar relacionado a  $\eta$ . Com o objetivo de estabelecermos uma relação entre a recombinação e as vibrações dos sítios moleculares, o operador de recombinação é escrito como

$$\Omega_R^{\eta'} = k_R |\psi^{\eta'}\rangle \langle \psi^{\eta'} | \hat{F}, \quad (73)$$

em que o fator de forma é representado na forma de operador,  $\hat{F} = \sum_{i,j} F(\ell_i, \ell_j, d_{ij}) |i\rangle \langle j|$ , com seus elementos dados por (47), e  $k_R$  designa a taxa efetiva de recombinação, ou seja, esse parâmetro considera de maneira geral os diferentes efeitos que afetam a recombinação total (radiativa e não radiativa), como os operadores de dipolo (recombinação radiativa) e a desexcitação das cargas via estados CT (recombinação não radiativa). Utilizamos  $\hat{F}$  em (73) para relacionar o efeito de recombinação com as interações intermoleculares dependentes das vibrações dos sítios. Substituindo (73) em (72), obtemos

$$\frac{d}{dt} |\psi^\eta\rangle = -k_R \langle \psi^{\eta'} | \hat{F} | \psi^\eta \rangle |\psi^{\eta'}\rangle, \quad (74)$$

que relaciona a função de onda de um dos portadores ( $\eta$ ) em relação ao outro ( $\eta'$ ), dependendo dos efeitos de vibração, representados por  $\hat{F}$ . No caso mais simples, em que o fator de forma  $\hat{F}$  não é considerado, (74) relaciona a recombinação com a sobreposição das funções de onda das cargas,  $\langle \psi^{\eta'} | \psi^\eta \rangle$ . No caso geral, substituindo (71) em (74), temos

$$\frac{d}{dt} C_i^\eta = -k_R \left( \sum_{k,j} [C_k^{\eta'}]^* F(\ell_k, \ell_j, d_{kj}) C_j^\eta \right) C_i^{\eta'}, \quad (75)$$

e escrevendo a derivada temporal de  $\sigma_{ij}^\eta = C_i^\eta [C_j^\eta]^*$  em termos de (75), obtemos

$$\frac{d}{dt} \sigma^\eta = -k_R (\sigma^{\eta'} \hat{F} \sigma^\eta + \sigma^\eta \hat{F} \sigma^{\eta'}). \quad (76)$$

A equação mestra de recombinação (76) é utilizada nas dinâmicas realizadas neste trabalho, juntamente com os termos coerente e dissipativo da equação de Redfield, Eq. (23). O modelo aqui utilizado seria equivalente ao modelo de Haberkorn no caso em que outro operador, que comute com  $\sigma^{\eta'}$ , fosse utilizado no lugar de  $\hat{F}$ . Nesse caso, poderíamos definir um operador  $H_R^{\eta'}$ , de forma que (76) recairia em (70). Em ambos os casos, a conservação da carga é mantida, o que pode ser confirmado diretamente substituindo (76) em  $\frac{d}{dt} \text{tr}\{\sigma^\eta\} = \frac{d}{dt} \text{tr}\{\sigma^{\eta'}\}$ .

A energia dissipada em cada sítio pelo efeito da recombinação é descrita utilizando a população de cargas recombinadas  $\sigma_{ii}^{rec}$ , e o gap óptico  $E_{opt}^g(i)$ , de forma que

$$W_i^{rec}(t) = \sigma_{ii}^{rec}(t) E_{opt}^g(i) \quad (77)$$

representa a energia perdida por recombinação no  $i$ -ésimo sítio. A energia total dissipada é calculada como  $\sum_i W_i^{rec}(t_f)$ , em que a soma é realizada sobre todos os sítios

da interface, e  $t_f$  é o tempo final de simulação. Essa energia é utilizada no cálculo da perda de voltagem por recombinação na OSC.

$$e\Delta V^{rec} = \sum_i W_i^{rec}(t_f), \quad (78)$$

com  $e$  representando a carga elétrica. Veremos que a recombinação se mantém constante após a dissociação do par e-b na interface. Portanto, o termo  $\sum_i W_i^{rec}(t_f)$  em (78) representa a energia total perdida pelo processo de recombinação, fornecendo valores de  $\Delta V_{nr}$  próximos a resultados teóricos e experimentais, que serão apresentados no próximo capítulo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizamos a equação de Redfield (23), escrita na base adiabática, para estudar a dinâmica dos portadores de carga desde sua fotoexcitação até a coleta nos drenos. Para tanto, empregamos a parte real das taxas quânticas de dissipação, dadas pelas expressões (39) e (40), juntamente com a FDE de Drude-Lorentz (ver apêndice E). O modelo é ilustrado na Fig. 4, e o particionamento sistema-ambiente será resumido a seguir para sintetizar as descrições realizadas anteriormente: o sistema é constituído pela fotoexcitação (representada por  $\sigma^{\text{el/hl}}$ ) que ocorre nos sítios moleculares localizados (cuja base diabática é formada pelas funções (43)), modelados com a aproximação granular. Já o ambiente modula a transferência de cargas e a dissipação de forma quântica, como descrito anteriormente, além de alterar o movimento dos raios dos sítios por meio do dissipador clássico (ver Eq. (61)). Para que as populações de  $\sigma^{\text{el/hl}}$  possam ser descritas como excitações locais dos sítios moleculares, transformamos  $\sigma$  para a base local diabática em cada instante de tempo, por meio de  $\sigma_{\text{diabática}}^{\text{el/hl}} = \hat{U}^{\text{el/hl}} \sigma_{\text{adiabática}}^{\text{el/hl}} (\hat{U}^{\text{el/hl}})^{-1}$ , em que  $\hat{U}^{\text{el/hl}}$  é o operador unitário que diagonaliza  $H^{\text{el/hl}}$ .

Embora o elétron e o buraco sejam representados por  $\sigma^{\text{el}}$  e  $\sigma^{\text{hl}}$ , independentemente, as suas dinâmicas interagem via termo de ligação elétron-buraco (46). O transporte de cargas é calculado numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável. Já a dinâmica clássica, controlada pelas interações (63), é resolvida numericamente com o algoritmo *Velocity Verlet* [91]. Esses algoritmos são implementados com a linguagem de programação Fortran, utilizando a biblioteca Intel Math Kernel Library (MKL) [92], que implementa operações de álgebra linear, como a diagonalização e multiplicação de matrizes. Em todos os casos, o passo de integração  $\Delta t$  utilizado nas simulações computacionais é de 0,5 fs, a menos que indicado de outra forma.

Dessa forma, temos um método semi-clássico iterativo em que a parte eletrônica interage com a dinâmica clássica e vice-versa, descrevendo efeitos coerentes entre as cargas e a estrutura molecular da interface D-A. Utilizamos a teoria de Holschein para descrever as interações intramoleculares, tanto no formalismo quântico de Redfield, via hamiltoniano de interação (27), quanto classicamente, através da força de Ehrenfest (59). Os efeitos intermoleculares, detalhados por meio da teoria de Peierls, são estabelecidos pela variação do comprimento de confinamento  $\ell$  dos sítios, e consequente modulação do acoplamento eletrônico (47) entre eles, dependendo dos parâmetros utilizados no sistema, como por exemplo, o da temperatura do banho  $T_B$ .

Para iniciarmos a dinâmica total do sistema e do ambiente, ou seja, contendo a fotoexcitação e os dissipadores quânticos e clássicos, precisamos primeiramente estabelecer a condição inicial dos sítios, definindo os comprimentos de confinamento e

momentos conjugados,  $(\ell_j, p_j)$ , de cada sítio molecular  $i$ . Dessa forma, primeiramente fazemos a termalização do sistema desconsiderando a fotoexcitação, o que será detalhado a seguir.

#### 4.1 PREPARAÇÃO DO SISTEMA

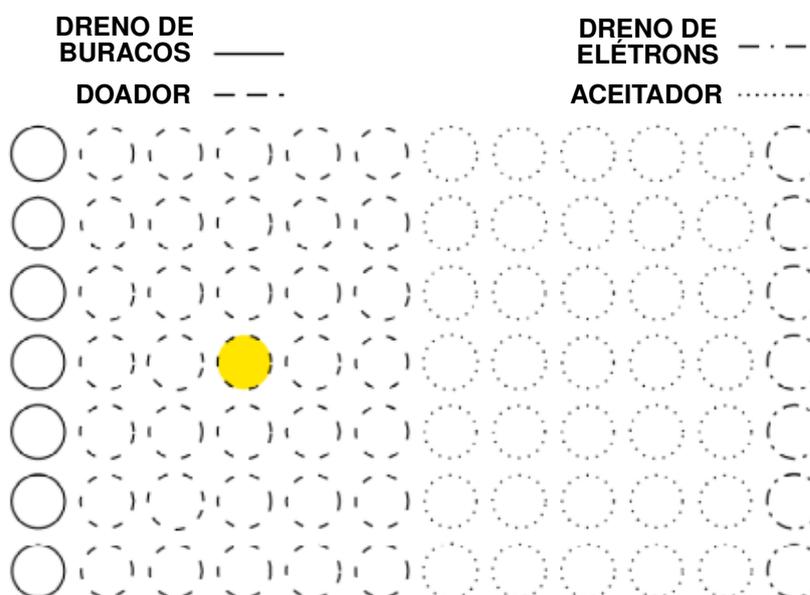
Consideramos que a fotoexcitação forma um éxciton de Frenkel no centro da região doadora, como mostrado na Fig. 8. A heterojunção é composta por 84 sítios, dispostos em 7 linhas e 12 colunas de forma planar<sup>3</sup>. Reiteramos que a condição periódica de contorno é utilizada nas extremidades verticais da estrutura. Além disso, a figura utiliza o comprimento de confinamento  $\ell_j$  como o raio dos sítios moleculares, distanciados (centro a centro) com o parâmetro de rede  $a = 1,3$  nm.

O acoplamento eletrônico efetivo  $V_{ij}$  (47) entre os primeiros vizinhos retilíneos (horizontal e vertical) e diagonais são  $-40$  meV e  $-1,4$  meV, respectivamente. Esses valores estão de acordo com outros modelos de transferência em cristais moleculares [34, 52, 57, 60, 44, 93, 94]. O fator de forma (48) varia conforme os comprimentos de confinamento  $\ell$ , modulando esses acoplamentos.

---

<sup>3</sup>A junção de forma planar é utilizada como uma primeira aproximação. Outros tipos de junções podem ser implementados e estudados com o modelo em futuras aplicações.

Figura 8 – Heterojunção composta de 84 sítios, constituída pelos drenos de buraco, sítios doadores, sítios aceitadores e drenos de elétron. A fotoexcitação é considerada no meio da região doadora no instante inicial, como representado pelo círculo amarelo na figura. O raio dos sítios e o parâmetro de rede são representados em escala.



Fonte – O autor.

O modo normal de vibração  $Hg(1)$ , da molécula  $C_{60}$ , com frequência de  $\Omega = 272 \text{ cm}^{-1}$ , é utilizado na descrição clássica via (63), com comprimento de confinamento no equilíbrio  $\ell_0 = 0,5 \text{ nm}$ , e massa efetiva  $\mu = 12 \text{ u}$ . Esse modo normal é escolhido para ser descrito classicamente por conta de sua alta simetria e baixa energia, além de satisfazer a condição  $\hbar\Omega/k_B T \approx 1,3$  [48, 49] para  $T = 300 \text{ K}$ . Outros modos com frequências maiores são tratados quanticamente por meio do tensor de Redfield, sendo limitados pela frequência de corte  $\omega_c = 1334 \text{ cm}^{-1}$ . Esse valor está associado ao modo normal de vibração da ligação  $C = C$  [52, 62, 95], com energia de reorganização  $\lambda = 50 \text{ meV}$ , e é utilizado na seleção das autofrequências dominantes por meio da FDE de Drude-Lorentz (ver apêndice E).

A energia de reorganização é utilizada na normalização da densidade espectral através da Eq. (36). Enquanto a frequência de corte  $\omega_c$  fornece a frequência do modo normal mais interagente com a dinâmica dos portadores (através das autofrequências de  $H_S$ ), a energia de reorganização proporciona o valor máximo de  $J(\omega)$ .

Além disso, os portadores interagem por meio do potencial eletrostático (46), com energia de ligação no mesmo sítio molecular, dada por  $\xi_{bind} = 0,2 \text{ eV}$ . Resumimos abaixo os parâmetros utilizados nas dinâmicas.

Tabela 1 – Descrição e valores dos parâmetros utilizados nos resultados, a menos que indicado de outra forma.

		Valor	Descrição
$H^{el/hl}$	$N$	84	Número de sítios moleculares
	$\ell_0$	0,5 nm	Comprimento de confinamento para o sítio desocupado
$H_{SB}$	$V_0$	-1,2 eV	Constante de acoplamento eletrônico
	$d_{ij}$	1,3 nm	Distância entre os sítios primeiros vizinhos
	$\xi_{bind}$	0,2 eV	Constante eletrostática
$F^{res}$	$\lambda$	50 meV	Energia de reorganização
	$\omega_c$	1334 cm <sup>-1</sup> (165 meV)	Frequência de corte
$F^{térmica}$	$\Omega$	272 cm <sup>-1</sup> (33,7 meV)	Frequência do modo normal de vibração
	$\mu$	12 u	Massa do sítio
$F^{térmica}$	$\gamma^{-1}$	0,1 ps	Constante de relaxação clássica
	$T_B$	300 K	Temperatura do banho

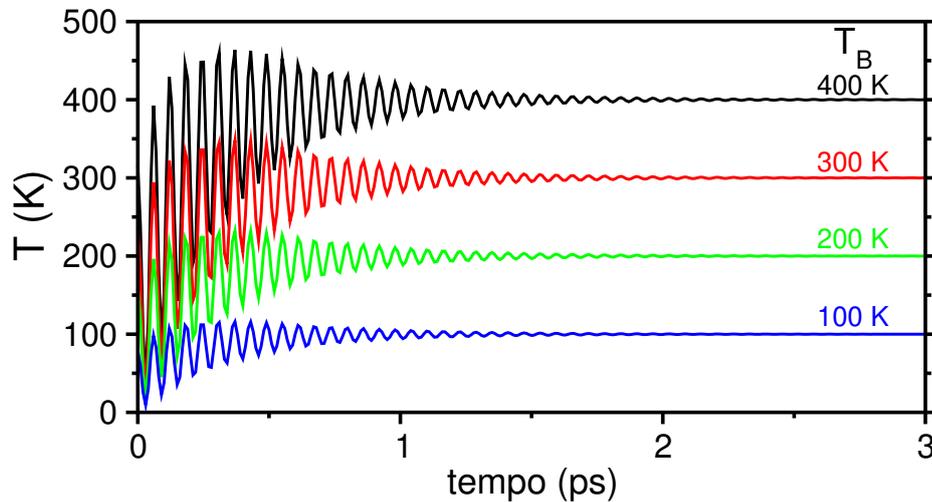
#### 4.1.1 Termalização do sistema

Antes de realizarmos a dinâmica quântica dos portadores, termalizamos o sistema para obter as condições iniciais  $(\ell_i, p_i)$  para cada sítio molecular  $i$ . Primeiramente, rodamos a simulação apenas com a parte clássica do modelo, sem a excitação do par elétron-buraco. Dessa forma, após a temperatura do sistema equilibrar com a temperatura do banho  $T_B$  (por meio do termostato de Berendsen), determinamos as condições iniciais clássicas. Nesse ponto, iniciamos a dinâmica quântica com o éxciton no meio da camada doadora, como representado na Fig. 8.

Na Fig. 9, a temperatura instantânea dependente do tempo é disposta para diferentes temperaturas do banho. Percebemos que, em todos os casos, o sistema entra em equilíbrio térmico ( $T = T_B$ ) em aproximadamente 3 ps, apresentando mais oscilações para maiores temperaturas  $T_B$ . Assim, para  $T_B = 400$  K (curva preta), as oscilações de temperatura decaem de forma assintótica em  $t \approx 2$  ps, enquanto que para  $T_B = 100$  K (curva azul), o mesmo ocorre em  $t \approx 1,5$  ps.

Essas oscilações representam a termalização da energia na parte clássica do sistema, constituída pelos sítios moleculares com o termostato, que atua como um banho térmico. As oscilações dos raios moleculares  $(\ell_i)$  modulam o termo  $V_{ij}$  (Eq. (47)) aplicado a  $\sigma^{el}$  e  $\sigma^{hl}$ . Essa interação, conhecida como acoplamento de Peierls, tem efeitos no transporte e na dissociação das cargas, que serão abordados nas próximas seções.

Figura 9 – Dinâmicas de termalização do sistema. A fotoexcitação não é considerada nessas simulações. O sistema troca calor com o ambiente, atingindo o equilíbrio térmico, ou seja,  $T = T_B$ . As curvas preta, vermelha, verde e azul representam temperaturas do banho fixas em 400 K, 300 K, 200 K e 100 K.



Fonte – O autor.

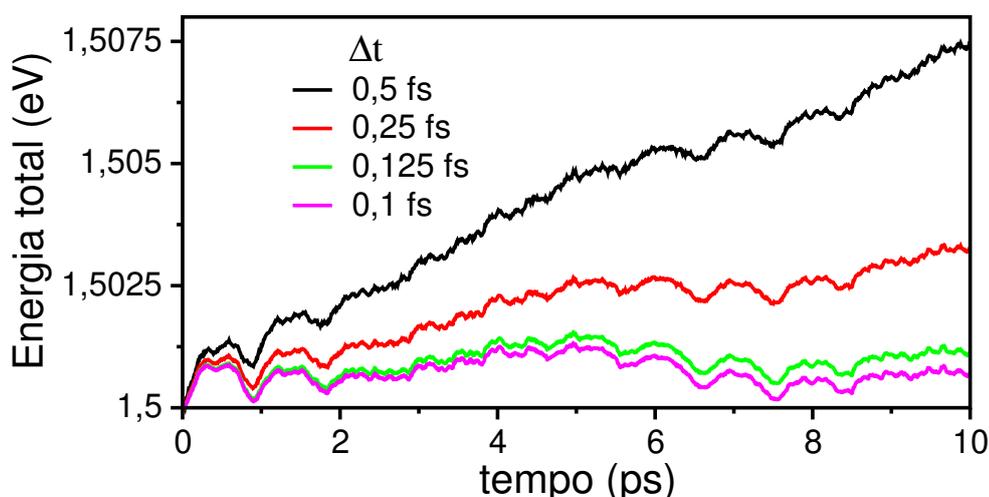
Reiteramos que no processo de termalização apenas a parte clássica é considerada nas dinâmicas. Na Fig. 9, as curvas preta, vermelha, verde e azul representam temperaturas do banho de 400 K, 300 K, 200 K e 100 K, respectivamente. Nessa ordem, os desvios de  $\langle V \rangle$  em relação à média (40 meV) foram 0,76 meV, 0,66 meV, 0,54 meV, e 0,38 meV, destacando a dependência do acoplamento vibracional intermolecular com a temperatura. Além disso, suas frequências de oscilação são similares em todos os casos, permanecendo próximas ao modo normal de vibração dos sítios ( $\Omega^{-1} \approx 0,12$  ps).

#### 4.1.2 Conservação da energia

Após a termalização do sistema, iniciamos a dinâmica quântica das cargas com as coordenadas  $(\ell_j, p_j)$  termalizadas. Nesse contexto, desconsideramos a interação do sistema com os termos dissipativos, de forma que a energia total do sistema híbrido deve ser conservada. Realizamos primeiramente o teste de conservação de energia para garantir que o particionamento quântico-clássico não altera a energia total do sistema, ou seja, na ausência do termo dissipativo clássico, Eq. (61), e também desconsiderando o dissipador quântico, dado por (24), a energia total deve ser uma constante em todos os instantes de tempo. Em outras palavras, utilizamos o teste de conservação de energia para verificar se a integração numérica referente à interação quântico-clássica está correta, para desta forma considerar os respectivos dissipadores.

Para dar clareza ao método, levaremos em conta apenas o elétron na dinâmica de conservação de energia, visto que nesse contexto o buraco tem comportamento idêntico (ver Eq. (59)). Além disso, consideramos o material pristino, sem interfaces. Nesse caso, a energia total do sistema é dada pela soma dos dois primeiros termos do hamiltoniano vibracional (63), juntamente com a energia potencial eletrônica (51).

Figura 10 – Energia total do sistema para diferentes intervalos de tempo  $\Delta t$ . As curvas preta, vermelha, verde e magenta correspondem aos intervalos de integração numérica  $\Delta t$  de 0,5 fs, 0,25 fs, 0,125 fs e 0,1 fs, respectivamente.



Fonte – O autor.

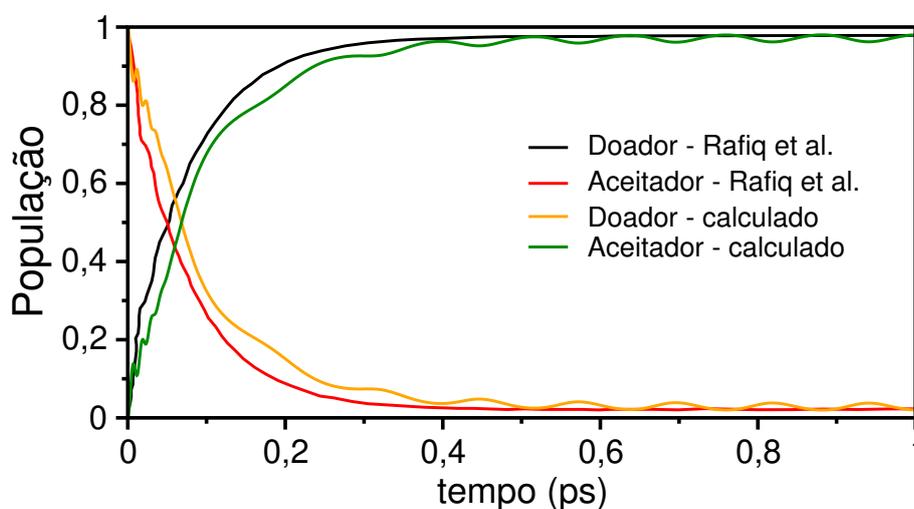
A Fig. 10 mostra a energia total dependente do tempo para diferentes passos de integração  $\Delta t$ . O tempo máximo estabelecido é 10 ps. A energia total inicial é de 1,5 eV. Percebemos que a conservação de energia é menor para intervalos de tempo maiores, o que já era esperado, uma vez que os métodos de integração propagam erros numéricos proporcionais a  $\Delta t$  [96]. Entretanto, mesmo no caso com menor conservação de energia ( $\Delta t = 0,5$  fs - curva preta), e considerando o tempo máximo de simulação, a energia total variou aproximadamente 7,5 meV, o que corresponde a 0,5% da energia total. Dessa forma, asseguramos que o modelo semi-clássico conserva a energia total no caso em que os termos de dissipação são desconsiderados, garantindo estabilidade de integração e propriedade de preservação do traço para  $\sigma$ .

#### 4.1.3 Transferência de carga entre dois sítios

Levando em consideração os dissipadores clássico e quântico, realizamos a dinâmica quântica e molecular considerando apenas o elétron em um sistema D-A constituído de dois sítios. O objetivo desta simulação é compará-la com o trabalho de S. Rafiq, B. B. Kudisch e G. D. Scholes [97], que utiliza o modelo de Redfield com aco-

plamentos vibrônicos quânticos, realizando comparações com medidas experimentais de espectroscopia ultrarrápida e com a teoria de transferência eletrônica de Marcus (ver apêndice E). Nesse caso, os parâmetros  $\lambda = 74$  meV,  $V_0 = 1,56$  eV e  $E_{DA} = 0,74$  eV são utilizados, de maneira idêntica ao trabalho comparado. Os outros parâmetros estão dispostos na tabela 1.

Figura 11 – Comparação da dinâmica do elétron considerando dois sítios, doador e aceitador. As curvas representam a população do elétron dependente do tempo em cada sítio. As curvas preta (doador) e vermelha (aceitador) foram retiradas do trabalho [97], enquanto que as curvas laranja (doador) e verde (aceitador) foram calculadas pelo modelo apresentado neste trabalho.



Fonte – O autor.

A Fig. 11 mostra a população do elétron dependente do tempo nos sítios doador e aceitador. O buraco não foi considerado nesse caso. Os resultados estão de acordo com [97], com a transferência do elétron acontecendo em  $\approx 70$  fs, o que também é verificado nos experimentos de espectroscopia realizados por Rafiq *et al.*, apresentados em [97]. A principal diferença nos modelos encontra-se nos acoplamentos vibrônicos: enquanto as curvas calculadas utilizam os modos rápidos (lentos) de forma quântica (clássica), Rafiq *et al.* implementam todos os acoplamentos de forma quântica. Isso pode ser notado nas oscilações das curvas laranja e verde, decorrentes das vibrações dos sítios moleculares. Apesar desse comportamento não ser observado nas curvas preta e vermelha, os resultados apresentam boa concordância, validando o particionamento quântico clássico utilizado neste trabalho.

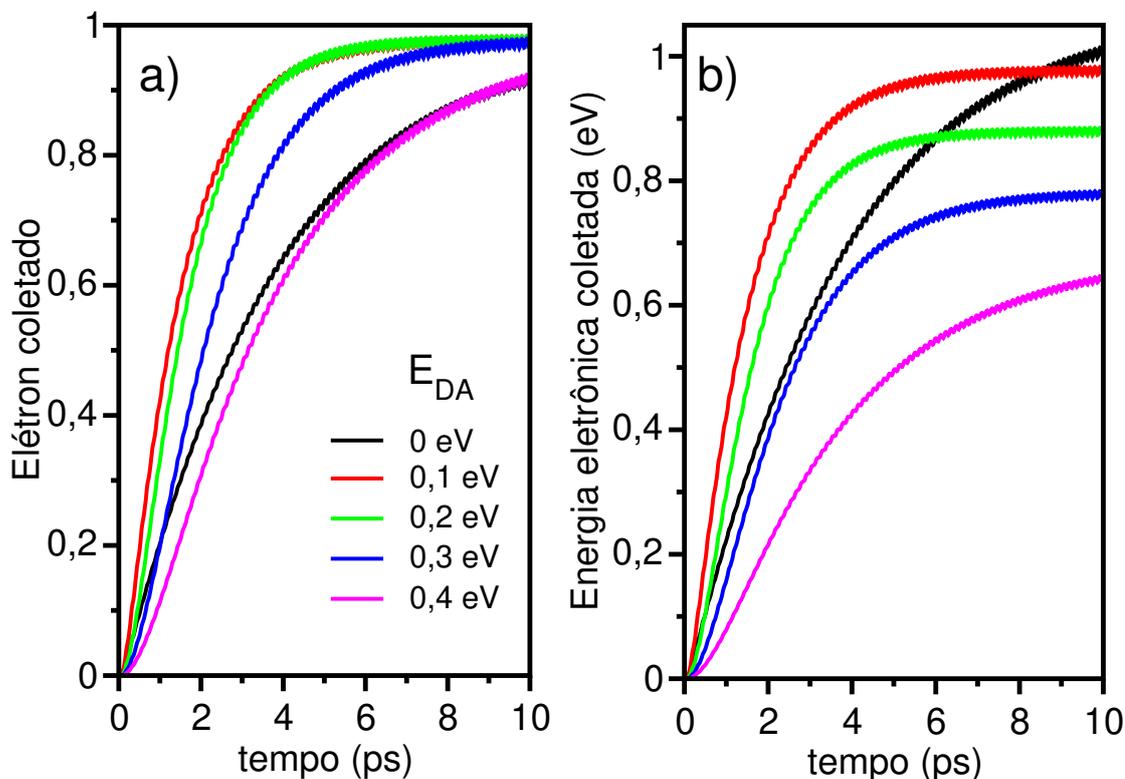
#### 4.2 DIFERENÇA DE ENERGIA $E_{DA}$ E EFICIÊNCIA FOTOVOLTAICA

Levando em consideração a fotoexcitação do par e-b após a termalização do sistema, o éxciton de Frenkel difunde-se pelo material doador e pode eventualmente formar um estado CT na interface D-A. Consideramos  $E_{DA} = E_g^{\text{opt}} - E_{CS} = E_{CB}(D) - E_{CB}(A)$

como a força energética de transferência [98, 99]. Ressaltamos que a energia do estado CT também é utilizada de forma alternativa nessa definição [98, 100]. Entretanto, em nosso modelo, essa energia varia no tempo, sendo obtida pela dinâmica das cargas através de  $E_{\text{bind}}$ , em vez de ser um parâmetro fixo. Dessa forma ficamos com a primeira definição, onde variamos  $E_{DA}$  para analisar seu efeito na geração de cargas e na eficiência energética da interface D-A.

Mantendo os degraus de energia dos drenos fixos, com 0,3 eV de diferença em relação às bandas de valência e condução, variamos  $E_{DA}$  de 0 eV a 0,4 eV. A condição inicial é representada na Fig. 8, e os parâmetros utilizados descritos na tabela 1. Nenhum efeito de recombinação e campo elétrico externo foram considerados nessas dinâmicas, em que o termostato de Berendsen é utilizado com a temperatura do banho fixa, ou seja,  $T_B = 300$  K. A Fig. 12a mostra a população de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) em função de  $E_{DA}$ . De acordo com o modelo, a coleta de elétrons é maior para  $0,1 \text{ eV} \leq E_{DA} \leq 0,2 \text{ eV}$  (levando em consideração o tempo máximo de 10 ps). Ou seja, ao invés de aumentar com o valor da força energética de transferência, a população de elétrons coletados diminui para  $E_{DA} \geq 0,3 \text{ eV}$ . Atribuímos esse comportamento ao regime invertido de Marcus (ver apêndice E), em que a dissociação do par elétron-buraco torna-se desfavorável com o aumento da diferença na energia livre de Gibbs [101, 102]. Esse comportamento foi observado para diferentes combinações de materiais doadores/aceitadores [99, 103], sendo o método de Redfield adequado para descrever esse regime [51].

Figura 12 – a) População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes forças energéticas de transferência  $E_{DA} = E_{CB}(D) - E_{CB}(A)$ . b) Energia eletrônica coletada, definida como  $N_e \times E_{CS}$  em que  $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ .



Fonte – O autor.

Para  $E_{DA} < 100$  meV, a taxa de coleta de carga também diminui, nesse caso pela falta de força energética de transferência. Na Fig. 12b, estimamos a energia fotovoltaica  $q\Delta V^{\text{ideal}}$ , definida como  $q\Delta V^{\text{ideal}} = N_e \times E_{CS}$ , com  $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ . Essa energia pode ser associada com a voltagem de circuito aberto como  $V_{OC} = \Delta V^{\text{ideal}} - \Delta V^{\text{rec}}$ , em que  $\Delta V^{\text{rec}}$  representa a perda de energia devido os efeitos de recombinação. Uma vez que o tempo de vida médio dos éxcitons varia de dezenas de picossegundos a nanossegundos dependendo das características do sistema [9], como uma primeira aproximação desconsideramos os efeitos de recombinação. Neste caso, a força energética de transferência  $E_{DA} = 100$  meV fornece a maior geração de energia durante a maior parte da simulação. Valores maiores de  $E_{DA}$  reduzem a eficiência energética devido à perda de energia na interface. Por outro lado, o caso com  $E_{DA} < 100$  meV fornece um cenário interessante. Para  $E_{DA} = 0$ , a conversão energética é baixa no começo, mas aumenta até se tornar maior do que os outros casos para  $t > 8$  ps. Isso significa que uma pequena força energética de transferência pode gerar uma alta eficiência fotovoltaica caso os efeitos de recombinação sejam pequenos. De fato,

evidências sugerem que as OSC com NDF apresentam uma maior eficiência para  $0 \leq E_{DA} \leq 100$  meV. Por exemplo, Li *et al.* [104], investigando experimentalmente diferentes heterojunções, apresentam uma eficiência de conversão de energia de 11,76% com  $E_{DA} = 60$  meV (nesse caso calculado para a transferência de buracos). Essa eficiência é aproximadamente 4% maior do que os materiais com  $E_{DA} > 100$  meV. Chen *et al.* apresentam uma OSC com NDF apresentando alta eficiência de conversão de energia e  $E_{DA} = 90$  meV [105].

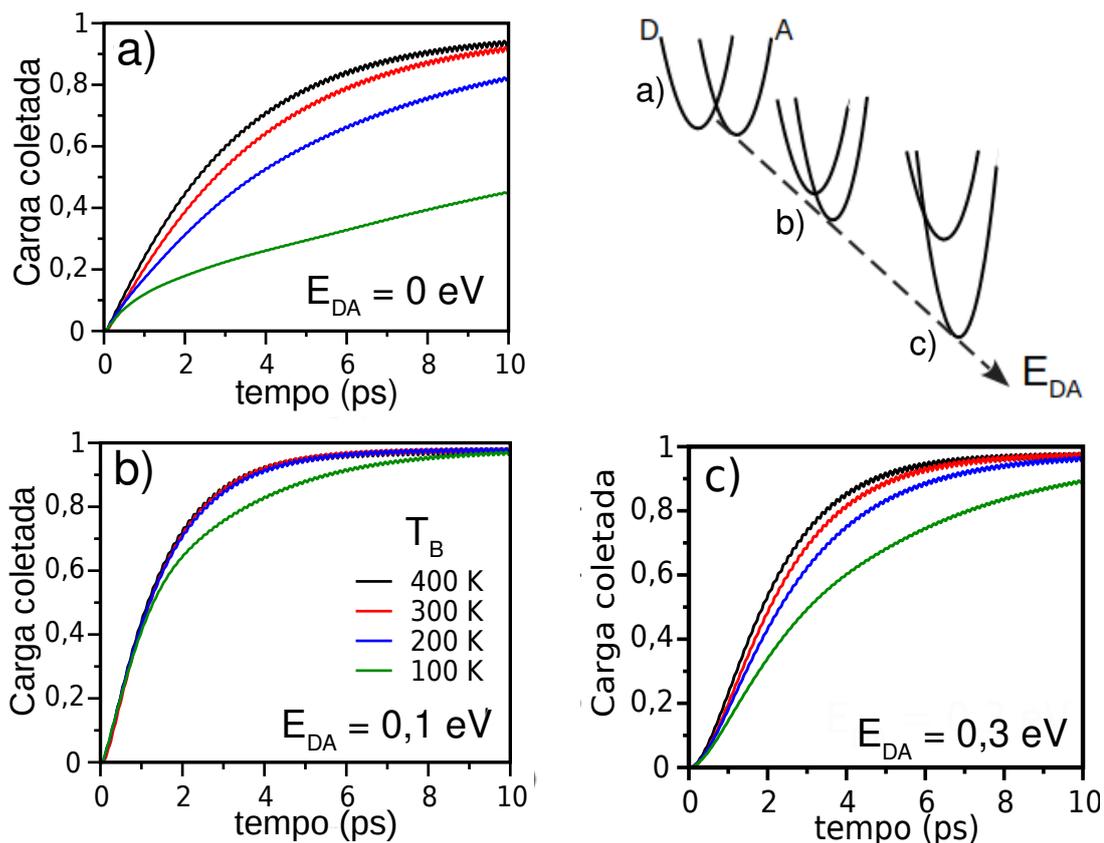
### 4.3 SEPARAÇÃO DAS CARGAS E EFEITOS VIBRÔNICOS

Nesta seção, examinaremos a influência dos acoplamentos vibrônicos na geração e coleta de cargas. Esses acoplamentos têm duas origens diferentes: o acoplamento intramolecular de Holstein, descrito pela Eq. (63), e o acoplamento intermolecular de Peierls, produzido pela variação temporal de (47). Ambos são influenciados pelo banho térmico clássico com temperatura  $T_B$ , que atua apenas nas coordenadas vibracionais. O acoplamento de Holstein também é responsável pela interação quântica sistema-ambiente através do hamiltoniano de interação (27).

A população do elétron ( $N_e$ ) coletada no respectivo dreno é exibida na Fig. 13 para diferentes forças energéticas de transferência  $E_{DA}$  e temperaturas do ambiente  $T_B$ . Em todos os casos, a carga coletada é maior aumentando-se a temperatura do ambiente, sendo que os efeitos de  $T_B$  e  $E_{DA}$  em  $N_e$  revelam três regimes distintos, exibidos na Fig. 13: a) regime normal de transferência com  $E_{DA} < \lambda$  eV; b) regime sem ativação térmica para  $E_{DA} \approx 0,1$  eV; c) regime invertido para  $E_{DA} > 0,3$  eV. Mais detalhes sobre os regimes de transferência eletrônica estão disponíveis no apêndice E. De forma geral, pouca diferença é observada para  $T_B = 300 - 400$  K, indicando a saturação na geração de elétrons livres perto da temperatura ambiente.

No regime sem ativação térmica, para  $E_{DA} \approx 0,1$  eV, a dinâmica é praticamente independente da temperatura  $T_B$ . A maior diferença ocorre com  $T_B = 100$  K ( $\approx 8.6$  meV), mostrando uma taxa significativamente menor para a geração de elétrons livres. É interessante notar, via figuras 13a e 13c, que a transferência de carga é maior no regime invertido do que no regime normal. Isso está de acordo com a teoria de Marcus-Levich-Jortner (MLJ) [36, 38, 106], que prevê uma diminuição na barreira energética de transição mediada através dos acoplamentos vibrônicos D-A. No modelo, a equação de Redfield escrita na base dos autoestados deslocalizados de  $H_S$  mistura os estados localizados dos sítios com os estados vibracionais, uma vez que estes modificam os acoplamentos eletrônicos.

Figura 13 – População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ , e forças energéticas de transferência,  $E_{DA}$ . a)  $E_{DA} = 0$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV, c)  $E_{DA} = 0,3$  eV. A ilustração no canto superior direito elucida a teoria de Marcus, representando a TE no regime normal, sem ativação e invertido, conforme  $E_{DA}$  aumenta.



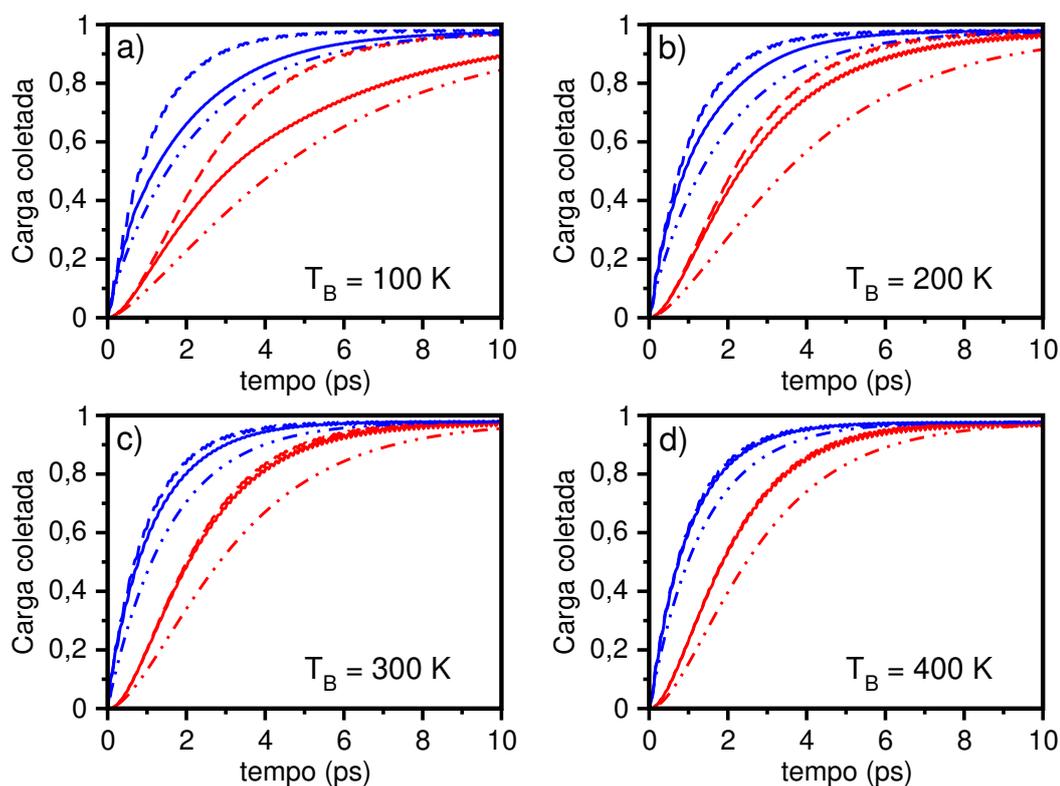
Fonte – O autor.

As simulações indicam que diferentes fatores contribuem para a transferência de elétrons e buracos, fornecendo escalas de tempo distintas na separação das cargas, especialmente para temperaturas baixas. Outros fatores são motivo de debate [99], tais como a morfologia da interface [8, 107], e a deslocalização das funções de onda do par e-b [107].

Embora os acoplamentos vibrônicos tendam a aumentar a geração de portadores livres, as simulações mostram que eles desempenham papéis distintos dependendo de suas características. Na Fig. 14, as coletas de elétron  $N_e$  (vermelho) e buraco  $N_h$  (azul) estão apresentadas para diferentes temperaturas, com  $E_{DA} = 0,3$  eV. As densidades de buracos são consistentemente mais altas porque assumimos

que a fotoexcitação ocorre no material doador, perto do dreno de buracos, como representado na Fig. 8. Consideramos três cenários diferentes para os efeitos vibrônicos: i) geração de cargas com acoplamento de Holstein e Peierls (curvas cheias), ii) apenas o efeito intermolecular de Peierls (curvas tracejadas), iii) sem efeitos vibrônicos (curvas traço-pontilhadas), ou seja, sítios moleculares rígidos com  $\ell_j = \ell_0$ . O tensor de Redfield foi considerado em todos os casos, e resultados para diferentes valores de  $E_{DA}$  são apresentados no apêndice E.

Figura 14 – Carga coletada nos drenos,  $N_e$  (vermelho) e  $N_h$  (azul), para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é  $E_{DA} = 0,3$  eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração.



Fonte – O autor.

No caso em que os efeitos vibrônicos são desconsiderados (caso iii - curvas traço-pontilhadas), a coleta eletrônica é consistentemente menor. Esse comportamento está de acordo com o observado na Fig. 13, ou seja, a geração de cargas livres aumenta com a temperatura do banho  $T_B$ . Além disso, também apresenta concordância com estudos [33, 102, 108] que mostram que a mistura dos graus de liberdade eletrônicos e vibracionais aumentam o transporte de cargas [34], além de ajudar na dissociação

ção dos portadores através da diminuição da energia de ligação do par elétron-buraco [99, 109]. Quando o mecanismo de relaxação de Holstein é desligado (caso ii - curva tracejada), a coleta de cargas aumenta em comparação com o acoplamento Holstein-Peierls (caso i - curvas cheias). Esse efeito ocorre porque a relaxação de Holstein induz a formação de polarons [58, 59], o que relaxa o elétron e o buraco para estados de energia menores, reduzindo suas mobilidades. Com o aumento da temperatura do banho  $T_B$ , e devido ao acoplamento de Peierls, as cargas ganham mais energia do ambiente, forçando sua movimentação na estrutura D-A. Dessa forma, à medida que a temperatura do banho aumenta, o mecanismo de Peierls supera os efeitos polarônicos, enquanto que para temperaturas menores, o efeito de relaxação de Holstein dificulta significativamente a geração de cargas livres. A melhoria na transferência de cargas devido ao acoplamento de Peierls, evidenciada nas simulações, também é reportada em outros estudos [60, 110]. Reiteramos que os resultados são mais pronunciados para o elétron, uma vez que ele é criado distante do seu respectivo dreno, no lado oposto da interface.

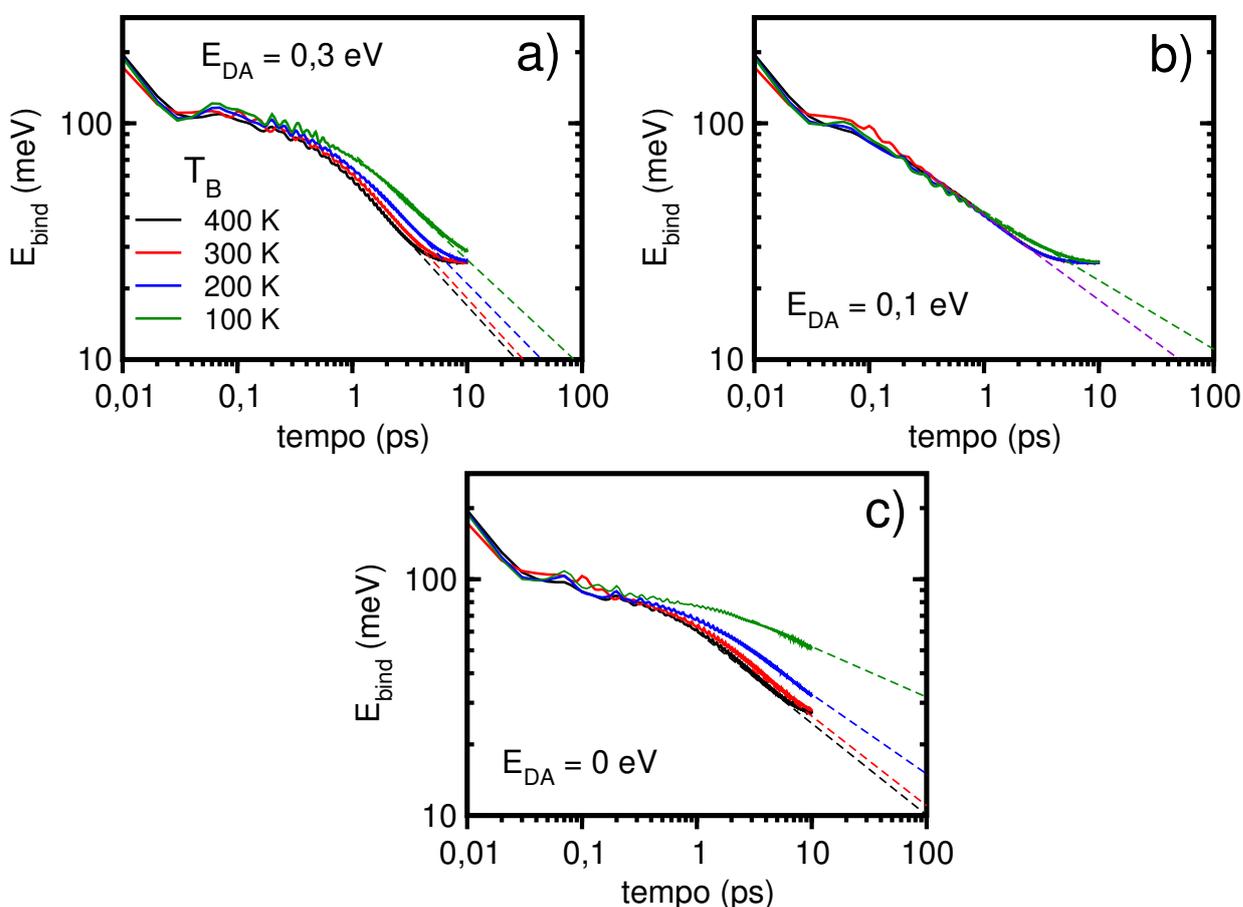
#### 4.4 ENERGIA DE LIGAÇÃO ELÉTRON-BURACO

Analisamos a energia de ligação elétron-buraco através das simulações, como mostra a Fig. 15, para diferentes forças energéticas de transferência ( $E_{DA}$ ) e temperaturas do ambiente  $T_B$ . Para isso, examinamos a energia  $E_{\text{bind}} = \text{tr}[\sigma^{\text{el}}\Phi^{\text{el}} + \sigma^{\text{hl}}\Phi^{\text{hl}}]$ , com  $\Phi^{\text{el}}$  dado pela Eq. (46). Para os parâmetros dados na tabela 1,  $E_{\text{bind}}(t = 0) = 400$  meV, com elétron e buraco ocupando o mesmo sítio molecular. Para  $t \approx 10$  fs,  $E_{\text{bind}}$  diminui significativamente para  $\approx 200$  meV, o que corresponde a  $\approx 10\%$  de população de elétron e buraco transferidos para os quatro primeiros vizinhos. No decorrer da dinâmica,  $E_{\text{bind}}$  diminui novamente pela metade em aproximadamente 100 fs, de forma que  $E_{\text{bind}}(100 \text{ fs}) \approx 100$  meV. A redução inicial na energia de ligação, em  $t \lesssim 100$  fs, é praticamente independente da temperatura  $T_B$  e da diferença de energia da interface  $E_{DA}$ , estando dessa forma relacionada a difusão excitônica pelo material doador. Para  $t > 200$  fs, a diminuição de  $E_{\text{bind}}$  satura em  $\approx 25$  meV. Isso se deve ao tamanho finito da interface, correspondendo à energia de ligação do elétron e do buraco posicionados em seus respectivos drenos.

Através da Fig. 15, também estimamos o tempo em que o par elétron-buraco leva para se dissociar em cargas livres. Para isso, extrapolamos as curvas até  $E_{\text{bind}} = 10$  meV (valor estimado em que os portadores foram completamente coletados). Para  $E_{DA} = 0,3$  eV e  $T_B = 300$  K, a dissociação leva  $\approx 30$  ps para diminuir a energia de ligação até valores menores do que a energia térmica disponível. No entanto, para o mesmo  $E_{\text{bind}}$  e  $T_B = 100$  K, o tempo necessário para a dissociação completa deve exceder 100 ps. Para o regime sem ativação, Fig. 15b, a separação das cargas é praticamente independente da temperatura para  $T_B > 200$  K. A temperatura  $T_B$  ajuda na

separação de cargas em 15a e 15c. No regime normal, com  $E_{DA} = 0$  eV, a separação total de cargas acontece muito depois, além de ser bastante dependente da temperatura, como representado em 15c. Em particular, para  $T_B < 200$  K, a separação deve levar algumas centenas de picossegundos.

Figura 15 – Energia de ligação elétron-buraco dependente do tempo, dada por  $E_{bind} = \text{tr}[\sigma^{el}\phi^{el} + \sigma^{hl}\phi^{hl}]$ , para diferentes forças energéticas de transferência: a)  $E_{DA} = 0,3$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV e  $E_{DA} = 0$  eV. As temperaturas do banho são  $T_B = 400$  K (preto),  $T_B = 300$  K (vermelho),  $T_B = 200$  K (azul) e  $T_B = 100$  K (verde). As curvas pontilhadas representam a extrapolação da energia de ligação até 10 meV.



Fonte – O autor.

O comportamento específico das dinâmicas depende dos parâmetros utilizados, sendo que essas simulações refletem os parâmetros fornecidos na tabela 1. Mesmo assim, os resultados mostram que  $E_{bind}$  reduz consideravelmente para  $t = 100$  fs (indo de 400 meV a aproximadamente 100 meV), e quando a dissociação do estado CT inicia na interface, a energia de ligação  $E_{bind}$  é muito menor do que a do estado LE. Geralmente, com objetivo de simplificar a descrição, o processo de geração de cargas é caracterizado como uma sucessão de passos distintos e sequenciais, como a difusão

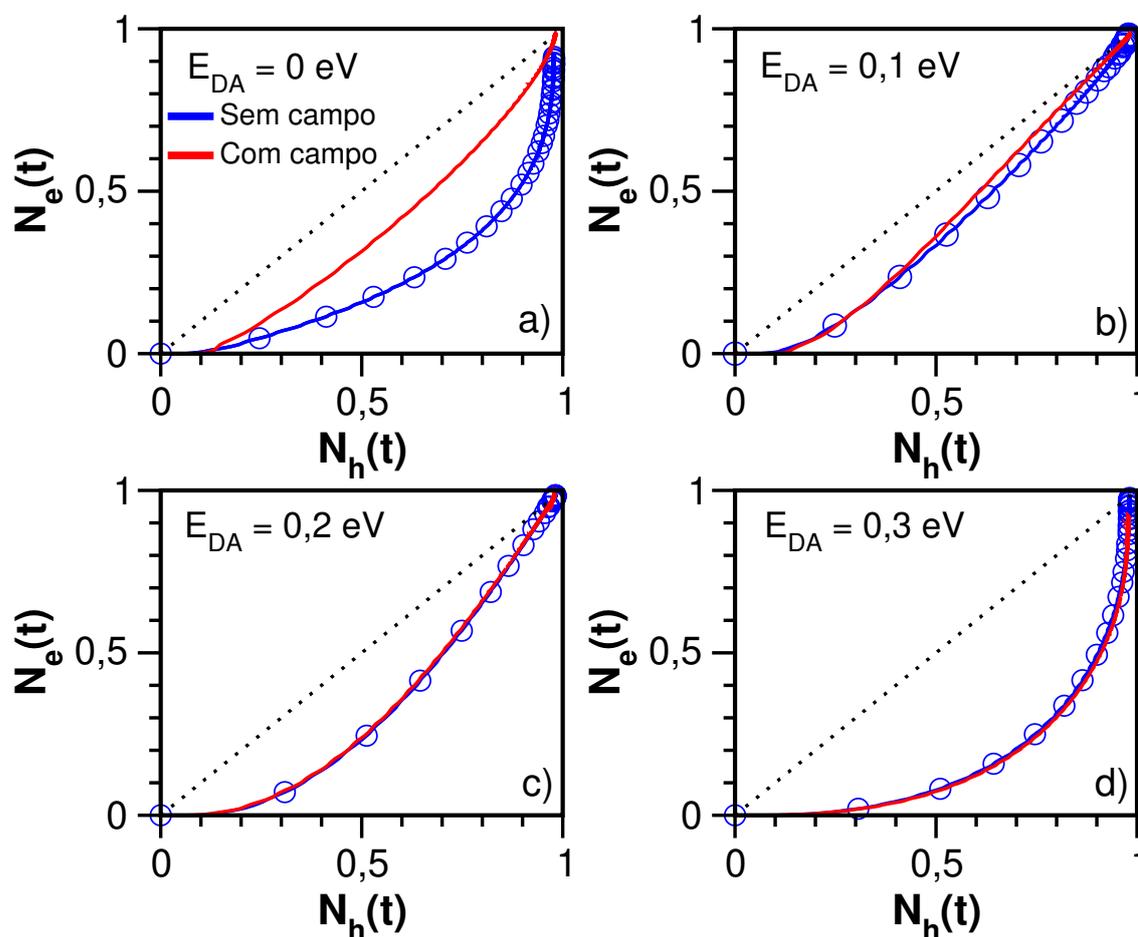
dos éxcitons até a interface, a estabilização do estado CT e a subsequente dissociação no estado CS. No entanto, as simulações mostram que a geração de cargas é facilitada se os processos acontecerem concomitantemente.

#### 4.5 EFEITOS DO CAMPO ELÉTRICO NA DISSOCIAÇÃO DAS CARGAS

Nas seções anteriores, a transferência eletrônica e a coleta de cargas foram investigadas através de parâmetros e propriedades intrínsecas da interface D-A. Consideramos nesta seção a influência de um campo elétrico macroscópico  $\mathcal{E}$  na heterojunção. No geral, a aplicação de  $\mathcal{E}$  induz dois efeitos diferentes: contribui na formação e subsequente dissociação do estado CT ao reduzir a barreira de potencial coulombiana, e induz o deslocamento das cargas livres para os respectivos eletrodos. Posto que os dois efeitos ocorrem concomitantemente, é difícil quantificá-los independentemente. Experimentalmente, a dependência do campo elétrico com a fotoluminescência do estado CT pode ser utilizada para determinar a influência de  $\mathcal{E}$  na dissociação do par elétron-buraco [8, 99, 100, 111]. O efeito do deslocamento das cargas, por outro lado, pode ser determinado medindo a mobilidade das cargas em materiais prístinos [57]. Ambos os casos são controversos, e diferentes investigações relatam evidências distintas relacionadas à influência dos campos elétricos macroscópicos utilizados nas células orgânicas fotovoltaicas [8, 9, 99, 100, 111].

Para obter a dinâmica das cargas sob a influência do campo elétrico efetivo na interface D-A, o termo  $q\mathcal{E}x$  é adicionado ao hamiltoniano do sistema, Eq. (45), em que  $q = -e$  ( $+e$ ) é a carga do elétron (buraco) e  $\mathcal{E} = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$  é a amplitude do campo elétrico na direção  $x$ . Isso pode ser interpretado como um potencial elétrico intrínseco, ou como um potencial reverso aplicado na camada dielétrica fotoativa. Os resultados são mostrados na Fig. 16 pelas curvas paramétricas das populações de elétron e buraco coletadas, ou seja,  $N_e(t)$  vs  $N_h(t)$ . Essa representação é adotada para distinguir o efeito do campo elétrico na dissociação do par elétron-buraco e no deslocamento de cargas. O pacote de ondas do buraco desloca-se para o seu respectivo dreno sem cruzar a interface D-A, pois assumimos que a fotoexcitação ocorre no material doador (ver Fig. 8). Portanto, assumimos que o principal efeito de  $\mathcal{E}$  em  $N_h(t)$  se dá através da mobilidade da carga. Entretanto, como a fotoexcitação acontece na camada doadora, o buraco é criado nas proximidades do seu respectivo dreno, resultando em uma coleta mais rápida. Dessa forma, as curvas paramétricas estarão sempre abaixo da linha diagonal pontilhada, que representa a condição assintótica de dissociação instantânea entre o par elétron-buraco. O tempo de dissociação das cargas está relacionado, portanto, à concavidade das curvas paramétricas.

Figura 16 – Curvas paramétricas de  $N_e(t)$  vs  $N_h(t)$ , com e sem campo elétrico macroscópico na região da interface, para diferentes forças energéticas de transferência: a)  $E_{DA} = 0$  eV, b)  $E_{DA} = 0,1$  eV, c)  $E_{DA} = 0,2$  eV e d)  $E_{DA} = 0,3$  eV. A curva diagonal tracejada indica a condição assintótica de dissociação instantânea do par elétron-buraco.



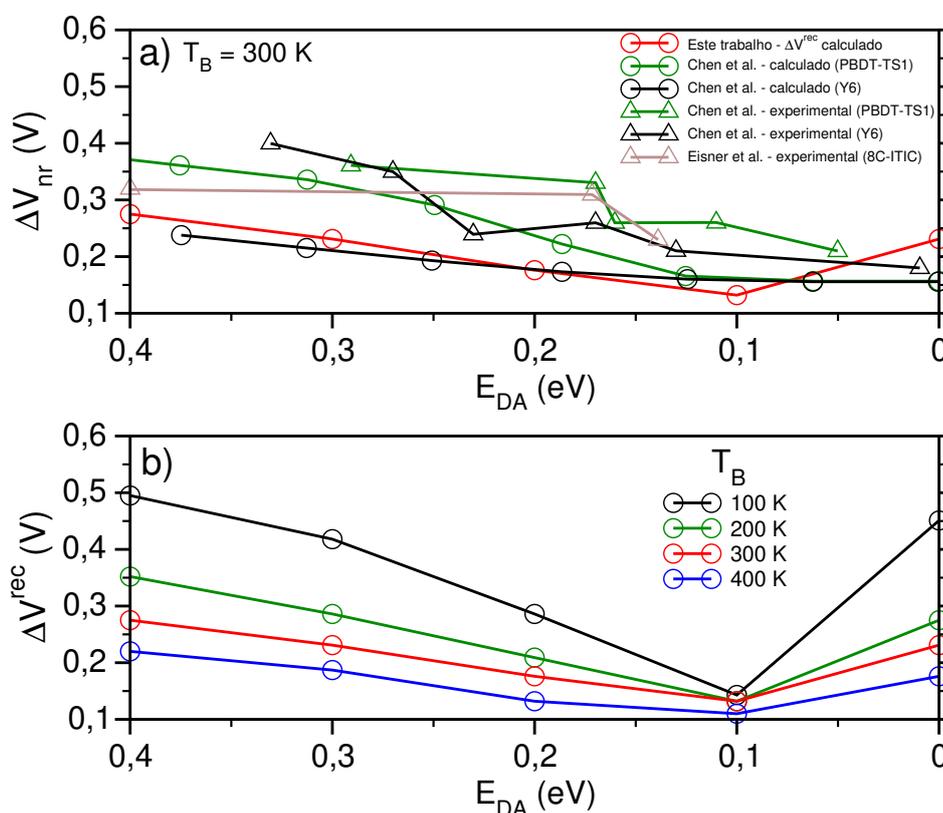
Fonte – O autor.

Considerando o efeito de  $\mathcal{E}$  no caso de  $E_{DA} = 0$  eV, Fig. 16a, observamos que o campo elétrico facilita fortemente a dissociação do par elétron-buraco. Porém, se  $E_{DA}$  está perto do regime sem ativação, Fig. 16b, a separação do estado CT já é eficiente, fazendo com que  $\mathcal{E}$  tenha um efeito pequeno. Para  $E_{DA} = 0,2$  e  $0,3$  eV, o sistema já se encontra no regime inverso de Marcus para a dissociação de carga e a aplicação do campo elétrico reforça ainda mais essa condição, sem beneficiar a dissociação do par e-b. Em resumo, no caso de uma pequena energia  $E_{DA}$ , um campo elétrico médio promove a dissociação do par elétron-buraco aproximando a energia da interface do regime sem ativação da teoria de Marcus. No entanto, se  $E_{DA}$  já coloca o sistema perto do regime invertido, o campo elétrico não melhora a separação de cargas.

#### 4.6 PERDA DE VOLTAGEM POR RECOMBINAÇÃO ELÉTRON-BURACO E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA

Nesta seção, os resultados relacionados ao modelo de recombinação e-b são apresentados. O campo elétrico externo macroscópico é desconsiderado. Utilizamos a equação mestra de recombinação (76), juntamente com os termos coerente e dissipativo da equação de Redfield, Eq. (23). A taxa de recombinação é fixa em  $k_R = 1 \text{ ps}^{-1}$ , e os outros parâmetros utilizados são dispostos na tabela 1. Assumimos que a recombinação no  $i$ -ésimo sítio gera uma dissipação de energia dada por  $W_i^{rec}(t) = \sigma_{ii}^{rec}(t) E_{opt}^g(i)$ , e a energia total dissipada é calculada como  $\sum_i W_i^{rec}(t_f)$ , em que  $t_f$  é o tempo máximo de simulação (10 ps). A perda de voltagem pelo efeito da recombinação é dada por  $e\Delta V^{rec} = \sum_i W_i^{rec}(t_f)$ .

Figura 17 – Gráficos da perda de voltagem por recombinação não radiativa em função da força energética de transferência. a) Comparação dos resultados obtidos neste trabalho ( $\Delta V^{rec}$  - curva vermelha) com os resultados teóricos e experimentais de Chen *et al.* [30] (curvas verde e preta) e Eisner *et al.* [32] (curva marrom). As curvas com resultados teóricos (experimentais) são compostas por círculos (triângulos) com diferentes materiais aceitadores, descritos à direita. A temperatura do ambiente é fixa em  $T_B = 300 \text{ K}$ . b) Dependência de  $\Delta V^{rec}$  para diferentes temperaturas do ambiente. As curvas preta, verde, vermelha e azul são calculadas com  $T_B$  fixo em 100 K, 200 K, 300 K e 400 K, respectivamente.



Fonte – O autor.

A equação mestra de recombinação depende do fator de forma (47), que é modulado pelos efeitos intermoleculares de vibração, e inserido no modelo através do operador de recombinação (73). Dessa forma,  $\Delta V^{rec}$  também depende dos efeitos vibracionais dos sítios moleculares, descrevendo principalmente os efeitos não radiativos, apesar de não atuar diretamente na geração de fônons.

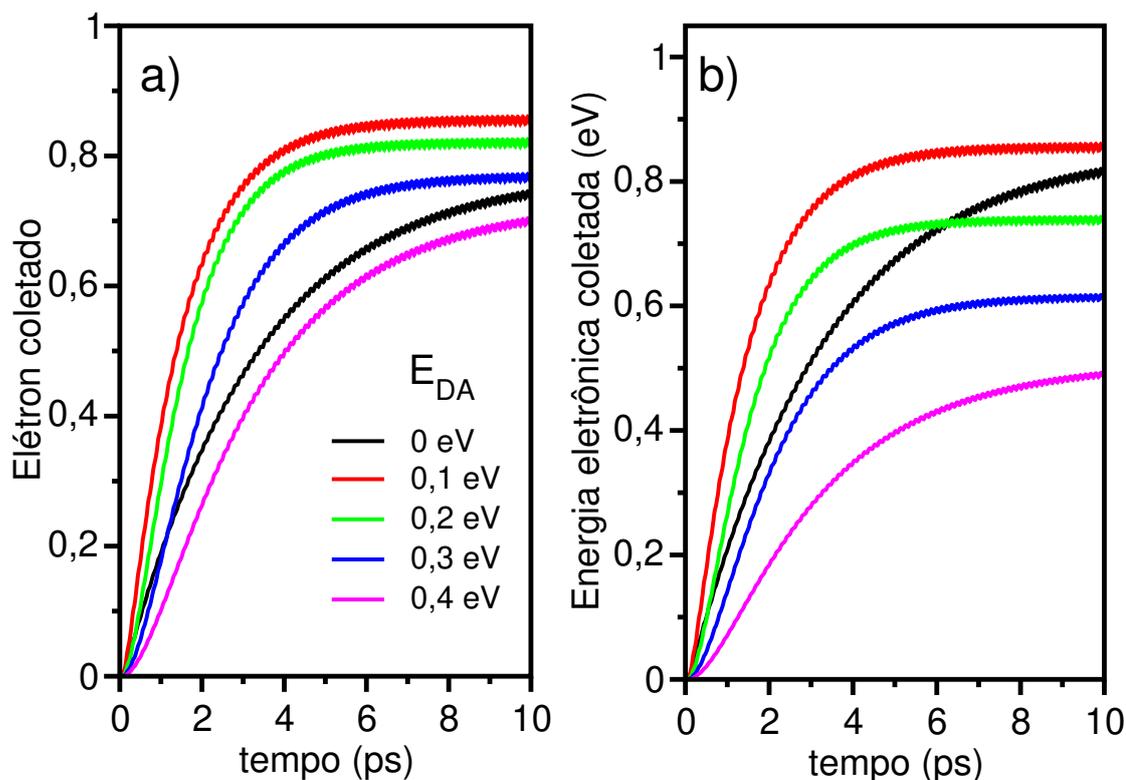
Na Fig. 17a, comparamos  $\Delta V^{rec}$  com os efeitos da perda de voltagem por recombinação não radiativa  $\Delta V_{nr}$  retirados dos trabalhos [30, 32], para diferentes NDF. A curva vermelha com círculos representa  $\Delta V^{rec}$  calculado, apresentando de maneira geral uma boa concordância com  $\Delta V_{nr}$  retirado dos trabalhos comparados. Isso reforça a ideia de que  $\Delta V^{rec}$  descreve principalmente efeitos não radiativos. Os NDF utilizados para a comparação, PBDT-TS1, Y6 e 8C-ITIC, foram escolhidos por apresentarem  $\Delta E_{LE-CT}$  (diferença de energia do estado LE e CT) aproximadamente igual a  $E_{DA}$ . É interessante notar que as dinâmicas são realizadas, de maneira geral, com os parâmetros da tabela 1, sem modificação para os diferentes materiais.

O modelo mostra uma relação entre a transferência/dissociação de cargas – apresentado nas seções anteriores – e o efeito de recombinação. Primeiramente, observa-se uma diminuição em  $\Delta V_{nr}$  no regime sem ativação ( $E_{DA} = 0,1$  eV), uma vez que a transferência de cargas é maior nesse caso, como pode ser observado na Fig. 13. Essa relação é observada experimentalmente por Chan *et al.* [112], que utilizam um modelo teórico cinético para explicá-la.<sup>4</sup> Além disso, no regime invertido ( $E_{DA} > 0,1$  eV), o aumento da recombinação é menor do que no regime normal ( $E_{DA} < 0,1$  eV). Isso se deve à diminuição da barreira energética mediada pelos acoplamentos vibrônicos, de acordo com a teoria de MLJ e conforme detalhado na seção 4.3. Os casos sem efeitos de vibração e interação elétron-buraco são apresentados no apêndice F.

Na Fig. 17b, temos a dependência de  $\Delta V^{rec}$  para diferentes  $T_B$ , onde notamos os regimes cinéticos da teoria MLJ nos diferentes casos. O aumento da recombinação para menores temperaturas do ambiente é observado, devido à menor taxa de transporte e dissociação do par e-b, conforme mostra a Fig. 13. No regime sem ativação ( $E_{DA} = 0,1$  eV) as perdas por recombinação são praticamente independentes da temperatura. Chan *et al.* reportam o aumento da recombinação para temperaturas menores, com  $EQE_{EL}$  diminuindo  $\approx 35\%$  de 300 K para 125 K. Esse resultado é atribuído à maior ligação do par e-b para temperaturas menores, diminuindo a dissociação das cargas e consequentemente aumentando a recombinação, que ocorre majoritariamente de forma não radiativa [112].

<sup>4</sup>O modelo cinético utiliza a variação de cargas ligadas,  $X$ , na forma:  $\frac{dX}{dt} = G - k_{rec}X - k_{diss}X + R$ , com  $G$ ,  $k_{rec}$ ,  $k_{diss}$  e  $R$  descrevendo fotogeração, recombinação, dissociação e geração bimolecular de éxcitons, respectivamente. A dependência de  $\frac{dX}{dt}$  com  $k_{rec}$  e  $k_{diss}$  destaca essa relação.

Figura 18 – a) População de elétrons coletada no respectivo dreno ( $N_e$ ) para diferentes forças energéticas de transferência  $E_{DA} = E_{CB}(D) - E_{CB}(A)$ . b) Energia eletrônica coletada, definida como  $N_e \times E_{CS}$  em que  $E_{CS} = E_{CB}(A) - E_{VB}(D)$ .

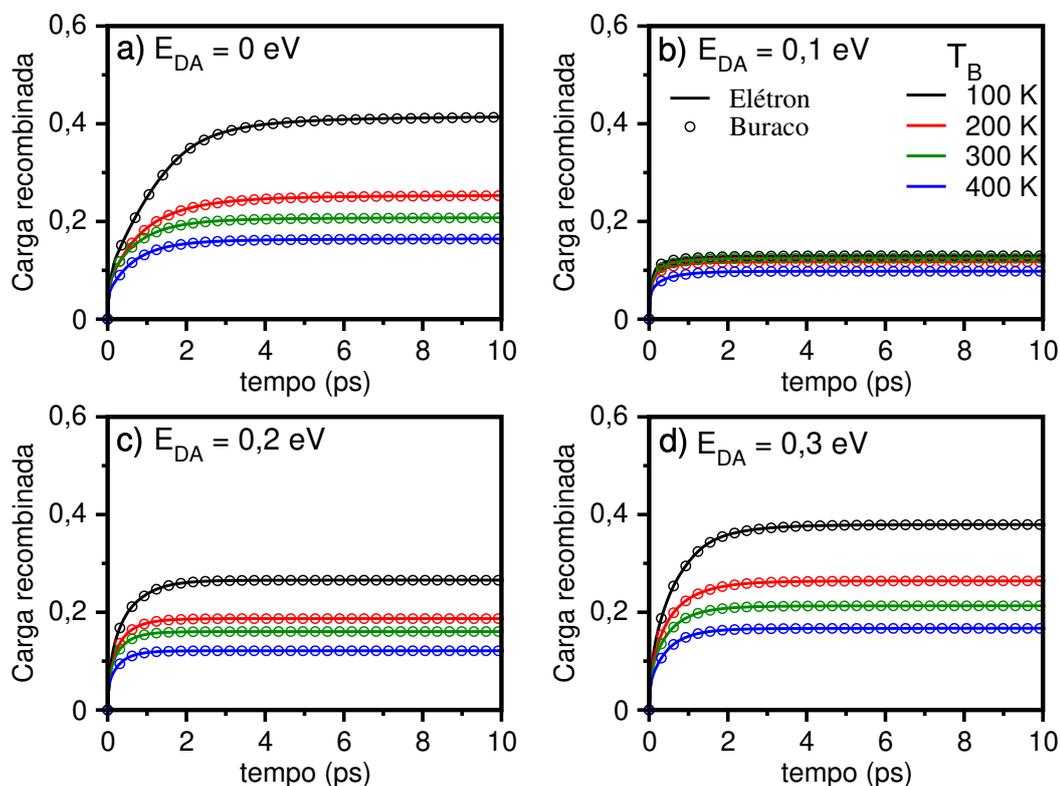


Fonte – O autor.

Para compararmos a coleta de elétrons com a energia eletrônica coletada, na presença de recombinação, consideramos a Fig. 18 que apresenta a população de elétrons coletados no respectivo dreno para diferentes  $E_{DA}$ , e a Fig. 18b, com a respectiva energia eletrônica coletada, definida como  $N_e \times E_{CS}$ . Em comparação com o caso ideal (sem recombinação), uma diminuição na carga coletada é observada para todas as energias  $E_{DA}$ , decorrente do efeito de recombinação.

Na Fig. 18b, a coleta de energia eletrônica apresenta, em geral, um comportamento análogo ao de 12b. Nesse caso, porém,  $E_{DA} = 0,1$  eV fornece a maior energia eletrônica coletada durante toda a simulação. Isso decorre do fato do regime normal da teoria de MLJ apresentar uma alta taxa de recombinação, como mostra a Fig. 19. Em comparação, o regime sem ativação exibe uma recombinação reduzida em relação aos outros casos, como mostrado nas figuras 17 e 18. Portanto, a energia eletrônica coletada para  $E_{DA} = 0,1$  eV não diminui tanto quanto nos outros casos.

Figura 19 – Carga recombinada dependente do tempo para diferentes  $E_{DA}$  com temperaturas do ambiente fixas. A figura destaca a conservação de neutralidade da carga durante toda a dinâmica, ou seja, a carga recombinada de elétrons (curvas cheias) é igual a de buracos (círculos), com temperaturas do ambiente iguais a 100 K (preta), 200 K (vermelha), 300 K (verde) e 400 K (azul).



Fonte – O autor.

Por fim, apresentamos na Fig. 19 a carga recombinada para diferentes  $E_{DA}$  e temperaturas do ambiente, destacando a conservação de neutralidade da carga, ou seja, a carga recombinada de elétrons (curvas cheias) é igual a de buracos (círculos). O regime normal ( $E_{DA} = 0$  eV) apresenta a maior recombinação, e o regime sem ativação ( $E_{DA} = 0,1$  eV) é praticamente independente da temperatura. Isso reforça os regimes cinéticos detalhados nas figuras 17 e 18. Além disso, percebemos que a carga recombinada é praticamente constante após  $\approx 2$  ps. Isso indica a dissociação do par e-b na interface, diminuindo a sobreposição das suas funções de onda e estabilizando o processo de recombinação.

A dependência da recombinação com as vibrações dos sítios moleculares e a ligação elétron-buraco são apresentadas no apêndice F. Temos um aumento na recombinação no caso em que os acoplamentos de Holstein e Peierls são desconsiderados e a ligação e-b é ativada, uma vez que o transporte/dissociação dos portadores é diminuído nesses casos.

## 5 CONCLUSÃO

Recentemente, o desenvolvimento de OSC com NDF possibilitou o aumento da eficiência de conversão energética nesses dispositivos, chegando a patamares superiores a 18%. As OSC resultantes geram cargas livres com uma força energética de transferência pequena, o que levanta uma questão fundamental sobre como os éxcitons se dissociam na interface D-A, uma vez que a ligação do par e-b pode ser superior a 300 meV nas moléculas orgânicas. Embora os valores menores de  $E_{DA}$  diminuam a energia perdida pela transferência e dissociação eletrônica, a recombinação das cargas, principalmente de forma não radiativa, ainda limita a conversão energética nas OSC, sendo muito maior do que nos casos inorgânicos. É importante destacar que grande parte dos resultados obtidos nesta tese foram publicados no periódico científico *Journal of Physical Chemistry* [71]. Os resultados referentes à recombinação estão sendo preparados para uma futura publicação.

Utilizando um modelo híbrido que emprega o formalismo dos sistemas quânticos abertos na aproximação de Redfield, e as vibrações moleculares descritas pela teoria de Ehrenfest, analisamos o processo de fotogeração na interface D-A. Variando os valores de  $E_{DA}$ , nossos resultados mostram que a energia eletrônica coletada é maior para  $0 \leq E_{DA} \leq 0,1$  eV, coincidindo com o regime sem ativação da teoria de transferência de Marcus. Apesar do caso  $E_{DA} = 0$  eV ter uma coleta de cargas pequena, a respectiva energia eletrônica é superior a  $E_{DA} \geq 0,2$  eV, uma vez que a dissipação energética de transferência ocasionada por  $E_{DA}$  é maior nesses casos. Esses resultados estão de acordo com os valores de  $E_{DA}$  utilizados nas OSC com NDF.

Variando a temperatura do ambiente para diferentes  $E_{DA}$ , os resultados obtidos com nosso modelo reproduzem os regimes cinéticos da teoria MLJ, com uma coleta de cargas maior e praticamente independente da temperatura no regime sem ativação. O regime invertido ( $E_{DA} \geq 0,1$  eV) possui uma coleta maior do que o regime normal ( $E_{DA} \leq 0,1$  eV). Isso se deve aos efeitos vibrônicos, que diminuem a barreira energética de transferência. Além disso, as vibrações desempenham papéis diferentes: enquanto que os acoplamentos intermoleculares de Peierls aumentam a coleta eletrônica, o caso intramolecular, descrito pelo acoplamento vibracional de Holstein, diminui o transporte e a dissociação do par e-b. Atribuímos esse comportamento à formação de polarons, que diminuem a mobilidade eletrônica, tendo mais influência para menores  $T_B$ .

Analisando a energia de ligação e-b, percebemos uma formação de estados CT em uma escala de tempo de  $\approx 100$  fs, e independente da temperatura. A deslocalização do pacote de ondas do elétron e do buraco diminui a energia de ligação e-b ( $E_{bind}$ ) consideravelmente, e apresenta uma dissociação termicamente ativada. Extrapolando  $E_{bind}$  até 10 meV, percebemos escalas de tempo diferentes para a dissociação completa dos portadores. Por exemplo, para  $T_B = 300$  K,  $E_{DA} = 0,3$  eV tem uma

dissociação completa em  $\approx 30$  ps, enquanto que para  $E_{DA} = 0$  eV, isso deve exceder centenas de picossegundos para o mesmo  $T_B$ . A dissociação também é analisada sob influência de um campo elétrico externo, mostrando um aumento significativo na dissociação para  $E_{DA} = 0$  eV e pouca alteração nos outros casos. Em termos da teoria MLJ, o campo elétrico externo aproxima o regime normal ao regime sem ativação, com pouca influência nos outros casos.

A recombinação dos portadores é implementada através do modelo de recombinação e-b, que garante a neutralidade das cargas durante toda a dinâmica. Comparamos os resultados obtidos relacionados à perda de voltagem com outros trabalhos teóricos e experimentais, obtendo uma boa concordância. O regime sem ativação apresenta recombinação reduzida e independente de  $T_B$ . Percebemos um aumento de recombinação para menores  $T_B$  devido à menor mobilidade das cargas, o que também é observado por outros trabalhos. Os resultados descrevem principalmente a recombinação não radiativa, uma vez que o fator de forma é utilizado no operador de recombinação, dependendo dos efeitos de vibração. Porém, a transferência das cargas para o estado fundamental não influencia diretamente a geração de fônons no sítio, constituindo uma possível melhoria no modelo. Isso pode ser feito acrescentando a energia de recombinação no hamiltoniano vibracional (Eq. (63)).

Melhorias e/ou implementações futuras poderão ser realizadas, como: i) para descrever os efeitos não markovianos de forma quântica, o modelo pode ser aprimorado utilizando-se as Equações Hierárquicas de Movimento (Hierarchical Equations of Motion - HEOM) no lugar do formalismo de Redfield; ii) em relação à parte clássica, outro aprimoramento consiste na substituição do termostato de Berendsen para melhor descrever o ensemble canônico; iii) a aproximação granular pode ser aperfeiçoada utilizando-se outra base diabática mais acurada, representando de maneira aprimorada os acoplamentos vibrônicos; e iv) o modelo pode ser utilizado no estudo do efeito FRET analisando sua influência na transferência eletrônica e recombinação.

## REFERÊNCIAS

1. Mazzio KA e Luscombe CK. The future of organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews*. 2015; 44:78–90
2. Riede M, Spoltore D e Leo K. Organic solar cells—the path to commercial success. *Advanced Energy Materials*. 2021; 11:2002653
3. NREL. Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
4. Buitrago E, Novello AM e Meyer T. Third-Generation Solar Cells: Toxicity and Risk of Exposure. *Helvetica Chimica Acta* 2020; 103:e2000074
5. Qi B e Wang J. Fill factor in organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013; 15:8972–82
6. Fukuda K, Yu K e Someya T. The future of flexible organic solar cells. *Advanced Energy Materials* 2020; 10:2000765
7. Hu Z, Wang J, Ma X, Gao J, Xu C, Yang K, Wang Z, Zhang J e Zhang F. A critical review on semitransparent organic solar cells. *Nano Energy* 2020; 78:105376
8. Perdigón-Toro L, Zhang H, Markina A, Yuan J, Hosseini SM, Wolff CM, Zuo G, Stolterfoht M, Zou Y, Gao F et al. Barrierless free charge generation in the high-performance PM6: Y6 bulk heterojunction non-fullerene solar cell. *Advanced Materials*. 2020; 32:1906763
9. Armin A, Li W, Sandberg OJ, Xiao Z, Ding L, Nelson J, Neher D, Vandewal K, Shoaee S, Wang T et al. A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2021; 11:2003570
10. D'Avino G, Mothy S, Muccioli L, Zannoni C, Wang L, Cornil J, Beljonne D e Castet F. Energetics of electron–hole separation at P3HT/PCBM heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013; 117:12981–90
11. Kato A e Ishizaki A. Non-Markovian quantum-classical ratchet for ultrafast long-range electron-hole separation in condensed phases. *Physical review letters*. 2018; 121:026001

12. Hummelen JC, Knight BW, LePeq F, Wudl F, Yao J e Wilkins CL. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* 1995; 60:532–8
13. Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D e Zhan X. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Advanced materials*. 2015; 27:1170–4
14. Liu J, Chen S, Qian D, Gautam B, Yang G, Zhao J, Bergqvist J, Zhang F, Ma W, Ade H et al. Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force. *Nature Energy* 2016; 1:1–7
15. Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B e Hou J. Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2017; 139:7148–51
16. Meredith P, Li W e Armin A. Nonfullerene acceptors: A renaissance in organic photovoltaics? *Advanced Energy Materials*. 2020; 10:2001788
17. Li N, McCulloch I e Brabec CJ. Analyzing the efficiency, stability and cost potential for fullerene-free organic photovoltaics in one figure of merit. *Energy & Environmental Science* 2018; 11:1355–61
18. Nielsen CB, Holliday S, Chen HY, Cryer SJ e McCulloch I. Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells. *Accounts of chemical research* 2015; 48:2803–12
19. Li Z, Zhang X e Lu G. Electron structure and dynamics at poly (3-hexylthiophene) fullerene photovoltaic heterojunctions. *Applied Physics Letters* 2011; 98:43
20. Benatto L e Koehler M. Effects of fluorination on exciton binding energy and charge transport of  $\pi$ -conjugated donor polymers and the ITIC molecular acceptor: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2019; 123:6395–406
21. Chen XK, Coropceanu V e Brédas JL. Assessing the nature of the charge-transfer electronic states in organic solar cells. *Nature communications*. 2018; 9:1–10

22. Han G e Yi Y. Molecular Insight into Efficient Charge Generation in Low-Driving-Force Nonfullerene Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* 2022; 55:869–77
23. Xu Y, Yao H, Ma L, Wang J e Hou J. Efficient charge generation at low energy losses in organic solar cells: a key issues review. *Reports on Progress in Physics* 2020; 83:082601
24. Hou J, Inganäs O, Friend RH e Gao F. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nature materials*. 2018; 17:119–28
25. Benatto L, Jesus Bassi M de, Menezes LW de, Roman L e Koehler M. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* 2020; 8:8755–69
26. Ran NA, Love JA, Takacs CJ, Sadhanala A, Beavers JK, Collins SD, Huang Y, Wang M, Friend RH, Bazan GC et al. Harvesting the full potential of photons with organic solar cells. *Advanced Materials* 2016; 28:1482–8
27. Hood SN e Kassal I. Entropy and disorder enable charge separation in organic solar cells. *The journal of physical chemistry letters* 2016; 7:4495–500
28. Ran NA, Roland S, Love JA, Savikhin V, Takacs CJ, Fu YT, Li H, Coropceanu V, Liu X, Brédas JL et al. Impact of interfacial molecular orientation on radiative recombination and charge generation efficiency. *Nature communications* 2017; 8:1–9
29. Zhong Y, Causa M, Moore GJ, Krauspe P, Xiao B, Günther F, Kublitski J, Shivhare R, Benduhn J, BarOr E et al. Sub-picosecond charge-transfer at near-zero driving force in polymer: non-fullerene acceptor blends and bilayers. *Nature communications* 2020; 11:1–10
30. Chen XK, Qian D, Wang Y, Kirchartz T, Tress W, Yao H, Yuan J, Hülsbeck M, Zhang M, Zou Y et al. A unified description of non-radiative voltage losses in organic solar cells. *Nature Energy*. 2021; 6:799–806
31. Coropceanu V, Chen XK, Wang T, Zheng Z e Brédas JL. Charge-transfer electronic states in organic solar cells. *Nature Reviews Materials*. 2019; 4:689–707

32. Eisner FD, Azzouzi M, Fei Z, Hou X, Anthopoulos TD, Dennis TJS, Heeney M e Nelson J. Hybridization of local exciton and charge-transfer states reduces non-radiative voltage losses in organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2019; 141:6362–74
33. Bian Q, Ma F, Chen S, Wei Q, Su X, Buyanova IA, Chen WM, Ponseca CS, Linares M, Karki KJ et al. Vibronic coherence contributes to photocurrent generation in organic semiconductor heterojunction diodes. *Nature communications*. 2020; 11:1–9
34. De Sio A e Lienau C. Vibronic coupling in organic semiconductors for photovoltaics. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017; 19:18813–30
35. Marcus RA. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*. 1993; 65:599
36. Jortner J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 1976; 64:4860–7
37. Rosenthal KD, Hughes MP, Luginbuhl BR, Ran NA, Karki A, Ko SJ, Hu H, Wang M, Ade H e Nguyen TQ. Quantifying and understanding voltage losses due to nonradiative recombination in bulk heterojunction organic solar cells with low energetic offsets. *Advanced Energy Materials* 2019; 9:1901077
38. Chaudhuri S, Hedström S, Méndez-Hernández DD, Hendrickson HP, Jung KA, Ho J e Batista VS. Electron transfer assisted by vibronic coupling from multiple modes. *Journal of chemical theory and computation*. 2017; 13:6000–9
39. Miller OD, Yablonovitch E e Kurtz SR. Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley–Queisser limit. *IEEE Journal of Photovoltaics* 2012; 2:303–11
40. Yablonovitch E. Lead halides join the top optoelectronic league. *Science* 2016; 351:1401–1
41. Benatto L, Moraes C, Candioto G, Sousa K, Souza J, Roman L e Koehler M. Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2021; 9:27568–85

42. Gillett AJ, Privitera A, Dilmurat R, Karki A, Qian D, Pershin A, Londi G, Myers WK, Lee J, Yuan J et al. The role of charge recombination to triplet excitons in organic solar cells. *Nature* 2021; 597:666–71
43. Benduhn J, Tvingstedt K, Piersimoni F, Ullbrich S, Fan Y, Tropiano M, McGarry KA, Zeika O, Riede MK, Douglas CJ et al. Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells. *Nature Energy*. 2017; 2:1–6
44. Candiotti G, Torres A, Mazon KT e Rego LG. Charge generation in organic solar cells: interplay of quantum dynamics, decoherence, and recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017; 121:23276–86
45. Breuer HP, Petruccione F et al. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press on Demand, 2002
46. May V e Kühn O. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons., 2008
47. Weiss U. *Quantum dissipative systems*. Vol. 13. World scientific, 2012
48. Berkelbach TC, Markland TE e Reichman DR. Reduced density matrix hybrid approach: Application to electronic energy transfer. *The Journal of chemical physics*. 2012; 136:084104
49. Berkelbach TC, Reichman DR e Markland TE. Reduced density matrix hybrid approach: an efficient and accurate method for adiabatic and non-adiabatic quantum dynamics. *The Journal of chemical physics*. 2012; 136:034113
50. Egorova D, Kühn A e Domcke W. Modeling of ultrafast electron-transfer dynamics: multi-level Redfield theory and validity of approximations. *Chemical Physics*. 2001; 268:105–20
51. Egorova D, Thoss M, Domcke W e Wang H. Modeling of ultrafast electron-transfer processes: Validity of multilevel Redfield theory. *The Journal of chemical physics*. 2003; 119:2761–73
52. Lee MH, Aragón J e Troisi A. Charge dynamics in organic photovoltaic materials: interplay between quantum diffusion and quantum relaxation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015; 119:14989–98

53. Nakajima S. On quantum theory of transport phenomena: Steady diffusion. *Progress of Theoretical Physics*. 1958; 20:948–59
54. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility. *The Journal of Chemical Physics*. 1960; 33:1338–41
55. Redfield AG. On the theory of relaxation processes. *IBM Journal of Research and Development*. 1957; 1:19–31
56. Ishizaki A e Fleming GR. On the adequacy of the Redfield equation and related approaches to the study of quantum dynamics in electronic energy transfer. *The Journal of chemical physics*. 2009; 130:234110
57. Coropceanu V, Cornil J, Silva Filho DA da, Olivier Y, Silbey R e Brédas JL. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*. 2007; 107:926–52
58. Holstein T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics*. 1959; 8:325–42
59. Holstein T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. *Annals of Physics*. 1959; 8:343–89
60. Mozafari E e Stafström S. Polaron dynamics in a two-dimensional Holstein-Peierls system. *The Journal of chemical physics*. 2013; 138:184104
61. Tempelaar R e Reichman DR. Vibronic exciton theory of singlet fission. III. How vibronic coupling and thermodynamics promote rapid triplet generation in penta-cene crystals. *The Journal of chemical physics*. 2018; 148:244701
62. Hsu CP. Reorganization energies and spectral densities for electron transfer problems in charge transport materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020; 22:21630–41
63. Holstein T. Theory of transport phenomena in an electron-phonon gas. *Annals of Physics*. 1964; 29:410–535

64. Fetherolf JH, Golež D e Berkelbach TC. A Unification of the Holstein Polaron and Dynamic Disorder Pictures of Charge Transport in Organic Crystals. *Phys. Rev. X*. 2020 Jun; 10(2):021062
65. Emin D e Holstein T. Adiabatic theory of an electron in a deformable continuum. *Physical Review Letters*. 1976; 36:323
66. Hannewald K e Bobbert P. Ab initio theory of charge-carrier conduction in ultra-pure organic crystals. *Applied Physics Letters*. 2004; 85:1535–7
67. Ortmann F, Bechstedt F e Hannewald K. Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model. *Physical Review B*. 2009; 79:235206
68. Hannewald K, Stojanović V, Schellekens J, Bobbert P, Kresse G e Hafner J. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Physical Review B*. 2004; 69:075211
69. Levitt M e Warshel A. Computer simulation of protein folding. *Nature*. 1975; 253:694–8
70. López CA, Rzepiela AJ, De Vries AH, Dijkhuizen L, Hünenberger PH e Marrink SJ. Martini coarse-grained force field: extension to carbohydrates. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2009; 5:3195–210
71. Andermann AM e Rego LG. Energetics of the charge generation in organic donor–acceptor interfaces. *The Journal of Chemical Physics*. 2022; 156:024104
72. Schmidt J, Parandekar PV e Tully JC. Mixed quantum-classical equilibrium: Surface hopping. *The Journal of chemical physics*. 2008; 129:044104
73. Tully JC e Preston RK. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: the reaction of H<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*. 1971; 55:562–72
74. Li X, Tully JC, Schlegel HB e Frisch MJ. Ab initio Ehrenfest dynamics. *The Journal of chemical physics*. 2005; 123:084106

75. Horsfield AP, Bowler D, Fisher A, Todorov TN e Sánchez CG. Beyond Ehrenfest: correlated non-adiabatic molecular dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004; 16:8251
76. Kelly A, Brackbill N e Markland TE. Accurate nonadiabatic quantum dynamics on the cheap: Making the most of mean field theory with master equations. *The Journal of Chemical Physics* 2015; 142:094110
77. Berendsen HJ, Postma Jv, Gunsteren WF van, DiNola A e Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*. 1984; 81:3684–90
78. Bussi G, Donadio D e Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*. 2007; 126:014101
79. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*. 1984; 81:511–9
80. Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*. 1985; 31:1695
81. Evans DJ e Morriss O. Non-Newtonian molecular dynamics. *Computer Physics Reports*. 1984; 1:297–343
82. Pazos-Outón LM, Szumilo M, Lamboll R, Richter JM, Crespo-Quesada M, Abdi-Jalebi M, Beeson HJ, Vrućinić M, Alsari M, Snaith HJ et al. Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells. *Science* 2016; 351:1430–3
83. Shockley W e Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics* 1961; 32:510–9
84. Rau U. Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells. *Physical Review B* 2007; 76:085303
85. Shockley W e Read Jr W. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical review* 1952; 87:835
86. Hall RN. Electron-hole recombination in germanium. *Physical review* 1952; 87:387

87. Beattie A e Landsberg P. Auger effect in semiconductors. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 1959; 249:16–29
88. Haberkorn R. Density matrix description of spin-selective radical pair reactions. Molecular Physics 1976; 32:1491–3
89. Ivanov KL, Petrova MV, Lukzen NN e Maeda K. Consistent treatment of spin-selective recombination of a radical pair confirms the haberkorn approach. The Journal of Physical Chemistry A 2010; 114:9447–55
90. Rebentrost P, Mohseni M e Aspuru-Guzik A. Role of quantum coherence and environmental fluctuations in chromophoric energy transport. The Journal of Physical Chemistry B 2009; 113:9942–7
91. Verlet L. Computer"experiments"on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. Physical review. 1967; 159:98
92. Documentation MKL. <https://www.intel.com/content/www/us/en/developer/tools/oneapi/onemkl-documentation.html?s=Newest>. Intel Corporation
93. Kocherzhenko AA, Lee D, Forsuelo MA e Whaley KB. Coherent and incoherent contributions to charge separation in multichromophore systems. The Journal of Physical Chemistry C. 2015; 119:7590–603
94. Troisi A e Orlandi G. Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors. The Journal of Physical Chemistry A. 2006; 110:4065–70
95. Tamura H, Martinazzo R, Ruckenbauer M e Burghardt I. Quantum dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction. The Journal of Chemical Physics. 2012; 137:22A540
96. Toxvaerd S, Heilmann OJ e Dyre JC. Energy conservation in molecular dynamics simulations of classical systems. The Journal of chemical physics. 2012; 136:224106
97. Rafiq S, Fu B, Kudisch B e Scholes GD. Interplay of vibrational wavepackets during an ultrafast electron transfer reaction. Nature chemistry 2021; 13:70–6

98. Menke SM, Ran NA, Bazan GC e Friend RH. Understanding energy loss in organic solar cells: toward a new efficiency regime. *Joule*. 2018; 2:25–35
99. Nakano K, Chen Y, Xiao B, Han W, Huang J, Yoshida H, Zhou E e Tajima K. Anatomy of the energetic driving force for charge generation in organic solar cells. *Nature communications*. 2019; 10:1–10
100. Qian D, Zheng Z, Yao H, Tress W, Hopper TR, Chen S, Li S, Liu J, Chen S, Zhang J et al. Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells. *Nature materials*. 2018; 17:703–9
101. Migliore A, Schiff P e Nitzan A. On the relationship between molecular state and single electron pictures in simple electrochemical junctions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012; 14:13746–53
102. Tamura H e Burghardt I. Ultrafast charge separation in organic photovoltaics enhanced by charge delocalization and vibronically hot exciton dissociation. *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135:16364–7
103. Atxabal A, Arnold T, Parui S, Hutsch S, Zuccatti E, Llopis R, Cinchetti M, Casanova F, Ortmann F e Hueso L. Tuning the charge flow between Marcus regimes in an organic thin-film device. *Nature communications*. 2019; 10:1–7
104. Li S, Zhan L, Sun C, Zhu H, Zhou G, Yang W, Shi M, Li CZ, Hou J, Li Y et al. Highly efficient fullerene-free organic solar cells operate at near zero highest occupied molecular orbital offsets. *Journal of the American Chemical Society* 2019; 141:3073–82
105. Chen S, Wang Y, Zhang L, Zhao J, Chen Y, Zhu D, Yao H, Zhang G, Ma W, Friend RH et al. Efficient nonfullerene organic solar cells with small driving forces for both hole and electron transfer. *Advanced Materials* 2018; 30:1804215
106. Barbara PF, Meyer TJ e Ratner MA. Contemporary issues in electron transfer research. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996; 100:13148–68
107. Gao F, Tress W, Wang J e Inganäs O. Temperature dependence of charge carrier generation in organic photovoltaics. *Physical review letters*. 2015; 114:128701

108. Polkehn M, Eisenbrandt P, Tamura H e Burghardt I. Quantum dynamical studies of ultrafast charge separation in nanostructured organic polymer materials: Effects of vibronic interactions and molecular packing. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2018; 118:e25502
109. Hinrichsen TF, Chan C, Ma C, Paleček D, Gillett A, Chen S, Zou X, Zhang G, Yip HL, Wong KS et al. Long-lived and disorder-free charge transfer states enable endothermic charge separation in efficient non-fullerene organic solar cells. *Nature communications*. 2020; 11:1–10
110. Munn R e Silbey R. Theory of electronic transport in molecular crystals. II. Zeroth order states incorporating nonlocal linear electron–phonon coupling. *The Journal of chemical physics*. 1985; 83:1843–53
111. Clarke TM e Durrant JR. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chemical reviews*. 2010; 110:6736–67
112. Chan CC, Ma C, Zou X, Xing Z, Zhang G, Yip HL, Taylor RA, He Y, Wong KS e Chow PC. Quantification of Temperature-Dependent Charge Separation and Recombination Dynamics in Non-Fullerene Organic Photovoltaics. *Advanced Functional Materials* 2021; 31:2107157
113. Berberan-Santos MN. Green's function method and the first-order linear differential equation. *Journal of mathematical chemistry*. 2010; 48:175–8
114. Butanas Jr BM e Caballar RC. On the derivation of the Nakajima-Zwanzig probability density function via white noise analysis. *AIP Publishing*. 2017; 1871:020006
115. Karlewski C e Marthaler M. Time-local master equation connecting the Born and Markov approximations. *Physical Review B*. 2014; 90:104302
116. Kraus K. General state changes in quantum theory. *Annals of Physics*. 1971; 64:311–35
117. Blum K. Density matrix theory and applications. Vol. 64. Springer Science & Business Media., 2012

118. Redfield A. The theory of relaxation processes. *Advances in Magnetic and Optical Resonance*. Vol. 1. Elsevier., 1965 :1–32
119. Louisell WH. Quantum statistical properties of radiation. 1973
120. Ishizaki A e Fleming GR. On the interpretation of quantum coherent beats observed in two-dimensional electronic spectra of photosynthetic light harvesting complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011; 115:6227–33
121. Ishizaki A e Fleming GR. Quantum coherence in photosynthetic light harvesting. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2012; 3:333–61
122. Marcus RA. On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions. *The Journal of Chemical Physics*. 1965; 43:679–701
123. Miller JR, Calcaterra L e Closs G. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *Journal of the American Chemical Society*. 1984; 106:3047–9
124. Closs GL e Miller JR. Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules. *Science*. 1988; 240:440–7
125. Kuss-Petermann M e Wenger OS. Unusual distance dependences of electron transfer rates. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016; 18:18657–64
126. Leggett AJ, Chakravarty S, Dorsey AT, Fisher MP, Garg A e Zwerger W. Dynamics of the dissipative two-state system. *Reviews of Modern Physics*. 1987; 59:1
127. Wilner EY, Wang H, Thoss M e Rabani E. Sub-Ohmic to super-Ohmic crossover behavior in nonequilibrium quantum systems with electron-phonon interactions. *Physical Review B*. 2015; 92:195143
128. Montoya-Castillo A, Berkelbach TC e Reichman DR. Extending the applicability of Redfield theories into highly non-Markovian regimes. *The Journal of Chemical Physics*. 2015; 143:194108

## APÊNDICE A – SUPEROPERADORES DE PROJEÇÃO E EQUAÇÃO DE NAKAJIMA-ZWANZIG

Uma maneira rigorosa de derivar as equações de movimento do subsistema S baseia-se na aplicação de superoperadores de projeção. O método foi introduzido por Nakajima [53] e Zwanzig [54], e tem como ideia principal adotar formalmente superoperadores como operadores de projeção, que servem para reduzir o espaço de Hilbert em um estado de produto tensorial.

No desenvolvimento que segue, todos os operadores estão escritos na representação de interação, porém, para simplificar a notação omitiremos o subíndice  $I$  de cada um deles. Desta forma, começamos definindo o *superoperador* de projeção

$$\mathcal{P}\rho = \text{tr}_B\{\rho\} \otimes \rho_B = \sigma \otimes \rho_B = \sigma\rho_B, \quad (\text{A1})$$

que projeta o operador densidade do sistema total  $\rho$  em um estado sem correlações estatísticas entre o sistema e o ambiente. No último termo ao lado direito, omitimos o símbolo de produto tensorial  $\otimes$  para facilitar a notação. Utilizamos essa projeção para obter informação completa a respeito do operador densidade reduzido  $\sigma$ , pois através de (A1) temos

$$\sigma = \text{tr}_B\{\mathcal{P}\rho\}. \quad (\text{A2})$$

$\mathcal{P}\rho$  define uma transformação linear, mapeando o operador densidade  $\rho$  em outro operador,  $\text{tr}_B\{\mathcal{P}\rho\}$ . Além disso,  $\mathcal{P}$  obedece a seguinte propriedade

$$\mathcal{P}^2\rho = \mathcal{P}[\sigma\rho_B] = \text{tr}_B\{\sigma\rho_B\}\rho_B = \sigma\rho_B = \mathcal{P}\rho, \quad (\text{A3})$$

ou seja,  $\mathcal{P}$  tem a propriedade característica de um operador de projeção. Através de (A3), definimos também o superoperador complementar

$$\mathcal{Q}\rho = \rho - \mathcal{P}\rho, \quad (\text{A4})$$

que projeta o operador  $\rho$  no subespaço complementar de  $\mathcal{P}\rho$ . O superoperador de projeção complementar  $\mathcal{Q}$  pode ser utilizado para aferir a correlação estatística do operador densidade, sendo nulo no caso de estados de produto tensorial. Como exemplo, através da condição inicial  $\rho(t=0) = \sigma(t=0)\rho_B(t=0)$ , aplicando  $\mathcal{Q}$  temos

$$\mathcal{Q}\rho(t=0) = \rho(t=0) - \sigma(t=0)\rho_B = 0, \quad (\text{A5})$$

além disso, através das definições (A1) e (A4), pode-se provar que:  $\mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}$  e  $\mathcal{Q}\mathcal{P} = \mathcal{P}\mathcal{Q} = 0$ . Definimos também o superoperador

$$\mathcal{V}_t\rho = -\frac{i}{\hbar}[H_{SB}(t), \rho], \quad (\text{A6})$$

de forma que a equação de movimento torna-se

$$\frac{d\rho}{dt} = \mathcal{V}_t\rho, \quad (\text{A7})$$

sendo útil no desenvolvimento que segue.

Aplicando  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$  em (A7)

$$\frac{d\mathcal{P}\rho}{dt} = \mathcal{P}\mathcal{V}_t\rho \quad (\text{A8})$$

$$\frac{d\mathcal{Q}\rho}{dt} = \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\rho, \quad (\text{A9})$$

inserindo  $1 = \mathcal{P} + \mathcal{Q}$  no lado direito das equações acima, temos

$$\frac{d\mathcal{P}\rho}{dt} = \mathcal{P}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho + \mathcal{P}\mathcal{V}_t\mathcal{Q}\rho \quad (\text{A10})$$

$$\frac{d\mathcal{Q}\rho}{dt} = \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho + \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\mathcal{Q}\rho. \quad (\text{A11})$$

Para resolver o conjunto de equações diferenciais acopladas em uma primeira aproximação, negligenciamos a equação diferencial referente à  $\mathcal{Q}\rho$  (A11). Desta forma, a Eq. (A10) torna-se

$$\frac{d\mathcal{P}\rho}{dt} = \mathcal{P}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho. \quad (\text{A12})$$

Para simplificar esta eq., utilizamos primeiramente (A1) e (A6), e tomando o traço parcial em relação ao ambiente

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B\{[H_{SB}, \sigma(t)\rho_B]\}, \quad (\text{A13})$$

que é a equação de Liouville para os estados na forma de produto tensorial. Essa equação conta com um operador densidade sem correlações estatísticas entre os sistemas. Desta forma, essa aproximação também é chamada de aproximação de campo médio.

Para obtermos soluções além deste nível de aproximação, resolvemos a equação relacionada ao operador  $\mathcal{Q}\rho$ , e posteriormente a substituímos na equação restante. Com esse objetivo, utilizamos o método das funções de Green, uma vez que podemos representar a equação via operadores na forma  $LF(t) = f(t)$ , onde identificamos  $L = \frac{d}{dt} - \mathcal{Q}\mathcal{V}_t$ ,  $F(t) = \mathcal{Q}\rho(t)$  e  $f(t) = \mathcal{Q}\mathcal{V}_t\mathcal{P}\rho$ . A solução geral é dada por

$$F(t) = G(t, t_0)F(t_0) + \int_{t_0}^t d\tau G(t, \tau)f(\tau), \quad (\text{A14})$$

onde  $G(t, \tau)$  é a *função de Green* de  $L$  [113], e satisfaz

$$LG(t, \tau) = \delta(t - \tau), \quad (\text{A15})$$

pois é possível observar que  $LF(t) = L \int_{t_0}^t d\tau G(t, \tau)f(\tau) = \int_{t_0}^t d\tau \delta(t - \tau)f(\tau) = f(t)$ . Resolvendo (A15) para determinar  $G(t, \tau)$  e substituindo em (A14), ficamos com

$$\mathcal{Q}\rho(t) = G(t, t=0)\mathcal{Q}\rho(t=0) + \int_{t_0}^t d\tau G(t, \tau)\mathcal{Q}\mathcal{V}_\tau\mathcal{P}\rho(\tau), \quad (\text{A16})$$

com a função de Green dada por

$$G(t, \tau) = \hat{T} \exp \left[ \int_{\tau}^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{V}_{t'} \right], \quad (\text{A17})$$

onde utilizamos o operador de ordenamento temporal  $\hat{T}$ .

O primeiro termo do lado direito de (A16) é nulo, vide (A5). Nota-se, portanto, que para estados iniciais correlacionados, esse termo gera uma não homogeneidade na equação diferencial. Substituindo a equação resultante na equação diferencial para  $\mathcal{P}\rho$  (A10), obtemos

$$\frac{d\mathcal{P}\rho(t)}{dt} = \underbrace{\mathcal{P}\mathcal{V}_t \mathcal{P}\rho(t)}_{1^{\circ} \text{ termo}} + \mathcal{P}\mathcal{V}_t \int_0^t d\tau G(t, \tau) \underbrace{\mathcal{Q}\mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau)}_{2^{\circ} \text{ termo}}, \quad (\text{A18})$$

os termos desta equação são destacados, pois serão detalhados a seguir. O primeiro termo da equação acima pode ser simplificado, utilizando (A1) e (A6), na forma

$$\mathcal{P}\mathcal{V}_t \mathcal{P}\rho(t) = \mathcal{P}\mathcal{V}_t \sigma(t) \rho_B = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{P}[H_{SB}(t), \sigma(t) \rho_B] = -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B \{ [H_{SB}(t), \sigma(t) \rho_B] \} \rho_B = 0, \quad (\text{A19})$$

em que se utilizou  $\text{tr}_B \{ H_{SB} \rho_B \} = 0$  no último termo para simplificar a expressão. Nota-se, portanto, que termos na forma  $\mathcal{P}\mathcal{V}_t \mathcal{P}$  são nulos, o que utilizaremos para simplificar o segundo termo

$$\mathcal{Q}\mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau) = (1 - \mathcal{P})\mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau) = \mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau) - \mathcal{P}\mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau) = \mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau). \quad (\text{A20})$$

Retornando para a equação original e substituindo os termos, temos

$$\frac{d\mathcal{P}\rho(t)}{dt} = \int_0^t d\tau \mathcal{P}\mathcal{V}_t G(t, \tau) \mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P}\rho(\tau). \quad (\text{A21})$$

Essa equação é conhecida como *equação de Nakajima-Zwanzig*, e é uma equação exata para os graus de liberdade do subsistema S, ou também chamado de parte relevante do sistema [45]. Muitas vezes essa equação é escrita na forma compacta

$$\frac{d\mathcal{P}\rho(t)}{dt} = \int_0^t d\tau \mathcal{K}(t, \tau) \mathcal{P}\rho(\tau), \quad (\text{A22})$$

onde  $\mathcal{K}(t, \tau)$  é chamado de *kernel de memória*, ou simplesmente *kernel*, e podemos identificar imediatamente que  $\mathcal{K}(t, \tau) = \mathcal{P}\mathcal{V}_t G(t, \tau) \mathcal{V}_{\tau}$ . A equação integro-diferencial resultante descreve completamente efeitos de memória *não markovianos* na dinâmica do subsistema reduzido [114].

Com objetivo de simplificar a Eq. (A22), começamos fazendo uma expansão perturbativa em  $H_{SB}$ . Dessa forma, assumimos que a interação entre os subsistemas é fraca, e os estados referentes ao ambiente são pouco afetados. Nesse caso, reescalamos a hamiltoniana como  $H_{SB} \rightarrow \varepsilon H_{SB}$ , onde  $\varepsilon$  é um parâmetro de expansão, e assumimos que este é pequeno comparado a  $H_S + H_B$ .

Os superoperadores  $\mathcal{V}_t$ , independentemente dos operadores que estão sendo aplicados, são lineares em  $H_{SB}$ . Isso faz com que a Eq. (A22) seja de ordem  $\varepsilon^2$ , se tomarmos a ordem de  $G(t, \tau)$  sendo 0 (em relação ao  $\varepsilon$ ). Expandindo a função de Green, temos que

$$G(t, \tau) = 1 + \varepsilon \hat{T} \int_{\tau}^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{V}_{t'} + \mathcal{O}(\varepsilon)^2. \quad (\text{A23})$$

Para nos restringirmos a uma equação de evolução em ordem  $\varepsilon^2$ , identificamos imediatamente que devemos ter  $G(t, \tau) = 1$ . Essa aproximação é chamada de aproximação de Born, ou aproximação do acoplamento fraco<sup>5</sup>. Portanto, a Eq. (A22) torna-se

$$\frac{d\mathcal{P}\rho(t)}{dt} = \int_0^t d\tau \mathcal{P} \mathcal{V}_t \mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P} \rho(\tau), \quad (\text{A24})$$

onde o parâmetro  $\varepsilon$  foi assimilado novamente em  $H_{SB}$ . Dessa forma, utilizando (A1) e (A6), o argumento da integral é escrito como

$$\mathcal{P} \mathcal{V}_t \mathcal{V}_{\tau} \mathcal{P} \rho(\tau) = -\frac{1}{\hbar^2} \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(\tau), \sigma(\tau) \rho_B]] \right\} \rho_B. \quad (\text{A25})$$

Substituindo novamente na integral (A24), utilizando o superoperador de projeção no termo do lado esquerdo, e tomando o traço com respeito aos graus de liberdade do ambiente dos dois lados da equação acima, ficamos com

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(\tau), \sigma(\tau) \rho_B]] \right\}. \quad (\text{A26})$$

<sup>5</sup>Nesse caso a aproximação de Born também é conhecida como aproximação de Born em segunda ordem. Um tratamento para ordens superiores pode ser encontrado em [115].

## APÊNDICE B – TEOREMA DE LINDBLAD

A transformação mais geral entre operadores densidade é chamada de *operação quântica*, também conhecida como *processo quântico*, e tem a forma

$$\rho' = \mathcal{E}(\rho) = \sum_k M_k \rho M_k^\dagger, \quad (\text{B1})$$

onde  $\{M_k\}$  é um conjunto de operadores que satisfazem

$$\sum_k M_k^\dagger M_k = \mathbb{1}, \quad (\text{B2})$$

chamados de *operadores de Kraus* [116]. Se esse conjunto de operadores contiver apenas um elemento, voltamos para a evolução conhecida  $\rho' = U\rho U^\dagger$ . Além disso, operações dessa forma são chamados mapas CPTP (*Completely Positive Trace Preserving*).

No caso de sistemas quânticos abertos, onde um sistema quântico interage com o ambiente, a evolução geral do operador densidade pode ser escrita na forma

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + R(\rho), \quad (\text{B3})$$

onde o termo adicional  $R(\rho)$ , chamado de dissipador, descreve efeitos de interação do sistema quântico com o ambiente.

O teorema de Lindblad fornece a estrutura geral que  $R(\rho)$  necessita ter para fornecer uma evolução CPTP. A estrutura geral tem a forma

$$R(\rho) = \sum_k \gamma_k \left[ L_k \rho L_k^\dagger - \frac{1}{2} \{L_k^\dagger L_k, \rho\} \right], \quad (\text{B4})$$

onde  $L_k$  são operadores arbitrários. Para detalhar melhor as propriedades e posteriormente provar o teorema, supomos o operador densidade  $\rho$  pertencente ao espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ , e  $\mathcal{E}(\rho)$  pertencente à  $\mathcal{H}'$ . Logo, as propriedades são

1. Preservar o traço:  $\text{tr}(\rho) = 1 \Rightarrow \text{Tr}(\mathcal{E}(\rho)) = 1$ ;
2.  $\rho$  positivo:  $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \Rightarrow \langle \psi | \mathcal{E}(\rho) | \psi \rangle \geq 0, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}'$ ;
3.  $\rho$  completamente positivo: seja  $\rho = \sigma \otimes \mathbb{1}_B$  com  $\mathcal{H}_{SB} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$ . Desta forma, dado o estado inicial  $\rho_1$ ,  $\mathcal{E}(\rho)$  é completamente positivo se  $\langle \psi | \rho_1 | \psi \rangle \geq 0, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}_{SB} \Rightarrow \langle \psi | \mathcal{E}(\rho) \rho_1 | \psi \rangle \geq 0, \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}'_{SB}$ ;
4. Propriedade de composição de semigrupo: sejam duas transformações consecutivas, ocorrendo nos tempos  $t_1$  e  $t_2$ ,  $t_2 > t_1$ . Portanto  $\mathcal{E}(\rho)_{t_2} \mathcal{E}(\rho)_{t_1} = \mathcal{E}(\rho)_{t_1+t_2}$ .

Desta forma, se a dinâmica obedece a propriedade de composição de semigrupo, dado o intervalo de tempo infinitesimal  $\delta t$ , escrevemos a evolução da matriz densidade

relacionando-a com os operadores de Kraus na forma

$$\rho(t + \delta t) = \sum_k M_k(\delta t)\rho(\delta t)M_k^\dagger(\delta t), \quad (\text{B5})$$

além disso, a evolução do operador pode ser escrita em termos de sua derivada

$$\rho(t + \delta t) = \rho(t) + \delta t \frac{d\rho(t)}{dt}. \quad (\text{B6})$$

Como a primeira correção é da ordem de  $\delta t$ , esperamos que os operadores de Kraus tenham a forma  $M_k(\delta t) = \sqrt{\delta t}L_k$  pois  $M_k\rho M_k^\dagger \approx \delta t$ , obtendo a evolução em primeira ordem. Contudo, para  $\delta t = 0$ , esperamos que  $\sum_k M_k(0)\rho(t)M_k(0) = \rho(t)$ , o que sugere que pelo menos um operador  $M_k$  deve ser de ordem  $\mathbb{1}$ . Desta forma, temos a parametrização

$$M_0 = \mathbb{1} + G\delta t, \quad M_k = \frac{\sqrt{\gamma_k \delta t}}{\hbar} L_k, \quad k \neq 0, \quad (\text{B7})$$

onde  $G$  e  $L_k$  são operadores arbitrários, e  $\gamma_k \geq 0$  são constantes para tornar os operadores  $M_k$  adimensionais. Desta forma, substituindo os operadores em (B2), obtemos

$$\begin{aligned} (\mathbb{1} + G^\dagger \delta t)(\mathbb{1} + G\delta t) + \frac{\delta t}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k L_k^\dagger &= \mathbb{1} \\ \left( G^\dagger + G + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k L_k^\dagger \right) \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

separando  $G$  nas partes real e imaginária  $G = K - \frac{i}{\hbar}H$ , com  $K$  e  $H$  hermitianos, temos

$$K = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_k \gamma_k L_k^\dagger L_k, \quad (\text{B9})$$

com  $G = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k^\dagger L_k - \frac{i}{\hbar}H$ . Substituindo o resultado (B7) em (B1)

$$\rho(t + \delta t) = (\mathbb{1} + G\delta t)\rho(t)(\mathbb{1} + G^\dagger \delta t) + \frac{\delta t}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k \rho(t) L_k^\dagger \quad (\text{B10})$$

$$\rho(t + \delta t) = \rho(t) + \delta t \left( G\rho(t) + \rho(t)G^\dagger \right) + \frac{\delta t}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k \rho(t) L_k^\dagger, \quad (\text{B11})$$

e utilizando  $G$  na equação acima

$$\begin{aligned} \rho(t + \delta t) = \rho(t) - \delta t \left\{ \left( \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k^\dagger L_k + \frac{i}{\hbar}H \right) \rho(t) + \rho(t) \left( \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k^\dagger L_k - \frac{i}{\hbar}H \right) \right\} + \\ + \frac{\delta t}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k \rho(t) L_k^\dagger, \end{aligned} \quad (\text{B12})$$

onde organizando os termos coerentes e de dissipação, temos

$$\begin{aligned} \frac{\rho(t + \delta t) - \rho(t)}{\delta t} = & -\frac{i}{\hbar} (H\rho(t) - \rho(t)H) - \frac{1}{2\hbar^2} \left( \sum_{k \neq 0} \gamma_k (L_k^\dagger L_k \rho(t) + \rho(t) L_k^\dagger L_k) \right) + \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k \rho(t) L_k^\dagger, \end{aligned} \quad (\text{B13})$$

que pode ser escrita na forma

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k (L_k \rho(t) L_k^\dagger - \frac{1}{2} \{L_k^\dagger L_k, \rho(t)\}), \quad (\text{B14})$$

chamada *equação de Lindblad*.

Portanto, evoluções de sistemas quânticos abertos que satisfazem as propriedades detalhadas (evoluções fisicamente realizáveis) têm a estrutura geral do termo de dissipação dadas por (B4), e os operadores de Kraus na forma

$$M_0 = \mathbb{1} - \delta t \left( \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \gamma_k L_k^\dagger L_k + \frac{i}{\hbar} H \right), \quad M_k = \frac{\sqrt{\gamma_k \delta t}}{\hbar} L_k, \quad k \neq 0 \quad (\text{B15})$$

### APÊNDICE C – CÁLCULO DAS TAXAS $R_{abcd}$

Utilizando a equação mestra de Redfield (19) juntamente com a aproximação da MDR estacionária, e fazendo a projeção na base adiabática, simbolizada pelos estados  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$  e  $|d\rangle$ , temos

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{ab}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{c,d} \int_0^\infty dt' \text{tr}_B \left\{ [\langle a|H_{SB}(t)|c\rangle \langle c|H_{SB}(t')|d\rangle \langle d|\sigma(t)|b\rangle \rho_B - \right. \\ & - \langle a|H_{SB}(t)|c\rangle \langle c|\sigma(t)|d\rangle \rho_B \langle d|H_{SB}(t')|b\rangle - \\ & - \langle a|H_{SB}(t')|c\rangle \langle c|\sigma(t)|d\rangle \rho_B \langle d|H_{SB}(t)|b\rangle + \\ & \left. + \langle a|\sigma(t)|c\rangle \rho_B \langle c|H_{SB}(t')|d\rangle \langle d|H_{SB}(t)|b\rangle \right\}. \quad (C1) \end{aligned}$$

Uma vez que os operadores acima estão escritos na representação da interação, suas evoluções temporais tem a forma

$$\langle a|H_{SB}(t)|b\rangle = \langle a|e^{i\frac{H_S+H_B}{\hbar}t} H_{SB} e^{-i\frac{H_S+H_B}{\hbar}t}|b\rangle \quad (C2)$$

$$= e^{i\omega_{ab}t} \langle a|e^{i\frac{H_B}{\hbar}t} H_{SB} e^{-i\frac{H_B}{\hbar}t}|b\rangle \quad (C3)$$

$$= e^{i\omega_{ab}t} \langle a|\tilde{H}_{SB}(t)|b\rangle, \quad (C4)$$

de forma que definimos  $\tilde{H}_{SB}(t) = \langle a|e^{i\frac{H_B}{\hbar}t} H_{SB} e^{-i\frac{H_B}{\hbar}t}|b\rangle$ . Através dessa evolução temporal, o lado esquerdo da Eq. (C1) pode ser escrito como

$$\dot{\sigma}_{ab}(t) = i\omega_{ab} e^{i\omega_{ab}t} \sigma_{ab}(t) + e^{i\omega_{ab}t} \dot{\sigma}_{ab}(t), \quad (C5)$$

e utilizando a propriedade cíclica do traço, a Eq. (C1) torna-se

$$\begin{aligned} i\omega_{ab} e^{i\omega_{ab}t} \sigma_{ab}(t) + e^{i\omega_{ab}t} \dot{\sigma}_{ab}(t) = & \\ = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{c,d} \int_0^\infty dt' \text{tr}_B \left\{ e^{i\omega_{ac}t} e^{i\omega_{cd}t'} e^{i\omega_{db}t} \langle a|\tilde{H}_{SB}(t-t')|c\rangle \langle c|H_{SB}|d\rangle \sigma_{db}(t) \rho_B - \right. \\ & - e^{i\omega_{db}t'} e^{i\omega_{ac}t} e^{i\omega_{cd}t} \langle d|H_{SB}|b\rangle \langle a|\tilde{H}_{SB}(t-t')|c\rangle \sigma_{cd}(t) \rho_B - \\ & - e^{i\omega_{ac}t'} e^{i\omega_{cd}t} e^{i\omega_{db}t} \langle d|\tilde{H}_{SB}(t-t')|b\rangle \langle a|H_{SB}|c\rangle \sigma_{cd}(t) \rho_B + \\ & \left. + e^{i\omega_{ac}t} e^{i\omega_{db}t} e^{i\omega_{cd}t'} \langle c|H_{SB}|d\rangle \langle d|\tilde{H}_{SB}(t-t')|b\rangle \sigma_{ac}(t) \rho_B \right\} \quad (C6) \end{aligned}$$

Fazendo a mudança de variáveis  $\tau = t - t'$  e simplificando as exponenciais dos dois lados, temos

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{ab}(t) = & -i\omega_{ab} \sigma_{ab}(t) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{c,d} \int_0^\infty d\tau \left\{ e^{-i\omega_{cd}\tau} \langle \langle a|\tilde{H}_{SB}(\tau)|c\rangle \langle c|H_{SB}|d\rangle \rangle_B \sigma_{db}(t) - \right. \\ & - e^{-i\omega_{db}\tau} \langle \langle d|H_{SB}|b\rangle \langle a|\tilde{H}_{SB}(\tau)|c\rangle \rangle_B \sigma_{cd}(t) - e^{-i\omega_{ac}\tau} \langle \langle d|\tilde{H}_{SB}(\tau)|b\rangle \langle a|H_{SB}|c\rangle \rangle_B \sigma_{cd}(t) + \\ & \left. + e^{-i\omega_{cd}\tau} \langle \langle c|H_{SB}|d\rangle \langle d|\tilde{H}_{SB}(\tau)|b\rangle \rangle_B \sigma_{ac}(t) \right\}, \quad (C7) \end{aligned}$$

onde utilizamos a notação

$$\langle \langle a | \tilde{H}_{SB}(\tau) | b \rangle \langle c | H_{SB} | d \rangle \rangle_B = \text{tr}_B \{ \langle a | \tilde{H}_{SB}(\tau) | b \rangle \langle c | H_{SB} | d \rangle \rho_B \} . \quad (\text{C8})$$

A Eq. (C7) pode ser simplificada na forma

$$\dot{\sigma}_{ab}(t) = -i\omega_{ab}\sigma_{ab}(t) + \sum_{c,d} R_{abcd}\sigma_{cd}(t) , \quad (\text{C9})$$

com

$$R_{abcd} = \Gamma_{dbac}^+ + \Gamma_{dbac}^- - \sum_n \Gamma_{annc}^+ \delta_{db} - \sum_n \Gamma_{dnnb}^- \delta_{ac} , \quad (\text{C10})$$

e também

$$\Gamma_{abcd}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{cd}\tau} \langle a | \tilde{H}_{SB}(\tau) | b \rangle \langle c | H_{SB} | d \rangle \rangle_B \quad (\text{C11})$$

$$\Gamma_{abcd}^- = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{ab}\tau} \langle \langle a | H_{SB} | b \rangle \langle c | \tilde{H}_{SB}(\tau) | d \rangle \rangle_B \quad (\text{C12})$$

## APÊNDICE D – CONTRIBUIÇÃO DE $\text{Im}\{\Gamma_{abcd}\}$ E DESVIO LAMB

Para detalhar a contribuição da parte imaginária da equação de Redfield, começamos escrevendo-a no regime da MDR estacionária

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{tr}_B \left\{ [H_{SB}(t), [H_{SB}(t'), \sigma(t) \rho_B]] \right\}. \quad (\text{D1})$$

Nesse contexto, utilizaremos um operador hamiltoniano de interação geral

$$H_{SB}(t) = \sum_\alpha S_\alpha(t) \otimes B(t) = \sum_\alpha S_\alpha(t) B(t), \quad (\text{D2})$$

onde  $S(B)$  são operadores relacionados ao sistema (ambiente). Através da evolução na representação de interação,  $H_{SB}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t} H_{SB} e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t}$ , e representando o operador do sistema na base adiabática (formada pelos autoestados de  $H_S$ ), a evolução temporal dos operadores do sistema tem a forma

$$S_\alpha(t) = \sum_{a,b} |a\rangle \langle a| e^{i\omega_{ab}t} S_\alpha |b\rangle \langle b|. \quad (\text{D3})$$

A fim de tornar a notação mais concisa, escrevemos os operadores do sistema como  $S_\alpha(t) = \sum_\omega e^{i\omega t} S_\alpha$ . Desta forma, (D2) torna-se

$$H_{SB}(t) = \sum_{\alpha,\omega} e^{i\omega t} S_\alpha B(t) = \sum_{\alpha,\omega} e^{-i\omega t} S_\alpha^\dagger B^\dagger(t). \quad (\text{D4})$$

Abrindo os comutadores de (D1), temos

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{tr}_B \left\{ H_{SB}(t) H_{SB}^\dagger(t') \sigma(t) \rho_B - H_{SB}^\dagger(t') \sigma(t) \rho_B H_{SB}(t) \right\} + \text{h.c.}, \quad (\text{D5})$$

onde h.c denota o hermitiano conjugado da expressão à esquerda. Substituindo (D4) em (D5)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \int_0^\infty dt' e^{i\omega t} e^{-i\omega' t'} \text{tr}_B \left\{ S_\alpha B_\alpha(t) S_\beta^\dagger B_\beta^\dagger(t') \sigma(t) \rho_B - \right. \\ \left. - S_\beta^\dagger B_\beta^\dagger(t') \sigma(t) \rho_B S_\alpha B_\alpha(t) \right\} + \text{h.c.}, \quad (\text{D6}) \end{aligned}$$

utilizando a propriedade cíclica do traço e definindo as funções de correlação do ambiente,  $\langle B_\alpha(t') B_\beta(t) \rangle_B = \text{tr}_B \{ B_\alpha(t') B_\beta(t) \rho_B \}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega,\omega'} \int_0^\infty dt' e^{i\omega t} e^{-i\omega' t'} \left( S_\alpha S_\beta^\dagger \sigma(t) \langle B_\alpha(t) B_\beta^\dagger(t') \rangle_B - \right. \\ \left. - S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \langle B_\alpha(t) B_\beta^\dagger(t') \rangle_B \right) + \text{h.c.} \quad (\text{D7}) \end{aligned}$$

Utilizando a substituição de variáveis,  $\tau = t - t'$ , analogamente ao apêndice C, e fazendo o uso da propriedade das correlações estacionárias [45], ou seja,  $\langle B_\alpha(t)B_\beta(t') \rangle_B = \langle B_\alpha(t - t')B_\beta \rangle_B$ , escrevemos (D7) como

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega, \omega'} \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega' - \omega)t} e^{i\omega'\tau} \left( S_\alpha S_\beta^\dagger \sigma(t) \langle B_\alpha(\tau)B_\beta^\dagger \rangle_B - \right. \\ & \left. - S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \langle B_\alpha(\tau)B_\beta^\dagger \rangle_B \right) + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (\text{D8})$$

O termo dependente de  $\omega' - \omega$  pode ser simplificado através da aproximação secular<sup>6</sup>. Nessa aproximação, assumiremos que os termos seculares, ou seja, aqueles que conectam estados muito próximos ou degenerados, são mais influentes na dinâmica do que os outros estados não degenerados. Nas aplicações da aproximação secular [117, 118, 119], apenas acoplamentos com autofrequências estritamente degeneradas,  $\omega' - \omega = 0$ , são considerados. Dessa forma, a exponencial complexa é escrita como  $e^{-i(\omega' - \omega)t} = \delta_{\omega', \omega}$ . Nesse contexto, definindo as transformadas unilaterais de Fourier de maneira análoga à (25)

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \langle B_\alpha(\tau)B_\beta \rangle_B, \quad (\text{D9})$$

a equação mestra quântica (D8) fica

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) \left( S_\alpha S_\beta^\dagger \sigma(t) - S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \right) - \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} \Gamma_{\alpha\beta}^*(\omega) \left( \sigma(t) S_\beta S_\alpha^\dagger - S_\alpha^\dagger \sigma(t) S_\beta \right). \quad (\text{D10})$$

Para examinarmos a contribuição do termo imaginário, dividiremos as transformadas de Fourier das funções de correlação do reservatório  $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$  em suas componentes real e imaginária

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \text{Re}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} + i \text{Im}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\}, \quad (\text{D11})$$

além disso, fazendo a modificação  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  nos índices do segundo termo ao lado direito de (D10), temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = & -\frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} (\text{Re}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} + i \text{Im}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\}) \left( S_\alpha S_\beta^\dagger \sigma(t) - S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \right) - \\ & -\frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} (\text{Re}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} - i \text{Im}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\}) \left( \sigma(t) S_\alpha S_\beta^\dagger - S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \right) \end{aligned} \quad (\text{D12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = & -\frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} \text{Re}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} \left( \{S_\alpha S_\beta^\dagger, \sigma(t)\} - 2S_\beta^\dagger \sigma(t) S_\alpha \right) - \\ & -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\omega} \text{Im}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} [S_\alpha S_\beta^\dagger, \sigma(t)]. \end{aligned} \quad (\text{D13})$$

<sup>6</sup>Essa aproximação também é chamada de *rotating wave approximation*.

Dessa forma, podemos escrever a evolução da matriz densidade reduzida na representação de interação em termos da parte real e imaginária de  $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{-i}{\hbar}[H_{LS}, \sigma(t)] + \mathcal{D}(\sigma(t)) , \quad (\text{D14})$$

onde o dissipador quântico tem a forma

$$\mathcal{D}(\sigma(t)) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega} \text{Re}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} \left( \{S_{\alpha} S_{\beta}^{\dagger}, \sigma(t)\} - 2S_{\beta}^{\dagger} \sigma(t) S_{\alpha} \right) \quad (\text{D15})$$

e o operador hermitiano

$$H_{LS} = \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\omega} \text{Im}\{\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)\} S_{\alpha} S_{\beta}^{\dagger} , \quad (\text{D16})$$

fornece a contribuição do termo imaginário. Esse termo é chamado de *hamiltoniano de Lamb Shift*, pois produz uma renormalização dos níveis de energia induzidos pelo acoplamento sistema-ambiente [45], analogamente ao termo de Liouville (primeiro termo ao lado direito de (23)). Reiteramos que os termos proporcionais à  $\exp[i(\omega' - \omega)t]$  com  $\omega' \neq \omega$  são negligenciados através da aproximação secular, deixando (D15) semelhante à equação de Lindblad. A contribuição desses termos pode ser importante em alguns casos [56], principalmente em sistemas com um alto número de autofrequências próximas ou degeneradas, como no estudo transferência de energia em sistemas fotossintéticos [120, 121].

## APÊNDICE E – TEORIA DE MARCUS PARA A TRANSFERÊNCIA DE CARGAS E FUNÇÃO DENSIDADE ESPECTRAL

Para descrever o transporte de cargas entre íons e moléculas, a teoria de Marcus propõe a seguinte expressão para a taxa de transferência eletrônica

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V|^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right), \quad (\text{E1})$$

determinada pela energia livre de Gibbs entre doador-aceitador  $\Delta G$ , pelo acoplamento eletrônico  $V$ , e pela energia de reorganização  $\lambda$ .

Nesse contexto, a transferência de cargas é responsável pelo rearranjo do ambiente, uma vez que os dipolos ajudam a estabilizar a carga elétrica extra presente no aceitador, fornecendo um novo estado de equilíbrio após o transporte do portador de carga. A localização da carga elétrica no centro doador (aceitador) é chamada de estado reagente (produto), induzindo mudanças no ambiente que também alteram o sistema.

Esse transporte é mediado por uma coordenada nuclear, geralmente considerada como um conjunto de coordenadas, como por exemplo, a polarização do solvente. A resposta externa aos centros D-A é chamada de transferência "*outer shell*", enquanto que a influência dos modos de vibração de cada centro é chamada de transferência "*inner shell*". As mudanças coletivas externas e internas aos centros formam a coordenada de reação.

Em ambos os casos, a energia livre dos estados reagente e produto é considerada como uma parábola dependente da coordenada de reação, motivada pela aproximação em primeira ordem nos pontos de equilíbrio de  $\Delta G$ . A energia de reorganização determina a mudança total do ambiente nos casos externos e internos, e desta forma, escrita como  $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$ .

Para o caso externo, o efeito mais importante é a resposta dielétrica do ambiente, escrita por Marcus [122] em um modelo simplificado de cavidades esféricas

$$\lambda_{out} = (\Delta e)^2 \left( \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{R_{DA}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (\text{E2})$$

em que  $\Delta e$  indica a quantidade de carga transferida na reação,  $r_{D(A)}$  o raio do doador (aceitador),  $R_{DA}$  a distância centro-a-centro entre D-A, e  $\epsilon_{op(s)}$  a constante dielétrica óptica (estática) do ambiente. Já a contribuição vibracional da energia de reorganização é escrita em termos do deslocamento do  $\alpha$ ésimo modo vibracional,  $d_\alpha$

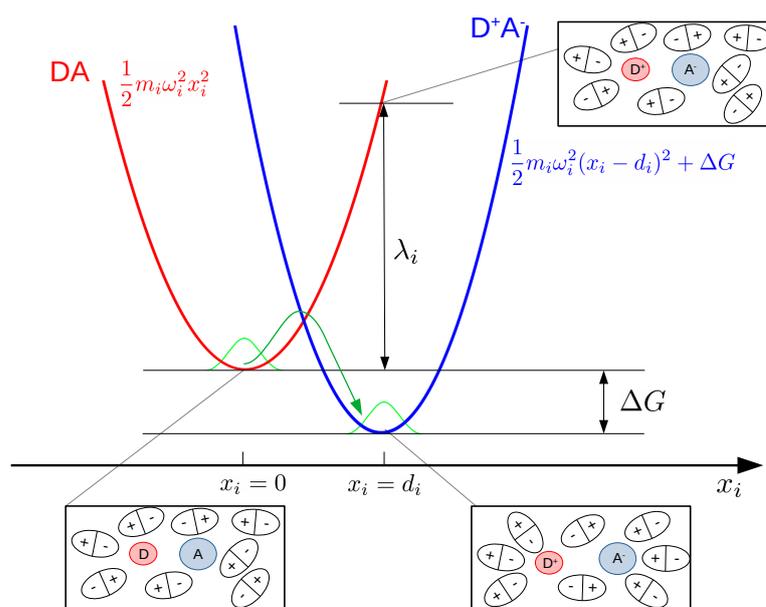
$$\lambda_{in} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 d_{\alpha}^2. \quad (\text{E3})$$

A energia de reorganização interna também é comumente escrita em termos do parâmetro adimensional de Huang-Rhys [62]  $S_{\alpha}$ , na descrição de cada modo, ou seja,

$$\lambda_\alpha = S_\alpha \hbar \omega_\alpha, \quad (E4)$$

fazendo a relação da interação das vibrações moleculares com a excitação eletrônica. O parâmetro de Huang-Rhys também pode ser escrito em termos do acoplamento local de Holstein (a ser detalhado),  $S_\alpha = g_{j,\alpha}^2$ .

Figura E1 – Esquema ilustrativo representando a transferência de elétrons entre doador e aceitador, com as configurações nucleares do ambiente inclusas, simbolizadas por dipolos elétricos. As curvas parabólicas representam a energia livre envolvida na reação em função da diferença do mínimo de energia livre,  $\Delta G$ , e energia de reorganização do iézimo modo vibracional,  $\lambda_j$ . A energia de reorganização total é composta pelas componentes intra e inter moleculares. A curva verde representa a transferência do pacote de onda eletrônico.



Fonte – O autor.

Como representado na Fig. E1, as energias do doador, aceitador e ambiente são descritas por parábolas, deslocadas umas em relação às outras de acordo com o valor de  $\Delta G$ , também chamado de força energética de transferência, em que nesse caso temos um valor negativo (reação espontânea). Já a energia de reorganização define uma transferência eletrônica vertical instantânea sem ocorrência da relaxação do ambiente.

A teoria de Marcus faz previsões sobre a taxa de transferência de elétrons através da Eq. (E1), estabelecendo diferentes regimes dependendo das magnitudes relativas de  $\lambda$  e  $\Delta G$ . Os diferentes regimes estão ilustrados na Fig. 2, e detalhados a seguir: **1)**  $-\Delta G < \lambda$ , nesse caso  $k_T$  aumenta com o aumento de  $-\Delta G$ , chamado de regime normal; **2)**  $-\Delta G = \lambda$ , regime sem ativação. A taxa de transferência atinge o valor máximo, e ocorre quando a parábola  $D^+A^-$  cruza DA no seu mínimo, ou seja, a reação ocorre sem barreira energética; **3)**  $-\Delta G > \lambda$ , após o máximo da taxa de transferência eletrônica,  $k_T$  começa a diminuir com o aumento de  $-\Delta G$ , chamado de regime invertido. Esse efeito ocorre em sistemas com exergonicidade alta, em que uma quantidade considerável de energia é liberada na transferência de carga, que não é dissipada pelo sistema com a rapidez necessária. A evidência experimental desse efeito foi confirmada 20 anos após Marcus postular a sua teoria [123, 124].

Tipicamente, a modelagem e a descrição de semicondutores orgânicos são realizadas através de uma abordagem *coarse-grained*, em que cada molécula constitui um sítio molecular  $i$ , com modos vibracionais  $\alpha$  atribuídos para cada um. Se o mesmo modo vibracional for utilizado para cada sítio localizado,  $b_\alpha^\dagger$  e  $b_\alpha$  representam os operadores de criação e aniquilação associados ao  $\alpha$ ésimo modo, e  $\omega_\alpha$ , as frequências de vibração correspondentes. Dessa forma, o acoplamento local é descrito pelo hamiltoniano de Holstein, dado por (27), ou seja,

$$H_{SB}^{Holstein} = \sum_{\alpha} \sum_i g_{i,\alpha} \hbar \omega_{\alpha} |i\rangle \langle i| (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}). \quad (E5)$$

que contém o parâmetro adimensional  $g_{i,\alpha}$  para o acoplamento elétron-fônon que associa o sítio molecular  $i$  com modo de vibração  $\alpha$ . Através de (E4), a energia de reorganização de cada modo é dada por  $\lambda_{\alpha} = g_{i,\alpha}^2 \hbar \omega_{\alpha}$ . É possível generalizar (E5) e incluir o acoplamento eletrônico entre sítios, fornecendo o modelo não local de Peierls, entretanto, esse efeito já é descrito pela variação do comprimento de confinamento  $\ell$  entre os sítios por meio de (47).

Analogamente a (31), definimos os parâmetros de força de acoplamento,  $C'_{i,\alpha} = g_{i,\alpha} \hbar \omega_{\alpha}$ . Nesse contexto, é comum utilizarmos a função densidade espectral para descrever a interação do sistema com o ambiente e simplificar as funções de correlação (30) [46, 62, 49]. Empregando a definição (33), juntamente com (E4), temos

$$J(\omega) = \pi \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \omega_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}), \quad (E6)$$

estabelecendo uma relação entre a frequência de cada modo e sua energia de reorganização com a densidade espectral  $J(\omega)$ , que será detalhada a seguir. Dividindo ambos os lados de (E6) por  $\omega$  e integrando em cada modo  $\omega_{\alpha}$ , temos a relação de normalização da densidade espectral

$$\lambda = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (E7)$$

Analogamente a  $\lambda$ ,  $J(\omega)$  é dividido em uma componente externa e outra interna, em que utilizamos a densidade espectral completa ( $J_{in}(\omega) + J_{out}(\omega)$ ) em (E7).

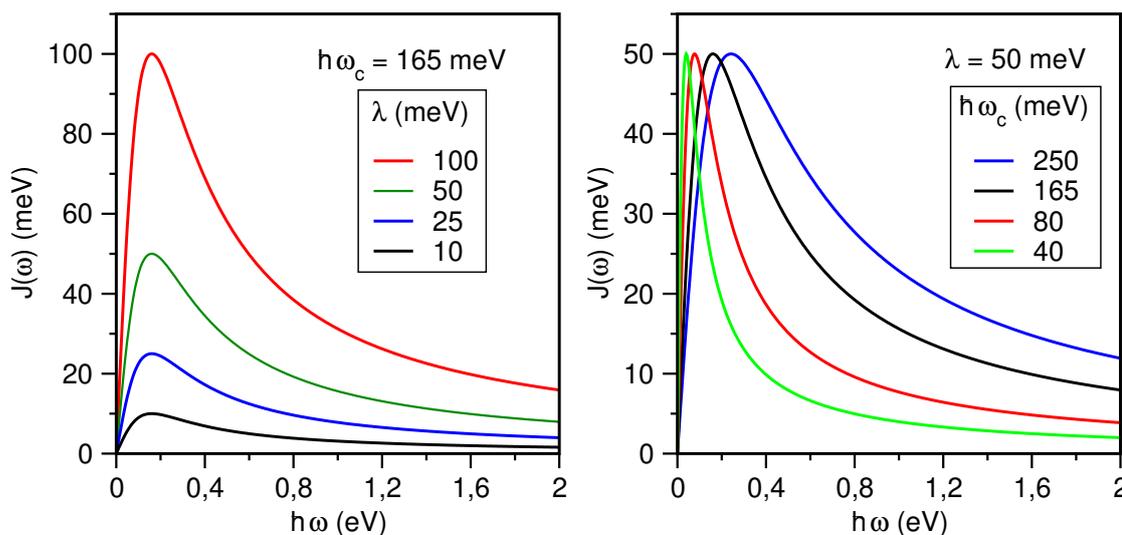
Existem diferentes modelos para  $J(\omega)$ , adaptados para diversos sistemas e interações, frequentemente caracterizados por uma dependência polinomial para pequenas frequências  $\omega$ , e decaindo exponencialmente ou como uma potência definida para  $\omega > \omega_c$ , em que  $\omega_c$  é chamada de frequência de corte. Por exemplo, em estudos teóricos, densidades espectrais analíticas na forma  $J_s(\omega) = \pi \frac{\lambda}{s!} \frac{\omega^s}{\omega_c^s} \exp(-\frac{\omega}{\omega_c})$ , com  $\{s \in \mathbb{Z} \forall s > 0\}$ , são comumente utilizadas [51, 126, 127]. Para  $s = 1$  temos a dissipação do tipo Ôhmica, e para  $s > 1$ , o modelo super-Ôhmico. Esses modelos estão de acordo com a normalização (E7).

Outra FDE bastante utilizada atualmente é chamada de densidade espectral de Drude-Lorentz [48, 46, 56, 52, 61, 95, 128]

$$J(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2}, \quad (E8)$$

também escrita em termos da frequência de corte  $\omega_c$ , que funciona como uma constante de amortecimento, determinando a largura da FDE, como representado na Fig. E2. A energia de reorganização determina o valor máximo, ou seja,  $J(\omega_c) = \lambda$ . O transporte de cargas é diretamente proporcional a esse valor, uma vez que altera as taxas quânticas (39) e (40). Na Fig. E2, a FDE de Drude-Lorentz (E8) é disposta para diferentes valores de  $\lambda$  e  $\omega_c$ .

Figura E2 –  $J(\omega)$  de Drude-Lorentz para diferentes  $\lambda$  e  $\omega_c$ . À esquerda:  $\hbar\omega_c = 165$  meV para diferentes energias de reorganização,  $\lambda$ . À direita:  $\lambda = 50$  meV para diferentes frequências de corte,  $\hbar\omega_c$ .



Fonte – O autor.

Além do parâmetro  $\omega_c$  determinar a localização do pico de frequências, como representando na Fig. E2 ao lado direito, ele funciona da mesma forma como um amortecimento da FDE, restringindo assintoticamente sua intensidade. O inverso desse

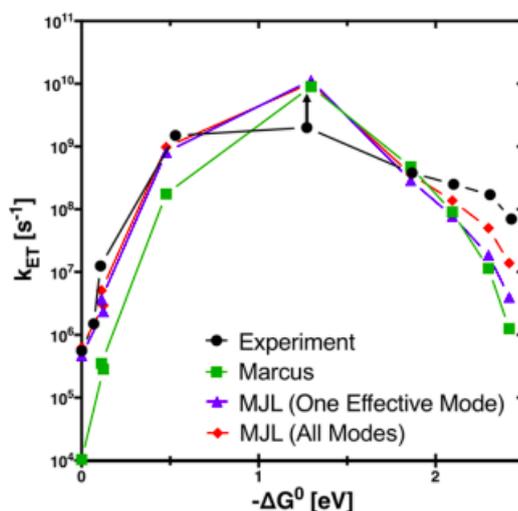
parâmetro também é interpretado fisicamente como o intervalo de tempo de formação do polaron [11].

A teoria de Marcus pode ser aprimorada para levar em consideração os efeitos de vibração, considerados pela sobreposição das funções de onda vibracionais. Isso pode ser alcançado com a teoria de Marcus-Levich-Jortner (MLJ), e nesse caso, a equação das taxas (E1) torna-se

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V|^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{\text{out}}k_B T}} \sum_n \frac{e^{-S} S^n}{n!} \exp \left[ -\frac{(\Delta G + \lambda_{\text{out}} + n\hbar\omega_n)^2}{4\lambda_{\text{out}}k_B T} \right], \quad (\text{E9})$$

em que  $S$  representa o fator de Huang-Rhys. A soma realizada sobre os modos vibracionais  $\omega_n$  diminui a barreira energética de transferência devido ao termo  $n\hbar\omega_n$  presente na exponencial ao lado direito de (E9). Isso aumenta a taxa de transferência, principalmente no regime invertido, melhorando os valores em relação aos dados experimentais, como mostra a Fig. E3.

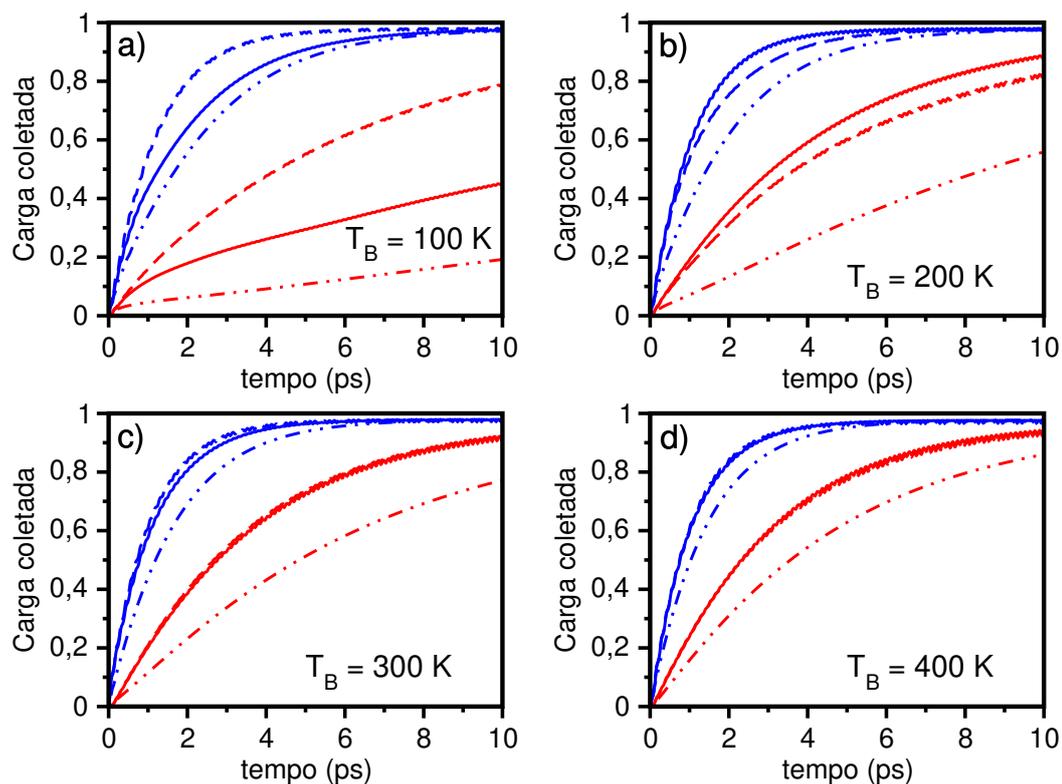
Figura E3 – Comparação dos modelos de Marcus e Marcus-Levich-Jortner em relação aos dados experimentais. A curva vermelha representa o modelo MLJ com a equação de taxas (E9), enquanto que a curva verde representa o modelo de Marcus, com  $k_{ET}$  dado por (E1).



Fonte – Gráfico retirado de [38].

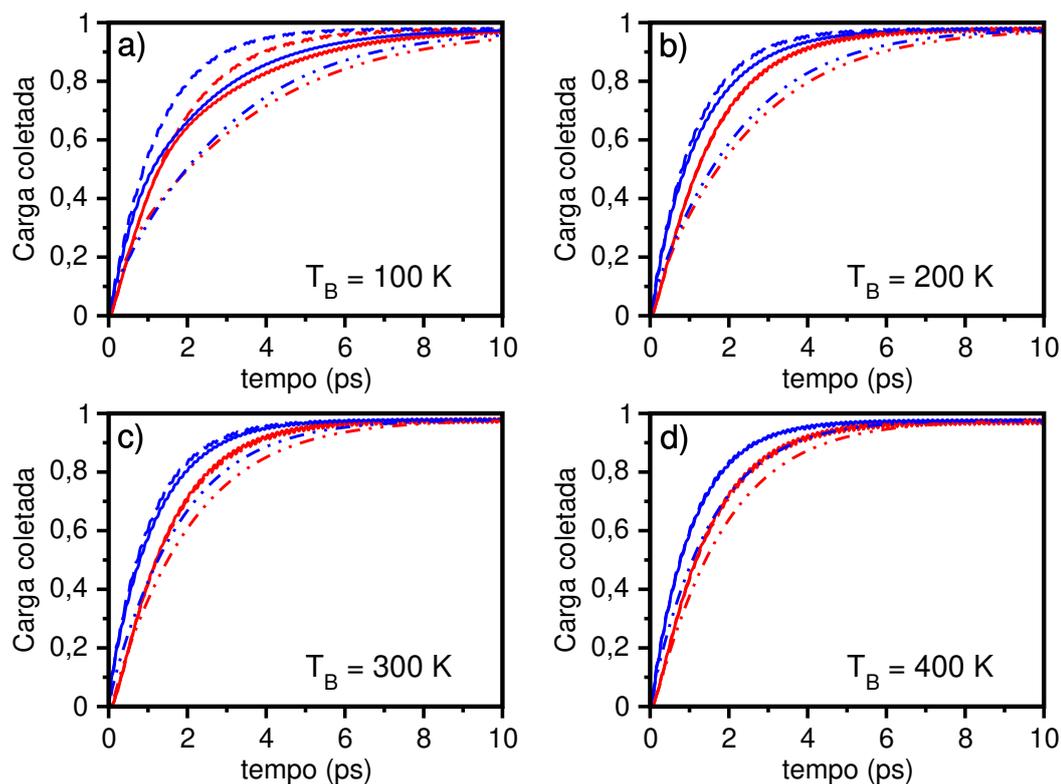
O modelo quântico clássico apresentado nesta tese reproduz os regimes da teoria MLJ sem considerar explicitamente a equação de taxas (E9), como detalhado nas seções 4.3 e 4.6. Para destacar os regimes, as figuras E4 e E5 mostram os efeitos da interação vibrônica na separação de cargas para  $E_{DA} = 0$  eV e  $E_{DA} = 0,1$  eV, onde associamos nestas condições energéticas os regimes de transferência normal e sem ativação, respectivamente.

Figura E4 – Carga coletada nos drenos,  $N_e$  (vermelho) e  $N_h$  (azul), para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é  $E_{DA} = 0$  eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração.



Fonte – O autor.

Figura E5 – Carga coletada nos drenos,  $N_e$  (vermelho) e  $N_h$  (azul), para diferentes temperaturas do banho,  $T_B$ . a) 100 K, b) 200 K, c) 300 K, d) 400K. A força energética de transferência é  $E_{DA} = 0,1$  eV. As curvas cheias descrevem as dinâmicas utilizando os acoplamentos de Holstein e Peierls. Nas curvas tracejadas, apenas o acoplamento intermolecular de Peierls foi empregado. Por fim, as curvas traço-pontilhadas descrevem as dinâmicas sem nenhum efeito de vibração.

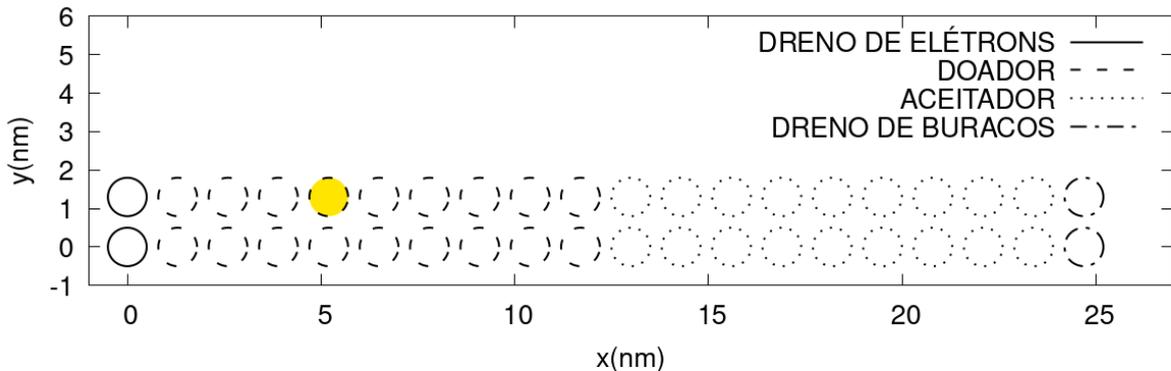


Fonte – O autor.

## APÊNDICE F – DEPENDÊNCIA DOS EFEITOS DE RECOMBINAÇÃO COM OS ACOPLAMENTOS VIBRÔNICOS E A INTERAÇÃO ELÉTRON-BURACO

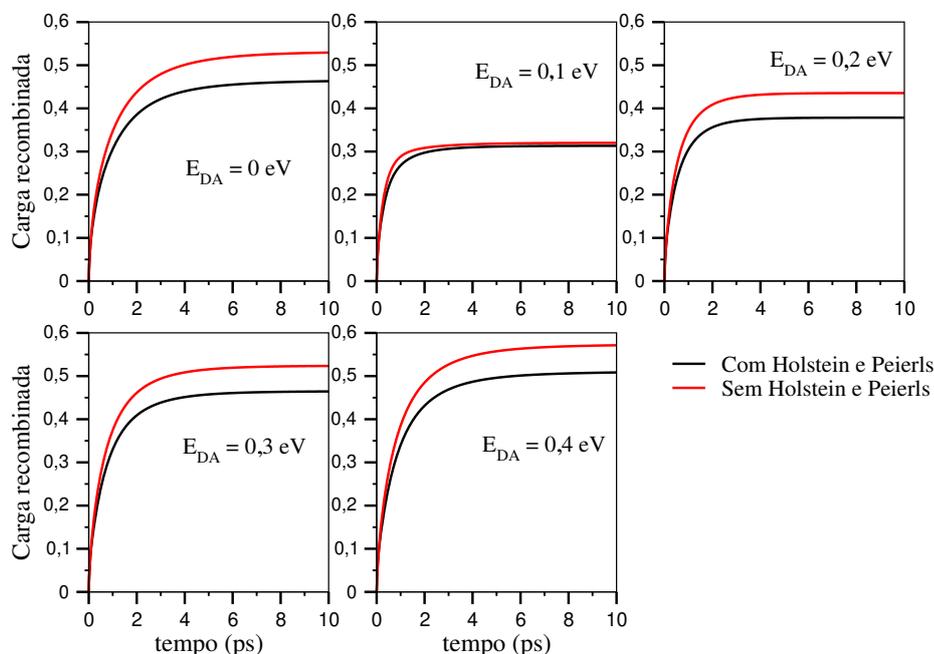
Apresentamos neste apêndice as dinâmicas de recombinação utilizando o modelo de Haberkorn (apresentado na seção 3.5.1), com  $H_R = \hbar k_R \sum_{i,j} C_i^{\eta'} F(\ell_i, \ell_j, d_{ij})(C_j^{\eta'})^*$ . Nestes casos, uma estrutura de 40 sítios moleculares é utilizada, representada na Fig. F1, com a temperatura do ambiente fixa em  $T_B = 300$  K. As dinâmicas são realizadas para diferentes  $E_{DA}$ , destacando os regimes cinéticos da teoria MLJ. Na Fig. F2, as curvas preta e vermelha determinam as dinâmicas com e sem os efeitos vibracionais de Holstein e Peierls, respectivamente. Já em F3, indicam as dinâmicas com e sem interação elétron-buraco, ou seja, a influência do termo (46) na recombinação é analisada. As dinâmicas destacam a dependência da recombinação com a transferência e dissociação das cargas, sendo maior nos casos sem acoplamentos vibracionais de Holstein e Peierls e quando a interação e-b é considerada, uma vez que nesses casos o transporte eletrônico é aumentado, como pode ser visto nas figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura F1 – Heterojunção composta de 40 sítios, utilizada nas dinâmicas de recombinação deste apêndice.



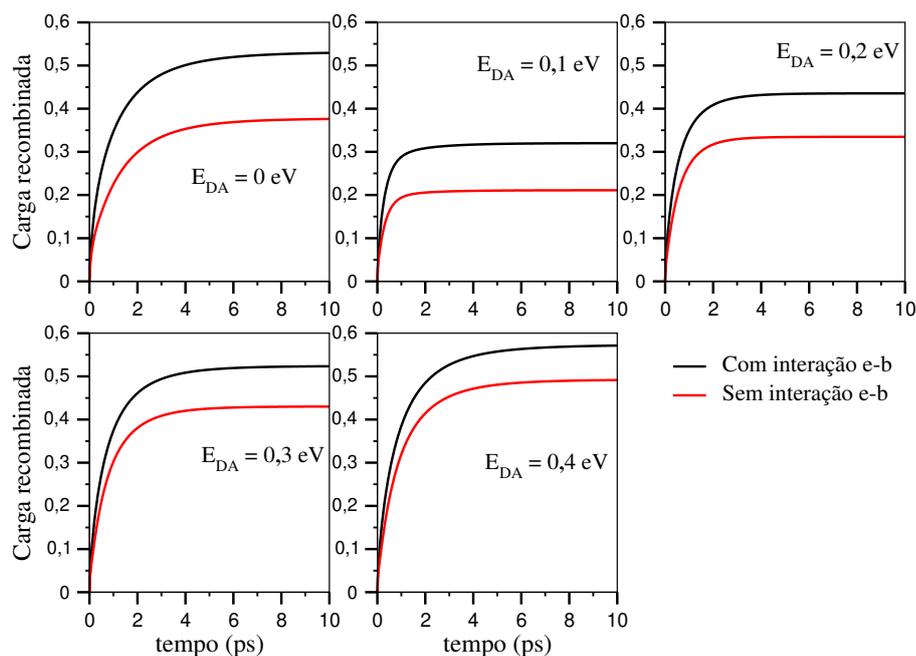
Fonte – O autor.

Figura F2 – Gráficos da carga recombinada em função do tempo com e sem acoplamentos vibracionais de Holstein e Peierls, representada pelas curvas preta e vermelha, respectivamente. As dinâmicas utilizam o modelo de recombinação de Haberkorn considerando a interação e-b, com uma heterojunção composta por 40 sítios moleculares.



Fonte – O Autor.

Figura F3 – Gráficos da carga recombinada em função do tempo com e sem interação e-b, dada pelo termo (46), representada pelas curvas preta e vermelha, respectivamente. As dinâmicas utilizam o modelo de recombinação de Haberkorn desconsiderando os acoplamentos de Holstein e Peierls, com uma heterojunção composta por 40 sítios moleculares.



Fonte – O Autor.