

RAPHAEL MATOZO TROMER

O Formalismo de Redfield Aplicado à Interface Corante/Semicondutor

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

Curitiba

2010

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao meu orientador o Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, pela paciência e dedicação que teve comigo durante minha orientação e acima de tudo por ter visado como prioridade a minha formação;
- Agradeço ao amigo Cristiano Francisco Woellner, a quem recorri diversas vezes para tirar dúvidas e também por ter me ensinado muito durante esse período;
- Aos professores com quem realizei as disciplinas da pós-graduação: Carlos Eduardo Fiore dos Santos, Gilberto Medeiros Kremer, José Arruda de Oliveira Freire, Marcio Henrique Franco Bettega e Marcus Werner Beims. Por terem contribuído enormemente na minha formação;
- Aos professores: Alexandre Dias Ribeiro e Marcio Henrique Franco Bettega, por terem aceito o convite de compor a banca do exame de qualificação;
- Aos professores Luis Guilherme de Carvalho Rego e Marcus Werner Beims por terem aceito o convite de compor a banca examinadora.
- Ao professor Carlos de Carvalho pelo suporte computacional;
- À CAPES-Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão dos recursos financeiro
- E para aqueles amigos da pós-graduação que estiveram sempre ao meu lado durante todo o período do mestrado, fico muito grato pela amizade de todos vocês.

RESUMO

Neste trabalho propomos um modelo simplificado de orbitais atômicos para representar a interface corante/ TiO_2 de uma célula de Grätzel, com o propósito de ilustrarmos o formalismo de Redfield que inclui um termo associado à recombinação eletrônica na dinâmica quântica. Mostramos que este termo é algumas ordens de grandeza menor que o termo associado à dinâmica quântica. Para que os efeitos da recombinação fossem visíveis, ajustamos (mesmo considerando valores não-físicos) o que chamamos de constante de Redfield para que as dinâmicas quântica e da recombinação pudessem ocorrer na mesma escala de tempo. Fizemos várias análises do processo de transferência de carga na interface corante/ TiO_2 , e desta forma conseguimos explicar, usando o formalismo de Redfield, alguns fenômenos associados à recombinação.

ABSTRACT

In this work we propose a simplified model of atomic orbitals to represent the interface dye/TiO₂ of a Grätzel cell, in order to illustrate the a Redfield formalism that includes a term associated with electronic recombination in quantum dynamics. We show that this term is several orders of magnitude smaller than the term associated with the quantum dynamics. For the effects of recombination to be visible, we adjusted (even considering values without physical meaning) what we call the Redfield constant for quantum dynamics and recombination could be comparable. We made several analysis of the charge transfer process at the interface dye/TiO₂, and thus we can explain using the Redfield formalism some phenomena associated with recombination.

Sumário

Agradecimentos	i
1 Introdução	1
2 Equação de Movimento do Operador Densidade	7
2.1 Equação de Liouville von Neumann na Representação de Interação	7
2.2 Interação Sistema+Reservatório	9
2.3 Caso Eletromagnético	17
3 Modelagem	20
3.1 Modelo Linear de Orbitais Atômicos Representando a Interface Corante/TiO ₂	21
3.2 Semicondutor Perfeito	24
3.2.1 Parâmetros Utilizados	24
3.2.2 Probabilidade de Remanência	24
4 Resultados e Discussões	30
4.1 Campo Elétrico na Interface TiO ₂ /Corante	30
4.2 Acoplamento Corante/Semicondutor Fraco	33
5 Conclusões	38
A Integral de Resíduo	40
B Quantização do Campo Eletromagnético	42
B.1 Interação do Campo com os Elétrons no Átomo	43

Capítulo 1

Introdução

Desde que o Físico francês, Alexandre-Edmond Becquerel, observou o efeito foto-voltaico em 1839 [1], a possibilidade de transformar energia solar em elétrica foi tornando-se cada vez mais explorada. No entanto, pode-se dizer que a primeira célula solar só foi desenvolvida em 1953 pelo químico Calvin Fuller, que utilizou cristais de Silício semicondutores dopados possibilitando dessa forma o controle de suas propriedades elétricas [2].

Desde então, em virtude do crescente aumento da população mundial e a conseqüente intensificação da agressão à natureza, houve uma incessante busca para a utilização de novos recursos com energias renováveis.

Uma forma abundante de energia renovável é a energia solar, pois o Sol emite energia¹ a uma potência de aproximadamente $2 \times 10^{17} W$. Tomando como base a energia consumida na terra em 2003 que foi de aproximadamente $4 \times 10^{20} J$, constata-se que o Sol produz esta quantidade em alguns minutos [3]. Um outro motivo da possível utilização da energia solar, vem do fato dela ser uma forma limpa de energia, pois após utilizada não deixa nenhum tipo de resíduo prejudicial à natureza.

Nos últimos anos, pesquisas realizadas com células solares de Silício (CSSi) constataram que sua eficiência pode atingir um valor máximo próximo dos 40% [4], que é um valor apreciável se pensarmos apenas no que diz respeito à conversão de energia solar em elétrica. Dessa forma, seria benéfico para a natureza que as pessoas em todo o mundo utilizassem a energia elétrica proveniente das CSSi.

Além das CSSi, um outro tipo de célula solar que vem sendo bastante investigada é a célula solar mesoporosa sensibilizada por corante (CSNS), também conhecida como célula de Gratzel² [5]. Este tipo de célula solar

¹Apenas 15% da energia produzida pelo Sol chega a Terra

²Em homenagem ao seu criador Michael Grätzel no ano de 1991.

apresenta muitas vantagens comparada à CSSi, como exemplos podemos citar:

- baixo custo de produção;
- construção de módulos transparentes, podendo ser utilizados em janelas, telhados de casas, teto solar de carros;
- menos sensível ao ângulo de incidência da radiação, podendo usar luz refratada e refletida;
- podem ser construídas para operarem numa faixa de temperatura de até $70^{\circ}C$.

Uma célula de Grätzel é formada basicamente por um semicondutor nanoporoso de estrutura nano-cristalina e alta rugosidade superficial TiO_2 , sensibilizado por moléculas de corante e um eletrólito líquido contendo íons de Iodo (figura 1.1).

O TiO_2 é totalmente transparente à luz visível, onde seu Gap de energia é aproximadamente de 3,2 eV [6]. Para ser injetado na banda de condução (BC) um elétron precisa que a frequência do fóton incidente seja da faixa do ultra-violeta. Para remover a dificuldade de injetar elétrons na BC do TiO_2 , são depositadas na superfície do semicondutor moléculas orgânicas metálicas de corante, onde a absorção da luz ocorre na faixa do visível. Quando o TiO_2 é sensibilizado pela molécula de corante forma-se uma superfície complexa, onde ambos possuem o mesmo nível de energia de Fermi e os elétrons que se encontram no nível $LUMO^3$ do corante podem ser facilmente injetados na banda de condução do TiO_2 . Esse processo ocorre numa escala de tempo < 100 fs. O buraco deixado no nível $HOMO^4$ do corante pela absorção do fóton pode então recombinar-se com o elétron na BC do TiO_2 [7, 8], processo 3 na figura 1.2. Esse efeito é conhecido como recombinação eletrônica, e é um dos fatores limitantes no que diz respeito a eficiência de uma célula de Grätzel, e será modelado nessa dissertação usando o formalismo descrito no capítulo 2.

Existe ainda um segundo processo que também compromete a eficiência da célula de Grätzel, que é o elétron da BC do semicondutor se recombinando com o triodeto (conversão de I_3^- em I^-) do eletrólito [9], processo 4 na figura 1.2. Com o propósito de entender os mecanismos que influenciam

³significa: orbital mais baixo desocupado, corresponde a banda de condução de um semicondutor cristalino.

⁴significa: orbital mais alto ocupado, corresponde a banda de valência de um semicondutor cristalino.

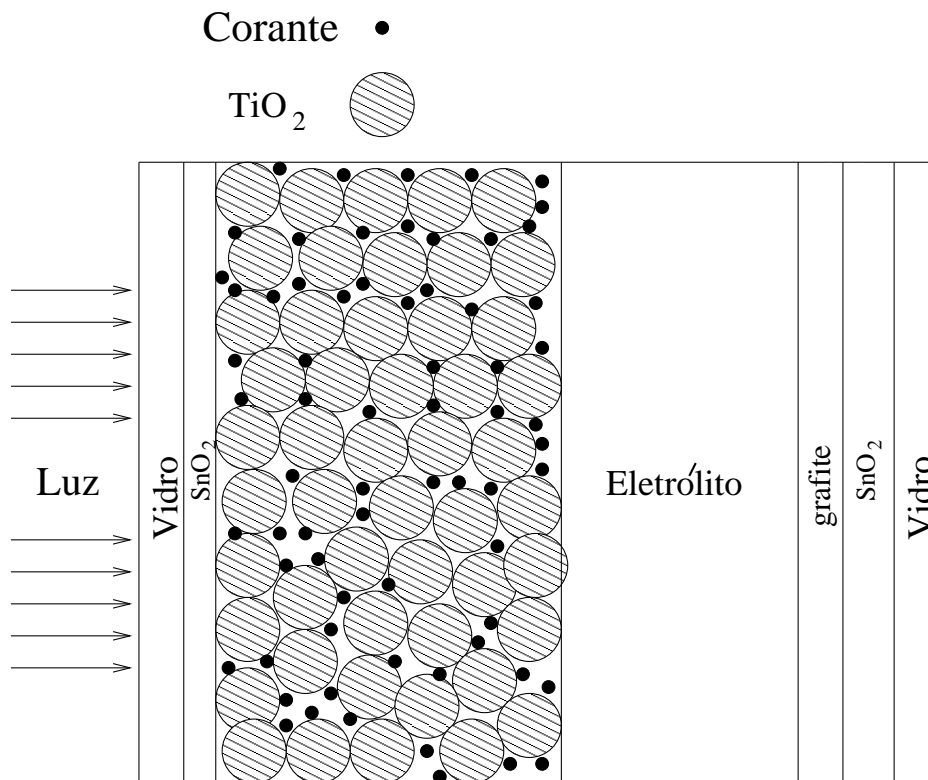


Figura 1.1: Célula de Grätzel: As nano-partículas do semiconductor, cuja dimensão pode chegar a 30 nm , são representadas pelas bolinhas hachuradas e as moléculas de corante pelas bolinhas pretas. Quando a luz incide na molécula e excita o elétron para a banda de condução do TiO_2 , o buraco deixado na molécula é regenerado pelos íons de Iodo do eletrólito e os elétrons da BC do TiO_2 são capturados pelo eletrodo positivo, que ligado ao circuito externo, gera corrente elétrica.

diretamente na taxa de recombinação, alguns experimentos foram realizados (particularmente pelo grupo do Prof. James Durrant no Imperial College). Esses estudos constataram que há uma forte dependência da taxa de recombinação com o potencial aplicado no semiconductor, com a composição do eletrólito e com a magnitude do acoplamento entre o corante e o semiconductor [10].

A dinâmica da recombinação depende fortemente da existência de estados-armadilha, que estão localizados logo abaixo da BC do semiconductor. Estes estados surgem devido a não-uniformidade da superfície do semiconductor e funcionam como armadilhas para elétrons. Uma vez que os elétrons foram capturados por essas armadilhas, pode haver recombinações desses elétrons

com o buraco no *HOMO* do corante e com o triodeto presente no eletrólito.

Quanto a dependência da aplicação de um potencial no semiconductor, verificou-se [17] que o processo de recombinação não se altera se o potencial eletroquímico aplicado for positivo no semiconductor relativamente ao eletrólito, mas valores cada vez mais negativos aceleram o processo de recombinação em várias ordens de grandeza. Isso ocorre porque, no caso de potencial negativo, as armadilhas no semiconductor são preenchidas dificultando, por repulsão eletrostática, a injeção de novos elétrons e facilitando a recombinação dos elétrons armadilhados com o buraco no *HOMO* do corante⁵, ver (figura 1.3).

Uma outra maneira de diminuir a taxa de recombinação [18] é utilizar uma camada de óxido metálico entre as partículas de TiO_2 e a molécula de corante⁶. Essa camada faz com que o acoplamento entre o elétron da BC do semiconductor com o buraco deixado na molécula de corante enfraqueça, acarretando numa diminuição considerável da taxa de recombinação (ver figura 1.4).

Do ponto de vista teórico, alguns modelos atomísticos tridimensionais foram utilizados com o propósito de estudar a injeção eletrônica na interface corante/semiconductor [19–21]. Nesses modelos levou-se em conta a dinâmica quântica do elétron e o efeito das vibrações atômicas, mas não levou-se em conta o efeito da recombinação. Nessa dissertação desenvolvemos no capítulo 2 o formalismo de Redfield [22–24] onde o campo eletromagnético quantizado desempenha o papel de “banho térmico”, e dessa forma incluímos o termo associado ao decaimento espontâneo na dinâmica quântica do elétron. Nos capítulos 3 e 4 um modelo unidimensional extremamente simplificado da interface corante/ TiO_2 é desenvolvido e estudamos a dinâmica eletrônica em conjunto com o decaimento espontâneo, que nesse contexto é chamado de recombinação. Como o nosso propósito era simplesmente ilustrar o formalismo do capítulo 2, ignoramos por simplicidade os efeitos de vibração atômica.

No contexto desse modelo buscamos analisar dois parâmetros que afetam a taxa de recombinação eletrônica da interface corante/semiconductor: magnitude do acoplamento corante/semiconductor e a aplicação de um potencial externo no semiconductor. Calculamos para esses casos a probabilidade de remanência do sistema, que é a probabilidade do elétron após excitado ainda encontrar-se na molécula de corante.

⁵As figuras 1.2 e 1.3 apresentam ordens de grandeza diferentes, porque na figura 1.3 foi adicionada uma concentração de Li^+ no eletrólito, o que provoca uma desordem energética.

⁶Os óxidos que apresentam melhor performance são: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ver [18].

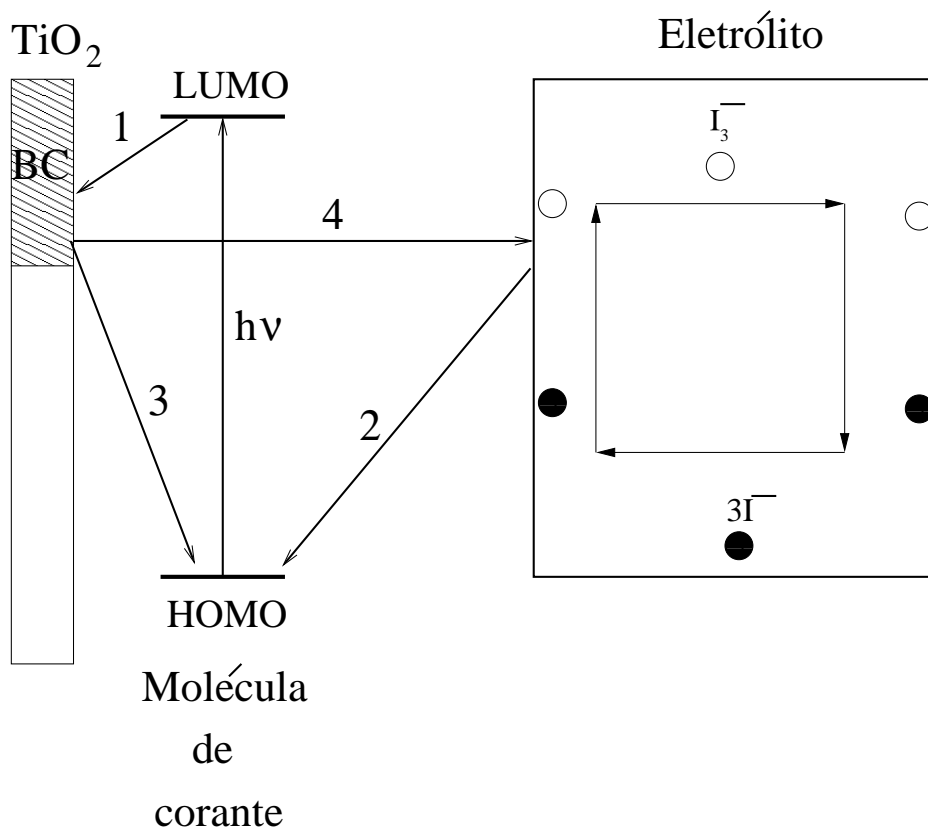


Figura 1.2: Diagrama esquemático dos processos de transferência de carga na interface corante/ TiO_2 , as bolinhas cheias representam o ânion I^- e as vazias representam o triodeto, I_3^- . Processo-1: injeção eletrônica do *LUMO* do corante para a BC do semiconductor (fs) [11,12], Processo-2: transferência do elétron do I^- no eletrólito para o *HOMO* do corante (entre 0,1 – 3 ns) [13], Processo-3: Recombinação do elétron na BC do semiconductor com o buraco no *HOMO* do corante (poucos μs) [14], Processo-4: transferência do elétron na BC do semiconductor para o triodeto, I_3^- (μs a ms) [15]. Os processos 1 e 2 correspondem ao funcionamento normal da célula, os processos 3 e 4 são processos competitivos que diminuem a eficiência da célula. Adaptada da referência [16].

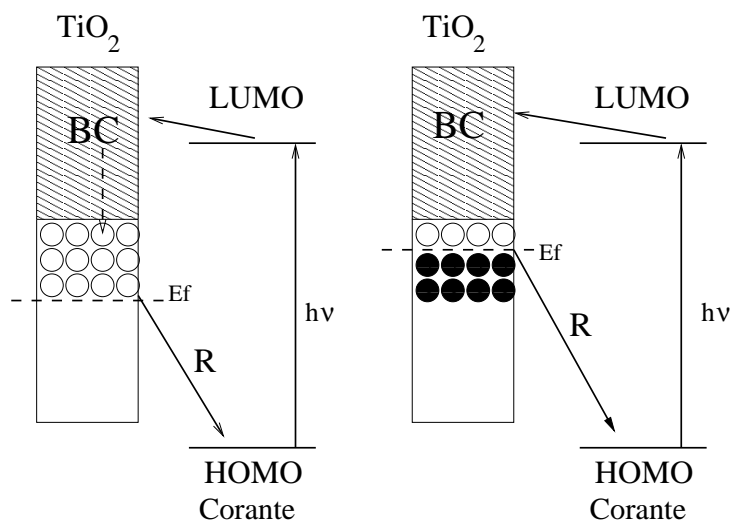


Figura 1.3: À esquerda; taxa de recombinação μs , à direita; conforme o potencial elétrico torna-se mais negativo, o nível de Fermi se desloca preenchendo os estados de armadilhas ocasionando num acúmulo de elétrons, que por repulsão eletrostática dificultam a injeção do elétron do *LUMO* do corante para a BC do semiconductor (taxa de recombinação ps à μs). Tirada da referência [17].

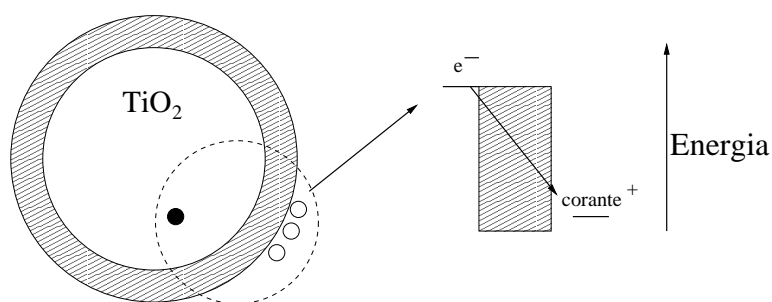


Figura 1.4: À esquerda temos o elétron na BC do semiconductor representado pela bolinha cheia, os buracos nas moléculas de corante pelas vazias e a camada de óxido metálico pela região hachurada. À direita temos a representação em termos das energias; a camada de óxido serve como um bloqueio dificultando a possibilidade do elétron recombinar-se. Tirada da referência [18].

Capítulo 2

Equação de Movimento do Operador Densidade

Nesse capítulo, consideraremos um sistema atômico (multi-níveis) interagindo com o campo eletromagnético quantizado, onde a interação entre o sistema e o campo será tratada como uma perturbação. Utilizaremos a representação de interação e obteremos uma equação de movimento para a matriz associada ao operador densidade reduzido que está relacionada apenas às variáveis efetivas do sistema. Essa equação, conhecida como equação de Redfield [22], é composta por dois termos, o primeiro devido a dinâmica isolada do sistema e outro correspondente à interação do sistema com o campo, sendo que o tensor de Redfield expressa essa interação.

2.1 Equação de Liouville von Neumann na Representação de Interação

A teoria quântica de dissipação (do inglês *Quantum Theory of Damping*) [25] nos permite tratar sistemas imersos em reservatórios de grande número de graus de liberdade. É possível obter as equações de movimento efetivas do sistema, tomando o traço parcial do operador densidade do conjunto (sistema+reservatório) nas variáveis relacionadas ao reservatório. Nessa seção, mostraremos como eliminar as variáveis do reservatório, e obteremos a equação de movimento do operador densidade reduzido do sistema na representação de interação.

Em muitas situações da mecânica quântica, existe um vetor de estado $|\psi\rangle$ que contém todas as informações do sistema físico em questão [26]. No caso de $|\psi\rangle$ não ser conhecido e sim a probabilidade P_ψ do sistema encontrar-se no estado $|\psi\rangle$, usa-se a idéia de ensemble da Mecânica Estatística e defini-se

o operador densidade $\hat{\rho}$ como sendo [27]:

$$\hat{\rho} = \sum_{\psi} P_{\psi} |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (2.1)$$

Consequentemente, os estados quânticos são tratados como uma mistura estatística.

Utilizando o operador densidade, podemos calcular valores médios de operadores da seguinte forma:

$$\langle\hat{O}\rangle = \sum_{\psi} P_{\psi} \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle = Tr\{\hat{O}\hat{\rho}\}. \quad (2.2)$$

No caso usual da probabilidade P_{ψ} não depender do tempo, encontramos que a derivada temporal de (2.1) vale:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = P_{\psi} (|\dot{\psi}\rangle\langle\psi| + |\psi\rangle\langle\dot{\psi}|). \quad (2.3)$$

Substituindo a equação de Schrödinger ($|\dot{\psi}\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi\rangle$) em (2.3), encontramos:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (2.4)$$

que é conhecida como equação de Liouville von Neumann do operador densidade.

Os operadores e estados quânticos mencionados anteriormente estão todos na representação de Schrödinger. Portanto, o operador $\hat{\rho}$ na equação (2.4) é utilizado para calcular valores médios com operadores de Schrödinger.

Considerando agora um sistema perturbativo, temos, para o hamiltoniano total, a seguinte expressão

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.5)$$

onde \hat{H}_0 é o hamiltoniano não-perturbado e \hat{V} é usualmente uma perturbação.

Dessa forma, podemos representar os *kets* na representação de interação da seguinte forma:

$$|\psi_I\rangle = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)|\psi\rangle, \quad (2.6)$$

$$\hat{A}_I = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)\hat{A}\exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right), \quad (2.7)$$

onde \hat{A}_I e \hat{A} são operadores nas representações de interação e Schrödinger respectivamente.

A evolução do vetor de estado na representação de interação assume a seguinte forma:

$$|\dot{\psi}_I\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{V}_I|\psi_I\rangle. \quad (2.8)$$

O operador densidade na representação de interação é escrito como $\hat{\rho}_I = \sum_{\psi} P_{\psi}|\psi_I\rangle\langle\psi_I|$. Derivando $\hat{\rho}_I$ em relação ao tempo e usando (2.8), obtemos:

$$\frac{d\hat{\rho}_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{V}_I, \hat{\rho}_I], \quad (2.9)$$

que é a equação de Liouville von Neumann na representação de interação. Os operadores $\hat{\rho}_I$ são usados para calcular valores médios com operadores na representação de interação:

$$\langle\hat{O}_I\rangle = Tr\{\hat{O}_I\hat{\rho}_I\}. \quad (2.10)$$

2.2 Interação Sistema+Reservatório

Podemos representar por $\hat{\rho}_I$ um sistema S interagindo com um reservatório R com muitos graus de liberdade. O hamiltoniano total (sistema+reservatório) é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{V}, \quad (2.11)$$

onde $\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_R$, \hat{H}_S é a expressão do hamiltoniano do sistema, \hat{H}_R do reservatório e \hat{V} da interação sistema+reservatório (que será tratada como uma perturbação).

Tomando o traço parcial de $\hat{\rho}_I$ nas variáveis do reservatório, obtemos:

$$\hat{\sigma}_I = Tr_R\{\hat{\rho}_I\}, \quad (2.12)$$

onde $\hat{\sigma}_I$ é o operador densidade reduzido do sistema na representação de interação.

Uma vez que o termo de interação (sistema+reservatório) é dado por $\hat{V}_I(t)$, a equação de Liouville von Neumann (2.9) assume a seguinte forma:

$$\frac{d\hat{\rho}_I(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{V}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (2.13)$$

Assumindo que a interação inicia-se no instante $t = 0$, e integrando a equação (2.13) com relação ao tempo, obtemos:

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt'. \quad (2.14)$$

Substituindo (2.14) no lado direito de (2.13), e em seguida tomando o traço parcial em termos das variáveis do reservatório, encontramos:

$$\frac{d\hat{\sigma}_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Tr_R\{[\hat{V}_I(t), \hat{\rho}_I(0)]\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t Tr_R\{[\hat{V}_I(t), [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')]]\} dt'. \quad (2.15)$$

Quando o termo de interação $\hat{V}_I(t)$ é ligado (em $t = 0$), o sistema e o reservatório são independentes, sendo assim, podemos representar o operador densidade em $t = 0$ como o seguinte produto direto:

$$\hat{\rho}_I(0) = \hat{\sigma}_I(0) \otimes \hat{\rho}_R. \quad (2.16)$$

O reservatório é descrito por vários osciladores harmônicos independentes vibrando com frequência ω_k . Assumimos que o reservatório encontra-se inicialmente em equilíbrio e

$$\hat{\rho}_R = \frac{e^{-\frac{\hat{H}_R}{k_B T}}}{Z}, \quad (2.17)$$

onde $\hat{H}_R = \sum_k (\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega_k$, b_k^\dagger é o operador criação, b_k o operador destruição e $Z = Tr_R\{\exp(-\hat{H}_R/kT)\}$ a função partição.

Para $t > 0$, o sistema e o reservatório não são mais independentes, e a matriz densidade total pode ser expressa por:

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\sigma}_I(t) \otimes \hat{\rho}_R + \hat{\xi}(t), \quad (2.18)$$

onde $\hat{\xi}(t)$ é da mesma ordem que $\hat{V}(t)$.

Tomando o traço parcial da equação acima sobre as variáveis do reservatório, e consultando as equações (2.12) e (2.16), é fácil ver que $Tr_R\{\hat{\xi}(t)\} = 0$ e $\hat{\xi}(0) = 0$. Desprezando termos de ordem V_I^2 , a expressão (2.15) vale¹:

$$\frac{d\hat{\sigma}_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Tr_R\{[\hat{V}(t), \hat{\sigma}_I(0) \otimes \hat{\rho}_R]\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t Tr_R\{[\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \hat{\sigma}_I(t') \otimes \hat{\rho}_R]]\} dt'. \quad (2.19)$$

O operador densidade reduzido $\hat{\sigma}_I$ fornece as propriedades estatísticas do sistema. Se o tempo de correlação do reservatório é muito pequeno, comparado com o tempo de relaxação do sistema causado pela interação com o reservatório, podemos utilizar a “aproximação Markoviana”, que trata o sistema como sendo sem memória, logo:

$$\frac{d\hat{\sigma}_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Tr_R\{[\hat{V}(t), \hat{\sigma}_I(0) \otimes \hat{\rho}_R]\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t Tr_R\{[\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \hat{\sigma}_I(t) \otimes \hat{\rho}_R]]\} dt', \quad (2.20)$$

¹A partir de agora omitiremos o índice I em V .

note que a equação acima difere da anterior apenas no argumento de $\hat{\sigma}_I$ no integrando do segundo termo.

A expressão de \hat{V} que fornece a interação do sistema com o reservatório descrito por osciladores harmônicos independentes, é dada por [25]:

$$\hat{V}(t) = \hbar \sum_{\alpha\beta k} g_{\beta\alpha}(k) \hat{b}_k^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha| e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_k)t} + c.c., \quad (2.21)$$

onde $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ são autoestados de \hat{H}_S , $\omega_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar}$, $g_{\beta\alpha}(k)$ é uma quantidade que depende do tipo de reservatório com o qual o sistema interage e *c.c.* representa o complexo conjugado do primeiro termo.

Substituindo (2.21) em (2.20), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\sigma}_I}{dt} = & -iTr_R \left\{ \sum_{\alpha\beta k} \left(g_{\beta\alpha}(k) \hat{b}_k^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha| e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_k)t} + c.c. \right) \hat{\sigma}_I(0) \hat{\rho}_R \right. \\ & \left. - \hat{\sigma}_I(0) \hat{\rho}_R \left(g_{\beta\alpha}(k) \hat{b}_k^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha| e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_k)t} + c.c. \right) \right\} \\ & - \int_0^t dt' Tr_R \left\{ \sum_{\alpha\beta k} \sum_{\alpha'\beta'k'} \left(g_{\beta\alpha}(k) \hat{b}_k^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha| e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_k)t} + c.c. \right) \right. \\ & \left[\left(g_{\beta'\alpha'}(k') \hat{b}_{k'}^\dagger |\beta'\rangle \langle \alpha'| e^{-i(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_{k'})t'} + c.c. \right) \hat{\sigma}_I(t) \hat{\rho}_R \right. \\ & \left. - \hat{\sigma}_I(t) \hat{\rho}_R \left(g_{\beta'\alpha'}(k') \hat{b}_{k'}^\dagger |\beta'\rangle \langle \alpha'| e^{-i(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_{k'})t'} + c.c. \right) \right] \\ & \left. - \left[\left(g_{\beta'\alpha'}(k') \hat{b}_{k'}^\dagger |\beta'\rangle \langle \alpha'| e^{-i(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_{k'})t'} + c.c. \right) \hat{\sigma}_I(t) \hat{\rho}_R \right. \right. \\ & \left. \left. - \hat{\sigma}_I(t) \hat{\rho}_R \left(g_{\beta'\alpha'}(k') \hat{b}_{k'}^\dagger |\beta'\rangle \langle \alpha'| e^{-i(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_{k'})t'} + c.c. \right) \right] \right. \\ & \left. \left(g_{\beta\alpha}(k) \hat{b}_k^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha| e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_k)t} + c.c. \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Podemos calcular as médias térmicas dos operadores do reservatório usando $\langle \hat{A} \rangle_R = Tr_R \{ \hat{\rho}_R \hat{A} \}$, logo:

$$\langle \hat{b}_k \rangle_R = \langle \hat{b}_k^\dagger \rangle_R = 0, \quad (2.23)$$

$$\langle \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'} \rangle_R = n_k \delta_{kk'}, \quad (2.24)$$

$$\langle \hat{b}_k \hat{b}_{k'}^\dagger \rangle_R = (n_k + 1) \delta_{kk'}, \quad (2.25)$$

$$\langle \hat{b}_k \hat{b}_{k'} \rangle_R = \langle \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'}^\dagger \rangle_R = 0, \quad (2.26)$$

onde $n_k = (e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1)^{-1}$ é a distribuição de Planck.

Utilizando os valores médios acima, podemos reescrever (2.22) como:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\sigma}_I(t)}{dt} = & \int_0^t dt' \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'k} \left\{ \right. \\
& - g_{\beta\alpha}(k)g_{\alpha'\beta'}(k)n_k|\beta\rangle\langle\alpha|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma}_I(t) \\
& + g_{\beta\alpha}(k)g_{\alpha'\beta'}(k)(n_k + 1)|\beta\rangle\langle\alpha|\hat{\sigma}_I(t)|\alpha'\rangle\langle\beta'| \\
& + g_{\beta'\alpha'}(k)g_{\beta\alpha}(k)n_k|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma}_I(t)|\beta\rangle\langle\alpha| \\
& \left. - g_{\alpha'\beta'}(k)g_{\beta\alpha}(k)(n_k + 1)\hat{\sigma}_I(t)|\alpha'\rangle\langle\beta'|\beta\rangle\langle\alpha| \right\} e^{-i(\omega_{\alpha\beta}-\omega_k)t} e^{i(\omega_{\alpha'\beta'}-\omega_k)t'} \\
& + \left\{ \right. \\
& - g_{\alpha\beta}(k)g_{\beta'\alpha'}(k)(n_k + 1)|\alpha\rangle\langle\beta|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma}_I(t) \\
& + g_{\alpha\beta}(k)g_{\beta'\alpha'}(k)n_k|\alpha\rangle\langle\beta|\hat{\sigma}_I(t)|\beta'\rangle\langle\alpha'| \\
& + g_{\beta'\alpha'}(k)g_{\alpha\beta}(k)(n_k + 1)|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma}_I(t)|\alpha\rangle\langle\beta| \\
& \left. - g_{\beta'\alpha'}(k)g_{\alpha\beta}(k)n_k\hat{\sigma}_I(t)|\beta'\rangle\langle\alpha'|\alpha\rangle\langle\beta| \right\} e^{-i(\omega_{\alpha'\beta'}-\omega_k)t'} e^{i(\omega_{\alpha\beta}-\omega_k)t}.
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Supondo que o instante de observação é infinitamente posterior ao início da interação do sistema com o campo de radiação, podemos calcular as integrais acima no limite de $-\infty$ a t , fazendo a mudança de variável $u = t' - t$, e consultando o apêndice A. Obtemos²

$$\int_{-\infty}^t dt' e^{i\Omega t'} = \left\{ \pi\delta(\Omega) + iP\left(\frac{1}{\Omega}\right) \right\} e^{i\Omega t} \equiv F(\Omega)e^{i\Omega t}. \tag{2.28}$$

²Onde P designa a parte principal da função.

Logo a equação (2.27), torna-se:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\sigma}_I(t)}{dt} = & \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'k} \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& -g_{\alpha\beta}(k)g_{\beta'\alpha'}(k)(n_k+1)|\alpha\rangle\langle\beta|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma}_I(t)\langle\beta| \\
& +g_{\alpha\beta}(k)g_{\beta'\alpha'}(k)n_k|\alpha\rangle\langle\beta|\hat{\sigma}_I(t)|\beta'\rangle\langle\alpha'| \\
& +g_{\beta'\alpha'}(k)g_{\alpha\beta}(k)(n_k+1)|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma}_I(t)|\alpha\rangle\langle\beta| \\
& -g_{\beta'\alpha'}(k)g_{\alpha\beta}(k)n_k\hat{\sigma}_I(t)|\beta'\rangle\langle\alpha'|\alpha\rangle\langle\beta| \Big\} F^*(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_k) e^{i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t} \\
& \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& -g_{\beta\alpha}(k)g_{\alpha'\beta'}(k)n_k|\beta\rangle\langle\alpha|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma}_I(t)\langle\beta| \\
& +g_{\beta\alpha}(k)g_{\alpha'\beta'}(k)(n_k+1)|\beta\rangle\langle\alpha|\hat{\sigma}_I(t)|\alpha'\rangle\langle\beta'| \\
& +g_{\alpha'\beta'}(k)g_{\beta\alpha}(k)n_k|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma}_I(t)|\beta\rangle\langle\alpha| \\
& -g_{\alpha'\beta'}(k)g_{\beta\alpha}(k)(n_k+1)\hat{\sigma}_I(t)|\alpha'\rangle\langle\beta'|\beta\rangle\langle\alpha| \Big\} F(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega_k) e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t} \Big\}.
\end{aligned}
\end{aligned}
\tag{2.29}$$

Definimos uma função espectral em termos dos parâmetros que caracterizam o acoplamento do reservatório com o sistema da seguinte forma:

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) = \sum_k g_{\alpha\beta}(k)g_{\alpha'\beta'}(k)\delta(\omega - \omega_k). \tag{2.30}$$

A função espectral representa uma densidade de estados do reservatório pesada pelas quantidades $g_{\alpha\beta}(k)$ e $g_{\alpha'\beta'}(k)$. Note que $J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = J_{\alpha'\beta'\alpha\beta}$.

Reescrevendo a expressão (2.29) em termos da função espectral da se-

guinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = & \int_0^\infty d\omega \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& - J_{\alpha\beta\beta'\alpha'}(\omega)(n(\omega) + 1)|\alpha\rangle\langle\beta|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma} \\
& + J_{\alpha\beta\beta'\alpha'}(\omega)n(\omega)|\alpha\rangle\langle\beta|\hat{\sigma}|\beta'\rangle\langle\alpha'| \\
& + J_{\beta'\alpha'\alpha\beta}(\omega)(n(\omega) + 1)|\beta'\rangle\langle\alpha'|\hat{\sigma}|\alpha\rangle\langle\beta| \\
& - J_{\beta'\alpha'\alpha\beta}(\omega)n(\omega)\hat{\sigma}|\beta'\rangle\langle\alpha'|\alpha\rangle\langle\beta| \left. \right\} F^*(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega)e^{i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t} \\
& + \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& - J_{\beta\alpha\alpha'\beta'}(\omega)n(\omega)|\beta\rangle\langle\alpha|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma} \\
& + J_{\beta\alpha\alpha'\beta'}(\omega)(n(\omega) + 1)|\beta\rangle\langle\alpha|\hat{\sigma}|\alpha'\rangle\langle\beta'| \\
& + J_{\alpha'\beta'\beta\alpha}(\omega)n(\omega)|\alpha'\rangle\langle\beta'|\hat{\sigma}|\beta\rangle\langle\alpha| \\
& - J_{\alpha'\beta'\beta\alpha}(\omega)(n(\omega) + 1)\hat{\sigma}|\alpha'\rangle\langle\beta'|\beta\rangle\langle\alpha| \left. \right\} F(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega)e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t},
\end{aligned}
\right. \\
\end{aligned} \tag{2.31}$$

onde omitimos o índice I e a dependência em t do operador densidade reduzido, que ainda se encontra na representação de interação.

Tomando o elemento de matriz da expressão acima na base de autoestados

do sistema, encontramos:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{\mu\nu}}{dt} = & \int_0^\infty d\omega \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& - J_{\alpha\beta\beta'\alpha'}(\omega)(n(\omega) + 1)\langle\mu|\alpha\rangle\langle\beta|\beta'\rangle\sigma_{\alpha'\nu} \\
& + J_{\alpha\beta\beta'\alpha'}(\omega)n(\omega)\langle\mu|\alpha\rangle\sigma_{\beta\beta'}\langle\alpha'|\nu\rangle \\
& + J_{\beta'\alpha'\alpha\beta}(\omega)(n(\omega) + 1)\langle\mu|\beta'\rangle\sigma_{\alpha'\alpha}\langle\beta|\nu\rangle \\
& - J_{\beta'\alpha'\alpha\beta}(\omega)n(\omega)\sigma_{\mu\beta'}\langle\alpha'|\alpha\rangle\langle\beta|\nu\rangle \left. \right\} F^*(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega)e^{i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t} \\
& + \left\{ \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& - J_{\beta\alpha\alpha'\beta'}(\omega)n(\omega)\langle\mu|\beta\rangle\langle\alpha|\alpha'\rangle\sigma_{\beta'\nu} \\
& + J_{\beta\alpha\alpha'\beta'}(\omega)(n(\omega) + 1)\langle\mu|\beta\rangle\sigma_{\alpha\alpha'}\langle\beta'|\nu\rangle \\
& + J_{\alpha'\beta'\beta\alpha}(\omega)n(\omega)\langle\mu|\alpha'\rangle\sigma_{\beta'\beta}\langle\alpha|\nu\rangle \\
& - J_{\alpha'\beta'\beta\alpha}(\omega)(n(\omega) + 1)\sigma_{\mu\alpha'}\langle\beta'|\beta\rangle\langle\alpha|\nu\rangle \left. \right\} F(\omega_{\alpha'\beta'} - \omega)e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'})t} \left. \right\}.
\end{aligned} \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Usando a ortonormalidade dos autoestados de \hat{H}_S e redefinindo alguns índices de soma, obtemos:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\sigma_{\mu\nu}}{dt}\right)e^{-i\omega_{\mu\nu}t} = & \int_0^\infty d\omega \sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} \left\{ \right. \\
& - \sum_{\lambda} J_{\lambda\alpha\mu\lambda}(\omega)\delta_{\nu\beta} \left\{ (n(\omega) + 1)F^*(\omega_{\alpha\lambda} - \omega) + n(\omega)F(\omega_{\lambda\alpha} - \omega) \right\} \\
& + J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega) \left\{ n(\omega)F^*(\omega_{\nu\beta} - \omega) + (n(\omega) + 1)F(\omega_{\beta\nu} - \omega) \right\} \\
& + J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega) \left\{ (n(\omega) + 1)F^*(\omega_{\alpha\mu} - \omega) + n(\omega)F(\omega_{\mu\alpha} - \omega) \right\} \\
& - \sum_{\lambda} J_{\lambda\nu\beta\lambda}(\omega)\delta_{\mu\alpha} \left\{ n(\omega)F^*(\omega_{\lambda\beta} - \omega) + (n(\omega) + 1)F(\omega_{\beta\lambda} - \omega) \right\} \left. \right\}.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Podemos representar a equação (2.33) de uma forma mais compacta

$$\left(\frac{d\sigma_{\mu\nu}}{dt}\right)e^{-i\omega_{\mu\nu}t} = \sum_{\alpha\beta} R_{\mu\nu\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}, \tag{2.34}$$

onde R é o tensor de Redfield, que expressa a interação do sistema com o reservatório. É através dele que a dinâmica associada ao decaimento espontâneo, que no nosso contexto será chamado de recombinação, é adicionada na dinâmica quântica.

Vale ressaltar que $\sigma_{\mu\nu}$ é um elemento de matriz do operador densidade reduzido do sistema na representação de interação, sua versão na representação de Schrödinger produz:

$$(\hat{\sigma}_S)_{\mu\nu} = (\hat{\sigma}_I)_{\mu\nu} e^{-i\omega_{\mu\nu}t}. \quad (2.35)$$

Portanto, a versão de Schrödinger de (2.34) assume a seguinte forma:

$$\frac{d\sigma_{\mu\nu}}{dt} = -i\omega_{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu} + \sum_{\alpha\beta} R_{\mu\nu\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}, \quad (2.36)$$

que é conhecida como equação de Redfield. Essa equação, no caso particular onde o reservatório é o campo eletromagnético quantizado, é a equação central dessa dissertação.

Finalmente, temos que o tensor R é formado por 4 parcelas

$$R_{\mu\nu\alpha\beta} = \Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^+ + \Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^- - \delta_{\nu\beta} \sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda\alpha\mu\lambda}^+ - \delta_{\mu\alpha} \sum_{\lambda} \Gamma_{\lambda\nu\beta\lambda}^-, \quad (2.37)$$

onde:

$$\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^+ \equiv \int_0^\infty d\omega J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega) \{ (n(\omega) + 1)F^*(\omega_{\alpha\mu} - \omega) + n(\omega)F(\omega_{\mu\alpha} - \omega) \}, \quad (2.38)$$

$$\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^- \equiv \int_0^\infty d\omega J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega) \{ n(\omega)F^*(\omega_{\nu\beta} - \omega) + (n(\omega) + 1)F(\omega_{\beta\nu} - \omega) \}. \quad (2.39)$$

Admitindo que a função espectral $J(\omega)$ seja real, as partes reais de $\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^+$ e $\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^-$ valem, (veja a definição de $F(\Omega)$ em (2.28)):

$$\Re\{\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^+\} = \pi \begin{cases} J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega_{\alpha\mu})(n(\omega_{\alpha\mu}) + 1), & \text{se } \omega_{\alpha\mu} > 0 \\ J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega_{\mu\alpha})n(\omega_{\mu\alpha}), & \text{se } \omega_{\alpha\mu} < 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)n(\omega), & \text{se } \omega_{\alpha\mu} = 0, \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\Re\{\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^-\} = \pi \begin{cases} J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega_{\nu\beta})n(\omega_{\nu\beta}), & \text{se } \omega_{\nu\beta} > 0 \\ J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega_{\beta\nu})(n(\omega_{\beta\nu}) + 1), & \text{se } \omega_{\nu\beta} < 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)n(\omega), & \text{se } \omega_{\nu\beta} = 0. \end{cases} \quad (2.41)$$

e as partes imaginárias são dadas por:

$$\begin{aligned} \Im\{\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^+\} &= - \int_0^\infty d\omega P\left(\frac{1}{\omega_{\alpha\mu} - \omega}\right) J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)(n(\omega) + 1) \\ &+ \int_0^\infty d\omega P\left(\frac{1}{\omega_{\mu\alpha} - \omega}\right) J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)n(\omega), \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \Im\{\Gamma_{\mu\alpha\beta\nu}^-\} &= - \int_0^\infty d\omega P\left(\frac{1}{\omega_{\nu\beta} - \omega}\right) J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)n(\omega) \\ &+ \int_0^\infty d\omega P\left(\frac{1}{\omega_{\beta\nu} - \omega}\right) J_{\mu\alpha\beta\nu}(\omega)(n(\omega) + 1). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Iremos ignorar o fator 1 (divergente). Pois, assumindo que o reservatório tem um número infinito de graus de liberdade e que a dissipação de energia ocorre do sistema nos graus de liberdade do reservatório, em termos qualitativos, é como se o reservatório devolvesse o infinito à Hamiltoniana do sistema. Esse processo é conhecido como renormalização da Hamiltoniana do sistema, \hat{H}_S (ver [28]).

2.3 Caso Eletromagnético

Quando definimos a função espectral $J(\omega)$, ver (2.30), comentamos que $g(k)$ depende do tipo de reservatório com o qual o sistema interage. Podemos mencionar que uma das formas de $g(k)$ pode ser, por exemplo, proveniente de um campo de fônons vibrando com frequência ω_k . Nessa dissertação, analisaremos apenas o caso do reservatório ser proveniente do campo eletromagnético vibrando com frequência ω_k .

Ao considerarmos um sistema em um reservatório proveniente do campo eletromagnético, podemos expressar a energia de interação (que trataremos como uma perturbação) da seguinte forma, ver (B.22) no apêndice B³:

$$\hat{V}(t) = \frac{1}{i} \sum_{\alpha\beta\vec{k}} \sum_{s=1,2} \left(\frac{2\pi\hbar e^2}{V\omega_{\vec{k}}}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{b}_{\vec{k}s}^\dagger |\beta\rangle \langle\alpha| \omega_{\alpha\beta} \langle\beta| \hat{\epsilon}_{\vec{k}s} \cdot \vec{R} |\alpha\rangle e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\vec{k}})t} + c.c., \quad (2.44)$$

onde $\hat{V}(t)$ encontra-se na representação de interação, (\vec{k}, s) caracteriza o modo normal do campo eletromagnético, \vec{k} sendo o vetor de onda e s o

³Vale ressaltar, que não foi necessário utilizarmos a "Rotating Wave Approximation", pois os termos que são preservados via método de perturbação são apenas aqueles que conservam energia.

índice de polarização e $\hat{\epsilon}_{\vec{k}s}$ o vêrsor de polarização. O vetor \vec{R} é o operador de posição do elétron e V é o volume no qual o campo eletromagnético existe.

Comparando a expressão (2.44) com a (2.21), extraímos que a quantidade $g(k)$ vale:

$$g_{\beta\alpha}(\vec{k}, s) = \frac{1}{i} \left(\frac{2\pi e^2}{\hbar V \omega_{\vec{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_{\alpha\beta} \langle \beta | \hat{\epsilon}_{\vec{k},s} \cdot \vec{R} | \alpha \rangle. \quad (2.45)$$

Sendo assim, a função espectral relacionada a esse $g(k)$ é expressa por:

$$J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega) = - \sum_{\vec{k}} \sum_{s=1,2} \left(\frac{2\pi e^2}{\hbar V \omega_{\vec{k}}} \right) \omega_{\alpha\beta} \omega_{\alpha'\beta'} \langle \beta | \hat{\epsilon}_{\vec{k},s} \cdot \vec{R} | \alpha \rangle \langle \beta' | \hat{\epsilon}_{\vec{k},s} \cdot \vec{R} | \alpha' \rangle \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}). \quad (2.46)$$

Como os vetores de polarização são ortogonais ao vetor de onda \vec{k} , além de serem ortogonais entre si (ver apêndice 6.1), é verdade que

$$\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2 \cdot \hat{\epsilon}_2 + \hat{k} \cdot \hat{k} = I, \quad (2.47)$$

onde I é a identidade. Utilizando a expressão (2.47), podemos reescrever (2.46) como:

$$J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega) = - \sum_{\vec{k}} \left(\frac{2\pi e^2 \omega_{\alpha\beta} \omega_{\alpha'\beta'}}{\hbar V \omega_{\vec{k}}} \right) \left\{ \vec{R}_{\beta\alpha} \cdot \vec{R}_{\beta'\alpha'} - (\vec{R}_{\beta\alpha} \cdot \hat{k})(\vec{R}_{\beta'\alpha'} \cdot \hat{k}) \right\} \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}), \quad (2.48)$$

onde $\vec{R}_{\beta\alpha} = \langle \beta | \vec{R} | \alpha \rangle$.

O último passo é transformar a soma em \vec{k} numa integral em V (faça $\omega = ck$), cujo resultado nos fornece:

$$J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega) = - \frac{2e^2 \omega_{\alpha\beta} \omega_{\alpha'\beta'} \omega}{3\pi \hbar c^3} \vec{R}_{\beta\alpha} \cdot \vec{R}_{\beta'\alpha'}. \quad (2.49)$$

A dependência linear em ω caracteriza essa função espectral como Ôhmica [23]. A presença das frequências de Bohr faz com que o limite em (2.40) e (2.41) seja nulo. A equação de Redfield (2.36) para a função espectral acima, representa a dinâmica quântica do sistema (primeiro termo do lado direito) modificada pela absorção/emissão de fótons (segundo termo do lado direito, proporcional ao tensor de Redfield).

O tensor de Redfield tem dimensão de frequência e está associado ao acoplamento do sistema com o campo eletromagnético. O valor característico desse tensor é igual ao valor característico de J com ω em (2.49) substituído por uma frequência de Bohr típica. Para estimar a ordem de grandeza dos termos correspondentes a dinâmica quântica, assim como o da recombinação,

utilizamos valores atômicos típicos. Usamos t/\hbar (com $t = 1\text{eV}$) para as frequências de Bohr e $a = 3\text{\AA}$, uma distância interatômica típica, para os elementos de matriz de \vec{R} . Usando essas estimativas em (2.49), e lembrando que o tensor de Redfield R é proporcional a J , obtemos $R \sim e^2 t^3 a^2 / \hbar^4 c^3 \sim 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Já o termo que representa a dinâmica quântica, e está associado à frequência de Bohr em (2.36), é da ordem de $t/\hbar \sim 10^{-15} \text{s}^{-1}$. Isso mostra que, em geral, a recombinação ocorre em escala de tempo muito mais longa que a dinâmica quântica.

Capítulo 3

Modelagem

Nesse capítulo, apresentaremos um modelo extremamente simplificado da interface corante/TiO₂. Tentaremos identificar parâmetros do modelo capazes de fazer as escalas de tempo, das dinâmicas quântica e da recombinação, se aproximarem. Desse modo, a recombinação influenciará a dinâmica quântica eletrônica para que possamos analisar seu efeito.

No modelo a ser apresentado a seguir, usamos como unidades naturais de energia, kT , de distância, a (parâmetro de rede do modelo) e de tempo, \hbar/kT . Notamos que na equação (2.36) os dois termos do segundo membro tem dimensão de frequência. Adimensionalizando essa equação, ou seja, dividindo por dimensão de frequência do nosso modelo, encontramos que o tensor de Redfield, em unidades de frequência (kT/\hbar), fica multiplicado pela constante adimensional

$$\text{CR} = \frac{2e^2 k^2 T^2 a^2}{3\pi \hbar^3 c^3}. \quad (3.1)$$

Para $T = 300\text{K}$ e $a = 3\text{\AA}$, obtemos $\text{CR} = 2,4 \times 10^{-12}$. Essa é a ordem de grandeza do tensor de Redfield em unidades naturais. Em oposição, o termo associado à dinâmica quântica na Eq. de Redfield (2.36), envolve apenas uma frequência de Bohr e é da ordem de 40 em unidades naturais (admitindo uma frequência de Bohr característica $\sim 1\text{eV}/\hbar$). No que segue consideramos diferentes valores para a constante CR, que corresponderiam a diferentes valores de T e a (embora alguns valores considerados sejam claramente não físicos), com o propósito de ressaltar o efeito da recombinação na dinâmica quântica.

3.1 Modelo Linear de Orbitais Atômicos Representando a Interface Corante/TiO₂

Nessa seção, mostraremos como modelamos a interface Corante/TiO₂, com o propósito de estudarmos a dinâmica de transferência de carga de uma molécula de corante adsorvida na superfície do semiconductor dióxido de Titânio (TiO₂). Consideramos que a banda de condução do semiconductor é formada por uma cadeia linear de orbitais atômicos Gaussianos tipo-s, sendo que cada sítio do semiconductor possui apenas um orbital. Em contrapartida, o corante é formado por dois orbitais atômicos referentes ao nível *HOMO* (orbital Gaussiano tipo-s) e *LUMO* (orbital Gaussiano tipo-p) da molécula isolada (figura 3.1). Os orbitais referentes aos níveis *HOMO* e *LUMO* estão localizados no mesmo sítio, e admitiremos que, eles são ortogonais, ($\langle H|L\rangle = 0$).

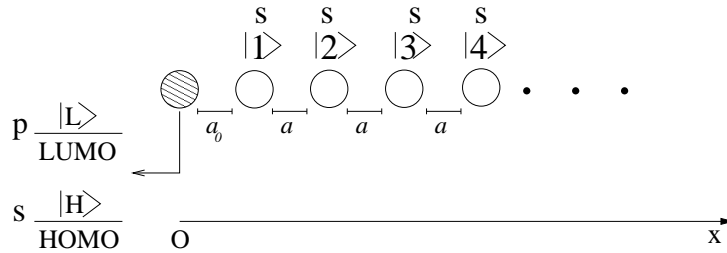


Figura 3.1: Cadeia linear de orbitais atômicos. A molécula de corante é representada pela bolinha hachurada, os orbitais atômicos são representados pelos kets $|H\rangle, |L\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$. O reservatório que descreve o banho é representado pelo ambiente.

Na figura 3.2, mostramos a configuração do sistema TiO₂+corante em termos dos níveis de energia.

O Hamiltoniano do sistema é definido em termos dos elementos de matriz $\langle n|\hat{H}|m\rangle$, sendo que m e n designam os orbitais atômicos¹. Escrevendo os autoestados do sistema na forma, $|\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$, temos a seguinte equação de autovalor:

$$\sum_{n=1}^N \langle m|H|n\rangle c_n^\alpha = E_\alpha \sum_{n=1}^N \langle m|n\rangle c_n^\alpha. \quad (3.2)$$

A matriz $\langle m|H|n\rangle$, que chamaremos de $H(m, n)$, expressa o hopping entre os orbitais atômicos e depende diretamente da integral de sobreposição

¹Os orbitais atômicos serão representados por letras latinas e os orbitais moleculares por letras gregas.

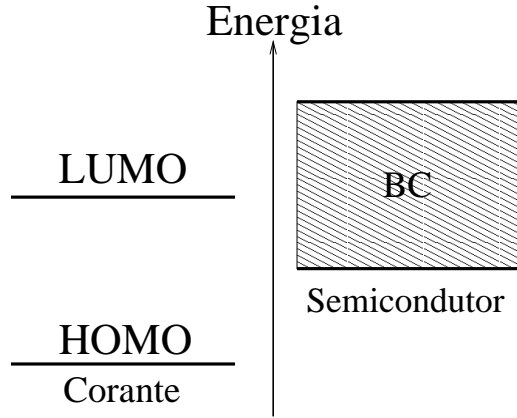


Figura 3.2: Configuração das energias do sistema $\text{TiO}_2+\text{corante}$.

$\langle m|n\rangle$. Mostraremos mais adiante a fórmula de Wolfsberg-Helmholtz [29], que relaciona $\langle m|H|n\rangle$ com $\langle m|n\rangle$.

Para calcular os elementos $\langle m|n\rangle$, que chamaremos de $S(m,n)$, vamos considerar que cada orbital atômico é representado por uma função gaussiana normalizada. Adotaremos que o nível *LUMO* será uma gaussiana do tipo *p* (mais energética) orientada ao longo da cadeia, e todos os outros orbitais serão expressos por uma gaussiana do tipo *s*.

A gaussiana que representa um orbital *s* centrado na origem é dada por:

$$\psi_s(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi^3\sigma^6)^{1/4}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.3)$$

e σ um parâmetro relacionado com a extensão da nuvem eletrônica. Os orbitais do tipo *p* centrados na origem são representados por:

$$\psi_p(\vec{r}) = \frac{(3)^{1/2}}{(\pi^3\sigma^6)^{1/4}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \cos\theta, \quad (3.4)$$

onde θ é o ângulo formado com o eixo da cadeia. Dessa forma, é possível obter analiticamente os elementos de matriz oriundos da sobreposição dos orbitais atômicos, ou seja: $\langle s, X_n|s, X_{n'}\rangle$, $\langle s, X_n|p, X_{n'}\rangle$, onde X_n e $X_{n'}$ são as posições ao longo do eixo *x* onde os orbitais estão centrados (suporemos no que segue que a cadeia está ao longo do eixo *x* e que a origem está sobre a molécula do corante).

Para dois orbitais *s* de larguras σ e σ' obtemos ($d = X_{n'} - X_n$):

$$\sigma \langle s, X_n|s, X_{n'}\rangle_{\sigma'} = \left(\frac{2\sigma\sigma'}{\sigma^2 + \sigma'^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{d^2}{2(\sigma^2 + \sigma'^2)}}. \quad (3.5)$$

No caso de um orbital p e um orbital s de mesma largura σ encontramos:

$$\langle p, X_n | s, X_{n'} \rangle = \sqrt{\frac{48}{\pi}} e^{-\frac{d^2}{2\sigma^2}} \frac{\sigma^2}{4d^2} \left[\frac{2d}{\sigma} + \sqrt{\pi} e^{\frac{d^2}{4\sigma^2}} \operatorname{erf}\left(\frac{d}{2\sigma}\right) (d^2/\sigma^2 - 2) \right] \quad (3.6)$$

onde $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro.

Vamos precisar também das expressões dos elementos de matriz de dipolo elétrico desses orbitais atômicos Gaussianos. De modo inteiramente geral, para dois orbitais localizados em X_n e $X_{n'}$ temos ($d = X_{n'} - X_n$ e $\bar{X} = (X_{n'} + X_n)/2$)

$$\langle X_n | \hat{X} | X_{n'} \rangle = \langle -d/2 | \hat{X} | d/2 \rangle + \bar{X} \langle X_n | X_{n'} \rangle. \quad (3.7)$$

No caso de dois orbitais s de larguras σ e σ' obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma \langle s, X_n | \hat{X} | s, X_{n'} \rangle_{\sigma'} &= -\frac{d\sqrt{2}(\sigma'^2 - \sigma^2)(\sigma\sigma')^{3/2}}{(\sigma^2 + \sigma'^2)^{5/2}} \exp\left[-\frac{d^2}{2(\sigma^2 + \sigma'^2)}\right] \\ &+ \bar{X} \sigma \langle s, X_n | s, X_{n'} \rangle_{\sigma'}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

No caso de um orbital p e um orbital s de mesma largura σ :

$$\begin{aligned} \langle p, X_n | \hat{X} | s, X_{n'} \rangle &= \sqrt{\frac{48\sigma^2}{\pi}} e^{-d^2/2\sigma^2} \left[-\frac{\sigma^2}{d^2} + \frac{\sqrt{\pi}\sigma^3}{d^3} e^{d^2/4\sigma^2} \operatorname{erf}(d/2\sigma) \right] \\ &+ \bar{X} \langle p, X_n | s, X_{n'} \rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

No caso de um orbital p e um orbital s centrados na origem e de larguras diferentes (é o caso dos orbitais *HOMO* e *LUMO* do corante) temos:

$$\sigma \langle p, 0 | \hat{X} | s, 0 \rangle_{\sigma'} = \frac{8(\sigma\sigma')^{5/2}}{\sqrt{3\pi}(\sigma^2 + \sigma'^2)^2}. \quad (3.10)$$

Consideraremos que a nuvem eletrônica dos orbitais atômicos relacionados ao semiconductor, assim como o nível

LUMO

da molécula, são caracterizadas pelo mesmo parâmetro σ . Por outro lado, o nível

HOMO

da molécula será caracterizado por um parâmetro σ' menor que σ .

Os elementos de matriz $H(m, n)$ serão obtidos das sobreposições $S(m, n)$ e dos termos diagonais $H(n, n)$ e $H(m, m)$ usando a fórmula de Wolfsberg-Helmholtz (WH) [29],

$$1,75 S_{nm} \left(\frac{H_{nn} + H_{mm}}{2} \right) = H_{nm} \quad (3.11)$$

que relaciona a matriz S com H .

Consideramos que a distância entre os sítios do semicondutor seja uniforme e igual a a (parâmetro de rede), enquanto a distância entre o corante e o semicondutor seja igual a a_0 . As larguras dos orbitais atômicos, σ e σ' , bem como a_0 serão especificados em termos de a .

3.2 Semicondutor Perfeito

3.2.1 Parâmetros Utilizados

Escolhemos a energia do *LUMO* como sendo -11 eV. Como o *HOMO* deve estar abaixo da BC do semicondutor, escolhemos para o *HOMO* a energia de -13 eV. As energias dos orbitais do semicondutor, no caso perfeito, são iguais a -10 eV, e fixam o valor dos termos diagonais da matriz H .

Para o caso do semicondutor perfeito, fixamos o valor do hopping *LUMO*/Semicondutor e Semicondutor/Semicondutor em 1 eV. Usando a fórmula de WH e as integrais de sobreposição, encontramos que $\sigma/a \sim 0,30$. Similarmente, fixando o valor do hopping *HOMO*/Semicondutor em 0,1 eV obtemos $\sigma'/a = 0,14$. Esses valores de σ e σ' para a largura dos orbitais atômicos foram usados em todos os casos discutidos nessa dissertação, embora eles tenham sido obtidos para o caso perfeito (onde as energias dos orbitais atômicos do semicondutor são todas iguais). Usamos uma cadeia de 20 sítios.

Na figura 3.3, temos a densidade de estados (DOS) para a configuração comentada acima. Para reproduzir a DOS, nós atribuímos a cada sítio uma Gaussiana normalizada, sendo que a largura da Gaussiana corresponde ao espaçamento característico dos níveis de energia do sistema. Como era de se esperar, ela se assemelha com a figura produzida pelo método Tight binding unidimensional apresentando as singularidades de van Hove [30], onde a diferença aparece na formação de um pico próximo de -11 eV maior que o próximo de -9 eV. Isso acontece devido a interação do *LUMO* com os orbitais do semicondutor. Para essa configuração de energia, a largura da banda de energia, que pelo método Tight binding clássico seria de 4 eV, é encurtada por conta da sobreposição S .

3.2.2 Probabilidade de Remanência

A probabilidade de remanência é definida como sendo a probabilidade do elétron, após excitado, ainda encontrar-se na molécula do corante. Ela é definida matematicamente como:

$$P(t) = Tr_S\{\hat{P}_M\sigma(t)\}, \quad (3.12)$$

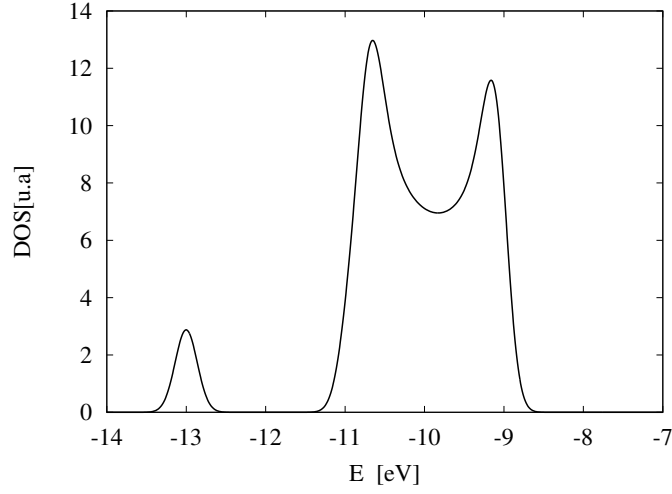


Figura 3.3: DOS para uma cadeia de 20 sítios, o pico em -13 eV corresponde ao *HOMO* do corante, o pico que aparece próximo de -11 eV (maior que o em -9 eV) é devido a interação do *LUMO* com o semiconductor. Para obter a DOS, nós fizemos um alargamento artificial dos níveis discretos de energia.

onde $\hat{P}_M = |H\rangle\langle H| + |L\rangle\langle L|$ é um operador que projeta no espaço de estados da molécula. Introduzindo a relação de completeza dos orbitais moleculares na equação (3.12), e escrevendo esses orbitais como $|\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$, encontramos:

$$P(t) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{mn} c_n^\alpha c_m^\beta \left(S(n, H)S(H, m) + S(n, L)S(L, m) \right) \sigma_{\beta\alpha}(t), \quad (3.13)$$

onde os coeficientes c e as matrizes S são reais no nosso caso.

Para calcular numericamente a probabilidade de remanência, inicialmente calculamos os autovalores e autovetores da equação (3.2) para obter os c_m^α . Em seguida, utilizando como condição inicial para a matriz densidade reduzida $\hat{\sigma}(0) = |L\rangle\langle L|$, o elétron no *LUMO* do corante, integramos numericamente a equação (2.36) utilizando o método de Runge-Kutta de quarta-ordem e obtivemos $\sigma_{\alpha\beta}(t)$. Com esses valores podemos calcular a probabilidade de remanência (3.13).

Para o caso perfeito calculamos a probabilidade de remanência para diferentes valores da constante CR associada ao tensor de Redfield, dada pela equação (3.1)².

²Para evitar reflexões quânticas no último sítio da cadeia usamos o artifício de parar a integração numérica da equação de Redfield quando a probabilidade do elétron se encontrar

A figura 3.4 mostra $P(t)$ para vários valores de CR, inclusive para CR igual a zero. Para os menores valores de CR a integração numérica é encerrada em $t \sim 0.6$ (em unidades de \hbar/kT), que por si só já é um indicativo de que a injeção aconteceu (há uma probabilidade razoável do elétron chegar ao sítio do semiconductor mais distante da interface). O caso CR= 0 também é mostrado e corresponde à dinâmica quântica pura³, sem a recombinação (o tensor de Redfield é zero nesse caso). Vê-se da figura que valores de CR $\sim 10^{-5}$ já reproduzem o caso puramente quântico, isso é um indicativo que o caso físico CR $\sim 10^{-12}$ não deve apresentar nenhum efeito da recombinação na dinâmica eletrônica. Observe ainda que $P(t)$, no caso puramente quântico, não tende a zero a longos tempos. Na figura 3.5, temos a probabilidade individual dos sítios da molécula assim como os do semiconductor para CR= 10^{-5} . O elétron inicialmente no *LUMO* se difunde quanticamente por um número limitado de orbitais moleculares nos quais o *LUMO* tem um peso significativo. Como a energia do sistema é conservada, o elétron não consegue se difundir por completo ocasionando numa probabilidade dele ainda se encontrar na molécula a longos tempos. Caso a cadeia fosse infinita, a difusão seria completa fazendo com que a probabilidade do elétron encontrar-se na molécula tendesse a zero a longos tempos.

Quando CR se torna maior que 10^{-4} as oscilações de $P(t)$ a longos tempos dão lugar a um crescimento monotônico que termina em um valor assintótico constante. O valor assintótico de $P(t)$ expressa a probabilidade do elétron ter remanescido na molécula e é tão maior quanto maior for o valor de CR.

De maneira geral, o decréscimo inicial de $P(t)$ (até $t \sim 0,05$) corresponde à injeção, o elétron deixa o corante e vai para o semiconductor, e o crescimento subsequente da $P(t)$ corresponde a recombinação do semiconductor para o *HOMO* do corante, visto que uma recombinação interna no corante não é capaz de alterar $P(t)$.

Na figura 3.6 vemos $P_H(t)$ e $P_L(t)$, as probabilidades do elétron estar no *HOMO* e no *LUMO* do corante, para o caso CR= 10^{-4} . Essa figura mostra P_L diminuindo e P_H aumentando, mas o crescimento de P_H é mais rápido que o diminuição de P_L , sinal de que está havendo recombinação de elétron proveniente do semiconductor para o *HOMO* do corante.

Para valores de CR elevados a integração numérica não é interrompida pelo critério discutido acima (probabilidade do elétron estar no último sítio ser maior que 0,1), e portanto efeitos da reflexão quântica são observados, como mostra a figura 3.7. Nessa figura, que corresponde aos casos de

no último sítio atingisse 0,1. O tempo de trânsito do elétron na cadeia perfeita é da ordem de 1 (em unidades de \hbar/kT).

³Quando nos referimos a dinâmica quântica “pura”, queremos dizer que o termo associado a recombinação é nulo (CR= 0).

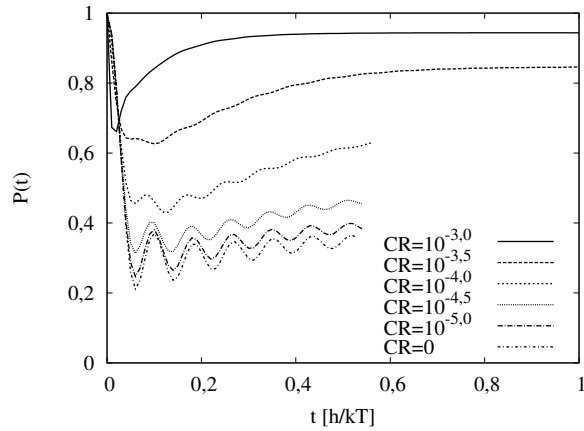


Figura 3.4: A probabilidade de remanência para diferentes valores de CR no caso perfeito. As oscilações que ocorrem para valores de CR menores, expressam o efeito da sobreposição entre os orbitais.

$CR=10^{-3}$ e $10^{-3.5}$ da figura 3.4 estendida para tempos maiores, ve-se uma retomada do crescimento de $P(t)$ para $t \sim 1$. Essa retomada não tem significado físico e é unicamente devida à reflexão no último sítio e não estaria presente caso a cadeia fosse infinita. Para constatarmos que a retomada no crescimento de $P(t)$ é devida à reflexão, fizemos uma simulação para 40 sítios, ou seja, o dobro de sítios do caso anterior. Para confirmar nossas suspeitas sobre a reflexão, a retomada no crescimento de $P(t)$ deve ocorrer para um tempo duas vezes maior ($t \sim 2$). Na figura 3.8, constatamos que a retomada no crescimento de $P(t)$ de fato ocorre para $t \sim 2$, confirmando que a retomada de $P(t)$ é exclusivamente dada pela reflexão quântica do último sítio.

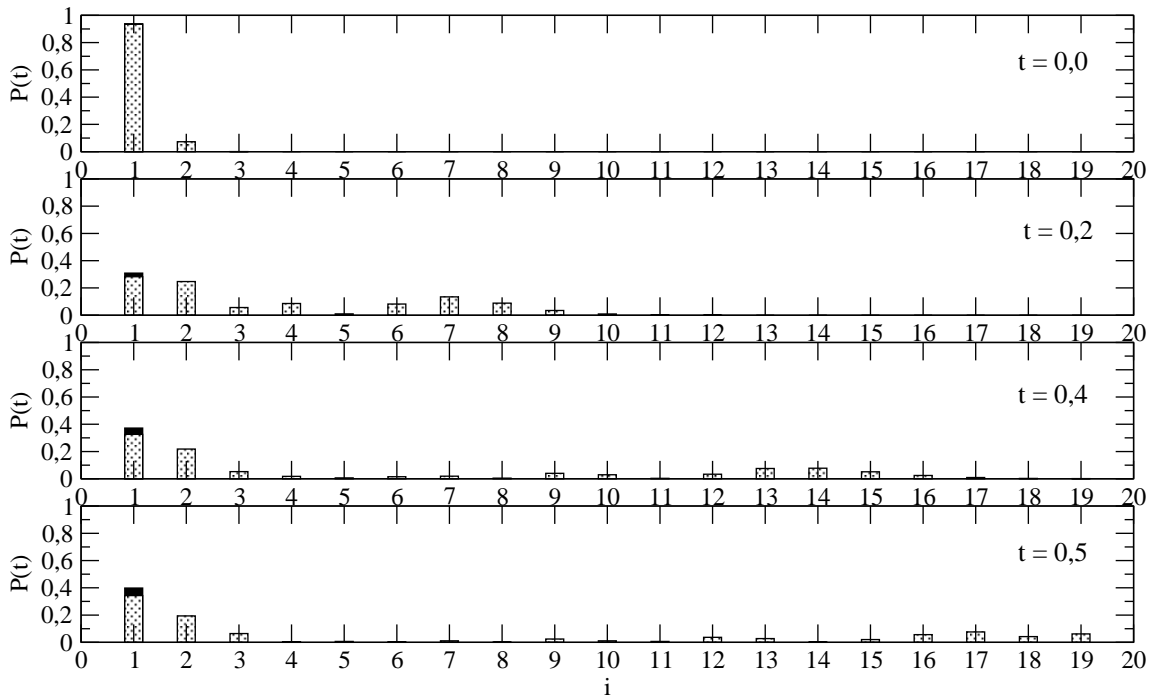


Figura 3.5: A probabilidade individual de cada sítio para $CR=10^{-5,0}$ em 4 instantes de tempo: O índice $i=1$ corresponde a probabilidade do elétron se encontrar na molécula. A região hachurada corresponde a probabilidade do *LUMO* e a região em preto corresponde a probabilidade do *HOMO*. Note que em $t=0,5$ o elétron já atingiu o último sítio da cadeia.

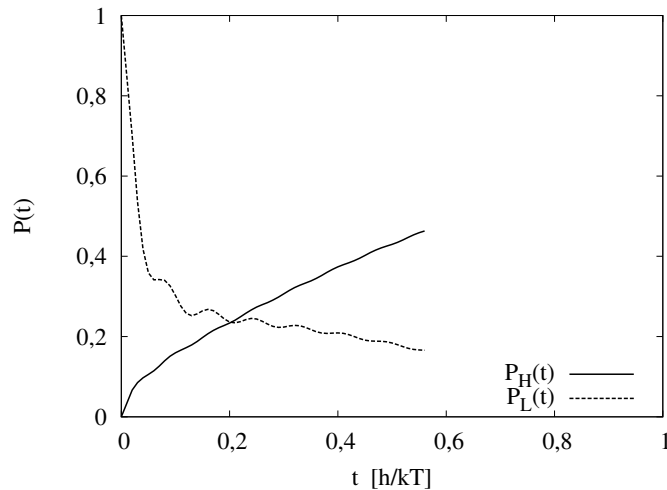


Figura 3.6: As probabilidades $P_H(t)$ e $P_L(t)$ para $CR=10^{-4}$ no caso perfeito.

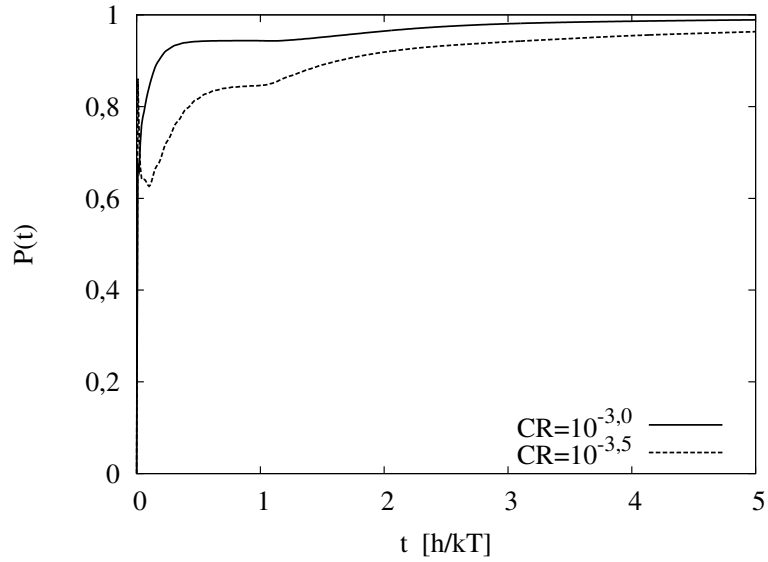


Figura 3.7: Para uma cadeia de 20 sítios: temos a probabilidade de re-manência para os maiores valores de CR no caso perfeito. A retomada do crescimento de $P(t)$ em $t \sim 1$ é devida à reflexão quântica no final da cadeia.

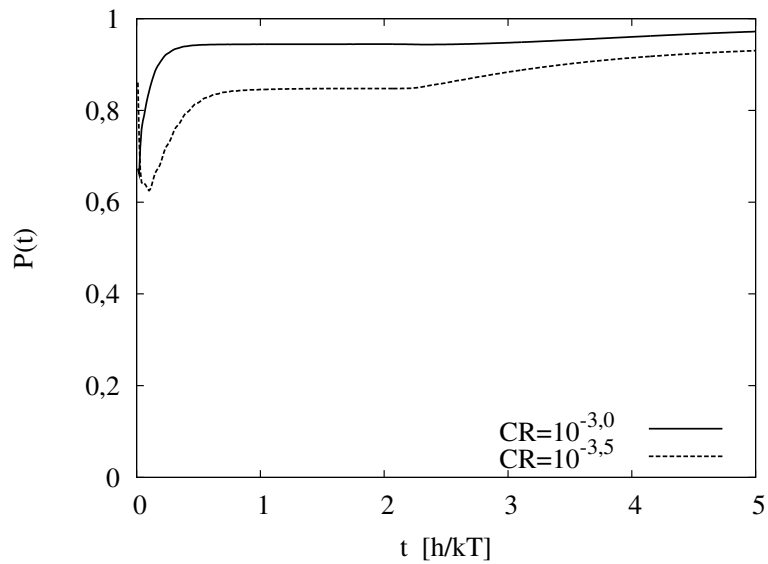


Figura 3.8: Para uma cadeia de 40 sítios, a retomada no crescimento de $P(t)$ ocorre para $t \sim 2$, o que indica que a retomada no crescimento de $P(t)$ é dada pela reflexão quântica do elétron.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nesse capítulo mostraremos os resultados obtidos a partir das simulações numéricas. Analisaremos a probabilidade de remanência para os dois casos descritos no capítulo 1, ou seja: aplicação de um potencial externo na superfície do semicondutor e acoplamento corante/semicondutor fraco. Discutiremos o comportamento do sistema para diferentes valores da constante CR do tensor de Redfield.

4.1 Campo Elétrico na Interface TiO_2 /Corante

A modelagem que faremos para estudar o efeito do campo aplicado no semicondutor, não nos permitirá analisar diretamente o efeito comentado no capítulo 1 [17], que diz respeito a alteração do nível de Fermi com a aplicação de um campo na superfície do semicondutor. Comentamos no capítulo 1, que os estados de armadilhas ao serem preenchidos por elétrons dificultam a injeção eletrônica do elétron do *LUMO* para a BC do semicondutor. Isso ocorre devido a repulsão eletrostática do elétron no *LUMO* com os elétrons armadilhados.

Nosso modelo não irá considerar estados de armadilhas sendo preenchidos ou esvaziados e a repulsão eletrônica entre os elétrons armadilhados e o elétron injetado, e sim um campo gerado artificialmente na interface molécula/ TiO_2 fazendo com que os níveis de energia da BC do semicondutor sejam afetados. Esse efeito é parecido com o comentado no capítulo 1 pois ambos descrevem a dificuldade do elétron deixar a molécula e ser injetado na BC do semicondutor. Note que esse campo é análogo ao campo que aparece em uma célula solar real sob iluminação e em circuito aberto.

Vamos supor, assim como no caso perfeito, que a distância do sítio do corante para o primeiro sítio da cadeia do semicondutor é $a_0 = a = 1, 0$,

onde a é o parâmetro de rede da cadeia. Com a origem no sítio do corante, a energia dos sítios do semiconductor ficam

$$\epsilon(i) = \epsilon_0 + (eEa)i, \quad (4.1)$$

onde i corresponde a posição do sítio na cadeia, ϵ_0 é a energia do sítio (a mesma do caso perfeito, -10 eV) e E é a magnitude do campo elétrico¹. $E > 0$ dificulta a injeção e favorece a recombinação enquanto $E < 0$ facilita a injeção e desfavorece a recombinação. Consideraremos apenas o caso $E > 0$ pois estamos interessados em destacar o efeito da recombinação. O caso perfeito discutido no capítulo 3, corresponde a $E = 0$ na expressão (4.1).

Na figura 4.1, para $CR=10^{-3,5}$ e para vários valores do campo elétrico (positivo) na interface, há sinais evidentes de recombinação, $P(t)$ crescendo após o rápido decaimento inicial. Vemos que quanto maior o valor do campo mais importante é a recombinação, isso pode ser visto observando o valor assintótico de $P(t)$. Valores do campo inferiores a $10^{-1} kT/ea$ produzem resultados indistinguíveis do caso sem campo. O caso $eEa/kT = 10^2$ não mostra um nivelamento muito claro de $P(t)$ a longos tempos, isso significa que houve reflexões quânticas na rampa de potencial ou no último sítio. Em todos os casos o decaimento inicial de $P(t)$ ocorre na mesma escala de tempo $t \sim 0,1 \hbar/kT$ indicando que o campo elétrico não afeta o tempo característico de injeção, seu único efeito é na probabilidade de injeção, que pode ser definida como $1 - P(\infty)$.

Na figura 4.2 consideramos o caso $CR=10^{-5}$ para vários valores do campo. Aqui não há sinais de recombinação, vemos apenas o decaimento inicial (a injeção) seguido pelas oscilações quânticas de $P(t)$. A dinâmica nesses casos é puramente quântica, o campo se faz presente na alteração dos estados da cadeia que afetam a dinâmica eletrônica. Por exemplo, as oscilações a longos tempos do caso $eEa/kT = 10^2$ ocorrem em torno de um patamar mais elevado que as oscilações do caso sem campo. Isso ocorre pois na presença do campo o estado quântico inicial (o *LUMO* do corante) tem acoplamento significativo com menos orbitais moleculares em comparação com o caso sem o campo, isso é evidente na DOS desses dois casos, mostrada na figura 4.3, que mostra o *LUMO* destacado no caso do campo presente e imerso na BC do semiconductor no caso sem campo. Como no caso da figura 4.1 o campo não afeta a escala de tempo de injeção.

Vale notar que campos elétricos da magnitude dos considerados aqui não devem ser observados em células solares reais pois corresponderiam a $E \sim 10^{7-8}$ V/cm.

¹As energias do *HOMO* e do *LUMO* são as mesmas que no caso perfeito.

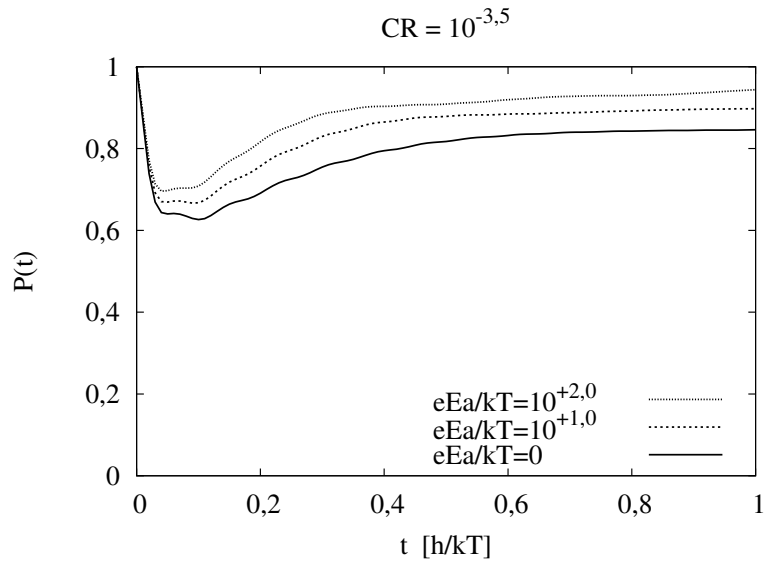


Figura 4.1: A probabilidade de remanência para diferentes valores de campo elétrico na interface e para $CR= 10^{-3,5}$.

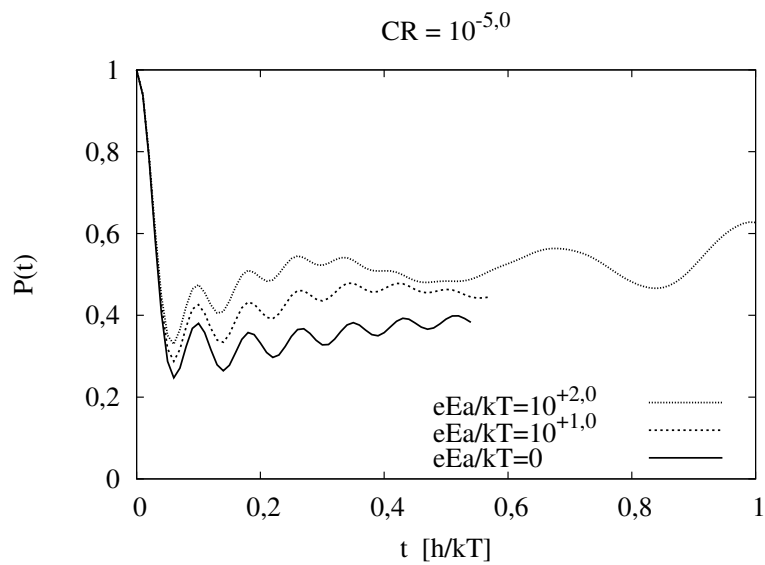


Figura 4.2: A probabilidade de remanência para diferentes valores de campo elétrico na interface e para $CR= 10^{-5}$.

Para finalizar apresentamos na figura 4.4 $P(t)$ para $eEa/kT = 10^1$ e para vários valores de CR . Essa figura deve ser comparada diretamente com

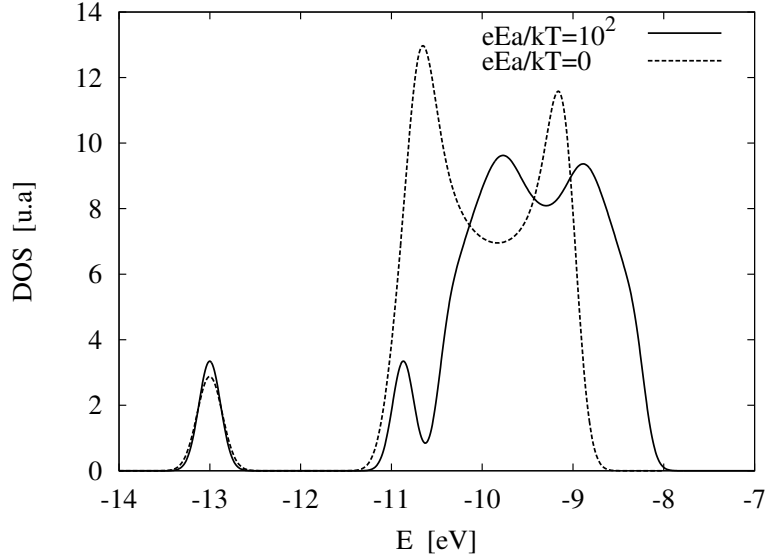


Figura 4.3: DOS para a cadeia ordenada sem campo aplicado e com campo positivo $eEa/kT = 10^2$.

a figura 3.4 do caso perfeito. Como naquela figura vemos que, à medida que CR cresce, a recombinação se faz presente e que o caso $CR=10^{-5}$ é praticamente igual ao caso puramente quântico, $CR=0$.

4.2 Acoplamento Corante/Semicondutor Fraco

Vimos no capítulo 1 que o acoplamento entre o corante e o semicondutor é enfraquecido quando o semicondutor é envolto por uma camada de óxido [18]. Para reproduzir esse efeito, ou seja, diminuir o acoplamento do corante com o semicondutor, basta considerarmos a modelagem que usamos para o caso perfeito aumentando a distância do corante com relação ao semicondutor. Vale lembrar que no caso perfeito consideramos a molécula afastada do semicondutor a uma distância $a_0/a = 1,0$ (onde a é o parâmetro de rede do semicondutor). Vamos nessa seção considerar o caso onde essa distância é um pouco maior, $a_0/a = 1,2$. Manteremos as larguras dos orbitais atômicos (σ e σ') as mesmas, que dessa forma a integral de sobreposição entre os orbitais do corante e os orbitais do semicondutor ficam menores, implicando um menor acoplamento entre corante e semicondutor.

Na figura 4.5 temos o caso perfeito ($a_0/a = 1,0$) reproduzido. Na figura 4.6 temos o caso $a_0/a = 1,2$. As principais características do segundo caso são: (i) as oscilações quânticas estão ausentes; (ii) não há recombinação

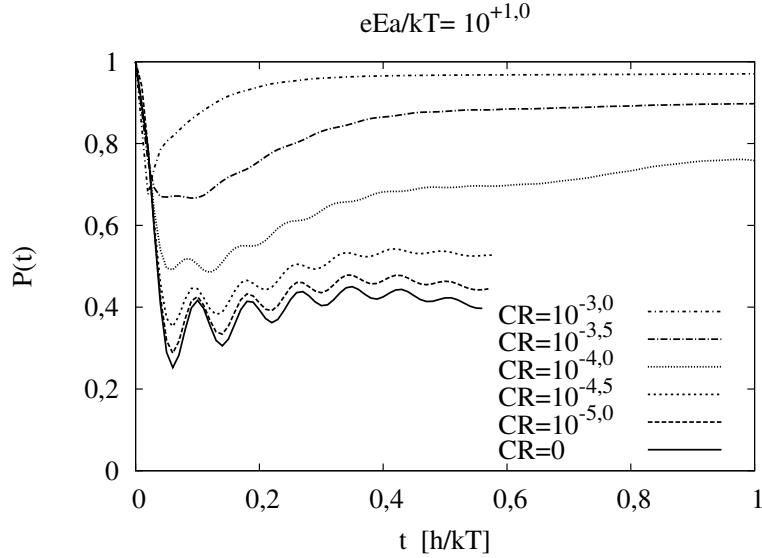


Figura 4.4: A probabilidade de remanência para diferentes valores de CR e para $eEa/kT = 10^1$.

semicondutor/*HOMO* pois $P(t)$ não aumenta com o tempo; (iii) a escala de tempo da injeção, quando ocorre a diminuição de $P(t)$, é significativamente maior que no caso onde $a_0/a = 1,0$. Apesar de não haver sinais de recombinação semicondutor/*HOMO* as curvas dependem fortemente do valor de CR, particularmente o valor assintótico de P . Isso ocorre porque a recombinação intramolecular *LUMO*/*HOMO* é reforçada pelo aumento de CR fazendo com que o elétron no *LUMO* do corante, antes de ser injetado no semicondutor, decaia para o *HOMO* perdendo definitivamente a possibilidade de ser injetado. Isso é evidenciado na figura 4.7 onde se mostra $P_H(t)$ e $P_L(t)$ separadamente para o caso $CR = 10^{-3,5}$ e se vê P_H e P_L assumindo seu valor assintótico em $t \sim 0,2$. Caso estivesse havendo recombinação semicondutor/*HOMO* a taxa de crescimento de P_H seria maior que a taxa de decréscimo de P_L .

No caso $a_0/a = 1,2$, assim como no caso $a_0/a = 1,0$, quando $CR = 10^{-5}$ temos uma dinâmica quase puramente quântica, muito semelhante ao caso $CR = 0$, porém sem as oscilações quânticas que podem ser vistas no caso $a_0/a = 1,0$. O que ocorre aqui é que, com a diminuição do acoplamento corante/semicondutor, o elétron inicialmente no *LUMO* praticamente tem sua dinâmica restrita aos orbitais atômicos do corante. Como esses dois orbitais são ortogonais não há elemento de matriz do Hamiltoniano entre eles e não há dinâmica quântica entre eles, esses dois orbitais só se comunicam

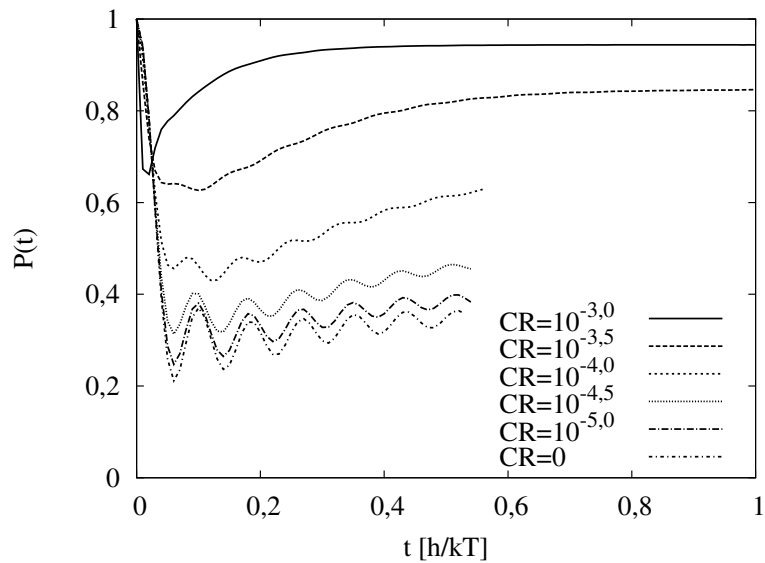


Figura 4.5: A probabilidade de remanência para o caso perfeito com distância corante/semicondutor $a_0/a = 1,0$ e para vários valores de CR.

via recombinação. A figura 4.8 mostra a DOS para os dois valores de a_0/a considerados e pode-se ver da figura que quando o corante está mais afastado do semicondutor a singularidade de van Hove próximo a -11 eV fica maior, isso é consequência do menor acoplamento quântico do *LUMO* do corante isolado com os orbitais moleculares de menor energia da banda do semicondutor isolado.

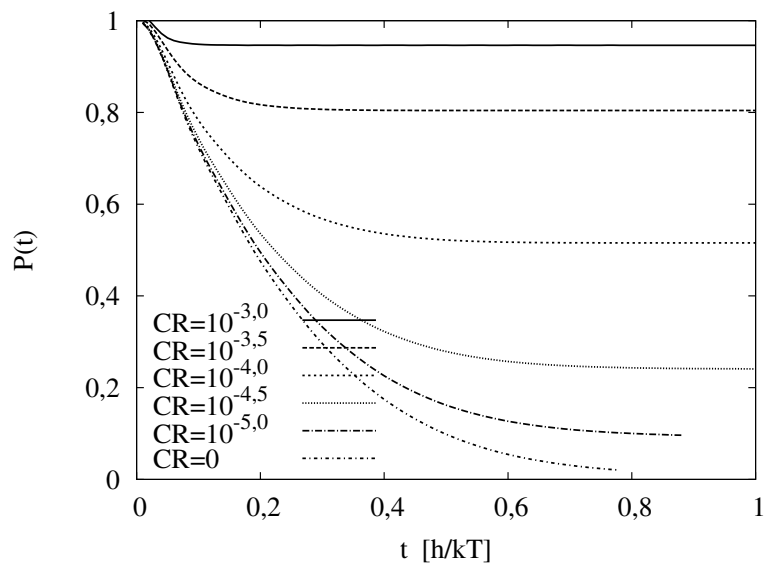


Figura 4.6: A probabilidade de remanência para o caso perfeito com distância corante/semicondutor $a_0/a = 1, 2$ e para vários valores de CR.

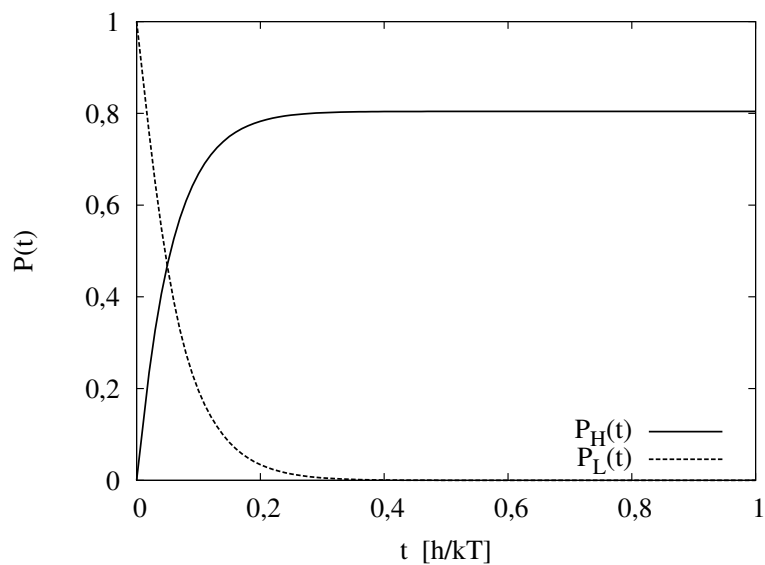


Figura 4.7: A probabilidade do elétron ser encontrado no *HOMO* e no *LUMO* do corante, no caso $a_0/a = 1, 2$ e para $CR = 10^{-3,5}$.

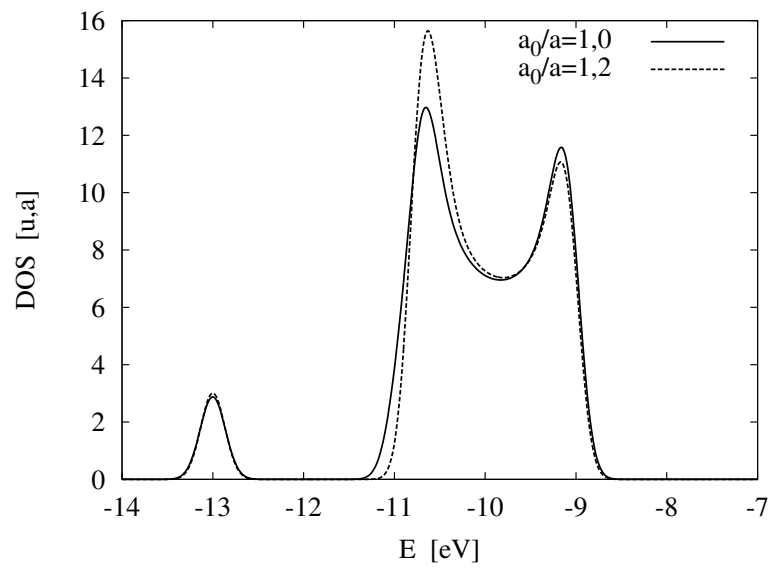


Figura 4.8: DOS para o caso perfeito para duas distâncias corante/semicondutor.

Capítulo 5

Conclusões

No capítulo 1, descrevemos o princípio de funcionamento de uma célula de Grätzel [5]. Enfatizamos o processo de recombinação, onde o elétron no *LUMO* do corante e no semicondutor se recombina com o buraco deixado no *HOMO* do corante. Discutimos brevemente sobre dois fatores que influenciam diretamente o processo da recombinação: a aplicação de um potencial na superfície do semicondutor [17] e a utilização de uma camada de óxido envolvendo o semicondutor [18]. Ainda nesse capítulo, ressaltamos que não é de nosso interesse obter resultados que ocasionem avanços no que diz respeito à célula de Grätzel, e sim utilizar um modelo rudimentar para ilustrarmos o formalismo de Redfield (descrito no capítulo 2) que inclui a dinâmica da recombinação na dinâmica quântica via acoplamento com o reservatório do campo eletromagnético.

No capítulo 2, consideramos um sistema multi-níveis interagindo com o campo eletromagnético quantizado e dessa forma incluímos o termo referente à dinâmica de recombinação na dinâmica de Schrödinger. Comentamos que usaríamos valores de CR (constante de Redfield) sem significado físico, com o propósito de ilustrarmos o efeito da recombinação.

No capítulo 3, utilizamos um modelo “bastante simplificado” de orbitais atômicos para representar a interface corante/semicondutor. Mostramos os parâmetros utilizados nas simulações numéricas de tal forma que respeitassem a configuração energética de uma célula de Grätzel. Definimos a probabilidade de remanência e ainda no capítulo 3, mostramos os primeiros resultados para o caso do semicondutor perfeito. Para esse caso, obtivemos resultados consistentes com o formalismo de Redfield, ou seja, o efeito da recombinação se fez presente para alguns valores de CR.

No capítulo 4, mostramos os resultados das simulações referentes aos parâmetros que controlam o processo de recombinação discutidos no capítulo 1. Mostramos que a aplicação do campo elétrico destrói o estado de mistura

dos orbitais moleculares (deslocamento energético). Em contrapartida, para o acoplamento corante/semicondutor fraco, os estados de mistura não são destruídos, mas o enfraquecimento do acoplamento ocasiona uma menor difusão.

De maneira geral, baseados nas análises realizadas nessa dissertação, podemos concluir que a dinâmica de recombinação expressa pela equação de Redfield forneceu resultados consistentes. Mesmo fazendo uso de um modelo simples, onde reproduzimos a Física da célula de Grätzel descrita por um modelo bem rudimentar, conseguimos responder de maneira plausível alguns fenômenos descritos pelas simulações numéricas.

Para o prosseguimento desse trabalho, observamos:

- Em algumas simulações, particularmente para valores de CR elevados, notamos uma retomada no crescimento da probabilidade de remanência. Mostramos que isso é proveniente do efeito de reflexão quântica do último sítio. Para diminuir esse efeito, podemos futuramente realizar simulações com cadeias maiores. O programa que utilizamos para fazer as simulações numéricas, leva um tempo considerável para formar o tensor R , como não exploramos nenhuma simetria desse tensor a fim de diminuir o tempo das simulações, podemos futuramente explorar essas simetrias e realizar simulações com um número maior de sítios;
- Nessa dissertação, apenas citamos no capítulo 1 que a composição do eletrólito interfere no processo de recombinação. Propomos como trabalhos futuros, um sistema que modele a interface corante/semicondutor com o propósito de reproduzir o efeito dos diferentes tipos de eletrólito no processo de recombinação.

Apêndice A

Integral de Resíduo

Para calcularmos a integral semi-infinita:

$$\int_0^{\infty} e^{i\Omega t} dt, \quad (\text{A.1})$$

precisamos fazer uso de um fator de convergência. Dessa forma, a integral acima torna-se:

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\Omega t - \mu t} dt = \lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\mu - i\Omega} \right), \quad (\text{A.2})$$

onde $\mu > 0$. A quantidade (A.2) é sempre usada dentro de integrais que envolvem uma outra função de mesma variável independente, ou seja, de Ω . Nesse caso

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\Omega)}{\mu - i\Omega} d\Omega = I, \quad (\text{A.3})$$

onde a integral acima é perfeitamente regular quando $\mu \neq 0$. Para $\mu \rightarrow 0$, temos um polo simples em $\Omega = -i\mu$, que se aproxima do eixo Ω -real. Na figura A.1-a temos o polo em $\omega = -i\mu$, na figura A.1-b, mostramos a realização de uma deformação do contorno de integração. Sendo assim, podemos concluir que $\lim \mu \rightarrow 0$, é equivalente a $\lim \epsilon \rightarrow 0$. Dessa forma, podemos expressar a integral (A.3) da seguinte forma:

$$I = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{-\epsilon} \frac{F(\Omega)}{-i\Omega} d\Omega + \int_{\epsilon}^{\infty} \frac{F(\Omega)}{-i\Omega} d\Omega + \int_{\pi}^0 \frac{F(\Omega_{\epsilon})}{-i\Omega_{\epsilon}} d\Omega_{\epsilon} \right), \quad (\text{A.4})$$

onde $\Omega_{\epsilon} = \epsilon e^{i\theta}$.

Resolvendo a integração acima e tomando $\lim_{\epsilon \rightarrow 0}$, obtemos:

$$I = iP \left(\frac{F(\Omega)}{\Omega} \right) + \pi F(0), \quad (\text{A.5})$$

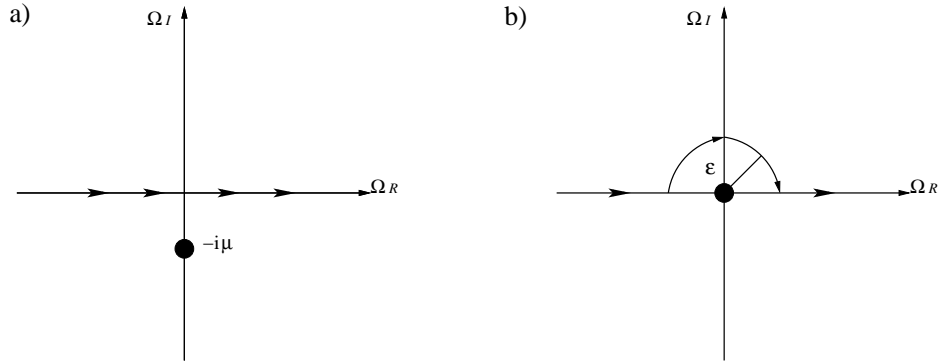


Figura A.1: Na figura a) temos o polo localizado em $\Omega = -i\mu$. Fazendo $\mu \rightarrow 0$ o polo é deslocado para a origem de Ω , (figura b).

onde $P\left(\frac{F(\Omega)}{\Omega}\right)$ é definida como a parte principal do argumento em questão. Que vale

$$P\left(\frac{F(\Omega)}{\Omega}\right) \equiv \int_{-\infty}^{-\epsilon} \frac{F(\Omega)}{\Omega} d\Omega + \int_{\epsilon}^{\infty} \frac{F(\Omega)}{\Omega} d\Omega. \quad (\text{A.6})$$

Lembrando que a integral acima representa a integral (A.2) multiplicada por um função, que nesse caso é $F(\Omega)$, podemos concluir que

$$\int_0^{\infty} e^{i\Omega t} dt = iP\left(\frac{1}{\Omega}\right) + \pi\delta(\Omega), \quad (\text{A.7})$$

onde $F(0) = \delta(\Omega)$, já que a integração foi realizada em Ω .

Apêndice B

Quantização do Campo Eletromagnético

O campo eletromagnético no vácuo é descrito por 4 campos $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e $\varphi(\vec{r}, t)$, que satisfazem às equações de Maxwell no gauge de Coulomb ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$).

$$\vec{\nabla}^2 \varphi(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{B.1})$$

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right) \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\vec{r}, t) \right) = 0. \quad (\text{B.2})$$

A única solução regular da equação (B.1) acima é dada para $\varphi(\vec{r}, t) = 0$. Portanto no gauge de coulomb temos apenas uma equação de movimento:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{B.3})$$

que é a equação de Euler do seguinte funcional:

$$S[\vec{A}(\vec{r}, t), \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t)] = \frac{1}{8\pi} \int_V \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 - (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t))^2, \quad (\text{B.4})$$

para os campos $\vec{A}(\vec{r}, t)$ nesse funcional que tenham $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$.

Para forçar o vínculo, escrevemos:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} \hat{\epsilon}_s(\vec{k}) [b_{\vec{k}s}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + c.c.], \quad (\text{B.5})$$

onde V é o volume no qual o campo eletromagnético existe, $\omega_{\vec{k}}$ é a frequência de oscilação do campo referente ao modo (\vec{k}, s) , $\hat{\epsilon}_s$ é o vetor de polarização e $b_{\vec{k}s}(t)$ é uma função complexa de t .

O campo $\vec{A}(\vec{r}, t)$ acima é real e tem $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, caso $\hat{\epsilon}_{\vec{k},s} \cdot \vec{k} = 0$, onde ($s = 1, 2$). O que fizemos na verdade foi trocar 2 campos reais independentes em cada \vec{r} por 2 campos complexos $b_{\vec{k}s}(t)$ em cada \vec{k} . As amplitudes complexas $b_{\vec{k}s}(t)$ fixam também o momento conjugado de $\vec{A}(\vec{r}, t)$

$$\vec{\Pi}(\vec{r}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t)} = \frac{1}{4\pi c^2} \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t), \quad (\text{B.6})$$

de fato usamos

$$\dot{\vec{A}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}S} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} \hat{\epsilon}_{\vec{k},s}(\vec{k}) [(-i\omega_{\vec{k}})b_{\vec{k}s}(t)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + c.c.]. \quad (\text{B.7})$$

Portanto os $b_{\vec{k}s}(t)$ são as novas variáveis que substituem os 4 campos reais independentes $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e $\vec{\Pi}(\vec{r}, t)$.

Dessa forma, o Hamiltoniano é dado por

$$H = \frac{1}{8\pi} \int_V (4\pi c^2) \vec{\Pi}^2(\vec{r}, t) + (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t))^2 = \sum_{\vec{k}S} \hbar\omega_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}s}^* \hat{b}_{\vec{k}s}. \quad (\text{B.8})$$

A quantização com o vínculo $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$, torna-se [31]

$$[\hat{A}_i(\vec{r}), \hat{\Pi}_j(\vec{r}')] = i\hbar \left(\delta_{ij} - \frac{\partial_i \partial_j}{\vec{\nabla}^2} \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{B.9})$$

Se os 3 campos $\vec{A}(\vec{r}, t)$ fossem independentes usaríamos $[\hat{A}_i(\vec{r}, t), \hat{\Pi}_j(\vec{r}, t)] = i\hbar\delta(\vec{r} - \vec{r}')$. O termo do lado direito em (B.9) garante que

$$[\partial_i \hat{A}_i(\vec{r}), \hat{\Pi}_j(\vec{r}')] = 0, \quad (\text{B.10})$$

$$[\hat{A}_i(\vec{r}), \partial'_j \hat{\Pi}_j(\vec{r}')] = 0, \quad (\text{B.11})$$

à partir das relações de comutação acima, pode-se determinar as relações de comutação de $\hat{b}_{\vec{k}s}$ e $\hat{b}_{\vec{k}s}^\dagger$.

B.1 Interação do Campo com os Elétrons no Átomo

O acoplamento de um elétron de carga $-e$ e massa m , interagindo com o campo eletromagnético externo é descrito pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}(\vec{r})}{c} \right)^2 + V(\vec{r}), \quad (\text{B.12})$$

onde \vec{p} é o operador de momento canônico do elétron, \vec{r} é o operador de posição do elétron, $V(\vec{r})$ um potencial externo e $\vec{A}(\vec{r})$ é o operador de campo e de elétron através de \vec{r} . A condição $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0$ implica que $[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r})] = 0$, e ignorando $\vec{A}^2(\vec{r})$, temos:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}). \quad (\text{B.13})$$

Onde

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\text{B.14})$$

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}, \quad (\text{B.15})$$

e

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}S} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} \hat{\epsilon}_{\vec{k},s} [\hat{b}_{\vec{k}S} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \hat{b}_{\vec{k}S}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}]. \quad (\text{B.16})$$

Consideraremos a aproximação de dipolo elétrico $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \rightarrow 1$. O operador eletrônico \vec{p} é dado por:

$$[\hat{H}_0, \hat{r}_i] = -\frac{i\hbar \hat{p}_i}{m}, \quad (\text{B.17})$$

logo

$$\hat{p}_i = \frac{m}{i\hbar} [\hat{r}_i, \hat{H}_0]. \quad (\text{B.18})$$

A interação do sistema com o campo (reservatório) é dada por

$$\hat{H}_{SR} = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}(0). \quad (\text{B.19})$$

Usando (B.16) obtemos

$$\vec{A}(0) = \sum_{\vec{k}s} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (\hat{\epsilon}_{\vec{k},s}) (\hat{b}_{\vec{k}s} + \hat{b}_{\vec{k}s}^\dagger). \quad (\text{B.20})$$

Fazendo uso de (B.18), obtemos que o elemento de matriz do operador eletrônico entre os autoestados (α e β) de \hat{H}_0 , é dado por:

$$\hat{H}_{SR} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha\beta} \sum_j \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (\hat{\epsilon}_{\vec{k},s})_j (\hat{b}_{\vec{k}s} + \hat{b}_{\vec{k}s}^\dagger) \frac{e}{i\hbar c} |\alpha\rangle \langle \beta| (E_\beta - E_\alpha) \langle \alpha | \hat{r}_j | \beta \rangle, \quad (\text{B.21})$$

Portanto, na representação de interação temos que

$$\hat{H}_{SR} = \frac{1}{i} \sum_{\alpha\beta} \sum_{s=1,2} \left(\frac{2\pi\hbar e^2}{V\omega_{\vec{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{b}_{\vec{k}s}^\dagger |\beta\rangle \langle \alpha | \omega_{\alpha\beta} \langle \beta | \hat{\epsilon}_{\vec{k},s} \cdot \vec{r} | \alpha \rangle e^{-i(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\vec{k}})t} + c.c., \quad (\text{B.22})$$

lembrando que estamos utilizando o sistema CGS de unidades.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Flood. Design and Innovation. Solar Cells **56** (1986).
- [2] J. Perlin, L. Kazmerski e S. Moon. silicon Solar Cell turns so. solar today **1** (2004).
- [3] L. Koster. *Device physics of donor/acceptor -blend solar cells* (University of Groningen,Phd thesis, 2007).
- [4] M. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa e W. Warta. Prog. Photovoltaics **14**, 455 (2006).
- [5] B. O'Regan e M. Grätzel. Nature **737**, 53 (1991).
- [6] C. Korman, D. Bahnemann e W. Hoffman. J. Phys. Chem. Rev. B **92**, 5196 (1998).
- [7] J. Schnadt, P. A. Brühwiler¹, L. Patthey e N. Martensson. Nature **418**, 620 (2002).
- [8] R. Huber, J. Moser, M. Grätzel e J. Wachtveitl. J. Chem. B **106**, 6494 (2002).
- [9] A. F. Nogueira. *Células de Grätzel Com eletrólito polimérico* (Tese de Doutorado, Universidade estadual de Campinas, instituto de Química, 2001).
- [10] J. Nelson, S. Haque, D. Klug e J. Durrant. Physical Review B **63**, 20532 (2001).
- [11] Y. Tachibara, J. Moser, M. Grätzel, D. Klug e J. Durrant. J. Phys. Chem **100**, 20056 (1996).
- [12] N. Anderson e T. Lian. Coord Chem. Rev **248**, 1231 (2004).
- [13] U. Bach, Y. Tachibana, J. Moser, S. Haque, J. Durrant, M. Grätzel e D. Klug. J. Am. Chem. Soc **121**, 7445 (1999).

- [14] D. Kuang, C. Klein, J. Snaith, J. Moser, R. Humpry-Baker, P. Conte, S. M. Zakeerudin e M. Grätzel. *Nano Lett.* **6**, 769 (2006).
- [15] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P. Cameron e L. M. Peter. *J Phys Chem B* **107**, 7536 (2003).
- [16] J. H. Snaith e L. Schmidt-Mende. *Advanced Materials* **19**, 3187–3200 (2007).
- [17] S. Haque, Y. Tachibana, R. Willis, J. Moser, M. Grätzel, D. Klug e J. Durrant. *J Phys Chem B* **104**, 538 (2000).
- [18] E. Palomares, J. Clifford, S. Haque, T. Lutz e J. Durrant. *J. AM .CHEM. SOC* **125**, 475 (2003).
- [19] L. G. C. Rego e V. S. Batista. *J. Am.Chem. Soc* **125**, 7989 (2003).
- [20] S. G. C, L. G. C. Rego e V. S. Batista. *J. AM. Chem. Soc* **127**, 18234 (2005).
- [21] W. R. Duncan, W. M. Stier e O. V. Prezhdo. *J. AM. Chem. Soc* **127**, 7941 (2005).
- [22] A. G. Redfield. *Adv. Magn. Reson* **1**, 1 (1965).
- [23] D. Egorova, A. Köhl e W. Domcke. *Chemical Physics* **268**, 105 (2001).
- [24] D. Egorova, M. Thoss e W. Domcke. *Chemical Physics* **119**, 2761 (2003).
- [25] M. O. Scully e M. S. Zubairy. *Quantum Optics* (Cambridge University, 1997).
- [26] J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, inc., 1994).
- [27] S. Salinas. *Introdução a Física Estatística* (EDUSP, 1997).
- [28] A. O. Caldeira e J. A. Leggett. *Physical Review Letters* **46**, 211 (1981).
- [29] M. Wolfsberg e Helmholtz. *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
- [30] Ashcroft e Mermin. *Solid State Physics* (Fourth Indian Reprint, 2007).
- [31] L. H. Ryder. *Quantum Field Theory* (Cambridge University Press, 1985).