



**Universidade de Brasília**

**Instituto de Física**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Otimização do Transporte de Energia em  
Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos**

**João Felipe Camargo Pinheiro**

**Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto**

João Felipe Camargo Pinheiro

# **Otimização do Transporte de Energia em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Instituto de Física da Universidade de Brasília  
como parte dos requisitos necessários à obten-  
ção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília, Julho de 2023

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>5</b>
1.1	Motivação . . . . .	5
1.2	Objetivo Geral . . . . .	8
1.3	Objetivos Específicos . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>11</b>
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	11
2.2	$\omega$ -tuning . . . . .	15
2.3	Modelo de Förster . . . . .	18
2.4	Espectros Moleculares . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>23</b>
3.1	Estrutura Eletrônica . . . . .	23
3.2	Algoritmo de Monte Carlo Cinético . . . . .	26

---

<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>29</b>
4.1	Estrutura Eletrônica . . . . .	29
4.2	Algoritmo de Monte Carlo Cinético . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>45</b>
<b>A</b>	<b>Espectros Moleculares Obtidos</b>	<b>48</b>
A.1	Dnt . . . . .	48
A.2	Dpt . . . . .	50
A.3	Rbn . . . . .	51
A.4	Ttn . . . . .	53
<b>B</b>	<b>Resultados de Monte Carlo Cinético</b>	<b>54</b>
<b>C</b>	<b>Segunda Quantização</b>	<b>59</b>
C.1	Partículas Idênticas e Comutação de Operadores . . . . .	61
C.2	Operadores em Segunda Quantização . . . . .	63
<b>D</b>	<b>Aproximação de Hartree-Fock</b>	<b>69</b>
D.1	Princípio Variacional . . . . .	70
D.2	Equações de Hartree-Fock . . . . .	71
D.3	Solução Computacional das Equações de Hartree-Fock . . . . .	80
<b>E</b>	<b>Aproximação de Born-Oppenheimer</b>	<b>84</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>88</b>

### 1.1 Motivação

Atualmente, existem diversas formas de geração de energia e a energia solar se destaca como uma fonte sustentável<sup>[1]</sup>. É comum a utilização de placas fotovoltaicas para geração de energia elétrica em prédios e casas, sendo as mais comumente utilizadas baseadas em silício<sup>[2]</sup>. Além dessas, existe uma alternativa promissora: os OPVs (do inglês, *Organic Photovoltaics*). Estas são placas fotovoltaicas feitas à base de moléculas orgânicas<sup>[3]</sup>. Algumas vantagens dos OPVs incluem a produção a baixas temperaturas, o que implica um custo energético de produção menor e reduz o tempo de retorno energético do dispositivo<sup>[4]</sup>. O tempo de retorno energético refere-se ao período necessário para que o dispositivo produza a mesma quantidade de energia que foi gasta em sua fabricação. Além disso, a fabricação em baixas temperaturas

---

permite a deposição do material em superfícies flexíveis<sup>[5]</sup>, ampliando a gama de aplicações. No entanto, uma importante desvantagem dos OPVs é sua menor eficiência em comparação às placas tradicionais<sup>[6]</sup>.

As etapas do funcionamento de um OPV, de maneira simplificada, são<sup>[7]</sup>: Absorção de luz, formação e difusão dos portadores de energia, separação desses em cargas livres, difusão de cargas, e formação de corrente elétrica. Ou seja, a luz do sol incide sobre a placa e é absorvida por uma molécula. Essa absorção leva a molécula a um estado excitado em que há formação de um éxciton. O éxciton é uma quasipartícula caracterizada por um elétron (carga negativa) e um buraco (carga positiva) em um estado ligado<sup>[8]</sup>. Esse possui carga nula e energia de ligação associada ao fóton absorvido. Portanto, o éxciton é um portador de energia e não de carga.

É necessário quebrar o estado ligado elétron-buraco para formação de corrente elétrica. Em dispositivos convencionais a energia térmica é da ordem de grandeza da energia de ligação dos éxcitons. Assim, a separação das cargas acontece de maneira espontânea. Entretanto, isso não acontece nos OPVs. Nestes, a energia de ligação de um éxciton é, usualmente, muito maior do que a energia térmica<sup>[9]</sup>.

Para lidar com isso, os dispositivos orgânicos baseiam-se em interfaces que separam dois materiais, chamados doador de elétrons e aceitador de elétrons. A luz é absorvida e os éxcitons são, geralmente, formados no material doador. Esses difundem pelo material até eventualmente, atingirem a interface doador-aceitador, onde a separação das cargas é mais provável<sup>[10]</sup>. A eficiência de tal dispositivo está diretamente relacionada com a eficiência de cada um dos processos que nele ocorrem. Portanto, é possível investigar diferentes rotas para otimização de sua performance.

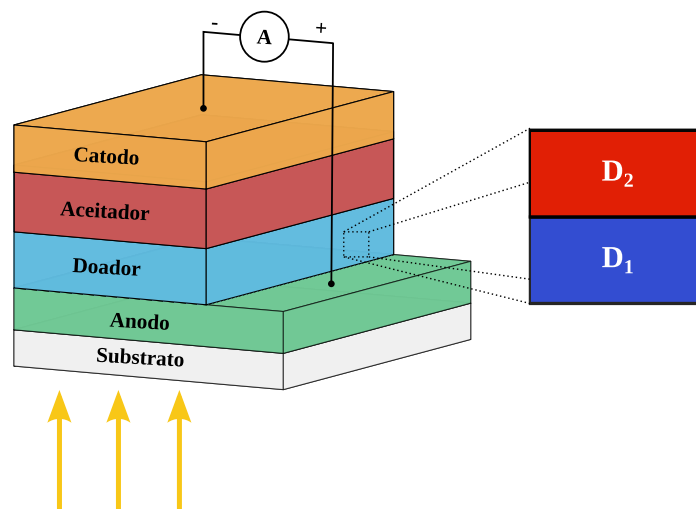


Figura 1.1: Estrutura simplificada de um OPV com arquitetura cascata implementada na sua camada doadora. Aqui, a camada doadora foi dividida em duas partes.

A arquitetura em cascata é uma estratégia que já foi implementada experimentalmente, com resultados promissores<sup>[11]</sup>. Esta consiste em subdividir as camadas do OPV em subcamadas ( — Figura 1.1) e escolher os materiais em cada subcamada de modo a melhorar algum aspecto do dispositivo. Por exemplo, pode-se escolher materiais que absorvam luz em regiões diferentes do espectro solar, melhorando assim, a criação de éxcitons no dispositivo. Ou também, utilizar materiais que possuam uma mobilidade de cargas elevada, melhorando assim o transporte dessas pelo dispositivo. Uma terceira opção — investigada neste trabalho — está associada ao transporte de éxcitons através da camada doadora de elétrons do dispositivo. Estudar a difusão de éxcitons pela camada doadora de um OPV é de fundamental importância. O conhecimento desses fenômenos permite que a rota de otimização de um OPV pelo transporte dessas quasipartículas seja investigada de maneira mais eficiente e produtiva.

Este estudo pode ser feito caracterizando as propriedades optoeletrônicas dos materiais utilizados e realizando simulações computacionais. Neste sentido, a teoria do funcional da den-

---

sidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*) nos permite estimar algumas propriedades físicas de materiais. A partir dessas propriedades, a teoria de Förster descreve como calcular as taxas dos processos possíveis. Essas taxas são parâmetros utilizados na simulação da dinâmica dos portadores de energia. Esta, por sua vez, pode ser implementada via algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC, do inglês, *Kinetic Monte Carlo Algorithm*).

## 1.2 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito cascata na camada doadora de OPVs. Para tanto, dividimos o trabalho em duas etapas. Uma destinada a descrição da estrutura eletrônica via DFT e outra destinada à simulação da dinâmica de portadores de energia, via KMC. A etapa de estrutura eletrônica gerará os parâmetros de entrada para o KMC (i.e. as taxas de cada processo possível). Os outros parâmetros estão relacionados com a arquitetura do dispositivo.



---

### 1.3 Objetivos Específicos

Neste sentido, elencamos como objetivos específicos, primeiramente, a otimização do funcional utilizado na DFT para as moléculas de interesse. Este passo é fundamental, pois o funcional otimizado influencia significativamente na descrição das propriedades eletrônicas das moléculas em estudo. A partir de técnicas de otimização apropriadas, objetiva-se determinar, em um funcional híbrido, o fator de longo alcance ( $\omega$ ) para garantir a validade do teorema de Koopmans (c.f. Seção 2.2).

Em seguida, temos como objetivo determinar as geometrias de equilíbrio e os modos normais de vibração dos estados fundamental (S0) e primeiro excitado (S1) com o valor otimizado de  $\omega$ . A partir dos modos normais de vibração obtidos, gerar *ensembles* de geometrias para os estados S0 e S1. Estes *ensembles* são utilizados para simular a distribuição estatística das conformações moleculares, refletindo as flutuações térmicas que ocorrem em condições reais. Para cada geometria do *ensemble* gerado, calcular a energia vertical de transição eletrônica. Este cálculo é realizado utilizando métodos de teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês, Time Dependent Density Functional Theory).

Então, devemos construir os espectros de absorção e emissão das moléculas com as propriedades físicas dos *ensembles* e calcular as taxas de diversos fenômenos de interesse. Por exemplo, transições radiativas e transferências não-radiativas. Este estudo comparará esses espectros com dados experimentais, quando disponíveis, para corroborar nossos modelos teóricos. Por fim, devemos simular os sistemas de interesse via algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC) utilizando as taxas calculadas.

---

No que tange à organização do trabalho, no Capítulo 2 serão apresentados os principais tópicos relacionados à fundamentação teórica. No Capítulo 3, a metodologia utilizada para cálculos de propriedades optoeletrônicas será descrita e o algoritmo KMC será apresentado e explicado. No capítulo 4, os principais resultados obtidos serão discutidos. No capítulo 5, as conclusões do trabalho serão apresentadas. No apêndice A, serão mostrados os espectros moleculares não discutidos no capítulo 4. No apêndice B, os resultados de KMC obtidos são apresentados e a discussão desses resultados estará no capítulo 4. No apêndice C, será feita uma breve revisão dos conceitos de segunda quantização. No apêndice D, o método de Hartree-Fock será apresentado e suas principais equações deduzidas utilizando os conceitos de segunda quantização. No apêndice E, será apresentada a aproximação de Born-Oppenheimer.

## CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade é de grande importância nos cálculos teóricos de química quântica e física do estado sólido. Isto pois funcionais aproximados se mostraram úteis em balancear custo computacional e acurácia de descrição. Assim permitindo o tratamento de sistemas complexos que seria outrora impossível via métodos *ab initio*<sup>[12]</sup>. Esta teoria foi introduzida nos anos de 1964 e 1965 com os trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham<sup>[13]</sup>.

Para definir a densidade eletrônica, consideramos um sistema com N elétrons. Este é descrito por alguma função de onda que depende das coordenadas de cada elétron. Isto é, descrevemos o sistema por uma função  $\phi = \phi(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N)$ , tal que a variável  $\mathbf{X}_i = (\vec{r}_i, \xi_i)$  é a

---

coordenada que descreve o elétron  $i$ . Ou seja, compreende as coordenadas espaciais  $\vec{r}_i$  e de spin  $\xi_i$  necessárias para descrever completamente o estado do elétron no espaço das coordenadas. Assim, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  desse sistema é definida por

$$\rho(\vec{r}) = N \int \phi^*(\mathbf{X}, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N) \phi(\mathbf{X}, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N) d\xi d\mathbf{X}_2 \dots d\mathbf{X}_N. \quad (2.1)$$

Em que a integral é realizada sobre as coordenadas  $\mathbf{X}$  de  $N-1$  elétrons e sobre a coordenada de spin do elétron 1. Ou seja, a densidade eletrônica é uma função de 3 coordenadas espaciais. Além disso, o fator  $N$  à frente da integral é colocado de tal forma que a Equação 2.2 seja satisfeita.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.2)$$

A teoria do funcional da densidade descreve a energia do sistema molecular a partir da densidade eletrônica, por meio de um funcional  $E[\rho]$  que associa a função  $\rho(\vec{r})$  à energia do sistema. O funcional  $E[\rho]$  é composto por 3 funcionais, isto é  $E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + V[\rho]$ . Em que  $T[\rho]$  corresponde à energia cinética eletrônica,  $W[\rho]$  corresponde à energia de interação entre os elétrons e  $V[\rho]$  corresponde à energia de interação dos elétrons com o meio externo, e em uma molécula, a interação dos elétrons com os núcleons. Uma vez que  $T$  e  $W$  só dependem dos elétrons do sistema e de como estes interagem entre si, o funcional  $F[\rho] = T[\rho] + W[\rho]$  não depende do sistema em questão, apenas do número de elétrons que o compõe. Por isso, este é chamado de funcional universal. O potencial  $V$  caracteriza o sistema e é chamado de potencial externo.

---

Se conhecemos o funcional  $E[\rho]$ , podemos encontrar  $E_0$ , a energia do estado fundamental, exatamente minimizando  $E[\rho]$  em função de  $\rho(\vec{r})$ . A validade deste processo será discutida mais adiante. Uma forma amplamente utilizada de realizar essa minimização é através do esquema de Kohn-Sham. Este consiste<sup>[14]</sup> em provar que existe um sistema físico correspondente com hamiltoniano  $\hat{H}_s$  de partículas não interagentes, cuja solução de estado fundamental corresponde exatamente à densidade  $\rho(\vec{r})$  do sistema de partículas interagentes que queremos resolver. Uma vez provado que esse sistema correspondente existe, a solução fundamental será, usualmente, um determinante de Slater de  $N$  elétrons. Na linguagem de segunda quantização, teremos um operador  $\hat{H}_s$  que consiste apenas de termos de um elétron e solução  $|\psi_0\rangle = |k\dots l\rangle$ . Seguindo os passos da aproximação de Hartree-Fock apresentados no Apêndice D, podemos encontrar as Equações de Kohn-Sham 2.3.

$$\hat{h}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Em que  $\hat{h}_{KS}$  é o operador de Kohn-Sham,  $\psi_i$  são seus autovetores e  $\epsilon_i$  os autovalores.  $v_{eff}$  é o potencial efetivo e sua forma é obtida se conhecemos  $E[\rho]$ . A densidade  $\rho(\vec{r})$  é encontrada substituindo o determinante de Slater construído a partir de  $\psi_i$  na Equação 2.1, resultando em  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$ . Apesar das Equações 2.3 serem obtidas via aproximação de Hartree-Fock, não há mais aproximações em relação ao funcional  $E[\rho]$  — as duas descrições são completamente equivalentes. Naturalmente, a estrutura das Equações 2.3 é a mesma das equações de Hartree-Fock. Uma breve discussão sobre como obter soluções para este tipo de equação computacionalmente, via algoritmo auto-consistente, está presente no fim do Apêndice D.

---

Uma das principais dificuldades da DFT é que não existe hoje uma forma exata do funcional universal, ou seja, não temos uma forma exata para  $E[\rho]$  e, portanto, também não podemos determinar exatamente  $v_{eff}$ . Apesar da dificuldade de obter este funcional, sua universalidade é utilizada para encontrar formas aproximadas.

A DFT se baseia em dois teoremas fundamentais:

**Teorema 1:** A densidade eletrônica no estado fundamental (S0) define univocamente o potencial externo a menos de uma constante. Consequentemente, esta define univocamente o hamiltoniano do sistema, ou seja o funcional  $E[\rho]$ .

**Teorema 2:** Existe uma única  $\rho(\vec{r})$  que minimiza a energia total do sistema e esta energia é igual à energia do estado fundamental do sistema.

Estes teoremas indicam um caminho para obtenção da solução e descrição correta de sistemas físicos complexos. Pelo **Teorema 1**, se soubermos que a densidade do sistema em S0 é uma função  $\rho(\vec{r})$  específica (por exemplo, considerando um sistema que podemos resolver exatamente por outros métodos), sabemos que somente um sistema pode ter essa densidade como solução. Isto é, podemos propor um funcional universal  $F[\rho]$ , calculamos a densidade  $\rho$  que minimiza  $E[\rho]$  e a comparamos com a densidade exata do sistema em seu estado fundamental. O **Teorema 2** garante que essa minimização implicará na resposta correta se o funcional proposto for correto. Portanto, se a densidade encontrada, via minimização de  $E[\rho]$  proposto, for igual à densidade obtida quando o sistema é resolvido exatamente, podemos garantir que o funcional proposto está correto.

Definindo o funcional  $E[\rho]$ , é possível calcular  $v_{eff}$ . Então o algoritmo auto-consistente é utilizado computacionalmente para encontrar a solução de estado fundamental S0 do sistema

---

no esquema de Kohn-Sham. Diversos funcionais já foram propostos e esta é uma das escolhas que devem ser feitas ao serem realizados cálculos de DFT. A extensão dependente do tempo da DFT, TD-DFT nos permite obter informações sobre os estados excitados do sistema.

## 2.2 $\omega$ -tuning

Como foi dito anteriormente, a teoria do funcional da densidade estaria completa e exata se tivéssemos conhecimento do funcional universal de interação eletrônica. Porém, como essa informação não é conhecida, diversos funcionais foram criados de modo a tentar descrever o comportamento de elétrons em uma molécula. Uma das dificuldades que aparecem é a descrição correta da interação eletromagnética dos elétrons a curto e a longo alcance. De maneira simplificada, funcionais que têm uma boa descrição da interação a curto alcance falham em obter uma descrição satisfatória a longo alcance.

Para remediar tais problemas, alguns funcionais utilizam um “truque” conhecido como  $\omega$ -tuning. Ele consiste em separar a interação elétron-elétron em um potencial de curto alcance e um potencial de longo alcance. Isso é feito reescrevendo o potencial de Coulomb como na Equação 2.4.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}. \quad (2.4)$$

Em que  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  e

---


$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (2.5)$$

Note que os dois lados da Equação 2.4 são idênticos.

O termo  $\frac{1-\operatorname{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$  é de curto alcance, uma vez que o numerador tende a 0 conforme o argumento de  $\operatorname{erf}(x)$  aumenta e o segundo termo,  $\frac{\operatorname{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$ , é de longo alcance, uma vez que decai como a interação eletromagnética a grandes distâncias. Com isso, é considerado que os elétrons interagem entre si por dois potenciais diferentes e independentes. Portanto, pode-se construir funcionais que descrevem a energia de cada interação de maneira separada<sup>[15]</sup>. Dessa forma, é possível melhorar a descrição a longas distâncias sem prejudicar a descrição a curtas distâncias e vice-versa.

A Equação 2.4 possui o parâmetro arbitrário  $\omega$ . Se os potenciais fossem tratados exatamente da mesma forma, esse parâmetro não iria alterar os resultados dos cálculos de DFT. Porém, como os termos são tratados de maneira distinta, o resultado dos cálculos fica dependente do parâmetro  $\omega$ . Portanto, é necessário algum método que permita atribuir um valor a  $\omega$  de forma a obter resultados satisfatórios. Uma forma<sup>[16]</sup> de obter um valor otimizado para  $\omega$  é satisfazer duas igualdades. Primeiramente, garantir que o potencial de ionização de uma molécula IP (do inglês, *ionization potential*) seja igual ao negativo da energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*). De maneira análoga, também devemos garantir que a eletroafinidade EA (do inglês, *Electron affinity*) seja igual ao negativo da energia do orbital molecular não ocupado de mais baixa energia LUMO (do inglês, *lowest occupied molecular orbital*). Em outras palavras,  $\text{IP} = -\varepsilon_{\text{HOMO}}$  e



---

$EA = -\varepsilon_{\text{LUMO}}$ , esse resultado é chamado teorema de Koopmans. Neste contexto, IP é definido como a energia necessária para retirar um elétron do sistema e EA a energia que deve ser removida do sistema para que ele receba um elétron. Logo, pela conservação de energia, eles devem ser determinados pelas Equações 2.6 e 2.7.

$$IP = E(n - 1) - E(n), \quad (2.6)$$

$$EA = E(n) - E(n + 1). \quad (2.7)$$

Em que  $E(n)$  é a energia do sistema molecular com  $n$  elétrons. Para garantir essa otimização, consideramos a função

$$J(\omega) = [(\text{IP}(\omega) + \varepsilon_{\text{HOMO}}(\omega))^2 + (\text{EA}(\omega) + \varepsilon_{\text{LUMO}}(\omega))^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.8)$$

O valor de  $\omega$  é ajustado até que essa função seja mínima (idealmente, nula). Uma curva de  $J(\omega)$  em função de  $\omega$  tem tipicamente uma forma parecida com a apresentada na Figura 2.1.

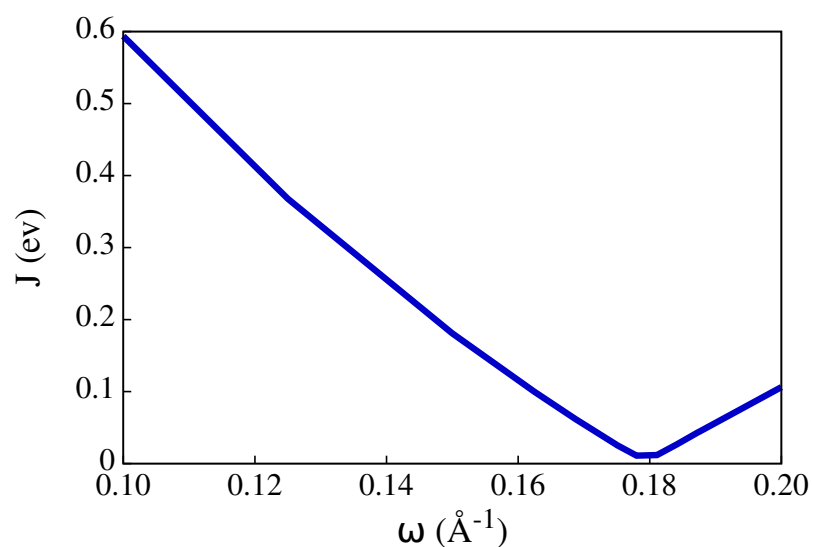


Figura 2.1: Exemplo de curva típica de  $J(\omega)$  em função de  $\omega$ .

## 2.3 Modelo de Förster

A descrição mais utilizada do transporte de energia em OPVs é dada pela teoria de Förster FRET (do inglês, *Förster resonance energy transfer*)<sup>[17]</sup>. Este modelo descreve como a excitação de uma molécula é transferida para outra de modo não radiativo. Para isso<sup>[18]</sup>, considera-se dois estados. Um dado por  $|\mathbf{D}^*\mathbf{A}\rangle$  em que uma molécula (chamada molécula doadora de energia) está em um estado excitado ( $\mathbf{D}^*$ ) e uma segunda molécula (chamada molécula aceitadora de energia) se encontra no seu estado fundamental ( $\mathbf{A}$ ). O outro estado é dado por  $|\mathbf{D}\mathbf{A}^*\rangle$  em que a molécula aceitadora se encontra em um estado excitado ( $\mathbf{A}^*$ ) e a doadora se encontra no seu estado fundamental ( $\mathbf{D}$ ). Supõe-se que a interação entre as moléculas se dá por meio de uma interação de dipolos em que essa interação pode ser descrita por métodos perturbativos. Assim, utilizando a regra de ouro de Fermi, é possível calcular a taxa total associada

---

a transição do estado  $|\mathbf{D}^*\mathbf{A}\rangle$  para o estado  $|\mathbf{DA}^*\rangle$ . Também é possível determinar a taxa de desexcitação. Ou seja, a transição do estado  $|\mathbf{D}^*\mathbf{A}\rangle$  para o estado  $|\mathbf{DA}\rangle$  (em que nenhuma das moléculas está excitada) pela emissão de um fóton. O resultado desses cálculos resulta em

$$k_F = \frac{9c^4\hbar^3\kappa^2}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{dE}{E^4} I_A(E)\alpha_B(E), \quad (2.9)$$

$$k_{\text{emi}} = \frac{1}{\tau_{\text{emi}}} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty I_A(E)dE, \quad (2.10)$$

em que  $c$  é a velocidade da luz,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $\kappa^2$  é o fator de orientação entre os dipolos das moléculas e  $r$  a distância intermolecular. Para uma estrutura amorfa, em que os dipolos são orientados de maneira aleatória,  $\kappa^2 = 2/3$ <sup>[19]</sup>. As funções  $\alpha_B(E)$  e  $I_A(E)$  são a seção de choque de absorção da molécula a ser excitada e a taxa diferencial de emissão da molécula excitada, respectivamente. A integração é feita sobre a variável  $E$  que corresponde a energia de um fóton.

A Equação 2.9 é chamada taxa de Förster e está associada com o evento de troca de excitação entre as moléculas. A Equação 2.10 define a taxa de emissão  $k_{\text{emi}}$  e o tempo de emissão  $\tau_{\text{emi}}$  associados com a desexcitação molecular por emissão de um fóton. Existe uma dependência da taxa de Förster com a distância intermolecular  $r$ . Portanto, podemos encontrar uma distância característica na qual a taxa de emissão  $k_{\text{emi}}$  é igual à taxa de Förster  $k_F$ . Essa distância é denominada raio de Förster. Igualando as Equações 2.9 e 2.10 e isolando  $r$ , obtemos

$$R_F^6 = \frac{9c^4\hbar^3\kappa^2\tau_{\text{emi}}}{8\pi} \int_0^\infty \frac{dE}{E^4} I_A(E)\alpha_B(E). \quad (2.11)$$

---

Assim, uma vez determinados os espectros de absorção e emissão, podemos calcular o raio de Förster e o tempo de vida dos éxcitons e escrever as taxas associadas à transferência excitônica e ao processo de emissão

$$k_F = \frac{1}{\tau_{\text{emi}}} \left( \frac{R_F}{r} \right)^6, \quad (2.12)$$

$$k_{\text{emi}} = \frac{1}{\tau_{\text{emi}}} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty I(E) dE. \quad (2.13)$$

A taxa de Förster é calculada assumindo uma interação de dipolos entre duas moléculas. Essa aproximação é tão melhor quanto maior a distância entre as moléculas. Dessa forma, para pequenas distâncias se torna necessário impor uma correção sobre a expressão da taxa de Förster<sup>[20],[21]</sup>. A taxa corrigida é

$$k_F = \frac{1}{\tau_{\text{emi}}} \left( \frac{R_F}{l+r} \right)^6. \quad (2.14)$$

Em que  $l = 1.15e^{-1}\mu$ ,  $e$  sendo a carga de um elétron e  $\mu$  o momento de dipolo elétrico de transição da molécula. É evidente, então, que as propriedades físicas que caracterizam um material nesse contexto são seus espectros de absorção e emissão, além de seu momento de dipolo de transição.

## 2.4 Espectros Moleculares

Podemos determinar espectros moleculares utilizando um modelo teórico conhecido como método dos ensembles nucleares<sup>[22]</sup>. Este é um modelo que, a partir da energia vertical

---

de transição em diferentes conformações moleculares, gera um espectro resultante.

Neste método, primeiramente, encontra-se a geometria de equilíbrio da molécula em seu estado fundamental e os modos normais de vibração. Ou seja, determina-se as coordenadas nucleares que minimizam a energia total do sistema e os níveis vibracionais. Em seguida, utilizando uma distribuição de Wigner, são sorteados diferentes conjuntos de coordenadas normais, que corresponde à configuração do sistema no espaço dos modos normais de vibração. Sabendo as coordenadas normais deste sistema sistema é possível encontrar suas coordenadas reais. Isso equivale, em termos clássicos, a um sistema vibrante a dada temperatura que tem seu movimento “congelado” em diferentes instantes, obtendo assim um conjunto de coordenadas de seus constituintes para cada um desses instantes. Ou seja, obtemos um ensemble de configurações, ou geometrias, do sistema molecular. Desse modo, para cada geometria obtida, calcula-se a energia vertical de transição. O espectro de absorção molecular é, então, dado pela Equação 2.15<sup>[23]</sup>:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2m_e c \epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f_i G(\hbar\omega - \Delta E_i, \sigma), \quad (2.15)$$

em que,  $e$ ,  $m$ ,  $\hbar$ ,  $c$  e  $\epsilon_0$  são a carga e massa do elétron, constante de Planck reduzida, velocidade da luz no vácuo e constante dielétrica do vácuo, respectivamente. São sorteadas  $M$  configurações e o somatório se dá sobre todo o conjunto.  $f_i$  é a força de oscilador da configuração  $i$  e  $\Delta E_i$  é a energia vertical de transição naquela configuração. A função  $G$  é uma função Gaussiana centralizada em  $\Delta E_i$  e com desvio padrão dado por  $\sigma = k_B T$  em que  $k_B$  é a constante de

---

Boltzmann e T a temperatura do sistema. A expressão para a força de oscilador é

$$f_i = \frac{2m_e \Delta E_i \mu_i^2}{3\hbar^2 e^2}, \quad (2.16)$$

em que  $\mu_i$  é o momento de dipolo de transição da configuração  $i$ .

O mesmo procedimento é realizado para o primeiro estado excitado e o espectro de emissão molecular é dado pela Equação 2.17<sup>[23]</sup>:

$$I(\omega) = \frac{e^2}{2\pi\hbar m_e c^3 \epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_i^M \Delta E_i^2 f_i G(\hbar\omega - \Delta E_i, \sigma). \quad (2.17)$$

Os cálculos de todas as grandezas físicas apresentadas podem ser feitos por meio da teoria do funcional da densidade e de sua extensão dependente do tempo TD-DFT.

### 3.1 Estrutura Eletrônica

A etapa de estrutura eletrônica tem como objetivo obter os raios de Förster das moléculas utilizadas, além dos tempos de emissão por meio do cálculo de seus espectros via métodos dos ensembles nucleares. As moléculas estudadas estão representadas na Figura 3.1. Estas foram escolhidas pois o efeito cascata já foi estudado experimentalmente nestes sistemas<sup>[11]</sup>.

De maneira geral, o procedimento para aquisição de dados de estrutura eletrônica segue as seguintes etapas:

**Passo 1** Inicializar a geometria das moléculas.

**Passo 2** Determinar o parâmetro  $\omega$  otimizado.

---

**Passo 3** Calcular a geometria de equilíbrio para os estados fundamental (S0) e excitado (S1).

**Passo 4** Calcular as frequências dos modos normais de vibração para os estados S0 e S1.

**Passo 5** Gerar um ensemble de geometrias para S0 e S1.

**Passo 6** Determinar as energias verticais de transição eletrônica para cada geometria.

**Passo 7** A partir das energias verticais de transição, obter os espectros de absorção e emissão de cada molécula.

**Passo 8** Calcular o raio de Förster e os tempos de emissão.

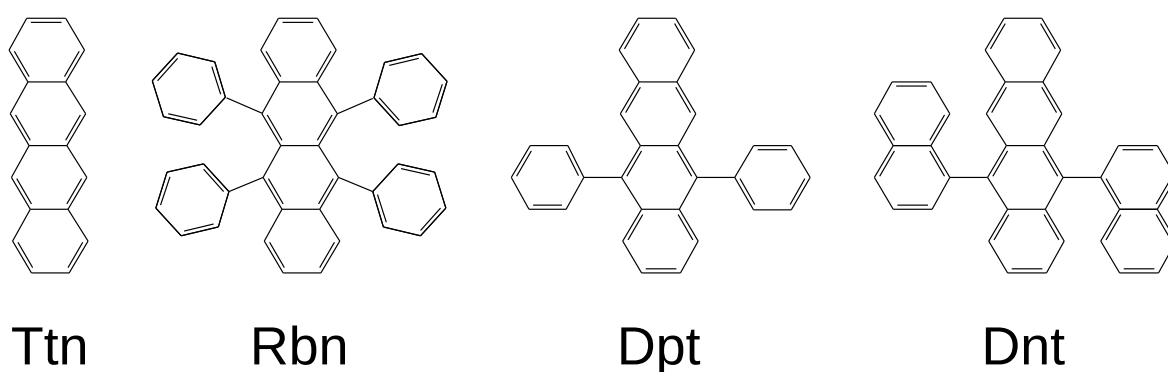


Figura 3.1: Moléculas utilizadas em sua fórmula de traços. As siglas são: Ttn para Tetraceno, Rbn para Rubreno, Dpt para 5,6-Difenil-Tetraceno e Dnt para 5,6-Dinaftil-Tetraceno.

No que concerne à descrição metodológica dos passos supracitados, segue o detalhamento das etapas. **Passo 1:** Representamos as moléculas com o software Avogadro, em que uma pré-otimização foi realizada utilizando o campo de força universal (UFF, do inglês, *universal force field*) já implementado no software. O programa gera inputs com as coordenadas espaciais de cada átomo. **Passo 2:** A partir dessa geometria pré-otimizada, realizamos cálculos



---

de otimização com DFT utilizando o software GAUSSIAN16<sup>[24]</sup>. Os cálculos foram realizados com o funcional  $\omega$ B97X-D e base 6-31G(d,p). Nesta etapa, utilizamos o pacote LeoX<sup>[22]</sup>, para determinar o parâmetro  $\omega$  como descrito na Seção 2.2. **Passo 3:** Uma vez determinado o parâmetro  $\omega$  de cada molécula, realizamos um cálculo de otimização de geometria para a molécula em seus estados S0 e S1. **Passo 4:** Em seguida determinamos as frequências dos modos normais de vibração para a molécula em cada estado. Isto é feito por meio de um cálculo de frequências a partir da geometria otimizada determinada no passo anterior.

Sabemos que podem existir problemas de concordância no cálculo de otimização e de frequências. Esses problemas ocorrem principalmente devido à forma que a matriz hessiana é calculada em cada caso. Para garantir a validade dos cálculos realizados, seguimos as instruções e recomendações apresentadas no site do software GAUSSIAN16<sup>[25]</sup>. Em resumo, verificamos que todas as frequências dos modos normais de vibração são positivas (alguma frequência aparecendo como imaginária significa que o ponto de mínimo encontrado pelo programa é na verdade um ponto de sela) e verificamos que todas as condições de convergência são satisfeitas em ambos os cálculos de otimização e de frequência. Ainda, no que tange à obtenção das geometrias e modos normais de vibração, fizemos os cálculos em duas etapas. Primeiro obtivemos a geometria otimizada e depois, em um cálculo separado, obtivemos as frequências com essa geometria. Um método mais usual seria realizar os cálculos de otimização e frequência juntos. Separar os cálculos é necessário para garantir que a forma de obtenção da matriz hessiana seja a mesma para ambos.

**Passo 5:** Obtivemos o ensemble de geometrias a partir do método dos ensembles nucleares, implementado no pacote Nemo<sup>[26], [27]</sup>. Este gera um conjunto de inputs a partir dos

---

modos normais de vibração molecular e suas frequências. Um input é um arquivo com a geometria molecular e outras informações do cálculo a ser realizado. **Passo 6:** Assim, calculamos a energia vertical de transição para cada geometria. Para isso, utilizamos o software Q-Chem<sup>[28]</sup>. **Passo 7:** Depois, mais uma vez com o auxílio do pacote Nemo, geramos os espectros de absorção (obtido com os dados de S0) e emissão (obtido com os dados de S1), utilizando as Equações 2.15 e 2.17. **Passo 8:** Este mesmo software, com os espectros de emissão e absorção, calcula o raio de Förster com a Equação 2.11 e o tempo de emissão com a Equação 2.10.

## 3.2 Algoritmo de Monte Carlo Cinético

Para simulação da difusão de éxcitons, desenvolvemos um algoritmo de KMC. Este está representado pelo Fluxograma 3.2. A malha implementada é cúbica de tamanho  $L$  com condições de contorno periódicas em  $x$  e  $y$ . Em  $z$ , se o éxciton chegar à  $z = L$  é contabilizado como coletado e a simulação termina. A posição inicial de cada éxciton é sorteada aleatoriamente na interface  $z = 0$  da rede. Em suma, simulamos um éxciton por vez e os eventos possíveis são saltar em qualquer uma das 6 direções (primeiros vizinhos —  $+\hat{x}, -\hat{x}, +\hat{y}, -\hat{y}, +\hat{z}, -\hat{z}$ ) ou emitir. A probabilidade de um certo evento acontecer é dada pela equação:

$$P_i = \frac{K_i}{\sum_j K_j}, \quad (3.1)$$

em que  $K_i$  é a taxa do evento  $i$  e o somatório se dá sobre todas as taxas. As taxas foram calculadas com as fórmulas já apresentadas na teoria de Förster, Seção 2.3. A cada passo do programa, algum dos eventos possíveis é sorteado com a probabilidade dada pela Equação 3.1. O evento é realizado, o tempo é atualizado e o programa executa um novo passo de acordo

---

com o Fluxograma 3.2. O passo de tempo usado é igual ao inverso da soma de todas as taxas,  $dt = \left(\sum_j K_j\right)^{-1}$ . Ou seja, assumimos que a cada passo de tempo  $dt$ , algum evento acontece.

Ao fim da simulação, teremos informação sobre o tempo de emissão de cada um dos éxcitons, a distância percorrida e o número de éxcitons que atingiram a interface doador-aceitador ( $z = +L$ ). É importante destacar um aspecto do algoritmo implementado. Podemos definir a taxa de emissão  $K_{emi} = 0$ , taxas de salto iguais para todas as direções, e escolher condições de contorno periódicas em  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Nesse regime, o algoritmo deve resgatar um comportamento de difusão normal.

Por fim, para testar o código de KMC desenvolvido, analisamos se o algoritmo é capaz de simular uma difusão normal nas condições adequadas e obter curvas de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL, do inglês, *time resolved photoluminescence*).

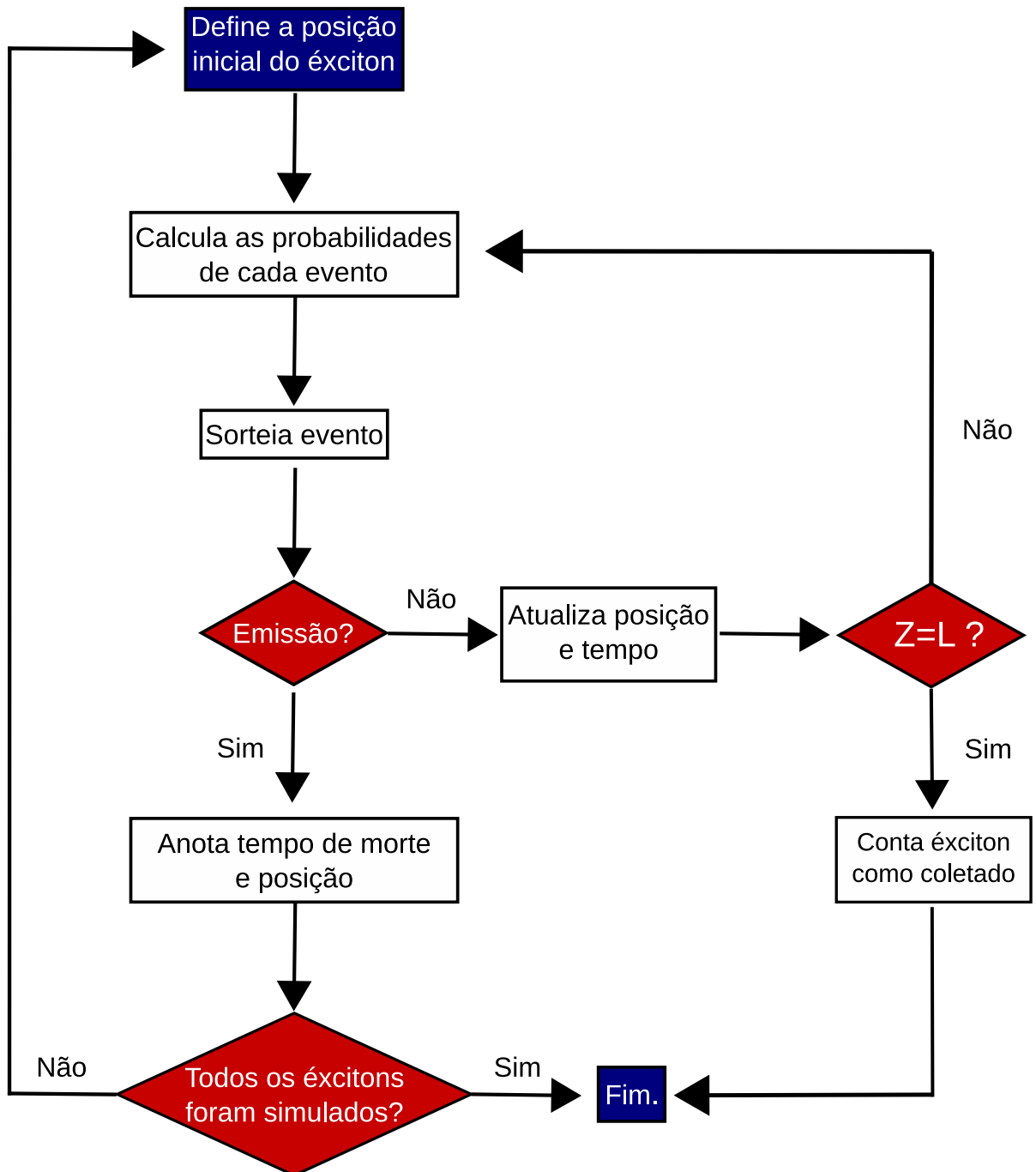


Figura 3.2: Fluxograma do algoritmo KMC utilizado. O início e fim de um round do programa se dão nos retângulos azuis. Os losangos vermelhos são pontos de ramificação.

## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 Estrutura Eletrônica

#### 4.1.1 Parâmetros moleculares

Apresento na Tabela 4.1 os parâmetros que foram utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica na obtenção dos espectros de absorção e emissão das moléculas estudadas. Dentre estes parâmetros está o  $\omega$  calculado (cf. Seção 2.2).

Nos programas de cálculo de estrutura eletrônica utilizados, o valor padrão do parâmetro  $\omega$  é  $2000 \times 10^{-4} a_0^{-1}$ . Vemos que em todos os casos, o valor otimizado pelo método do teorema de Koopmans é menor do que este padrão. Além disso, a molécula que possuiu o maior valor otimizado da função J foi o Dpt com 0.0111 eV. Este valor, ainda corresponde à uma oti-

Tabela 4.1: Parâmetros para cada molécula estudada. A primeira linha corresponde ao valor do parâmetro  $\omega$  e a segunda linha ao valor da função J, Equação 2.8. A terceira linha é o índice de refração. A quarta linha é a densidade do material. A quinta linha é a massa molecular de cada molécula. A sexta linha é a distância intermolecular média, calculada com a Equação 4.1. \*Estes valores não foram encontrados na literatura e portanto foram estimados pelas outras moléculas.

	Ttn	Rbn	Dpt	Dnt
$\omega$ ( $10^{-4}a_0^{-1}$ )	1780	1218	1437	1343
J (eV)	0.0111	0.0059	0.0038	0.0070
n	1.771 <sup>[29]</sup>	1.716 <sup>[30]</sup>	1.732 <sup>[31]</sup>	1.732*
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.2 <sup>[29]</sup>	1.2 <sup>[30]</sup>	1.2 <sup>[31]</sup>	1.2*
m (g/mol)	228.288 <sup>[29]</sup>	532.672 <sup>[30]</sup>	380.480 <sup>[31]</sup>	480.596*
r (nm)	0.68	0.90	0.81	0.87

mização satisfatória da função J. O fato do teorema de Koopmans ser mais bem aproximado pela implementação do  $\omega$ -tuning valida a utilização desse método para estes sistemas.

A distância intermolecular média é calculada a partir da densidade experimental e da massa molecular. Supomos que as moléculas, em média, ocupam uma região cúbica e a distância entre cada centro é dada pela Equação 4.1.

$$r = \left( \frac{\rho N_A}{m} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (4.1)$$

na qual  $\rho$  é a densidade do material,  $m$  é a massa molecular molar e  $N_A$  é a constante de Avogadro.

No que concerne à molécula de Dnt, vários parâmetros não foram encontrados na literatura. Devido à isto, foi utilizado o valor do índice de refração do Dpt como índice de refração do Dnt como mostra a Tabela 4.1. Como os valores são todos próximos e as moléculas

---

parecidas, é esperado que o valor experimental seja próximo do apresentado. A densidade do material é a densidade média dos outros sistemas, uma vez que estas moléculas são todas semelhantes. A massa utilizada foi calculada de acordo com a quantidade de átomos de carbono e hidrogênio da molécula e somando suas massas atômicas.

### 4.1.2 Espectros

Realizando os cálculos de DFT e TD-DFT apresentados na metodologia e utilizando o método dos ensembles nucleares para um sistema molecular a uma temperatura de 300 K, obtivemos os espectros de absorção e emissão das moléculas supracitadas. Primeiramente, mostramos na Figura 4.1 o efeito do índice de refração do meio no espectro de absorção do Dpt.

Na Figura 4.1 variamos o meio em que a molécula se encontra pela variação do seu índice de refração. Observa-se, pelas linhas tracejadas em vermelho, verde e azul, que a posição dos picos variam consideravelmente em cada caso. Nota-se, a partir da comparação com os dados experimentais, a importância de considerar o meio na descrição teórica do espectro. Aqui, observa-se que os picos obtidos considerando a molécula no vácuo e no meio material de Dpt afastam-se mais do pico experimental do que aquele obtido considerando o meio material das condições experimentais. A Tabela 4.2 mostra a posição dos picos e sua comparação com os picos experimentais para todas as moléculas estudadas.

Na Tabela 4.2, vemos que o pico de absorção do tetraceno teve a previsão mais distante do resultado experimental, com uma variação de 3%, o que ainda representa uma concordância excelente. Entretanto, alguns pontos devem ser comentados. Primeiramente, o pico está em

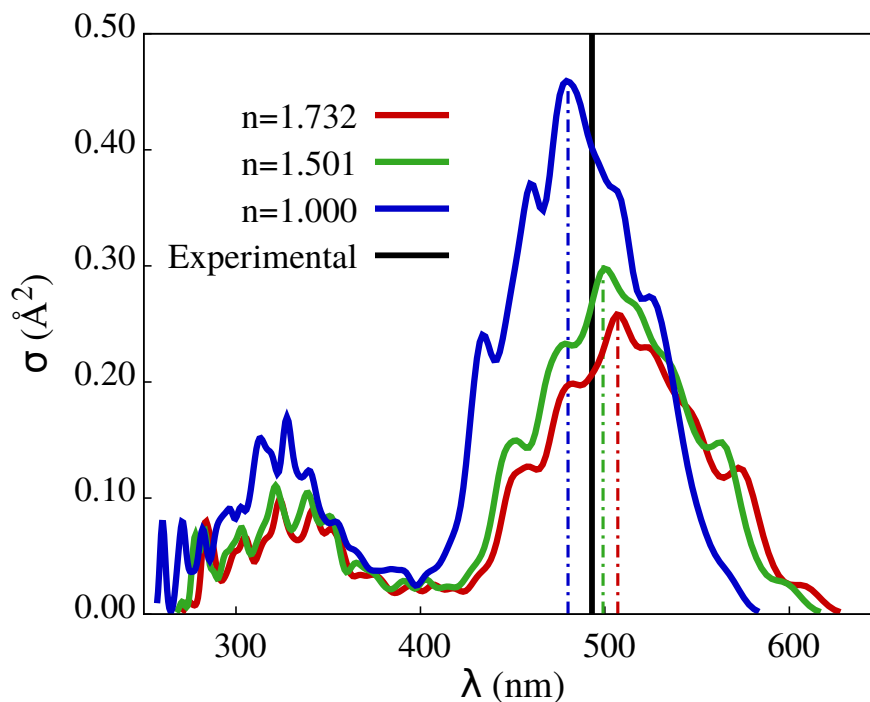


Figura 4.1: Espectro de absorção do Dpt em 3 meios diferentes. O eixo vertical apresenta a seção de choque de absorção em angstroms ao quadrado. O eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. A curva azul é o espectro de absorção da molécula no vácuo ( $n = 1$ ), a curva verde é o espectro de absorção da molécula em uma solução de benzeno ( $n=1.501$ <sup>[32]</sup>). A curva vermelha é o espectro de absorção da molécula em um meio próprio ( $n=1.732$  cf. Tabela 4.1). A linha sólida preta indica a posição do pico experimental para esta molécula em uma solução de benzeno.<sup>[33]</sup> As outras linhas tracejadas correspondem ao pico da cor correspondente.

Tabela 4.2: Posição teórica do pico dos espectros de absorção (Teo.  $\lambda_{max}$ ) e tempos de emissão (Teo.  $\tau_{emi}$ ) calculados para as 4 moléculas estudadas, comparados com dados experimentais (Exp.  $\lambda_{max}$  e Exp.  $\tau_{emi}$ ), quando disponíveis. Todos os dados correspondem às moléculas em uma solução de benzeno ( $n=1.501$ )<sup>[32]</sup>

	Dpt	Ttn	Rbn	Dnt
Teo. $\lambda_{max}$ (nm)	499	461	534	513
Exp. $\lambda_{max}$ (nm)	493 <sup>[33]</sup>	475 <sup>[33]</sup>	528 <sup>[33]</sup>	—
Teo. $\tau_{emi}$ (ns)	$12 \pm 3$	$20 \pm 5$	$11 \pm 3$	$12 \pm 3$
Exp. $\tau_{emi}$ (ns)	15.2 <sup>[33]</sup>	6.4 <sup>[33]</sup>	16.5 <sup>[33]</sup>	—

uma posição de maior energia. Isto é, a previsão teórica de 461 nm corresponde a um fóton mais energético do que o fóton experimental de 475 nm. Fisicamente, este resultado parece



---

inesperado. Em um sistema real, existem diversos efeitos que não são considerados nos cálculos teóricos. Por isso, esperamos que, além da energia calculada, seja necessário adicionar mais energia ao sistema para que ocorra a excitação. Isto é, o resultado teórico indica um mínimo de energia para a excitação do sistema. Dito isso, a concordância com o resultado experimental, considerando o erro citado, é excelente, assim como para as outras moléculas estudadas.

Os valores calculados para os tempos de emissão, apresentados na Tabela 4.2, para as moléculas Dpt e Rbn estão em excelente concordância com os resultados experimentais reportados. No caso da molécula Ttn, o resultado parece bem menos satisfatório. Entretanto, fisicamente, é esperado que o tempo de emissão teórico seja maior que o tempo de emissão experimental, em geral. Isso porque existem diversos efeitos, além da fluorescência, que resultam em uma diminuição significativa do tempo de vida da quasipartícula.

A boa concordância entre os picos de absorção teóricos e tempos de emissão com os dados experimentais apresentados na Tabela 4.2 nos dá confiança em afirmar que nossos resultados são capazes de descrever os espectros moleculares qualitativamente bem em qualquer meio. Além disso, mesmo não possuindo os dados necessários para o Dnt, tudo indica que a metodologia aqui implementada está resgatando resultados satisfatórios para esta molécula.

---

### Discussão: Pico Espúrio do Tetraceno

Na Tabela 4.2, foi reportado o resultado de 461 nm para a posição do pico teórico do tetraceno. Entretanto, este não é o verdadeiro pico obtido. A Figura 4.2 mostra o espectro obtido e vemos claramente que o pico do Ttn se encontra por volta de 275 nm. Nesta Figura, vemos também o intervalo de comprimentos de onda investigado experimentalmente e, de fato, os picos encontrados estão fora deste intervalo, na região ultravioleta do espectro luminoso. Ao limitarmos a análise do espectro do Ttn ao intervalo experimental, obtemos a Figura 4.3. É a partir deste resultado que apresentamos o pico do espectro e a comparação com o valor experimental. O espectro experimental do Ttn, retirado do artigo utilizado para comparação, é apresentado na figura 4.4.

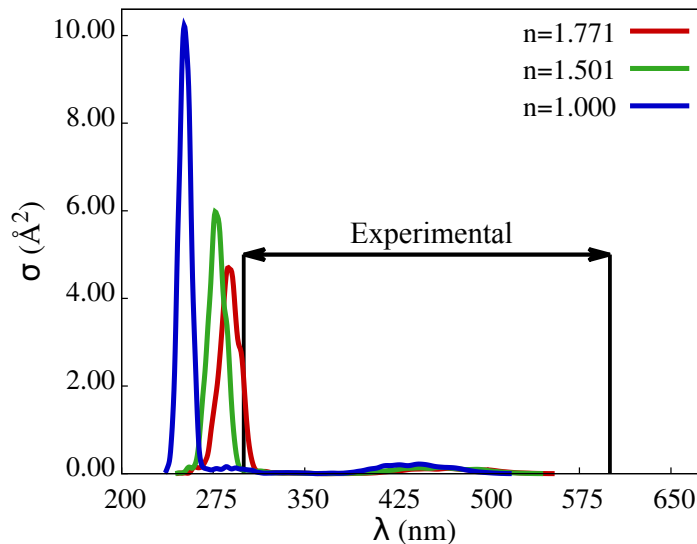


Figura 4.2: Espectros de absorção do Ttn em 3 meios diferentes obtidos teoricamente, assim como o intervalo experimental de medida representado pela seta. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a seção de choque de absorção e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. Vemos que os picos mais significativos estão fora do intervalos experimental.

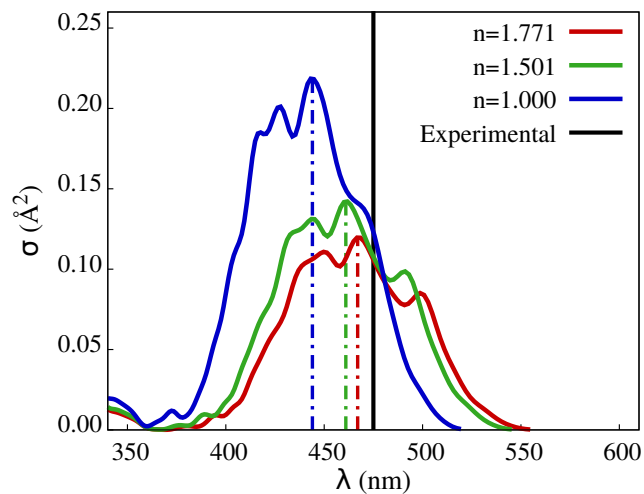


Figura 4.3: Espectros de absorção do Tn em 3 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a seção de choque de absorção e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. Esta figura apresenta apenas o intervalo experimental e pode, portanto, ser comparada diretamente. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor. A linha preta corresponde ao pico reportado experimentalmente para o Tn em um meio líquido de benzeno ( $n=1.501$ ).<sup>[33]</sup>

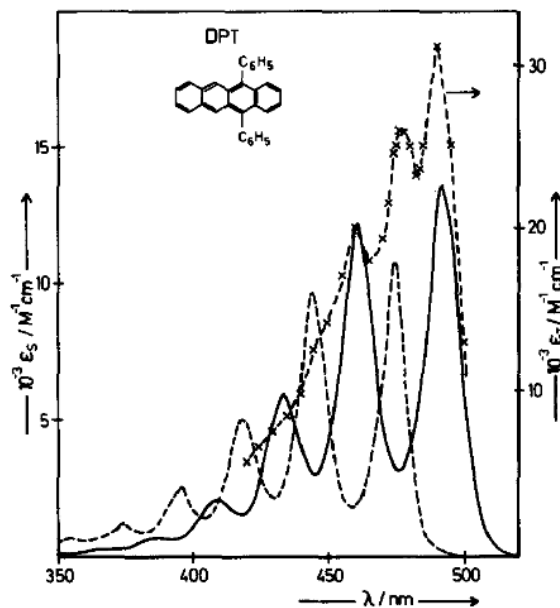


Fig. 1. Singlet absorption spectra of DPT (—) and TET (---) and triplet absorption spectrum of DPT (x-x-).

Figura 4.4: Espectros obtidos com técnicas experimentais. As moléculas estudadas aqui estão em uma solução líquida de benzeno ( $n=1.501$ ). O artigo de origem desta figura é encontrado na referência [33].

---

É interessante comentar sobre este pico, por volta de 275 nm, do Ttn. Ele se dá por uma absorção que leva o sistema de seu estado S0 (singlete fundamental) para S5 (quinta excitação do tipo singlete). Visto que esta excitação é tão energética, ela não contribui com a transferência de energia entre duas moléculas via teoria de Förster. Isto pois o fóton emitido pela molécula excitada em seu estado S1 não é energético o suficiente para excitar uma outra molécula à seu estado S5. Além disso, essa transição não contribui significativamente com o funcionamento dos OPVs. Como o espectro solar se encontra principalmente no intervalo de luz visível, esta transição que é ultravioleta será raramente excitada no sistema.

A grandeza principal para caracterizar o transporte via teoria de Förster é o raio de Förster. Calculamos os raios de Förster de cada par com os espectros obtidos (Figuras 4.1, 4.3 e cf. Apêndice A) e a Equação 2.11. O resultado é apresentado na Tabela 4.3. Nessa, também se encontram os tempos de emissão obtidos a partir da Equação 2.10 e o momento de dipolo de transição dos sistemas.

Vemos na Tabela 4.3 que os menores raios de Förster aparecem para o tetraceno como molécula **aceitadora**. Isso indica que a transferência de algum material apresentado para o tetraceno é pouco provável em relação aos outros eventos. Entretanto, quando analisamos o caso do tetraceno como molécula **doadora** (quarta linha da tabela), vemos que os raios de Förster são compráveis às outras combinações. Esperamos portanto, que uma configuração na arquitetura cascata com o tetraceno como primeiro material possa ter resultados promissores. Uma vez que a difusão do éxciton de volta para o material  $D_1$  seria pouco provável.

Tabela 4.3: Tabela de raios de Förster obtida a partir dos espectros moleculares calculados. As linhas representam a molécula doadora, enquanto as colunas representam a molécula aceitadora. Por exemplo, o valor 2.96 corresponde a transferência de excitação do Dnt para o Ttn. Todos os valores são apresentados em nanômetros. A penúltima coluna é o tempo de emissão da molécula doadora em nanosegundos. Isto é, 9.103 ns é o tempo de emissão do Dpt. A última coluna é o momento de dipolo de transição médio do ensemble em unidades de  $ea_0$ , em que  $e$  é a carga do elétron e  $a_0$  é o raio de Bohr. Importante comentar que os espectros utilizados para obtenção desses dados são aqueles obtidos quando o índice de refração considerado é de um meio formado pelo próprio material estudado. (Curvas vermelhas nos espectros apresentados neste trabalho).

		Aceitadora				$\tau_{\text{teo.}}(\text{ns})$	$\mu(ea_0)$
$R_F$ (nm)		Dnt	Dpt	Rbn	Ttn		
Doadora	Dnt	5.12	5.11	5.51	2.96	8.980	1.8
	Dpt	5.11	5.10	5.50	3.10	9.103	1.8
	Rbn	4.55	4.59	5.16	2.18	8.914	2.0
	Ttn	5.32	5.27	5.34	4.18	14.41	1.2

## 4.2 Algoritmo de Monte Carlo Cinético

Como teste do KMC, analisamos a evolução temporal da variância do deslocamento em cada direção. Para tanto, igualamos as taxas de pulo e fixamos as taxas de emissão em zero. A Figura 4.5 apresenta as posições (apenas na direção x) de um conjunto de éxcitons em função do tempo. Para esse teste foram utilizados 1000 realizações (ou rounds), cada uma representada por uma das curvas em vermelho.

O comportamento observado na Figura 4.5 é típico de um processo difusivo. Aqui é esperado que a média das trajetórias permaneça na origem e poucas destas consigam fazer um desvio maior desse ponto. Além disso é esperado que a variância seja uma função linear com o tempo. A curva em vermelho na Figura 4.6 mostra a variância (calculada para os rounds) em função do tempo.

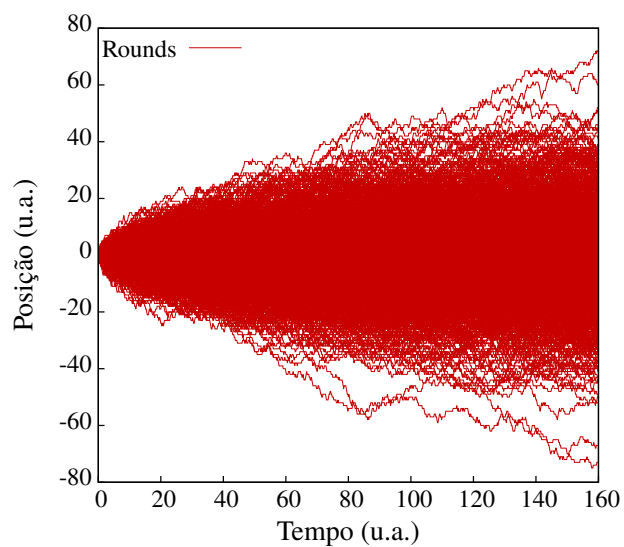


Figura 4.5: Posição dos éxcitons de todos os casos simulados em função do tempo. O eixo horizontal apresenta o tempo na simulação. O eixo vertical apresenta a posição da partícula em uma das direções.

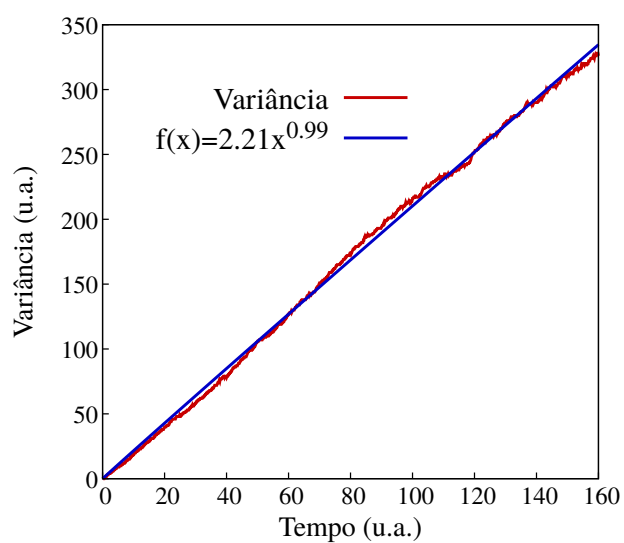


Figura 4.6: Variância da posição em cada instante do tempo. No eixo horizontal está representado o tempo de simulação. O eixo vertical apresenta a variância da posição.

---

De fato, fazendo um ajuste da variância (curva em azul) por uma função do tipo  $f(x) = ax^b$ , percebemos que o valor do expoente em  $x$  se aproxima de 1. Sendo assim, podemos caracterizar o processo observado com uma difusão do tipo normal.

Os dados de estrutura eletrônica obtidos podem ser usados em simulações: calculamos as taxas a partir das Equações 2.12 e 2.13 e utilizamos essas taxas em um algoritmo KMC para simular a camada doadora de um OPV em arquitetura cascata com 2 materiais. A Figura 4.7 ilustra um corte bidimensional da estrutura simulada. Nesta, é mostrado onde os éxcitons são criados e onde precisam chegar para serem contados como coletados — ou seja, onde pode ocorrer a separação das cargas. Também é indicado  $L$ , a espessura total da camada doadora, e  $L_1$ , o qual indica a posição da interface entre os dois materiais.

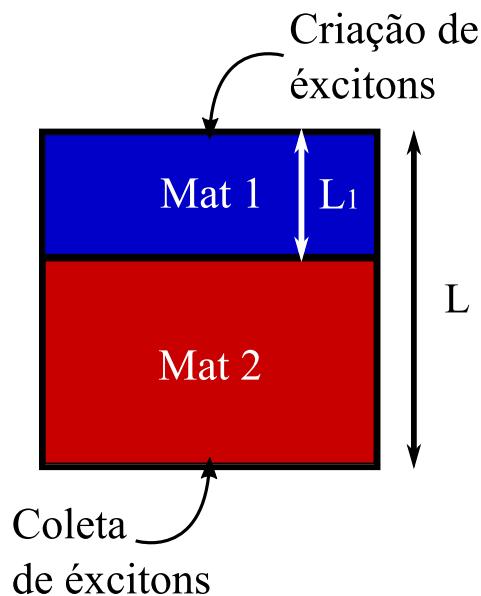


Figura 4.7: Corte bidimensional da estrutura simulada computacionalmente. Nesta está indicada o início e o fim da camada doadora. Todos os éxcitons são criados em algum sítio do plano inicial. Se um éxciton consegue atravessar toda a camada doadora sem emitir e atinge o plano final, este é contado como coletado.

Variamos a posição da interface de maneira paramétrica. Foram simulados um total de 100000 (cem mil) éxcitons — um por vez — para cada posição de interface. Inicialmente,

estudamos o efeito do tamanho da camada. Na Figura 4.8, apresentamos a porcentagem de éxcitons coletados em função da posição da interface (parâmetro  $L_1$  ilustrado na Figura 4.7) para dispositivos com tamanho total  $L = 100$  nm e  $L = 200$  nm. Estes resultados correspondem à 3 combinações diferentes de materiais, Ttn/Rbn, Rbn/Dpt e Ttn/Dpt. A notação indica o ordenamento dos materiais. Assim, Ttn/Dpt indica que Ttn faz o papel do material 1 e Dpt o do material 2, vide Figura 4.7.

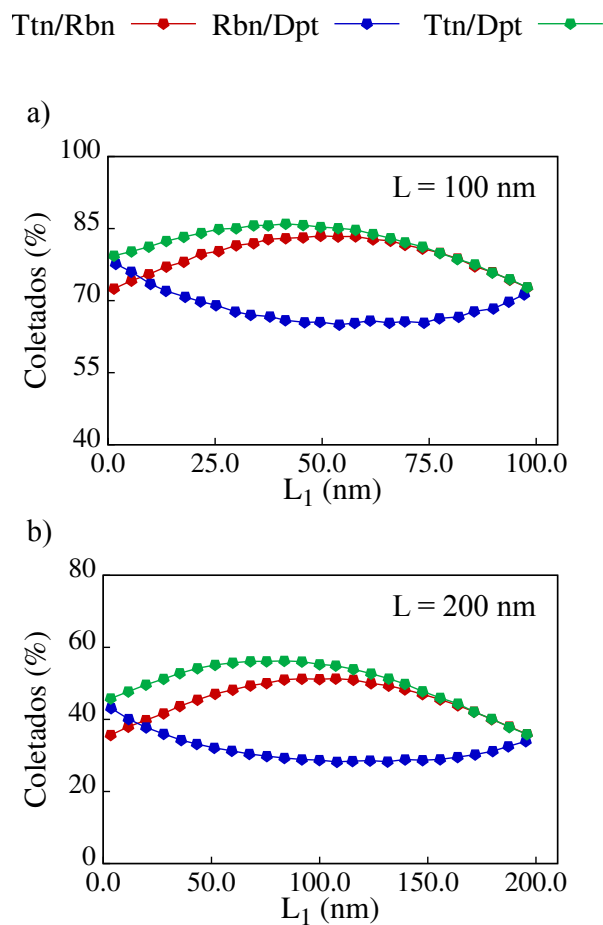


Figura 4.8: Resultados de eficiência de coleta de éxcitons para 3 combinações de materiais e para 2 tamanhos diferentes da camada doadora. Nas figuras a) e b), o eixo vertical apresenta a porcentagem de éxcitons coletados (eficiência de coleta de éxcitons) e o eixo horizontal apresenta a posição da interface em nanômetros. Cada curva corresponde à uma combinação de materiais indicada pela legenda, em que  $D_1/D_2$  indica um dispositivo formado por  $D_1$  ( $D_2$ ) como material 1 (material 2). A espessura total da camada doadora,  $L = 100$  nm na figura a) e  $L = 200$  nm na figura b), está indicada no canto superior direito de cada figura.



---

Observa-se que os comportamentos das curvas nos gráficos a) e b), da Figura 4.8, são essencialmente idênticos. Quantitativamente, a diferença ocorre em dois pontos. Primeiramente, na eficiência de coleta de éxcitons — isto é, porcentagem de éxcitons coletados — o dispositivo maior,  $L = 200$  nm, apresenta uma eficiência menor, e este resultado é esperado, uma vez que os éxcitons precisam percorrer uma distância maior até a coleta. A segunda diferença, evidentemente, é na posição da interface.  $L_1$  varia de 0 a 100 nm para o dispositivo menor e 0 a 200 nm no dispositivo maior. Entretanto, a Figura 4.8 indica que as proporções dos materiais definem o comportamento das curvas qualitativamente. Por exemplo, os pontos  $L_1 = 50$  nm na figura a) correspondem aos pontos  $L_1 = 100$  nm na figura b). Devido a isto, vamos utilizar a razão  $L_1/L$  da posição da interface  $L_1$  em relação à espessura total  $L$  do dispositivo para analisar os resultados. Este número varia de 0 a 1, valendo 0 quando o dispositivo é formado apenas por material 2 e valendo 1 quando o dispositivo é formado apenas por material 1 (c.f. Figura 4.7). Utilizando essa notação, a Figura 4.8 se torna a Figura 4.9. Por fim, nota-se que estas curvas possuem pontos de otimização. Isto é, existe um valor de  $L_1/L$ , para cada combinação de materiais, que apresenta a eficiência máxima.

Ttn/Rbn —●— Rbn/Dpt —●— Ttn/Dpt —●—

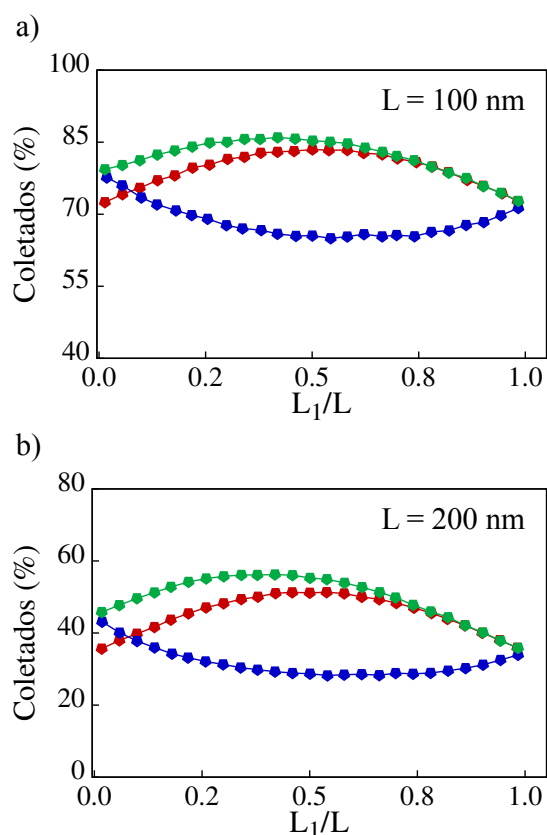


Figura 4.9: Resultados de eficiência de coleta de éxcitons para 3 combinações de materiais e para 2 tamanhos diferentes da camada doadora. Nas figuras a) e b), o eixo vertical apresenta a porcentagem de éxcitons coletados (eficiência de coleta de éxcitons) e o eixo horizontal apresenta a proporção de material 1  $L_1/L$ . Cada curva corresponde à uma combinação de materiais indicada pela legenda. A espessura total da camada doadora,  $L = 100$  nm na figura a) e  $L = 200$  nm na figura b), está indicada no canto superior direito de cada figura.

Queremos analisar e determinar a combinação de materiais que possui a melhor performance dentre todas. Para isso, determinamos a curva de eficiência para cada combinação de materiais e encontramos o ponto de otimização. Estas curvas encontram-se no Apêndice B. Em seguida, na Figura 4.10, concatenamos a melhor performance de cada combinação, assim como sua configuração otimizada (razão  $L_1/L$ ). Percebemos o resultado previsto em que a combinação mais eficiente possui o tetraceno como primeiro material (56.2% de éxcitons coletados) e a menos eficiente possui essa molécula como segundo material (6.4% de éxcitons coletados).

Podemos também analisar a performance dos dispositivos formados por apenas uma camada (diagonal da Figura 4.10). O dispositivo formado apenas por Rbn possui a menor eficiência máxima de éxcitons coletados, com 34.9%. Porém, alguns dispositivos em arquitetura cascata que possuem esse material obtiveram maiores eficiências, como Rbn/Dpt com 43.1% e Ttn/Rbn com 51.3%. Fica evidente, portanto, a capacidade do efeito cascata melhorar o transporte de éxcitons na camada doadora de um OPV.

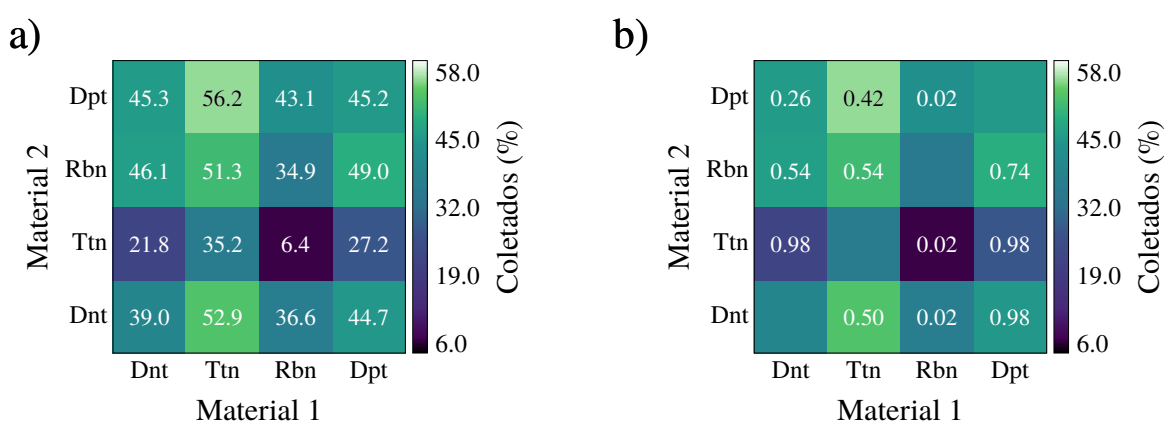


Figura 4.10: *Heatmaps* das melhores performances. A figura a) mostra a melhor performance de cada combinação de materiais estudada. O material 1 é indicado no eixo horizontal e o material 2 é indicado no eixo vertical. A cor indica a porcentagem de éxcitons coletados e o texto em cada quadrado é esta porcentagem. Ou seja, a combinação Ttn/Rbn possui uma porcentagem de éxcitons coletados máxima de 51.3%. A figura b) Representa exatamente o mesmo resultado com a diferença que o texto em cada quadrado indica a proporção  $L_1/L$  da razão de espessura da camada de material 1 em relação à espessura total. Note que não faz sentido indicar esta proporção quando os dois materiais são iguais (diagonal sem texto da figura).

Vemos que os dispositivos que possuem o Rbn na segunda camada têm a tendência de diminuir a espessura desta subcamada (linha 2 da Figura 4.10 b)). Isto é, os dispositivos Ttn/Rbn e Dnt/Rbn têm 54% de material 1 e 46% de Rbn, enquanto o dispositivo Dpt/Rbn tem 74% de material 1 e 26% de Rbn. O motivo é discutido a partir dos resultados apresentados na Figura 4.10 a). Como mencionado, o Rbn possui a pior eficiência máxima de coleta de éxcitons. Ou seja, a camada pura de Rbn não é tão eficiente quanto as outras para este transporte

---

direcional que estamos interessados e isso é refletido na estrutura do dispositivo. Similarmente, o dispositivo formado por uma única camada de Ttn possui a segunda pior performance com 35.2% de eficiência. Entretanto, a transferência de éxcitons do Ttn para outra dessas moléculas é muito eficiente ( $R_F \approx 5$  nm) em relação à transferência inversa ( $R_F \approx 3$  nm). Isto pois a taxa dos eventos depende da sexta potência do Raio de Förster, Equação 2.14. Por conta disso, existe alguma configuração que balanceia o transporte, não tão efetivo, na camada de Ttn e pode melhorar a eficiência do dispositivo. Vide o dispositivo mais eficiente encontrado aqui Ttn/Dpt com 42% de Ttn e 56.2% de eficiência de coleta de éxcitons.

A baixa eficiência no transporte de éxcitons em Ttn (35.2% para uma camada pura, Figura 4.10 a)) ocorre apesar do tempo de emissão elevado do dispositivo ( $\tau_{\text{emi}} \approx 14$  ns, Tabela 4.3). Isso pois a probabilidade de algum evento acontecer é uma razão das taxas (c.f. Equação 3.1) e todas as taxas são proporcionais a  $k_{\text{emi}}$  (c.f. Equações 2.13 e 2.14). Logo, as probabilidades não dependem do tempo de emissão. Dessa forma, a única alteração que ocorre é no passo de tempo  $dt = \left(\sum_j K_j\right)^{-1}$ , que caracteriza a escala de tempo dos processos. Esse resultado ilustra a utilidade do raio de Förster para análise da dinâmica de éxcitons.

Quanto às proporções da espessura das camadas, é importante analisar os resultados como um todo. Nos casos em que o Ttn corresponde ao segundo material (linha 3 da Figura 4.10), temos casos otimizados em que este ocupa quase toda a camada doadora (98% no caso Dnt/Ttn) e um caso em que ele ocupa a menor parte possível desta camada (2% no caso Rbn/Ttn). Entretanto, ao analisarmos a curva destes casos apresentadas no Apêndice B, Figuras B.1 e B.3, vemos que essas duas composições de camada correspondem à resultados simétricos. Isto é, a composição de 98% de Ttn é tão eficiente quanto a de 2% de Ttn nestes casos.

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudamos as propriedades optoeletrônicas de alguns materiais e avaliamos as características do transporte de energia de um dispositivo construído com base em uma arquitetura em cascata. Para essa finalidade, utilizamos métodos de DFT e TD-DFT para a descrição da estrutura eletrônica das moléculas de Dnt, Dpt, Rbn e Ttn. Para o estudo da dinâmica dos portadores de energia utilizou-se um algoritmo de Monte Carlo Cinético em que as taxas foram obtidas via teoria de Förster.

Como primeiro resultado de cálculos de estrutura eletrônica (Tabela 4.1), mostramos como o método de  $\omega$ -tuning, Seção 2.2, é eficiente para os 4 sistemas moleculares estudados aqui. Isto é, minimizar a função  $J(\omega)$  implica usar um funcional que descreve melhor as propriedades do sistema molecular. Com o funcional otimizado calculamos os espectros de absorção e emissão das moléculas — via método dos ensembles nucleares — e mostramos como o índice

---

de refração possui um papel importante neste cálculo. Os resultados mostrados na Tabela 4.2 apresentam uma excelente concordância com os resultados experimentais. Dessa forma, validamos o uso do método dos ensembles nucleares para obtenção teórica de espectros moleculares, assim como outras propriedades optoeletrônicas.

A partir dos resultados de algoritmo de Monte Carlo Cinético apresentados aqui, podemos levantar alguns pontos. Mostramos na Figura 4.8 que de fato existe uma otimização associada a posição da interface  $D_1/D_2$  e que a análise dos dispositivos pode ser feita a partir das proporções dos materiais. Além disso, a Figura 4.10 nos mostra o comportamento otimizado de todos os casos aqui estudados com dois materiais. De todos os dispositivos simulados o mais eficiente no transporte de éxcitons, com eficiência de 56.2%, possui camada doadora  $T_{tn}/D_{pt}$  com 42% de  $T_{tn}$ . De maneira geral, os dispositivos com  $T_{tn}/D_2$  tiveram as melhores performances enquanto os dispositivos  $D_1/T_{tn}$  tiveram as piores performances. Isto evidencia claramente a importância do ordenamento das camadas num dispositivo em cascata. Isto é, se o objetivo é combinar materiais para que a absorção de luz ocorra numa região maior do espectro solar, por exemplo, é importante avaliar o ordenamento desses materiais na camada, assim como a proporção ideal de uma para a outra. Indicamos como esse ordenamento pode ser previsto a partir dos  $R_F$ . Ou seja, a partir dos espectros moleculares.

Em suma, mostramos como obter descrições acuradas de propriedades optoeletrônicas de moléculas orgânicas via  $\omega$ -tuning e método dos Ensembles Nucleares no contexto da teoria do funcional densidade e de sua extensão dependente do tempo. Fomos capazes, a partir dessas propriedades, de estudar a arquitetura em cascata da camada doadora de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, OPVs. Isso foi feito por meio de uma simulação de um algoritmo de Monte

---

Carlo Cinético. Com isto, podemos entender que o ordenamento de materiais desempenha um papel muito relevante, e que as proporções de cada camada podem ser consideradas para obtenção de uma melhor performance do OPV. Este trabalho possui perspectivas interessantes para estudos futuros. Por exemplo, podemos avaliar sistemas moleculares diferentes dos quatro apresentados, analisar como a divisão da camada doadora em mais subcamadas afeta a performance do dispositivo e considerar efeitos físicos não tratados aqui. Por exemplo, a aniquilação de éxcitons.

## APÊNDICE A

### ESPECTROS MOLECULARES OBTIDOS

Este apêndice contém os espectros moleculares obtidos que não foram discutidos no texto.

#### A.1 Dnt

##### A.1.1 Absorção

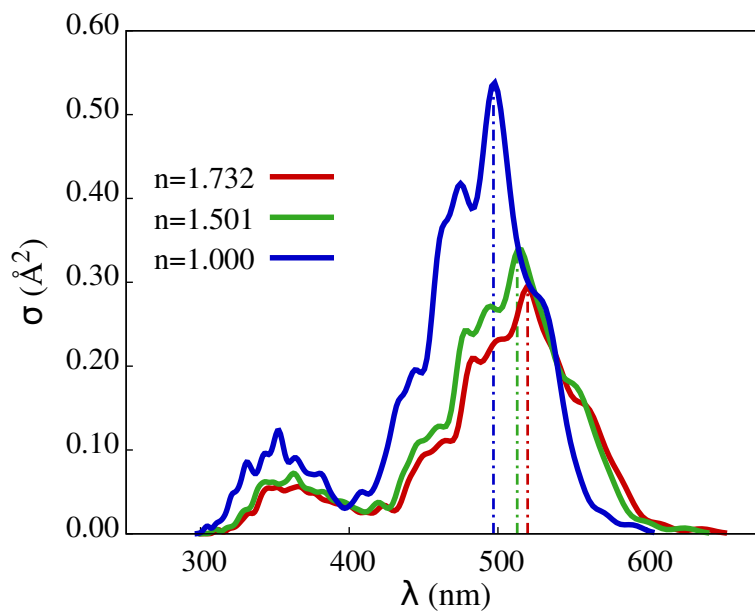


Figura A.1: Espectros de absorção do Dnt em 3 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a seção de choque de absorção e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor.



---

## A.1.2 Emissão

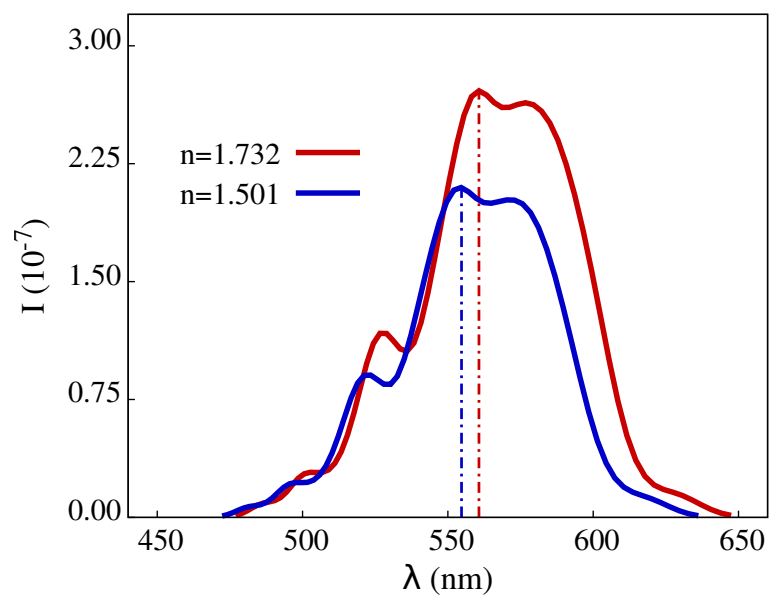


Figura A.2: Espectros de emissão do Dnt em 2 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a taxa diferencial de emissão e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor.

---

## A.2 Dpt

### A.2.1 Absorção

O espectro de absorção do Dpt foi apresentado no texto na Figura 4.1 na página 32.

### A.2.2 Emissão

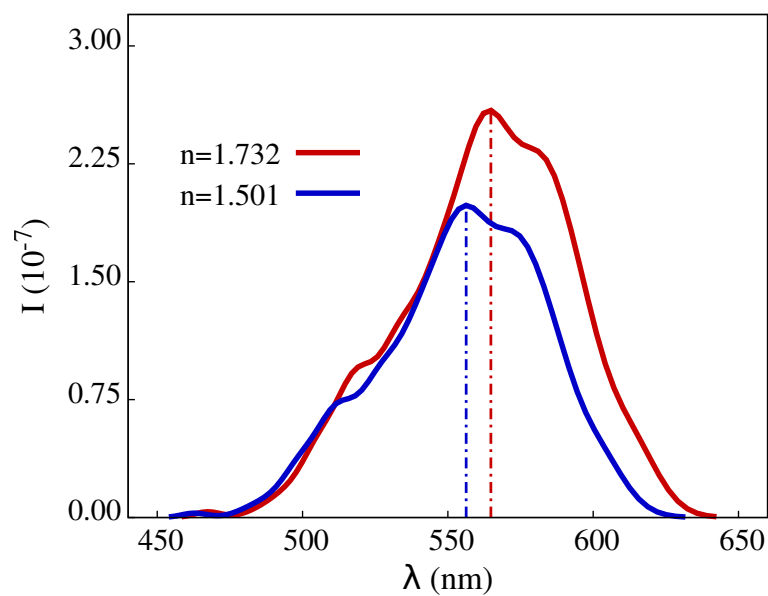


Figura A.3: Espectros de emissão do Dpt em 2 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a taxa diferencial de emissão e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor.

---

## A.3 Rbn

### A.3.1 Absorção

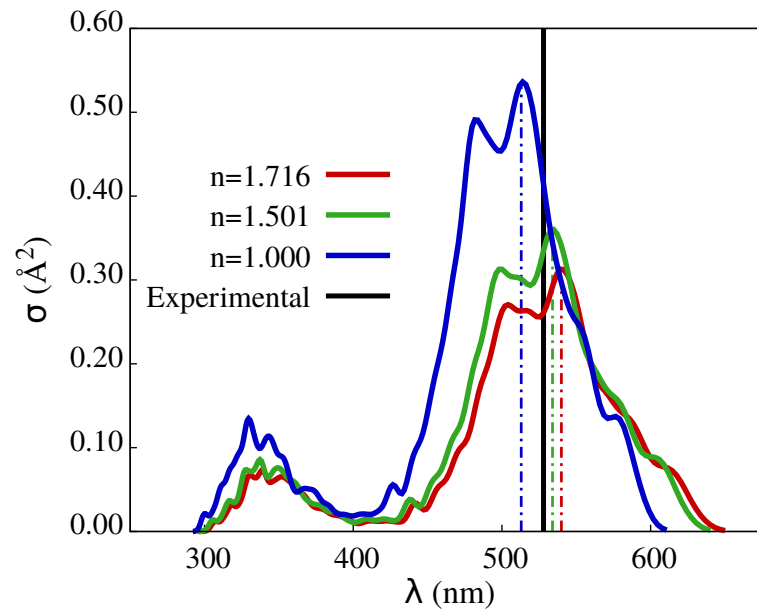


Figura A.4: Espectros de absorção do Rbn em 3 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a seção de choque de absorção e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor. A linha preta corresponde ao pico reportado experimentalmente para o Rbn em um meio líquido de benzeno ( $n=1.501$ ).<sup>[33]</sup>

### A.3.2 Emissão

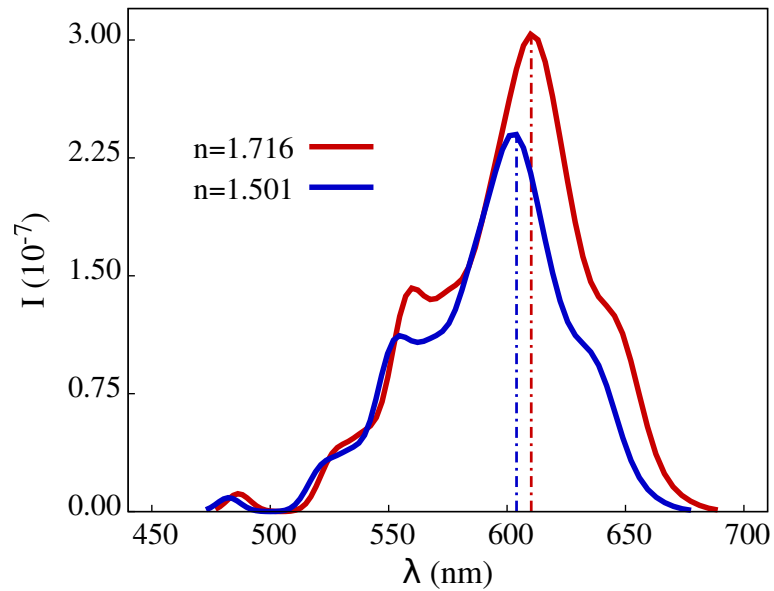


Figura A.5: Espectros de emissão do Rbn em 2 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a taxa diferencial de emissão e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor.

---

## A.4 Ttn

### A.4.1 Absorção

O espectro de absorção do Ttn foi apresentado no texto na Figura 4.3 na página 35.

### A.4.2 Emissão

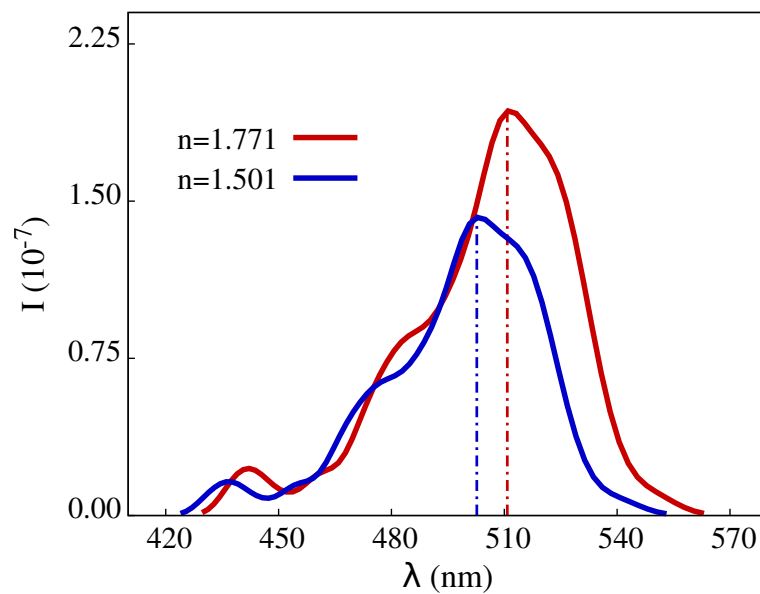


Figura A.6: Espectros de emissão do Ttn em 2 meios diferentes obtidos teoricamente. Cada curva corresponde à um meio diferente cujos índices de refração estão apresentados na legenda. O eixo vertical apresenta a taxa diferencial de emissão e o eixo horizontal apresenta o comprimento de onda do fóton em nanômetros. As linhas verticais coloridas correspondem aos picos dos espectros de mesma cor.

## APÊNDICE B

### RESULTADOS DE MONTE CARLO CINÉTICO

Este apêndice possui os resultados obtidos com o algoritmo de KMC implementado. São uma série de painéis, todos com a mesma estrutura. Com as curvas aqui apresentadas, podemos ter uma melhor noção do efeito da proporção dos materiais na camada doadora de um OPV. Todos os resultados apresentados correspondem à simulação de uma camada doadora de 200 nm de espessura em cada direção. Cada simulação é um total de 100000 (cem mil) vezes com um éxciton em cada.

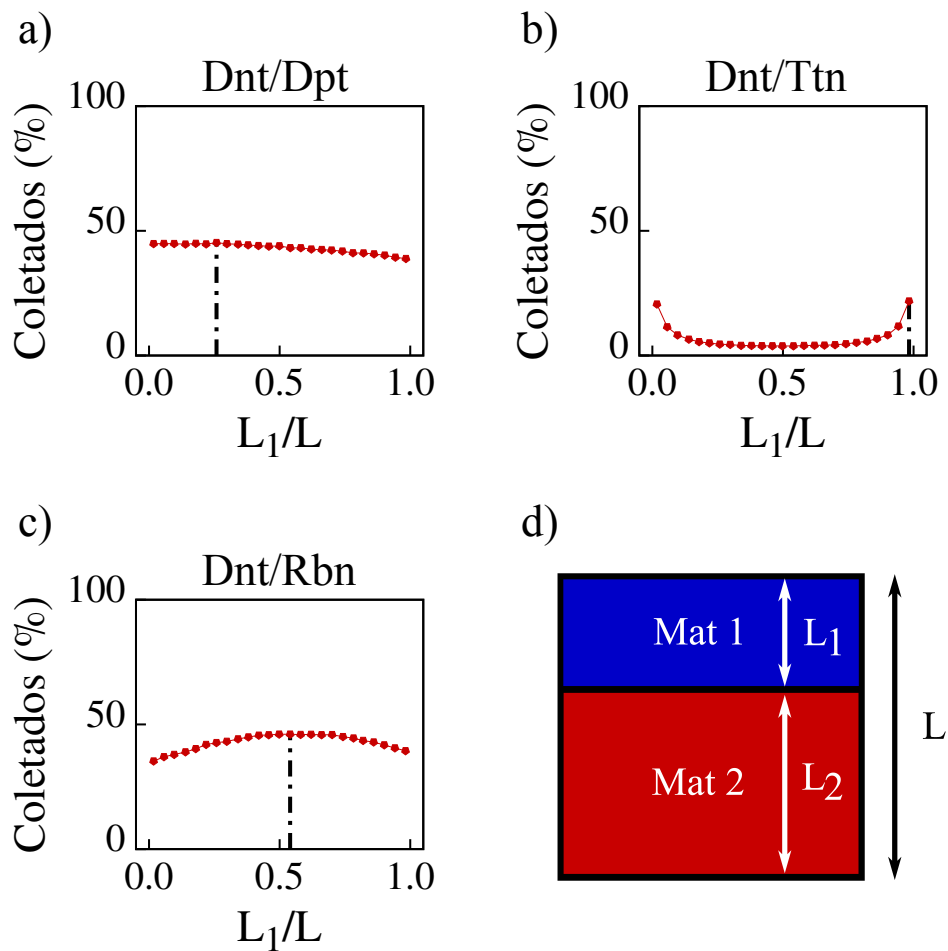


Figura B.1: Painel com os resultados da simulação KMC para 3 combinações diferentes de materiais. As figuras a), b) e c) possuem a mesma estrutura. No eixo vertical está a porcentagem de éxcitons coletados e no eixo horizontal está a razão  $L_1/L$  da espessura da camada  $D_1$  em relação à camada total. Cada figura corresponde à uma combinação diferente indicada pelo texto acima do gráfico. A reta vertical preta corresponde ao ponto que obteve a melhor performance em cada caso. A figura d) é uma representação bidimensional da estrutura tridimensional simulada. Os éxcitons são todos criados no início da camada  $D_1$ , isto é no topo da figura. Um éxciton é dito coletado quando atinge o final da camada  $D_2$ , isto é a parte inferior da figura. As setas indicam o tamanho de cada camada. Todos esses gráficos foram obtidos para  $L = 200nm$ .

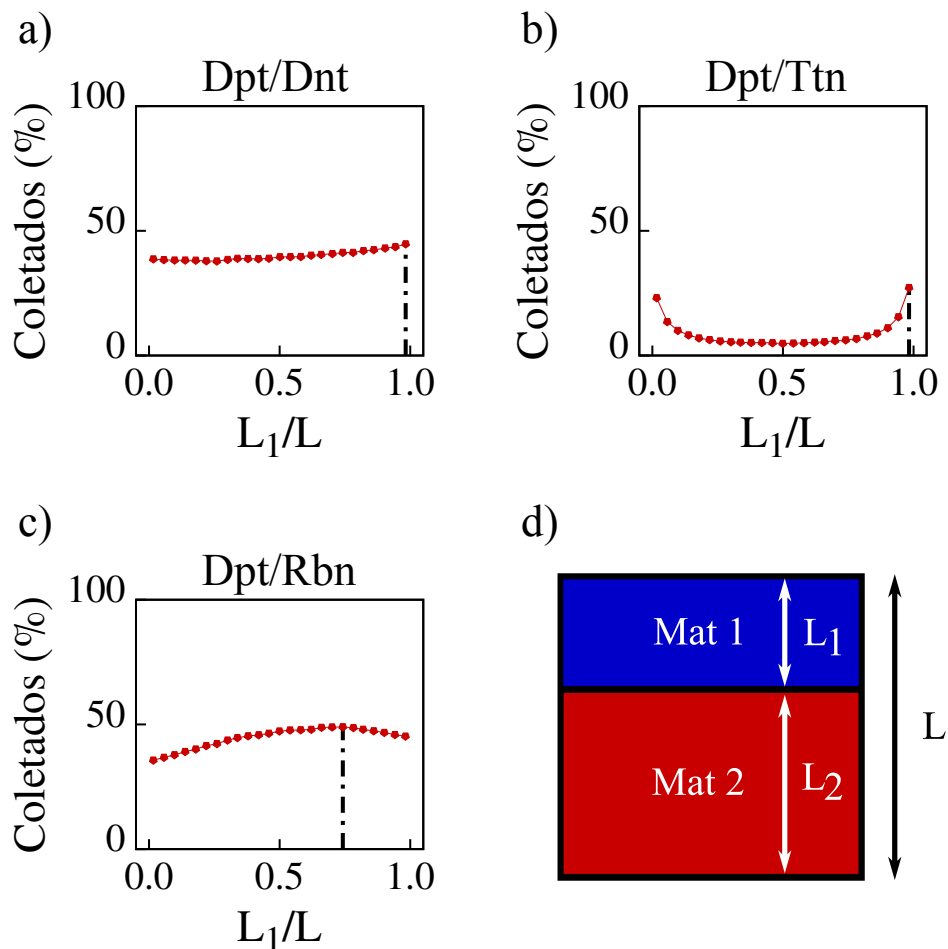


Figura B.2: Painel com os resultados da simulação KMC para 3 combinações diferentes de materiais. As figuras a), b) e c) possuem a mesma estrutura. No eixo vertical está a porcentagem de éxcitons coletados e no eixo horizontal está a razão  $L_1/L$  da espessura da camada  $D_1$  em relação à camada total. Cada figura corresponde à uma combinação diferente indicada pelo texto acima do gráfico. A reta vertical preta corresponde ao ponto que obteve a melhor performance em cada caso. A figura d) é uma representação bidimensional da estrutura tridimensional simulada. Os éxcitons são todos criados no início da camada  $D_1$ , isto é no topo da figura. Um éxciton é dito coletado quando atinge o final da camada  $D_2$ , isto é a parte inferior da figura. As setas indicam o tamanho de cada camada. Todos esses gráficos foram obtidos para  $L = 200nm$ .



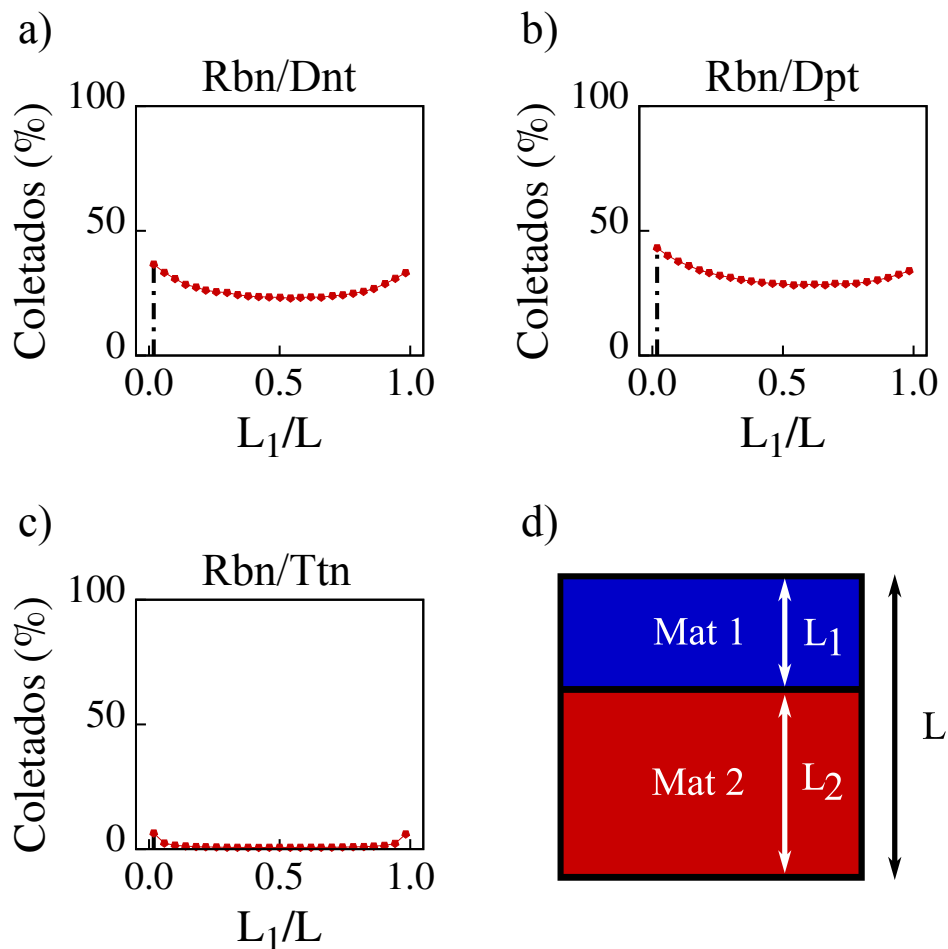


Figura B.3: Painel com os resultados da simulação KMC para 3 combinações diferentes de materiais. As figuras a), b) e c) possuem a mesma estrutura. No eixo vertical está a porcentagem de éxcitons coletados e no eixo horizontal está a razão  $L_1/L$  da espessura da camada  $D_1$  em relação à camada total. Cada figura corresponde à uma combinação diferente indicada pelo texto acima do gráfico. A reta vertical preta corresponde ao ponto que obteve a melhor performance em cada caso. A figura d) é uma representação bidimensional da estrutura tridimensional simulada. Os éxcitons são todos criados no início da camada  $D_1$ , isto é no topo da figura. Um éxciton é dito coletado quando atinge o final da camada  $D_2$ , isto é a parte inferior da figura. As setas indicam o tamanho de cada camada. Todos esses gráficos foram obtidos para  $L = 200nm$ .

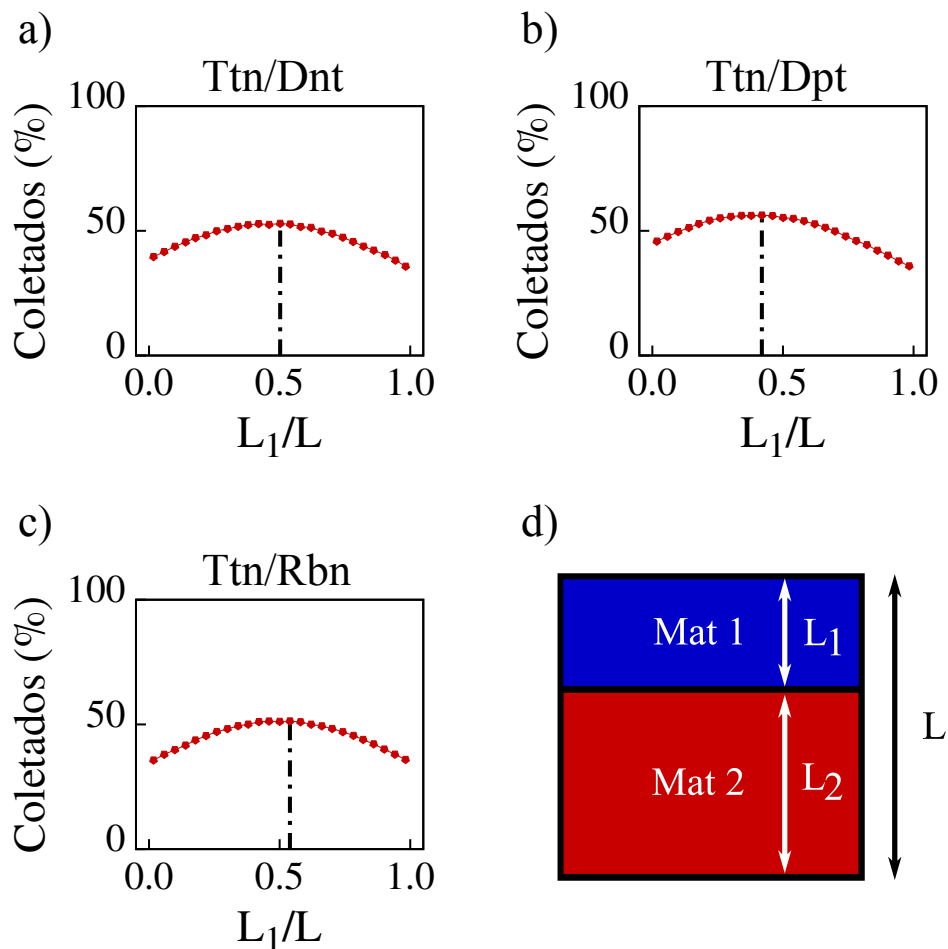


Figura B.4: Painel com os resultados da simulação KMC para 3 combinações diferentes de materiais. As figuras a), b) e c) possuem a mesma estrutura. No eixo vertical está a porcentagem de éxcitons coletados e no eixo horizontal está a razão  $L_1/L$  da espessura da camada  $D_1$  em relação à camada total. Cada figura corresponde à uma combinação diferente indicada pelo texto acima do gráfico. A reta vertical preta corresponde ao ponto que obteve a melhor performance em cada caso. A figura d) é uma representação bidimensional da estrutura tridimensional simulada. Os éxcitons são todos criados no início da camada  $D_1$ , isto é no topo da figura. Um éxciton é dito coletado quando atinge o final da camada  $D_2$ , isto é a parte inferior da figura. As setas indicam o tamanho de cada camada. Todos esses gráficos foram obtidos para  $L = 200nm$ .

## APÊNDICE C

## SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

O desenvolvimento desta seção é baseado na teoria apresentada no livro “*Modern Quantum Mechanics*” [34].

O formalismo de segunda quantização é uma forma conveniente e elegante de tratar sistemas com várias partículas. Para isso, definimos um *ket* de multi-estados  $|n_1, n_2, \dots\rangle$ . Em que  $n_i$  é o número de partículas em um estado  $i$  e  $|\rangle = |0, 0, 0, \dots\rangle$ , chamado estado de vácuo, representa o estado sem nenhuma partícula. Também definimos  $\langle |$ , tal que  $\langle | \rangle = 1$  e  $|\rangle \langle | = \hat{1}$ , com  $\hat{1}$  sendo o operador identidade. Podemos usar os auto-estados  $i$  de diferentes operadores para escrever o *ket* de multi-estados, portanto essa notação possui alguma ambiguidade. Na prática definimos operadores de criação e aniquilação de partículas para cada estado de algum operador.

Consideremos, como exemplo, o operador de momento linear  $\hat{P}$ , com auto-estados de uma partícula  $|k_i\rangle$  e autovalores  $\hbar k_i$ , tal que  $\hat{P} |k_i\rangle = \hbar k_i |k_i\rangle$ . Os operadores de criação

---

e aniquilação de auto-estados de  $\hat{P}$  — denotados  $a_i^\dagger$  e  $a_i$  — são definidos como segue pelas equações

$$a_i^\dagger | \rangle = |k_i\rangle, \quad (\text{C.1})$$

$$a_i | \rangle = 0, \quad (\text{C.2})$$

$$\langle | a_i^\dagger = 0, \quad (\text{C.3})$$

$$\langle | a_i = \langle k_i|, \quad (\text{C.4})$$

$$\langle k_i| a_i^\dagger = \langle | a_i a_i^\dagger = \langle | e \quad (\text{C.5})$$

$$a_i |k_i\rangle = a_i a_i^\dagger | \rangle = | \rangle. \quad (\text{C.6})$$

Com esses operadores, ao invés de usarmos a notação  $|n_1, n_2, \dots\rangle$  escrevemos simplesmente um estado genérico  $|\psi\rangle$  e indicamos a sequência de operadores que devem ser aplicadas ao estado de vácuo para criar  $|\psi\rangle$ . Por exemplo,  $|\psi\rangle = |k_i k_j\rangle = a_i^\dagger a_j^\dagger | \rangle$  que corresponde a um estado com uma partícula no estado  $i$  e outra no estado  $j$  do operador  $\hat{P}$ . A ordem de aplicação desses operadores é importante e será discutida mais adiante.

Se quisermos utilizar os auto-estados de outro operador, como o operador de posições, para descrever o estado de multi-partículas consideramos primeiramente o estado de uma única partícula na notação usual da mecânica quântica, Equação C.7 e C.8, em que  $|l_j\rangle$  é o auto-estado de uma partícula desse novo operador. Isto é, consideramos as equações para mudança de base.

---


$$|k_i\rangle = \sum_j |l_j\rangle \langle l_j|k_i\rangle. \quad (\text{C.7})$$

$$\langle k_i| = \sum_j \langle k_i|l_j\rangle \langle l_j|. \quad (\text{C.8})$$

Logo, para os operadores de criação e aniquilação, temos

$$a_i^\dagger = \sum_j b_j^\dagger \langle l_j|k_i\rangle \quad \text{e} \quad (\text{C.9})$$

$$a_i = \sum_j b_j \langle k_i|l_j\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Em que, evidentemente,  $b_j^\dagger$  cria o estado  $|l_j\rangle$  quando atua no estado de vácuo e  $b_j$  é o operador de aniquilação correspondente. Uma vez definida a mudança de base, vamos passar a tratar os operadores  $a^\dagger$  e  $a$  como operadores genéricos e não mais como operadores de criação e aniquilação associados à  $\hat{P}$ . Com isso, vamos sempre indicar quando  $a^\dagger$  e  $a$  tratarem de operadores específicos.

## C.1 Partículas Idênticas e Comutação de Operadores

Sabemos bem que na natureza podemos classificar todas as partículas elementares em apenas dois tipos, chamadas bósons e férmions. Os bósons (férmions) são ditos simétricos (antissimétricos) pela permutação de duas partículas. Isto é, um sistema físico (sistema 1) composto por diversas partículas será descrito por algum vetor de estado  $|\psi_1\rangle$ . Se existirem pelo

---

menos duas partículas idênticas nesse sistema (por exemplo dois elétrons), podemos definir um sistema físico que se obtém ao trocar essas duas partículas (sistema 2), descrito por algum vetor de estado  $|\psi_2\rangle$ . Matematicamente, definimos um operador  $\hat{A}$  que troca essas duas partículas, assim  $|\psi_2\rangle = \hat{A}|\psi_1\rangle$ . Note que devemos ter um operador desse para cada par de partículas idênticas do sistema. Dessa forma, a aplicação de  $\hat{A}$  duas vezes no estado  $|\psi_1\rangle$  deve retornar o sistema ao mesmo estado  $|\psi_1\rangle$ , identicamente. O que implica em  $\hat{A}^2|\psi_1\rangle = \hat{1}|\psi_1\rangle$ . Portanto,  $|\psi_1\rangle$  é auto-estado de  $\hat{A}^2$  com autovalor 1. Ou seja,  $\hat{A}|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle$ . De fato, sabemos que todo sistema físico descrito por algum vetor de estado  $|\psi\rangle$  sempre é auto-estado de  $\hat{A}$  com autovalor  $\pm 1$  e o sinal depende apenas das partículas que são trocadas. Dessa forma, são definidos os bósons e os férmions. A troca de 2 bósons (férmions) idênticos é tal que  $\hat{A}|\psi\rangle = +|\psi\rangle$  ( $\hat{A}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ ). Nas equações que seguem, o sinal de cima sempre corresponde aos bósons e o sinal de baixo aos férmions. No contexto da segunda quantização, essa propriedade é obtida pela definição nas Equações C.11 e C.12.

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\rangle = \pm a_j^\dagger a_i^\dagger |\rangle. \quad (\text{C.11})$$

$$\langle | a_i a_j = \pm \langle | a_j a_i. \quad (\text{C.12})$$

Note que essas equações implicam em  $a_i^\dagger a_i^\dagger = a_i a_i = 0$  para férmions. Isto significa que é impossível a realização de um sistema físico em que dois férmions ocupam o mesmo estado. Esta é, na teoria da segunda quantização, a manifestação do princípio de exclusão de Pauli. As consequências deste são observadas na natureza constantemente. Essas equações são muito importantes e serão utilizadas mais à frente.

---

Para finalizar essa seção, fazemos a última definição e agrupamos ela com as anteriores. É possível mostrar que uma teoria auto-consistente e que possui respaldo com observações experimentais é obtida quando definimos as relações  $a_i a_j^\dagger \mp a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$ . Em que é omitido o operador de identidade à direita da equação e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker.

Finalmente, as chamadas relações de comutação dos operadores de criação e aniquilação em segunda quantização são

$$a_i^\dagger a_j^\dagger \mp a_j^\dagger a_i^\dagger = 0, \quad (\text{C.13})$$

$$a_i a_j \mp a_j a_i = 0, \quad (\text{C.14})$$

$$a_i a_j^\dagger \mp a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}. \quad (\text{C.15})$$

## C.2 Operadores em Segunda Quantização

Vamos considerar 2 tipos de operadores nessa seção. Aqueles que dependem dos parâmetros de uma partícula (energia cinética, interação da partícula com meio externo, etc...) e aqueles que dependem dos parâmetros de duas partículas (interação eletromagnética, interação de spin, etc...). Ainda assim, os métodos aqui apresentados para definição desses operadores podem ser generalizados para descrever operadores que dependam dos parâmetros de mais partículas, mesmo que não existam na natureza. Começamos definindo o operador  $\hat{N}_i = a_i^\dagger a_i$  e mostramos que ele serve para contar quantas partículas ocupam o estado  $i$  em um vetor  $|\psi\rangle = |k\dots i\dots i\dots l\rangle = a_k^\dagger \dots a_i^\dagger \dots a_i^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle$  (o estado  $i$  aparece algum número  $n_i$  de vezes). De maneira geral, usamos a Equação C.13 para permutar os operadores  $a_i^\dagger$  para a esquerda e obte-

---

mos

$$|\psi\rangle = (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle. \quad (\text{C.16})$$

Em que  $p_m$  é o número de permutações necessárias para colocar o  $m$ -ésimo operador de criação à esquerda. Antes de calcular  $\hat{N}_i |\psi\rangle$ , consideramos  $\hat{N}_i a_j^{\dagger}$ .

$$\begin{aligned} \hat{N}_i a_j^{\dagger} &= a_i^{\dagger} a_i a_j^{\dagger} \\ &= a_i^{\dagger} (\delta_{ij} \pm a_j^{\dagger} a_i) \\ &= \delta_{ij} a_i^{\dagger} \pm (\pm) a_j^{\dagger} a_i^{\dagger} a_i \\ \hat{N}_i a_j^{\dagger} &= \delta_{ij} a_i^{\dagger} + a_j^{\dagger} \hat{N}_i. \end{aligned}$$

Essa equação nos leva à cogitar a fórmula geral  $\hat{N}_i a_j^{\dagger n} = n \delta_{ij} a_i^{\dagger n} + a_j^{\dagger n} \hat{N}_i$ . A prova dessa expressão é por indução finita, em que já provamos o caso  $n = 1$ . Supomos que a fórmula vale para  $n = k$  e calculamos para  $n = k + 1$ . Assim,

$$\begin{aligned} \hat{N}_i a_j^{\dagger k+1} &= (\hat{N}_i a_j^{\dagger k}) a_j^{\dagger} \\ &= (k \delta_{ij} a_i^{\dagger k} + a_j^{\dagger k} \hat{N}_i) a_j^{\dagger} \\ &= k \delta_{ij} a_i^{\dagger k+1} + a_j^{\dagger k} (\delta_{ij} a_i^{\dagger} + a_j^{\dagger} \hat{N}_i) \\ &= (k + 1) \delta_{ij} a_i^{\dagger k+1} + a_j^{\dagger k+1} \hat{N}_i. \end{aligned}$$

Dessa forma, vemos que  $\hat{N}_i a_j^{\dagger} = a_j^{\dagger} \hat{N}_i$ , para  $i \neq j$ .



---

Finalmente, podemos analisar a aplicação de  $\hat{N}_i$  no vetor  $|\psi\rangle$  da Equação C.16. Temos

$$\begin{aligned}
\hat{N}_i |\psi\rangle &= (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} \hat{N}_i a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle \\
&= (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} (n_i \delta_{ii} a_i^{\dagger n_i} + a_i^{\dagger n_i} \hat{N}_i) a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle \\
&= n_i (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle + (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} \hat{N}_i a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle \\
&= n_i (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} | \rangle + (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} \hat{N}_i | \rangle \\
&= n_i |\psi\rangle + (\pm 1)^{p_1} \dots (\pm 1)^{p_{n_i}} a_i^{\dagger n_i} a_k^{\dagger} \dots a_l^{\dagger} (a_i^{\dagger} a_i) | \rangle \\
&= n_i |\psi\rangle + 0 \\
\hat{N}_i |\psi\rangle &= n_i |\psi\rangle .
\end{aligned}$$

Ou seja,  $\hat{N}_i$  conta quantas partículas estão no estado  $i$  em  $|\psi\rangle$ .

Agora que temos um operador que conta o número de partículas em algum determinado estado, podemos definir os operadores de uma partícula em segunda quantização. Suponha que temos algum operador  $\hat{h}$  de uma partícula e usamos os seus auto-estados para construir o estado de multi-partículas  $|\psi\rangle$ . Esperamos, portanto, que  $\hat{h} |\psi\rangle = \sum_i n_i h_i |\psi\rangle$ , em que  $h_i$  são os autovalores de  $\hat{h}$  e  $n_i$  é o número de partículas no estado com autovalor  $h_i$ . Isso nos leva, naturalmente, a definir o operador  $\hat{h} = \sum_i h_i \hat{N}_i = \sum_i h_i a_i^{\dagger} a_i$  em segunda quantização, em que  $a_i^{\dagger}$  e  $a_i$  são os operadores de criação e aniquilação associados à  $\hat{h}$ . Como, na maioria dos casos, não vamos descrever o estado  $|\psi\rangle$  com os operadores de criação e aniquilação de  $\hat{h}$ , fazemos uma mudança de base, usando as Equações C.9 e C.10, e encontramos a forma geral, como segue.

$$\begin{aligned}
\hat{h} &= \sum_i h_i a_i^\dagger a_i \\
&= \sum_i h_i \left( \sum_j b_j^\dagger \langle l_j | h_i \rangle \right) \left( \sum_m b_m \langle h_i | l_m \rangle \right) \\
&= \sum_i \sum_j \sum_m \left( h_i b_j^\dagger \langle l_j | h_i \rangle b_m \langle h_i | l_m \rangle \right) \\
&= \sum_j \sum_m \left( b_j^\dagger b_m \langle l_j | \left( \sum_i h_i | h_i \rangle \langle h_i | \right) | l_m \rangle \right) \\
&= \sum_j \sum_m \left( b_j^\dagger b_m \langle l_j | \left( \sum_i \hat{h} | h_i \rangle \langle h_i | \right) | l_m \rangle \right) \\
\hat{h} &= \sum_{jm} b_j^\dagger b_m \langle l_j | \hat{h} | l_m \rangle.
\end{aligned}$$

Em que usamos  $\hat{h} | h_i \rangle = h_i | h_i \rangle$  e  $| l_m \rangle = \sum_i | h_i \rangle \langle h_i | l_m \rangle$ .

Para descrever operadores de duas partículas consideramos um operador  $\hat{V}$ . Este, quando atua em um estado auto-estado de duas partículas  $| k_i k_j \rangle$  resulta em  $\hat{V} | k_i k_j \rangle = V_{ij} | k_i k_j \rangle$ . Para dar um exemplo concreto, considere a interação de duas partículas com energia  $r^2$  em que  $r$  é a distância entre as partículas. Então, podemos considerar o estado de duas partículas  $| \vec{x}_i \vec{x}_j \rangle$ , em que uma partícula está na posição  $\vec{x}_i$  e a outra na posição  $\vec{x}_j$ , tal que  $\hat{V} | \vec{x}_i \vec{x}_j \rangle = (\vec{x}_i - \vec{x}_j)^2 | \vec{x}_i \vec{x}_j \rangle$ . Esse operador em segunda quantização deve ser a soma de todas as interações entre as partículas. Esta soma pode ser escrita como na Equação C.17.

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij; i \neq j} V_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j + \sum_i V_{ii} \frac{\hat{N}_i (\hat{N}_i - 1)}{2}. \quad (\text{C.17})$$

---

Em que o primeiro termo corresponde à soma das interações de todas as partículas que estão em estados diferentes e o segundo termo corresponde às interações de todas as partículas no mesmo estado. O segundo termo possui um fator que pode ser escrito como  $\hat{N}_i(\hat{N}_i - 1) = \hat{N}_i^2 - \hat{N}_i$ . Porém, o termo  $\hat{N}_i^2$  corresponde exatamente ao que não estamos somando no primeiro termo da C.17 quando forçamos  $i \neq j$ . Portanto, podemos escrever o operador  $\hat{V}$  da seguinte forma, Equação C.18.

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j - \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \hat{N}_i. \quad (\text{C.18})$$

Dessa forma, é possível combinar os dois somatórios utilizando o delta de Kronecker no segundo, obtendo a Equação C.19.

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (\hat{N}_i \hat{N}_j - \delta_{ij} \hat{N}_i). \quad (\text{C.19})$$

Ainda podemos fazer uma última simplificação na expressão em parênteses

$$\begin{aligned} \hat{N}_i \hat{N}_j - \delta_{ij} \hat{N}_i &= a_i^\dagger a_i a_j^\dagger a_j - \delta_{ij} a_i^\dagger a_i \\ &= \delta_{ij} a_i^\dagger a_j \pm a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_j - \delta_{ij} a_i^\dagger a_i \\ &= \delta_{ij} a_i^\dagger a_i + a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i - \delta_{ij} a_i^\dagger a_i \\ \hat{N}_i \hat{N}_j - \delta_{ij} \hat{N}_i &= a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i. \end{aligned}$$

Então, a expressão para um operador de duas partículas em segunda quantização é dada pela

Equação C.20.

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i. \quad (\text{C.20})$$

Por fim, devemos apenas mudar de base na Equação C.20 para termos a expressão geral. Similar ao que foi feito para o operador de uma partícula, temos

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \left( \sum_m b_m^\dagger \langle l_m | k_i \rangle \right) \left( \sum_n b_n^\dagger \langle l_n | k_j \rangle \right) \left( \sum_p b_p \langle k_j | l_p \rangle \right) \left( \sum_q b_q \langle k_i | l_q \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_m \sum_n \sum_p \sum_q V_{ij} b_m^\dagger \langle l_m | k_i \rangle b_n^\dagger \langle l_n | k_j \rangle b_p \langle k_j | l_p \rangle b_q \langle k_i | l_q \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{mnpq} b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q \sum_{ij} V_{ij} \langle l_m | k_i \rangle \langle l_n | k_j \rangle \langle k_i | l_q \rangle \langle k_j | l_p \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{mnpq} b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q \langle mn | \hat{V} | qp \rangle. \end{aligned}$$

Em que definimos:

$$\langle mn | \hat{V} | qp \rangle = \sum_{ij} V_{ij} \langle l_m | k_i \rangle \langle l_n | k_j \rangle \langle k_i | l_q \rangle \langle k_j | l_p \rangle. \quad (\text{C.21})$$

Finalmente, o hamiltoniano de um sistema que possui um termo de partícula única  $\hat{h}$  e um termo de interação entre duas partículas  $\hat{V}$  é dado por

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{V} = \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \langle l_m | \hat{h} | l_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{mnpq} b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q \langle mn | \hat{V} | qp \rangle. \quad (\text{C.22})$$

## APÊNDICE D

### APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Esta seção corresponde a uma apresentação da aproximação de Hartree-Fock. O material de base para os conceitos apresentados é o livro “*Modern Quantum Chemistry*” [35]. Nesse livro, o desenvolvimento é feito em primeira quantização; contudo, aqui, apresento o desenvolvimento utilizando a elegante notação de segunda quantização.

A aproximação de Hartree-Fock busca obter uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema com  $N$  partículas. Esse nome, em particular, é utilizado quando o sistema estudado é composto por elétrons em uma molécula e a descrição é feita a partir da aproximação de Born-Oppenheimer. No entanto, o método em si pode ser aplicado a sistemas muito mais gerais. Apesar de seu uso extensivo para sistemas eletrônicos, nesta seção vamos deduzir as equações de Hartree-Fock para um sistema genérico de  $N$  partículas fermiônicas.

Como mencionado, vamos obter uma solução aproximativa para o estado fundamental de um sistema de  $N$  férmions. A aproximação consiste em considerar que a solução do estado

---

fundamental  $|\psi_0\rangle$  é dada por um único estado de muitas partículas. Isto é,  $|\psi_0\rangle = |k\dots l\rangle$ , em que o conjunto  $\{k\dots l\}$  corresponde aos estados em que se encontram as  $N$  partículas (partícula 1 no estado  $k$ , ... , partícula  $N$  no estado  $l$ ). Estes estados correspondem aos auto-estados de algum operador. De fato, isso é uma aproximação, uma vez que o estado mais geral possível para um sistema desse tipo é uma combinação linear de todos os vetores de  $N$  partículas e não apenas 1 deles. Assim, encontramos o melhor estado do tipo  $|\psi_0\rangle = |k\dots l\rangle$  via princípio variacional.

## D.1 Princípio Variacional

O princípio variacional se baseia no fato de que se um sistema é descrito por um hamiltoniano  $\hat{H}$  e seu estado fundamental é um vetor  $|E_0\rangle$  com energia  $E_0$ , então qualquer outro vetor  $|\psi\rangle$  é tal que  $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \geq \langle E_0|\hat{H}|E_0\rangle = E_0$ . Para demonstrar, podemos escrever  $|\psi\rangle$  na base  $\{|E_i\rangle\}$  dos auto-estados de  $\hat{H}$  com auto-valores  $\{E_i\}$ . Como, por definição de estado fundamental,  $E_i \geq E_0; \forall i$ , então

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle &= \sum_{ij} \langle\psi|E_i\rangle \langle E_i|\hat{H}|E_j\rangle \langle E_j|\psi\rangle \\
&= \sum_{ij} \langle\psi|E_i\rangle E_j \langle E_i|E_j\rangle \langle E_j|\psi\rangle \\
&= \sum_{ij} \langle\psi|E_i\rangle E_j \delta_{ij} \langle E_j|\psi\rangle \\
&= \sum_i \langle\psi|E_i\rangle E_i \langle E_i|\psi\rangle \\
&\geq \sum_i \langle\psi|E_i\rangle E_0 \langle E_i|\psi\rangle = E_0 \langle\psi|\psi\rangle = E_0.
\end{aligned}$$

---

Em que usamos  $\sum_i |E_i\rangle \langle E_i| \psi\rangle = |\psi\rangle$  e  $\langle \psi|\psi\rangle = 1$ . Portanto, o objetivo é encontrar o estado normalizado  $|\psi_0\rangle$  que minimiza o valor de  $\langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle$ . Esta será a solução do tipo  $|\psi_0\rangle = |k\dots l\rangle$  com energia  $\langle \psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle$  mais próxima da energia  $E_0$  de estado fundamental do sistema.

## D.2 Equações de Hartree-Fock

Como dito anteriormente, o método de Hartree-Fock assume que a solução do sistema de muitas partículas é um vetor  $|\psi_0\rangle = |k\dots l\rangle$ . Pelo princípio variacional, este deve ser o vetor que possui menor valor para o funcional  $\langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle$ . Portanto, qualquer variação desse estado, mesmo que infinitesimal, deve necessariamente aumentar o valor deste funcional.

Consideremos variações do seguinte tipo:

$$|\psi_0\rangle = |k\dots i\dots l\rangle = b_k^\dagger \dots b_i^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle$$

$$|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle \equiv b_k^\dagger \dots (b_i^\dagger + \eta b_L^\dagger) \dots b_l^\dagger | \rangle ; \quad L \notin \{k\dots l\}.$$

Ou seja, definimos um vetor  $|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle$  que é obtido trocando o operador de criação  $b_i^\dagger$  por  $b_i^\dagger + \eta b_L^\dagger$ , em que  $\eta$  é um parâmetro infinitesimal e  $b_L^\dagger$  é um operador de criação que cria um estado que não está em  $|\psi_0\rangle$ . Nessas equações,  $i \in \{k\dots l\}$ , ou seja, temos um vetor  $|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle$  para cada operador de criação presente no estado  $|\psi_0\rangle$ . A partir da definição dada acima, obtemos

$$\begin{aligned}
|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle &= b_k^\dagger \dots (b_i^\dagger + \eta b_L^\dagger) \dots b_l^\dagger | \rangle \\
&= b_k^\dagger \dots b_i^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle + \eta b_k^\dagger \dots b_L^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle \\
&= |\psi_0\rangle + \eta (-1)^{p_L} b_L^\dagger b_k^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle \\
&= |\psi_0\rangle + \eta (-1)^{p_L} b_L^\dagger (b_i b_i^\dagger + b_i^\dagger b_i) b_k^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle
\end{aligned}$$

$$|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle - |\psi_0\rangle = \eta (-1)^{p_L} b_L^\dagger (b_i b_i^\dagger) b_k^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle + \eta (-1)^{p_L} b_L^\dagger (b_i^\dagger b_i) b_k^\dagger \dots b_l^\dagger | \rangle .$$

Em que usamos as regras de comutação de operadores de criação para férmions e  $b_i b_i^\dagger + b_i^\dagger b_i = 1$ , Equações C.13, C.14, C.15. Para simplificar a partir deste ponto, notamos que no segundo termo da última equação aparece o operador  $b_i^\dagger b_i$  que conta quantos estados  $i$  estão presentes. Como não existem outros operadores  $b_i^\dagger$  neste termo, o resultado é nulo. Já para o primeiro termo da equação, permutamos o operador  $b_i^\dagger$  mais à esquerda até a posição em que estava o operador  $b_L^\dagger$ . Dessa forma,  $|\psi_0\rangle$  volta a aparecer no primeiro termo e obtemos

$$|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle - |\psi_0\rangle \equiv |\delta\psi_i\rangle = \eta b_L^\dagger b_i |\psi_0\rangle , \quad (\text{D.1})$$

em que definimos o vetor  $|\delta\psi_i\rangle$ .

Como previamente mencionado, queremos minimizar o funcional  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ , mas isso deve ser feito com a restrição que os estados  $b_k^\dagger | \rangle = |k\rangle$  sejam ortonormais, isto é  $\langle k | l \rangle = \delta_{kl}$ . Para isso, utilizamos o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Definimos o



funcional  $\mathcal{L}[|\psi\rangle]$ ,

$$\mathcal{L}[|\psi\rangle] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \sum_{kl} \lambda_{kl}(\delta_{kl} - \langle k|l\rangle). \quad (\text{D.2})$$

Em que  $\lambda_{kl}$  é a matriz de multiplicadores de Lagrange. Entretanto, podemos escolher uma base de operadores (conjunto  $\{b_k^\dagger\}$ ) que resulta em uma matriz de multiplicadores diagonal. Isto é,  $\lambda_{kl} = \delta_{kl}\lambda_k$ . Esta transformação resulta nas chamadas equações canônicas de Hartree-Fock. Finalmente, vamos minimizar o funcional da Equação D.3.

$$\mathcal{L}[|\psi\rangle] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \sum_k \lambda_k(1 - \langle k|k\rangle). \quad (\text{D.3})$$

Para isso, calculamos  $\delta\mathcal{L}_i \equiv \mathcal{L}[|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle] - \mathcal{L}[|\psi_0\rangle]$ . Como  $\mathcal{L}[|\psi_0\rangle]$  é mínimo, variações infinitesimais em torno de  $|\psi_0\rangle$  implicam em  $\delta\mathcal{L}_i = 0$ ;  $\forall i \in \{k\dots l\}$ . Em que, novamente,  $\{k\dots l\}$  é o conjunto de estados presentes em  $|\psi_0\rangle$ .

Usando  $|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle = |\psi_0\rangle + |\delta\psi_i\rangle$  e  $|\delta k\rangle = \eta b_L^\dagger b_i |k\rangle = \eta \delta_{ik} b_L^\dagger | \rangle \equiv \eta \delta_{ik} |L\rangle$ , temos

$$\mathcal{L}[|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle] = \langle\psi_0 + \delta\psi_i|\hat{H}|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle + \sum_{k \neq i} \lambda_k(1 - \langle k|k\rangle) + \lambda_i(1 - \langle i + \delta i|i + \delta i\rangle)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[|\psi_0 + \delta\psi_i\rangle] &= \mathcal{L}[|\psi_0\rangle] + \langle\delta\psi_i|\hat{H}|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|\hat{H}|\delta\psi_i\rangle + \langle\delta\psi_i|\hat{H}|\delta\psi_i\rangle + \\ &\quad - \lambda_i \langle\delta i|i\rangle - \lambda_i \langle i|\delta i\rangle - \lambda_i \langle\delta i|\delta i\rangle. \end{aligned}$$

Desprezando termos de segunda ordem em  $\eta$ , obtemos

$$\delta\mathcal{L}_i = \langle\delta\psi_i|\hat{H}|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|\hat{H}|\delta\psi_i\rangle - \lambda_i \langle\delta i|i\rangle - \lambda_i \langle i|\delta i\rangle. \quad (\text{D.4})$$

---

Usando a Equação D.1, temos

$$\begin{aligned}
\langle \delta i | i \rangle &= \eta^* \langle i | b_i^\dagger b_L | i \rangle \\
&= \eta^* \langle i | (\delta_{Li} - b_L b_i^\dagger) | i \rangle \\
&= \eta^* \delta_{iL} \langle i | i \rangle - 0 \\
&= \eta^* \delta_{Li} \\
&= \eta^* \langle L | i \rangle,
\end{aligned}$$

em que  $\eta^*$  é o complexo conjugado do parâmetro  $\eta$ . Como  $\hat{H}$  é da forma geral C.22, devemos calcular os termos  $\langle \delta \psi_i | b_m^\dagger b_n | \psi_0 \rangle$  e  $\langle \delta \psi_i | b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle$ . Logo,

$$\begin{aligned}
\langle \delta \psi_i | b_m^\dagger b_n | \psi_0 \rangle &= \eta^* \langle \psi_0 | b_i^\dagger b_L b_m^\dagger b_n | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \langle \psi_0 | b_i^\dagger (\delta_{Lm} - b_m^\dagger b_L) b_n | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \langle \psi_0 | (\delta_{Lm} b_i^\dagger b_n - b_i^\dagger b_m^\dagger b_L b_n) | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \langle \psi_0 | (\delta_{Lm} (\delta_{in} - b_n b_i^\dagger) + b_i^\dagger b_m^\dagger b_n b_L) | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \langle \psi_0 | (\delta_{Lm} \delta_{in} - \delta_{Lm} b_n b_i^\dagger + b_i^\dagger b_m^\dagger b_n b_L) | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \delta_{Lm} \delta_{in} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle - \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n b_i^\dagger | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | b_i^\dagger b_m^\dagger b_n b_L | \psi_0 \rangle \\
&= \eta^* \delta_{Lm} \delta_{in} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle.
\end{aligned}$$

No último passo, usamos  $b_i^\dagger | \psi_0 \rangle = 0$ , pois, por hipótese,  $| \psi_0 \rangle$  contém o estado  $i$ . Da mesma forma, usamos  $b_L | \psi_0 \rangle = 0$ , já que, por hipótese,  $| \psi_0 \rangle$  não possui o estado  $L$ . Com  $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$ ,

---

chegamos ao resultado

$$\langle \delta\psi_i | b_m^\dagger b_n | \psi_0 \rangle = \eta^* \delta_{Lm} \delta_{in}. \quad (\text{D.5})$$

Dessa forma, para o operador de uma partícula, temos

$$\begin{aligned} \langle \delta\psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle &= \langle \delta\psi_i | \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \langle m | \hat{h} | n \rangle | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{mn} \eta^* \delta_{Lm} \delta_{in} \langle m | \hat{h} | n \rangle \\ \langle \delta\psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle &= \eta^* \langle L | \hat{h} | i \rangle. \end{aligned}$$

Usando a mesma técnica do cálculo anterior, isto é, permutar os operadores de tal forma a obter  $b_i^\dagger | \psi_0 \rangle = 0$  e  $b_L | \psi_0 \rangle = 0$ , calculamos para o termo de duas partículas

---


$$\begin{aligned}
\langle \delta\psi_i | b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle &= +\eta^* \langle \psi_0 | b_i^\dagger b_L b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \langle \psi_0 | b_i^\dagger (\delta_{Lm} - b_m^\dagger b_L) b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_i^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \langle \psi_0 | b_i^\dagger b_m^\dagger b_L b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_i^\dagger b_q b_p | \psi_0 \rangle + \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_i^\dagger b_L b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_i^\dagger b_q b_p | \psi_0 \rangle + \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_i^\dagger (\delta_{Ln} - b_n^\dagger b_L) b_p b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_i^\dagger b_q b_p | \psi_0 \rangle + \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_i^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle + 0 \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n^\dagger (\delta_{iq} - b_q b_i^\dagger) b_p | \psi_0 \rangle + \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger (\delta_{ip} - b_p b_i^\dagger) b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q (\delta_{ip} - b_p b_i^\dagger) | \psi_0 \rangle + \\
&\quad + \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger (\delta_{ip} - b_p b_i^\dagger) b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle + 0 + \\
&\quad + \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p b_i^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle + \\
&\quad + \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p (\delta_{iq} - b_q b_i^\dagger) | \psi_0 \rangle \\
&= +\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle + \\
&\quad + \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle + \eta^* \delta_{Ln} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p b_q b_i^\dagger | \psi_0 \rangle \\
\langle \delta\psi_i | b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle &= +\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle + \\
&\quad + \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle + 0.
\end{aligned}$$

Finalmente, utilizando este último resultado e a Equação C.22, escrevemos

$$\begin{aligned}
\langle \delta\psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle &= +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \langle \delta\psi_i | b_m^\dagger b_n^\dagger b_p b_q | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] \\
&= +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ (\eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle) \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] + \\
&\quad +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ (\eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle) \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] \\
&= +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle - \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] + \\
&\quad +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle - \eta^* \delta_{Ln} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] \\
&= +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Lm} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] + \\
&\quad -\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Lm} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] + \\
&\quad +\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Ln} \delta_{ip} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] + \\
&\quad -\frac{1}{2} \sum_{mnpq} \left[ \eta^* \delta_{Ln} \delta_{iq} \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle mn | \hat{V} | qp \rangle \right] \\
&= +\frac{1}{2} \sum_{np} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | ip \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_{nq} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | qi \rangle \right] + \\
&\quad +\frac{1}{2} \sum_{mq} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle mL | \hat{V} | qi \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_{mp} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle mL | \hat{V} | ip \rangle \right] \\
&= +\frac{1}{2} \sum_{np} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | ip \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_{nq} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | qi \rangle \right] + \\
&\quad +\frac{1}{2} \sum_{mq} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_q | \psi_0 \rangle \langle Lm | \hat{V} | iq \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_{mp} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_m^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle Lm | \hat{V} | pi \rangle \right].
\end{aligned}$$

---

No último passo, usamos a propriedade  $\langle mn | \hat{V} | pq \rangle = \langle nm | \hat{V} | qp \rangle$ . Como os índices de somatório são mudos, podemos trocar  $q \rightarrow p$  e  $m \rightarrow n$  nos somatórios da última equação, resultando em

$$\langle \delta\psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle = \sum_{np} \left[ \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | ip \rangle - \eta^* \langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle \langle Ln | \hat{V} | pi \rangle \right].$$

Finalmente, usamos  $\langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle = \delta_{np}$  ;  $\forall p \in \{k\dots l\}$  e  $\langle \psi_0 | b_n^\dagger b_p | \psi_0 \rangle = 0$  ;  $\forall p \notin \{k\dots l\}$ . O resultado final é

$$\langle \delta\psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle = \eta^* \sum_{n \in \{k\dots l\}} \left[ \langle Ln | \hat{V} | in \rangle - \langle Ln | \hat{V} | ni \rangle \right].$$

Após esta sequência de cálculos longos, porém diretos, colocamos os resultados na Equação D.4 e obtemos

$$\delta\mathcal{L}_i = 0 = \eta^* \left( \langle L | \hat{h} | i \rangle + \sum_{n \in \{k\dots l\}} \left[ \langle Ln | \hat{V} | in \rangle - \langle Ln | \hat{V} | ni \rangle \right] - \lambda_i \langle L | i \rangle \right) + \text{C.C.} \quad (\text{D.6})$$

Em que C.C. significa o complexo conjugado da expressão anterior. Ou seja, a equação que obtivemos é algo do tipo  $\eta^* z^* + \eta z = 0$ . Escrevendo  $\eta = x + iy$ , em que  $x$  ( $y$ ) é a parte real (imaginária) de  $\eta$  e  $i$  é a unidade imaginária, essa equação é equivalente à  $(x - iy)z^* + (x + iy)z = 0$ . Isto é,

$$(x - iy)z^* + (x + iy)z = x(z + z^*) + iy(z - z^*) = 0.$$

Como  $x$  e  $y$  são variáveis independentes, temos as equações  $z + z^* = 0$  e  $z - z^* = 0$ . Somando essas duas equações, concluímos que  $z = 0$ . Isto implica, para a Equação D.6,

$$\langle L | \hat{h} | i \rangle + \sum_{n \in \{k \dots l\}} \left[ \langle Ln | \hat{V} | in \rangle - \langle Ln | \hat{V} | ni \rangle \right] - \lambda_i \langle L | i \rangle = 0. \quad (\text{D.7})$$

Este conjunto de equações integro-diferenciais já são as equações de Hartree-Fock. Entretanto, vamos definir alguns objetos para escrevê-las em sua forma mais convencional. Relembrando a definição C.21, o elemento de matriz  $\langle Ln | \hat{V} | in \rangle$  é

$$\begin{aligned} \sum_{n \in \{k \dots l\}} \langle Ln | \hat{V} | in \rangle &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle L | p \rangle \langle n | q \rangle \langle p | i \rangle \langle q | n \rangle \\ &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \langle L | \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | n \rangle | p \rangle \langle p | i \rangle = \langle L | \hat{J} | i \rangle. \end{aligned}$$

Em que

$$\hat{J} | i \rangle \equiv \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | n \rangle | p \rangle \langle p | i \rangle. \quad (\text{D.8})$$

Este operador é chamado de operador de Coulomb. No problema eletrônico, este está associado com a interação de um elétron com os outros via força elétrica. Para  $\langle Ln | \hat{V} | ni \rangle$ , temos

$$\begin{aligned} \sum_{n \in \{k \dots l\}} \langle Ln | \hat{V} | ni \rangle &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle L | p \rangle \langle n | q \rangle \langle p | n \rangle \langle q | i \rangle \\ &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \langle L | \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | i \rangle | p \rangle \langle p | n \rangle = \langle L | \hat{K} | i \rangle. \end{aligned}$$

Em que

$$\hat{K} | i \rangle \equiv \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | i \rangle | p \rangle \langle p | n \rangle. \quad (\text{D.9})$$

---

Este operador é chamado de operador de troca e está relacionado à alguma interação que os elétrons possuem devido à sua indistinguibilidade. O operador de troca não possui uma interpretação clássica trivial. Em função desses operadores, a Equação D.7 se escreve

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}) |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle. \quad (\text{D.10})$$

Em que renomeamos  $\lambda_i = \epsilon_i$  e usamos a arbitrariedade de  $\langle L|$  para não escrevê-lo.

### D.3 Solução Computacional das Equações de Hartree-Fock

O objetivo desta seção é mostrar como resolver as Equações integro-diferenciais de Hartree-Fock D.10 computacionalmente. Começamos com um problema de autovalores e autovetores  $F |\psi_k\rangle = \epsilon_k |\psi_k\rangle$ , em que cada  $|\psi_k\rangle$  será autovetor do operador  $F$  com autovalor  $\epsilon_k$ . Este tipo de problema tem um conjunto de soluções  $|\psi_k\rangle$ , e vamos assumir que podemos aproximar cada solução como uma combinação linear de funções base  $|\phi_j\rangle$ . Isto é,  $|\psi_k\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle C_{jk}$ . Em que  $C_{jk}$  é a matriz de coeficientes e seus elementos são

$$C_{jk} = \langle \phi_j | \psi_k \rangle = \int d\mathbf{X} \phi_j^*(\mathbf{X}) \psi_k(\mathbf{X}). \quad (\text{D.11})$$

Em que  $\mathbf{X} = \{\vec{r}, \xi\}$  é a coordenada necessária para descrever um elétron. Também é conveniente definir a chamada “Matriz de *Overlap*”  $S_{ij}$ . Esta tem elementos

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int d\mathbf{X} \phi_i^*(\mathbf{X}) \phi_j(\mathbf{X}). \quad (\text{D.12})$$



---

Substituindo  $|\psi_k\rangle$ , escrito em função de  $|\phi_j\rangle$ , na equação  $F|\psi_k\rangle = \epsilon_k|\psi_k\rangle$ , obtemos

$$F|\psi_k\rangle = \epsilon_k|\psi_k\rangle$$

$$F \sum_j |\phi_j\rangle C_{kj} = \epsilon_k \sum_j |\phi_j\rangle C_{kj}.$$

Multiplicando por  $\langle\phi_i|$  à esquerda, isto é, multiplicando por  $\phi_i^*(\mathbf{X})$  e integrando, e definindo

$F_{ij} = \langle\phi_i|F|\phi_j\rangle$ , temos

$$\sum_j F_{ij}C_{jk} = \epsilon_k \sum_j S_{ij}C_{jk}$$

$$\sum_j F_{ij}C_{jk} = \sum_{jm} S_{ij}C_{jk}\delta_{km}\epsilon_m.$$

Finalmente, definindo a matriz  $\epsilon_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_j$ , obtemos

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}. \quad (\text{D.13})$$

Uma vez que conhecemos as matrizes  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$ , esta equação matricial é facilmente resolvida computacionalmente. A matriz  $\mathbf{S}$  é calculada facilmente pela Equação D.12 depois de definirmos as funções base  $|\phi_i\rangle$ . A matriz  $\mathbf{F}$  no problema de Hartree-Fock é o elemento matricial do operador de Fock  $\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$ . Como  $\hat{h}$  é um operador de uma partícula, a matriz  $\mathbf{h}$  é calculada

---

diretamente pelo elemento matricial  $\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle$ . Para calcular as matrizes  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$ , usamos as definições D.8 e D.9. Para  $\mathbf{J}$ , usando  $|n\rangle = \sum_r |\phi_r\rangle C_{nr}$ , temos

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_j \rangle &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | n \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | \phi_j \rangle \\ &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{rs} C_{ns}^* C_{nr} \sum_{pq} V_{pq} \langle \phi_s | q \rangle \langle q | \phi_r \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | \phi_j \rangle. \end{aligned}$$

Note que para calcular  $\langle \phi_i | \hat{J} | \phi_j \rangle$  precisamos conhecer a resposta do problema matricial  $\mathbf{C}$  que depende de conhecermos  $\mathbf{J}$ . Ou seja, estamos presos em uma lógica circular. O mesmo acontece para  $\mathbf{K}$

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_j \rangle &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{pq} V_{pq} \langle n | q \rangle \langle q | \phi_j \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | n \rangle \\ &= \sum_{n \in \{k \dots l\}} \sum_{rs} C_{ns}^* C_{nr} \sum_{pq} V_{pq} \langle \phi_s | q \rangle \langle q | \phi_j \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | \phi_r \rangle. \end{aligned}$$

É interessante notar que as integrais  $\sum_{pq} V_{pq} \langle \phi_s | q \rangle \langle q | \phi_j \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | \phi_r \rangle$  para todos os valores possíveis de  $i, j, s$  e  $r$  aparecem tanto na expressão para  $\langle \phi_i | \hat{J} | \phi_j \rangle$  como para  $\langle \phi_i | \hat{K} | \phi_j \rangle$ . Essas integrais podem ser calculadas imediatamente a partir de  $V_{pq}$ .

Para remediar a situação de lógica circular, resolvemos o problema via algoritmo auto-consistente. Os passos são:

**Passo 1** Definir um conjunto base  $|\phi_i\rangle$

**Passo 2** Calcular todos os elementos de matriz  $S_{ij}$ ,  $h_{ij}$  e  $\sum_{pq} V_{pq} \langle \phi_s | q \rangle \langle q | \phi_j \rangle \langle \phi_i | p \rangle \langle p | \phi_r \rangle$

**Passo 3** Prever a resposta do problema  $C_{ij}$ , usualmente  $C_{ij} = 0$

---

**Passo 4** Com esta expressão de  $C$  calcular  $F$

**Passo 5** Com  $F$  e  $S$  calculados, resolvemos a Equação D.13.

**Passo 6** O passo 5 resulta em uma nova matriz  $C$ . Se a matriz  $C$  calculada for diferente da anterior por algum critério de convergência, retorne ao passo 4. Caso contrário, o problema está resolvido e auto-consistência é atingida.

Para obter as equações de Kohn-Sham, consideramos que o hamiltoniano  $\hat{H}_{KS}$  que queremos solucionar possui apenas termos de um elétron  $\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{eff}$ , em que  $\hat{T}$  é o operador de energia cinética e  $\hat{V}_{eff}$  é o termo de interação eletrônica com um potencial externo. Desta forma, as equações de Hartree-Fock resultam em

$$\hat{h}_{KS} |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle, \quad (\text{D.14})$$

com

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}). \quad (\text{D.15})$$

O termo  $v_{eff}(\vec{r})$  é um funcional das soluções da Equação D.14. Dessa forma, a lógica circular que aparece no problema de Hartree-Fock para  $J$  e  $K$  também aparece para  $v_{eff}(\vec{r})$  e o algoritmo auto-consistente também é utilizado para resolver essas equações. A partir das soluções de Hartree-Fock para o sistema, diversas propriedades podem ser calculadas. Os cálculos destas propriedades não serão discutidos aqui.

## APÊNDICE E

### APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

O problema molecular de  $M$  núcleons e  $N$  elétrons consiste em obter as soluções da Equação de Schrödinger independente do tempo E.1.<sup>[35]</sup>

$$\hat{H}\Phi(\{r\}, \{R\}) = E\Phi(\{r\}, \{R\}), \quad (\text{E.1})$$

Essa é uma equação de autovalores e autovetores, onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema, a função  $\Phi(\{r\}, \{R\})$  é o auto-estado estado de energia e  $E$  é a auto-energia associada ao auto-estado  $\Phi(\{r\}, \{R\})$ . Este possui dependência das coordenadas eletrônicas  $r$  e nucleares  $R$ .

Para modelarmos  $\hat{H}$ , analisamos primeiro o análogo clássico desse sistema quântico. Temos um sistema com  $M$  núcleons e  $N$  elétrons. Denotando por  $Q_A$  e  $M_A$  a carga e a massa

do núcleon  $A$  e  $\vec{R}_A$  e  $\vec{P}_A$  seus vetores de coordenadas e momento, assim como  $\vec{r}_i$  e  $\vec{p}_i$  as coordenadas e momento do elétron  $i$ , podemos escrever a energia do sistema. Considerando que a carga do núcleon  $A$  é seu número atômico  $Z_A$  multiplicado pela carga do elétron, obtemos a Equação E.2.

$$E_{\text{clássica}} = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{E.2})$$

Em que temos os termos associados a energia cinética dos núcleons atômicos  $\left(\sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A}\right)$ , energia cinética dos elétrons  $\left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right)$ , energias potenciais elétricas de interação entre elétrons e núcleons  $\left(-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}\right)$ , núcleons e núcleons  $\left(+\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}\right)$  e, finalmente, elétrons e elétrons  $\left(+\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right)$ .

Conhecendo a energia do sistema clássico, obtemos o operador hamiltoniano trocando as coordenadas e momentos pelos operadores de posição e momento. O operador hamiltoniano representado no espaço das posições é apresentado na Equação E.3.

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{E.3})$$

Em que, os conjuntos  $\{r\}$  e  $\{R\}$  correspondem às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente,  $M_A$  e  $Z_A$  são a massa e número atômico do  $A$ -ésimo núcleon, respectivamente.

Com o operador  $\hat{H}$  do sistema definido, resolvemos a Equação de Schrödinger E.1. A solução, como uma expansão perturbativa em  $\left(\frac{m}{M_0}\right)^{\frac{1}{4}}$ , foi publicada por M. Born e J. R. Oppenheimer em 1927<sup>[36]</sup>, em que  $m$  é a massa de um elétron e  $M_0$  pode ser a massa de qualquer

---

núcleon ou a média de todas elas. Eles mostraram que a aproximação de segunda ordem implica em uma solução para a função de onda como na Equação E.4, com as condições E.5 e E.6. A justificativa dada a essa aproximação é que os elétrons se movem como se os núcleons estivessem fixos e os núcleons se movem num potencial efetivo dos elétrons. Essa aproximação é chamada aproximação adiabática.

$$\Phi = \eta(\{R\})\Psi(\{r\}, \{R\}), \quad (\text{E.4})$$

$$\vec{\nabla}_A \Psi(\{r\}, \{R\}) = 0, \quad (\text{E.5})$$

$$\vec{\nabla}_A^2 \Psi(\{r\}, \{R\}) = 0. \quad (\text{E.6})$$

Partindo dos resultados estabelecidos por M. Born e J.R. Oppenheimer, podemos substituir E.4 em E.1 e, por separação de variáveis, obtemos a equação

$$\hat{H}_{elec} \Psi_m(\{r\}, \{R\}) = E_{0m}(\{R\}) \Psi_m(\{r\}, \{R\}), \quad (\text{E.7})$$

conhecida como equação eletrônica, e

$$\hat{H}_{nuc} \eta(\{R\}) = E \eta(\{R\}), \quad (\text{E.8})$$

que é a equação que descreve o movimento dos núcleons, equação nuclear. Nessas foram defi-

---

nidos:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{E.9})$$

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + E_{0m}(\{R\}). \quad (\text{E.10})$$

De maneira geral, o problema eletrônico é resolvido para diversas coordenadas nucleares e a solução do problema eletrônico é utilizada para resolver o problema nuclear. Assim é possível determinar diversas propriedades físicas do sistema, como a configuração de equilíbrio dos núcleons, densidade de carga e spin, momento de dipolo molecular, modos normais de vibração e suas frequências, dentre outros.

---

## Referências Bibliográficas

- [1] Mohd Rizwan Sirajuddin Shaikh et al. A review paper on electricity generation from solar energy. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology; Volume 5 Issue IX, 2017.
- [2] Tatsuo Saga. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. npg asia materials, 2(3):96–102, 2010.
- [3] JC Bernede. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. Journal of the Chilean Chemical Society, 53(3):1549–1564, 2008.
- [4] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [5] Sharma et al. Flexible solar and thermal energy conversion devices: Organic photovoltaics (opvs), organic thermoelectric generators (otegs) and hybrid pv-teg systems. Applied Materials Today, 29:101614, 2022.
- [6] Katherine A Mazziio and Christine K Luscombe. The future of organic photovoltaics. Chemical Society Reviews, 44(1):78–90, 2015.
- [7] Kenley M Pelzer and Seth B Darling. Charge generation in organic photovoltaics: a review of theory and computation. Molecular Systems Design & Engineering, 1(1):10–24, 2016.
- [8] Monique Combescot and Shiue-Yuan Shiao. Excitons and Cooper pairs: two composite bosons in many-body physics. Oxford University Press, 2015.



- 
- [9] Kerstin Hummer et al. Ab-initio study of excitonic effects in conventional and organic semiconductors. physica status solidi (b), 242(9):1754–1758, 2005.
- [10] Xiaoyang Zhu and Antoine Kahn. Electronic structure and dynamics at organic donor/acceptor interfaces. MRS bulletin, 35(6):443–448, 2010.
- [11] Cody W Schlenker, Vincent S Barlier, Stephanie W Chin, Matthew T Whited, R Eric McAnally, Stephen R Forrest, and Mark E Thompson. Cascade organic solar cells. Chemistry of Materials, 23(18):4132–4140, 2011.
- [12] Kieron Burke and friends. The ABC of DFT. Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, 2007.
- [13] Matthias Ernzerhof and Gustavo E Scuseria. Perspective on “inhomogeneous electron gas” hohenberg p, kohn w (1964) phys rev 136: B864. Theoretical Chemistry Accounts, 103:259–262, 2000.
- [14] Reiner M Dreizler and Eberhard KU Gross. Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem. Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] Tamar Stein, Leor Kronik, and Roi Baer. Prediction of charge-transfer excitations in coumarin-based dyes using a range-separated functional tuned from first principles. The Journal of chemical physics, 131(24), 2009.
- [16] Haitao Sun, Cheng Zhong, and Jean-Luc Bredas. Reliable prediction with tuned range-separated functionals of the singlet–triplet gap in organic emitters for thermally activated

- 
- delayed fluorescence. Journal of chemical theory and computation, 11(8):3851–3858, 2015.
- [17] Krishna Feron, Warwick J Belcher, Christopher J Fell, and Paul C Dastoor. Organic solar cells: understanding the role of förster resonance energy transfer. International journal of molecular sciences, 13(12):17019–17047, 2012.
- [18] Igor L Medintz and Niko Hildebrandt. FRET-Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications. John Wiley & Sons, 2013.
- [19] Anna Köhler and Heinz Bässler. Electronic processes in organic semiconductors: An introduction. John Wiley & Sons, 2015.
- [20] Shane R Yost, Eric Hontz, Sina Yeganeh, and Troy Van Voorhis. Triplet vs singlet energy transfer in organic semiconductors: the tortoise and the hare. The Journal of Physical Chemistry C, 116(33):17369–17377, 2012.
- [21] Kim F Wong, Biman Bagchi, and Peter J Rossky. Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: beyond the förster theory. The Journal of Physical Chemistry A, 108(27):5752–5763, 2004.
- [22] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Geraldo Magela e Silva, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Fast predictions of exciton diffusion length in organic materials. Journal of Materials Chemistry C, 7(14):4066–4071, 2019.

- 
- [23] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(9):5816–5824, 2021.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta Jr., F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 16, revision b.01. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.*, 2016.
- [25] Gaussian 16 frequently asked questions <https://gaussian.com/faq3/>, 2021. Acessado: 2024-05-31.
- [26] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(9):5816–5824, 2021.
- [27] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Photophysics of solvated molecules: Com-

---

putational protocol combining nuclear ensemble and nonequilibrium state-specific solvation methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(39):8200–8208, 2023.

- [28] Evgeny Epifanovsky, Andrew TB Gilbert, Xintian Feng, Joonho Lee, Yuezhi Mao, Narbe Mardirossian, Pavel Pokhilko, Alec F White, Marc P Coons, Adrian L Dempwolff, et al. Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the q-chem 5 package. *The Journal of chemical physics*, 155(8), 2021.
- [29] Chemspider tetracene data, 2021. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6813.html?rid=60cfe929-11e8-4e71-99d8-f31d6819e8a4> Acessado: 2024-06-1.
- [30] Chemspider rubrene data, 2021. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.61510.html?rid=5fa5e0b3-fb2d-454b-a504-fa313e223047> Acessado: 2024-06-1.
- [31] Chemspider dpt data, 2021. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.267163.html?rid=8ceb36c4-f63d-4bbd-8528-2f5f2e787afc> Acessado: 2024-06-1.
- [32] Chemspider benzene data, 2021. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.236.html?rid=69fdce8e-010b-494f-943f-c1d195910c58> Acessado: 2024-06-1.
- [33] C Burgdorff, T Kircher, and H-G Löhmannsröben. Photophysical properties of te-

- 
- tracene derivatives in solution. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 44(11):1137–1141, 1988.
- [34] Jun John Sakurai and Jim Napolitano. Modern quantum mechanics. Cambridge University Press, 2020.
- [35] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [36] Max Born and Kun Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford university press, 1996.