ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E DE TRANSPORTE DE SEMICONDUTORES DE GAP DIRETO ALTAMENTE EXCITADOS.

ANTONIO JOSÉ DA COSTA SAMPAIO

Orientador:

Roberto Luzzi

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Abril,83

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Roberto Luzzi pelas sugestões, discussões, dedicação e eficiente orientação na realização deste trabalho. Quero apresentar-lhe meus protestos de estima e consideração e o reconhecimento pela disponibilidade nas discussões e atenção a mim dedicadas.

A profa. Aurea R. Vasconcelos pela boa vontade demonstrada quando recorria à sua opinião e crítica.

Ao prof. Antonio Carlos Sales Algarte pelas discussões e críticas que sempre foram bem-vindas.

Ao prof. Paulo Sakanaka pela ajuda prestada na parte computacional.

Ao meu irmão Roberto José C. Sampaio pelo excelente desenho na confecção das figuras.

Ao meu irmão Adriano José C. Sampaio pela dedicação e presteza com que datilografou este trabalho.

Enfim a todos aqueles professores ou funcionários que contribuiram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Dedico este trabalho àquelas pessoas que direta ou indiretamente, de uma forma ou de outra, se sacrificaram para que um dia ele se realizasse.

Aos meus pais,

José Orlando Sampaio

e

Assizina da Costa Sampaio

A minha família,

Thais

Rudini

Sávio

Igor

RESUMO

Sérias dificuldades surgem quando estudamos sistemas que se encontram longe do equilíbrio termodinâmico, principalmente porque sabemos ser completamente inaplicáveis às Teorias Lineares (Resposta Linear de Kubo, etc.).

Nós discutimos neste trabalho a reação de um plasma fotoexcitado num semicondutor polar de Gap direto e, conjuntamente, fazemos uma análise completa sobre a cinética de relaxação deste sistema, isto é, como o sistema evolui para o equilíbrio termodinâmico. Usamos o método estatístico de não-equilíbrio proposto por Zubarev para a matriz densidade $\rho(t)$. A partir deste construimos a função Resposta dada em termos de funções de Green Termodinâmicas, cujas soluções estão acopladas ao conjunto de equações de Transporte não-lineares que descrevem a evolução do fenômeno irreversível que ocorre no sistema.

Os resultados teóricos são comparados com os dados fornecidos pela experiência, obtidas com a espectroscopia ótica ultrarápida com resolução temporal para o CdSe e o GaAs e os resultados da comparação estão em excelente arranjo. Discutimos o espectro que determina um plasma no CdSe e também discutimos os vários canais de relaxação relevante para o GaAs. Mostramos que o estudo teórico e numérico proporciona uma boa descrição dos mecanismos de perda de energia que são considerados para esta espécie de sistemas.

Í N D I C E

CAPÍTULO I - Introdução 1

CAPÍTULO II - Mecânica estatística para sistemas longe do equilíbrio (SLE)..... 10

1 - Método de Zubarev 10

2 - Equações de Transporte Generalizadas(ETG) em SLE 17

3 - Teoria da Função Resposta para o SLE... 23

4 - Método das funções de Green Termodinâmicas para o SLE 30

CAPÍTULO III - Resposta ótica de um plasma em semicondutor altamente excitado (PSAE) 43

1 - Método Teórico 43

2 - Aplicações e Conclusões 59

CAPÍTULO IV - Fenômenos de Relaxação em PSAE 66

1 - Método Teórico 66

2 - Aplicações e Conclusões 90

CAPÍTULO V - Discussão e Conclusão 99

APÊNDICE 104

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os problemas envolvendo fenômenos não-lineares, foram durante muito tempo mantidos no esquecimento, ou no máximo, foram pouco estudados. Isto aconteceu em virtude da complexidade matemática e da falta de métodos capazes de descrevê-los de forma adequada. Algum tempo atrás surgiram da Física e da Físico-Química, novos conceitos e novas idéias que tentam explicar as propriedades observáveis dos corpos macroscópicos em termos das propriedades dos átomos e de suas interações. Este é o problema da Mecânica Estatística, um ramo especial da Física, em cujo corpo destacamos a Mecânica Estatística do não-equilíbrio, que no momento se encontra em condições de assumir um papel extremamente importante, que a permite tratar com o fenômeno irreversível e não-linear.

O problema da irreversibilidade é um dos mais fascinantes no campo das ciências naturais. Como um exemplo espetacular basta citarmos o fenômeno da vida.

O fenômeno não-linear, com sua importância maior no âmbito da tecnologia, interessa aos físicos dentro de um ponto de vista mais básico. Tenta-se estudá-los e entendê-los a partir de princípios mais fundamentais.

Estes são certamente princípios da Física, entretanto podem existir outros com caracteres bem mais gerais, válidos além dos limites da Física, como é o caso dos fenômenos não-lineares na Biologia e mesmo fora do escopo das ciências naturais.

O estudo dos fenômenos não-lineares nem sempre requer o so

corro da Mecânica Estatística. Mas naturalmente existirão casos importantes onde a Mecânica Estatística é essencial e indispensável. A Mecânica Estatística, como ferramenta teórica poderosa que é, seria incompleta se permanecesse desligada da Física não-linear. Realmente, aqui encontramos um novo campo extremamente fascinante para estudar.

A Mecânica Estatística do não-equilíbrio e não-linear vem sendo estudada a algum tempo. Entretanto, o seu desenvolvimento tem se mostrado bastante vagaroso, comparado com outros campos da Física, como é o caso da Mecânica Quântica e da Mecânica Estatística do equilíbrio.

Como observou certa vez Uhlenbeck, a Mecânica Estatística dos processos irreversíveis é um assunto no qual curtos períodos de desenvolvimento são seguidos de longos períodos de estagnação.

A segunda lei da Termodinâmica é conhecida como a mais primitiva definição quantitativa da irreversibilidade.

A introdução do conceito de Entropia permitiu a classificação dos eventos naturais em processos reversíveis (Sistema isolado com entropia constante) e processos irreversíveis (Sistema isolado com entropia crescente). Esta classificação é puramente fenomenológica, e é claramente insuficiente para estabelecer a conexão entre a irreversibilidade macroscópica com a reversibilidade das equações dinâmicas do movimento.

A fundamentação da teoria cinética que ocorreu a mais de cem anos atrás, baseou-se inicialmente nos trabalhos de Bernoulli, Herapath e Joule, cujo resultado importante foi a obtenção de equações de estado baseadas em conceitos puramente mecânicos. Posteriormente, a teoria cinética se estrutura principal

mente nos trabalhos por Kronning, Clausius e Maxwell e veio culminar no famoso teorema H de Boltzmann, cuja importância principal é a introdução da grandeza H, que é definida em termos da função distribuição de velocidade moleculares, e que se comporta como a Entropia Termodinâmica. Um aspecto característico desta fase de desenvolvimento da teoria é a introdução dos conceitos probabilísticos, e a ligação entre estes e os conceitos puramente mecânicos, permitindo uma análise da irreversibilidade para casos relativamente simples.

O perfeito casamento entre os resultados experimentais e o cálculo dos coeficientes de transporte para gases diluídos,veio demonstrar que a teoria de Boltzmann contém um significado físico profundamente relevante, apesar de sabermos que ainda hoje permanece não muito claro até onde ela é válida.

Os trabalhos fundamentais por Gibbs e principalmente as aplicações destas idéias feitas por Ursell e Mayer com sucesso para o problema da equação de estado, criaram condições para se tentar obter uma teoria geral para estudar situações de não-equilíbrio.

Esta por sua vez tentava construir, a partir da equação de Liouville, um conjunto de equações cinéticas que seriam capazes de descrever a evolução para o equilíbrio de um sistema arbitrário e de maneira tal que, a equação de Boltzmann para o gás diluído fosse a sua primeira aproximação.

Nesta direção Prigogine ([1.1]) destaca os trabalhos pioneiros de Yvon, Born e Green e Kirkwood, cuja importância maior está na generalidade de seus pontos de partida, tão bem quanto, no caso da teoria de Kirkwood, na possibilidade de aplicações a meios densos.

Mais ou menos na mesma época dos trabalhos de Born, Green e Kirkwood, Bogoliubov foi capaz de rederivar a equação de transporte de Boltzmann de uma maneira muito elegante, e indicar como, no mínimo em princípio, se conseguia obter correções devido a densidades mais altas.

Para tanto ele supôs que o sistema era analisado para intervalos de tempo Δt maior do que $\tau_m \sim (10^{-12} \div 10^{-13}$ seg) [1.2], o tempo de relaxação da microinformação no sistema, conseguindo desta forma uma descrição contraída deste, isto é, a função distribuição de muitas partículas passa a ser um funcional da função distribuição de uma partícula que satisfaz uma equação separada e que descreve a condição inicial do próprio sistema.

Talvez a primeira possibilidade de se obter uma teoria mecânica dos processos irreversíveis apareceu com o sistema de partículas interagentes num sólido harmônico. Em virtude de sua característica linear, as equações de movimento podem ser resolvidas exatamente e pode-se mostrar que o sistema aproxima-se do seu estado de equilíbrio tão próximo quanto possível pela existência de invariantes de movimento.

Para estes sistemas a energia de cada modo normal é um invariante e uma aproximação para o equilíbrio só será possível se esta invariância é quebrada pela presença de forças anarmônicas.

Para uma análise Mecânica Quântica do problema Leon van Hove ([1.3]) obteve progressos essenciais. Partindo com suposições bem definidas acerca da função de onda no tempo inicial e usando somente a equação de Schrödinger, ele foi capaz de derivar uma equação de transporte válida para intervalos de tempo grande e suficiente, para que o acoplamento entre os graus de liberdade fosse fraco.

Uma tentativa muito importante, que tenta explicar o fenômeno do não-equilíbrio a partir das equações microscópicas, é a Teoria da Reposta Linear de Kubo ([1.4]) em conecção com o Teorema da Flutuação-Dissipação de Callen e Welton ([1.5]). O método de Kubo, válido no contexto linear é razoavelmente simples e tem uma característica de fácil operação. Ele tornou-se bastante usado na solução de muitos problemas, onde se desprezam as não-homogeneidades internas criadas pela aplicação de forças externas. Entretanto quando estas perturbações térmicas são suficientemente fortes, devem ser levadas em consideração, e é nesse momento que o método de Kubo deixa de ser válido.

A falha da Teoria Cinética e da Teoria da Resposta Linear em responder os aspectos mais importantes da irreversibilidade de sistemas mais complexos como o gás denso, o líquido e o sólido, veio permitir o surgimento de alguns métodos e formalismos que tentam explicar os fenômenos de não-equilíbrio e não lineares a partir de primeiros princípios. Ao leitor interessado aconselhamos o trabalho de Zwanzig ([1.6]) no qual ele classifica com certos detalhes tais trabalhos.

Zubarev e Kalashnikov ([1.7]) demonstram que todos estes métodos são na realidade muito semelhantes e diferem apenas no regime de validade. Todos eles têm uma meta comum; encontrar uma ligação teórica entre as funções de correlação temporal e os coeficientes de transporte.

Dentre estes destacamos os métodos que se baseiam numa extensão para o não-equilíbrio da idéia gibbsiana de ensembles.

Estes seguem a idéia inicial de Jaynes sobre a relação da teoria da Informação à Termodinâmica Estatística. Jaynes ([1.8]) considerou que o procedimento familiar da Mecânica estatística Gibbsiana para o equilíbrio pode ser pensado como uma aplicação

da Teoria da Informação, simplesmente por considerar a Entropia de Gibbs de um ensemble como uma medida da quantidade de Informação que nós temos acerca deste ensemble. O melhor ensemble correspondendo a informação dada acerca do sistema é o único que descreve esta informação sem supor qualquer informação extra, ou ele é o único que tendo a Entropia de Gibbs máxima é consistente com a informação dada. Jaynes então propôs que processos de não-equilíbrio serão tratados desta mesma maneira. Vamos supor que nós conhecemos a história de certos valores médios sobre algum intervalo de tempo especificado. Então conhecida esta informação, nós podemos construir um ensemble canônico generalizado, maximizando a entropia de Gibbs. É claro, este ensemble dará exatamente os valores médios especificados, no mínimo, sobre o intervalo de tempo dado. Estas idéias foram seguidas por Mac Lenann ([1.9]), Robertson ([1.10]) e Zubarev ([1.11]), que construiram métodos para tratar situações de não-equilíbrio. Estes não chegam a diferir muito, entretanto, os dois últimos se apresentam mais adequados a possíveis aplicações, principalmente por permitirem a obtenção de equações de transporte não-lineares, possibilitando uma análise sobre a evolução para o equilíbrio de sistemas que foram fortemente perturbados.

O QUE PRETENDEMOS

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método para estudar sistemas físicos que se encontram numa situação muito distante do equilíbrio, e aplicar os resultados obtidos para estudar processos transitórios ultra-rápidos em semicondutores polares altamente excitados.

Como já foi descrito anteriormente, sistemas ligeiramente fora do equilíbrio térmico são perfeitamente descritos pela teo

ria da resposta linear de Kubo ([10]) em conexão com o teorema da flutuação-dissipação ([11]): Neste caso é possível construir expressões fechadas para a função resposta do sistema, que é dada em termos das funções de correlação para o equilíbrio, e que podem ser obtidas pelo formalismo das funções de Green Termodinâmicas ([12]) propostas por Bogolyubov e Tyablicov. Este método apesar de ser extremamente complicado para um sistema de muitas partículas, é completamente fechado.

Com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais é possível agora estudar sistemas que estejam muito afastados do equilíbrio térmico. A essa altura cabe uma pergunta. Podemos nestas condições, construir uma teoria apropriada da resposta, que seja capaz de descrever uma classe de situações experimentais?

Devemos distinguir aqui duas situações:

Na primeira uma forte perturbação mecânica é imposta a um sistema inicialmente em equilíbrio térmico. Este caso tem sido tratado, tomando como base a teoria da resposta não-linear;quando a resposta é expressa em série de potência da intensidade do campo externo, com seus coeficientes sendo dados pelas susceptibilidades não-lineares, as quais assumem a forma de funções de correlação no estado de equilíbrio do sistema. Isto de certa forma quer dizer que os efeitos térmicos produzidos pela interação com os campos externos não são levados em consideração, todavia sabe-se, que em tais situações, estes efeitos são importantes e não devem ser esquecidos para um tratamento completo do problema.

Na segunda situação, uma perturbação mecânica (ou térmica) fraca é aplicada a um sistema inicialmente afastado do equilíbrio.

Este problema nos interessa mais de perto principalmente quando sabemos, ser hoje bastante fácil se produzir tal situação. Portanto nosso objetivo é obter a resposta não-linear de tal sistema em termos de suas características macroscópicas de não-equilíbrio. Isto quer dizer, encontrar um formalismo que permita incorporar no cálculo da probabilidade de transição, os efeitos dos processos irreversíveis que se desenvolvem ao longo do processo de medida.

Neste sentido procura-se acoplar a usual teoria de espalhamento com o método de Zubarev ([1.11]) para a matriz densidade $\rho(t)$. Este formalismo é capaz de proporcionar uma função resposta para uma operação de medida envolvendo intervalos de tempo característicos muito maiores que os tempos de relaxação da microinformação que ocorre no sistema. Chamamos atenção que este fato, é o responsável direto que permite descrever o estado inicial de não-equilíbrio do sistema por uma distribuição de grão-grosso.

Dessa forma obtemos uma generalização do formalismo de Kubo, com expressões para a resposta quase-linear e não-linear do sistema, dada em termos de funções de correçação, calculadas não para o equilíbrio, mas no estado descrito pela distribuição $\rho(t)$, de acordo com Zubarev ([1.11]).

A evolução macroscópica do sistema também é estudada, isto é uma consequência direta e natural da solução das equações de transporte generalizadas, obtidas do corpo do formalismo estatístico de não-equilíbrio proposto por Zubarev. Esta é inclusive uma das grandes vantagens deste método.

Uma extensão do formalismo das funções de Green para o caso desequilibrado será completamente desenvolvido, com suas propriedades gerais (representação espectral, proprieades de sime-

tria, teoria de perturbação e outras) sendo analisadas. Sua conexão com a teoria da resposta também será estabelecida.

Análises específicas das propriedades óticas e de transporte de um plasma semicondutor serão realizadas, dando ênfase ao uso de resultados obtidos com a espectroscopia ótica ultra-rápida com resolução temporal.

CAPÍTULO II

MECÂNICA ESTATÍSTICA PARA SISTEMAS LONGE DO EQUILÍBRIO (SLE)

1 - Método de Zubarev

Os métodos para estudar sistemas em equilíbrio termodinâmico são, se não fáceis, já bem estabelecidos com os conceitos bem determinados, e se baseiam fortemente na idéia Gibbsiana de ensembles. Entretanto, encontramos enormes dificuldades quando tentamos estudar um sistema que se encontre fora do equilíbrio, principalmente, no que concerne a avaliação da dependência temporal das propriedades mensuráveis, e no cálculo dos coeficientes associados com os fenômenos irreversíveis que neles se desenvolvem. A questão da irreversibilidade termodinâmica, em profunda contradição com a Física microscópica, leva a acreditar que um sistema de muitos corpos somente poderá ser descrito macroscopicamente. Esta troca, do micro pelo macro, requer uma contração da informação onde o estado macroscópico do sistema venha ser caracterizado por um pequeno número de variáveis Termodinâmicas $Q_m(t)$, $m = 1,2, \ldots, r$ ($\ll N$, sendo N o número de graus de liberdade do sistema). Estas variáveis representam os valores esperados sobre o ensemble de não-equilíbrio de um conjunto base de grandezas dinâmicas $P_m(\underset{\sim}{q}, \underset{\sim}{p})$, onde $\{\underset{\sim}{q}, \underset{\sim}{p}\}$ é o conjunto de coordenadas e momento generalizadas do sistema. A escolha do conjunto base não é universal, porém depende de cada problema a ser tratado. No desenvolvimento posterior deste trabalho voltaremos sobre esta questão. O processo de introduzir as variáveis de grão-grosso não é único. Por isso é necessário recorrer a suposições não dinâmicas, para que se possa construir equações que determinam a evolução temporal irreversível das

mesmas. Estas de certa forma, são as equações que determinam o transporte macroscópicos no sistema.

Uma generalização do método estatístico de ensembles para se estudar sistemas fora do equilíbrio, leva-nos a concluir que, para se entender os processos irreversíveis, devemos passar por três estágios de cálculo:

i) - Construção do operador estatístico $\rho(o)$ representando o ensemble inicial que descreve o estado inicial do sistema.

ii) - Solução do problema dinâmico microscópico

$$\partial\rho(t)/\partial t - i/\hbar[\rho(t),H] = o \qquad 2.1.1.$$

iii) - Cálculo das variáveis Termodinâmicas

$$Q_m = \langle P_m \rangle^t = Tr[P_m \rho(t)] = Tr[P_m(t)\rho(o)], \quad m=1,2,\ldots,n \qquad 2.1.2.$$

onde $n \leq N$ é o número de variáveis termodinâmicas, com N representando o número de graus de liberdade do sistema.

A obtenção das equações de transporte para as macrovariáveis Q_m em si não acarreta dificuldades, apenas precisamos definir um apropriado operador estatístico $\rho(t)$ e proceder como segue:

$$dQ_m/dt = \frac{d}{dt}Tr[P_m \rho(t)] \qquad 2.1.3.$$

Na realidade notamos que fundamentalmente o problema resume-se em resolver a equação de Liouville. Entretanto, sua solução vai depender de uma especificação mais precisa do problema que estamos interessados. Se conhecemos o valor de $\rho(t)$ para $t = o$; dois casos são possíveis. Para $t > o$, obtemos uma solução que corresponde a um problema de valor inicial. Para $t < o$

temos um problema de valor final. Dessa maneira a segunda lei da Termodinâmica, que pode ser descrita em termos da matriz densidade, é satisfeita apenas para uma solução da equação de Liouville e nesse caso, a que corresponde ao problema do valor inicial, noutras palavras, a solução retardada da equação de Liouville. A outra a denominamos solução avançada. É de suma importância observar que, a irreversibilidade pode ser vista como um processo de quebra de simetria, que surge numa classe bem definida de sistemas dinâmicos, formados por muitas unidades interagentes.

Atualmente temos a disposição um bom número de métodos e formalismos que se propõem a estudar situações de irreversibilidade. Dentre estes destacamos aqueles que propõem uma extensão do algoritmo de Gibbs para estudar sistemas fora do equilíbrio. Em particular, chamamos atenção para o método de Zubarev [1,11] uma vez que, ele se apresenta bem prático para determinar a evolução de sistemas que se encontram fora do equilíbrio.

O método, proposto por ele, tem suas bases montadas na equação dinâmica microscópica de Liouville a qual sujeita a vínculos no passado ou no futuro remotos, permite incluir efeitos não-locais, não-lineares e retardados (ou de memória). Este método se apresenta como um formalismo fechado, na teoria dos processos irreversíveis, adequado para tratar com uma enorme classe de situações experimentais.

Uma extensão do método estatístico de ensembles para se estudar sistemas fora do equilíbrio, onde questões como o comportamento temporal estão envolvidas, é possível se conseguimos uma descrição contraída em termos do conjunto de macrovariáveis $Q_m(t) = \langle P_m \rangle^t$ de acordo com a definição dada na eq. 2.1.2. As grandezas dinâmicas P_m por sua vez devem satisfazer uma condi-

ção de normalidade, no sentido que suas flutuações devam ser muito pequenas.

$$\langle p_m^2 \rangle - \langle p_m \rangle^2 \ll \langle p_m \rangle^2 \qquad 2.1.4.$$

Bogoliubov argumenta que é possível se obter uma tal extensão para sistemas fora do equilíbrio, se o conjunto de macrovariáveis são seculares, isto é, elas variam no tempo de uma maneira bem mais vagarosa do que todas as variáveis restantes necessárias para descrever completamente o comportamento do sistema.

Esta idéia, tentativa de descrever o estado de um sistema fora do equilíbrio, tem que ser de grão-grosso, no sentido temporal, e portanto, baseada nos conceitos básicos de Bogoliubov que tal sistema fechado ao aproximar-se para o equilíbrio, o faz por etapas de relaxação, respeitando a dinâmica do Hamiltoniano que o descreve. De acordo com esta idéia, uma descrição do estado de não-equilíbrio do sistema é possível, se existir um tempo de relaxação dos microprocessos muito menor do que os tempos característicos de variação das macrovariáveis que ditam o seu comportamento macroscópico.

Noutras palavras isto quer dizer que, o sistema ao ser levado para situações muito longe do equilíbrio somente poderá ser descrito inicialmente para intervalos de tempo muito pequenos pela distribuição exata, o que torna o problema extremamente complexo. Todavia, se existir um tempo de relaxação τ_μ, após o qual o sistema perde a memória da distribuição inicial, teríamos uma redução da informação, permitindo uma descrição deste em termos de um conjunto reduzido de variáveis macroscópicas.

Esta suavização na informação, do ponto de vista dinâmico, significa separar do Hamiltoniano os termos de interação muito

fortes, responsáveis diretos pelas dificuldades na solução do problema microscópico.

O seguinte quadro retrata bem essa questão:

I - Fase inicial em que o sistema se encontra bem longe do equilíbrio: $o < t < \tau_\mu$, $\rho(t) = \rho(q_1,q_2,\ldots q_n;t)$ é a distribuição exata onde q representa as coordenadas generalizadas do sistema.

II - Primeira fase cinética $\tau_\mu << t < \tau_1$

$$\rho(t) = \rho_1(P_m;t) + f_1[\rho(t)]e^{-t/\tau_\mu} \quad m = 1,2,\ldots s_1$$

$$P_m = f_m(q_1,\ldots,q_n)$$

$\rho_1(P_m;t)$ é uma distribuição de grão-grosso.

III - Segunda fase cinética:

$$\rho(t) = \rho_2(P'_m;t) + f_2[\rho(t)]e^{-t/\tau_1} \quad m = 1,2,\ldots s_2 < s_1$$

$$P'_m = g_m(q_1,q_2,\ldots,q_n)$$

$\rho_2(P'_m;t)$ é uma distribuição de grão-grosso.

outras fases ocorrerão até que se obtenha o estado de equilí - brio completo descrito pela distribuição canônica generalizada.

$$\rho_{eq} = \exp(-\Phi^o - \sum_m P_m F^o_m)$$

onde Φ^o é o Potencial Termodinâmico o qual é determinado pela condição de normalização,e os F^o_m são os parâmetros termodinâmicos que exercem o papel de multiplicadores de Lagrange de acordo com o FEM.

Estas suposições criaram condições necessárias a satisfazer os três quesitos básicos que determinam o completo entendimento dos processos irreversíveis. Na realidade, as suposições de Bogoliubov sobre uma hierarquia de tempos de relaxação, per-

mitiu introduzir uma certa distribuição auxiliar que define as condições iniciais do sistema longe do equilíbrio a partir das quais ele evolui. Este fato somente é possível, após a aleatorização da informação.

Se o conjunto de valores esperados $\{Q_m(t)\}$ de operadores P_m ou seus respectivos parâmetros termodinâmicos conjugados $F_m(t)$, no sentido do FEM (Formalismo da Entropia Máxima), são suficientes para descrever o estado de não-equilíbrio do sistema, então podemos encontrar uma solução especial da equação de Liouville

$$\partial\rho(t)/\partial t + \frac{1}{ih}\left[\rho(t),\ H\right] = o \qquad 2.1.5.$$

Entretanto, o problema fundamental da Mecânica Estatística do não-equilíbrio não é a obtenção de soluções formais exatas da eq. 2.1.5., mas a escolha de condições de contorno corretas para ela e a obtenção de um subconjunto de soluções como na teoria quântica de colisões(2.1). Um estado determinado pelas grandezas $Q_m(t) = \langle P_m \rangle^t$ pode ser descrito pelo operador estatístico semelhante a um de equilíbrio

$$\rho_q(t,o) = \exp\left[-\Phi(t) - \sum_m P_m F_m(t)\right] \qquad 2.1.6.$$

$$= \exp\left[-S(t,o)\right]$$

onde $\Phi(t) = \ell n Tr\left\{\exp\left[-\sum_m P_m F_m(t)\right]\right\}$ 2.1.7.

é o funcional de Massieu-Planck, e $F_m(t)$ são os parâmetros termodinâmicos conjugados aos valores esperados

$$\langle P_m \rangle_q^t = Tr\left[P_m \rho_q(t)\right] \qquad 2.1.8.$$

O operador semelhante ao de equilíbrio 2.1.6. assegura que as igualdades termodinâmicas para seus parâmetros $\Phi(t)$, $F_m(t)$ e $S(t) = -\ell n \rho_q^t$ são satisfeitas, isto é

$$\partial\Phi(t)/\partial F_m(t) = -\langle P_m \rangle_q^t,\ \partial S(t)/\partial \langle P_m \rangle_q^t = F_m(t), \qquad 2.1.9.$$

ou seja, garante que $F_m(t)$ e $P_m^t{}_q$ são de fato termodinamicamente conjugados. Por outro lado $\rho_q(t,o)$ não satisfaz a equação de Liouville e não descreve processos irreversíveis. Entretanto aqui, $\rho_q(t,o)$ pode ser usada para formular condições de contorno para a equação de Liouville, algo semelhante ao que foi feito na Teoria Quântica de espalhamento(2.1), onde a função de onda da partícula livre é usada para representar a condição de contorno para a equação de Schrodinger.

Portanto se $\rho(t)$ satisfaz a eq. 2.1.5 então $\eta=\ell n\rho(t)$ também a satisfaz. Introduzindo uma fonte infinitesimal que quebre a simetria temporal de 2.1.5; ela também fará o mesmo com a equação para η, com isto temos

$$\partial \ell n\rho(t)/\partial t + \frac{1}{ih}[\ell n\rho(t),H] = -\varepsilon[\ell n\rho(t)-\ell n\rho_q(t)] \quad 2.1.10.$$

Integrando esta equação de $(-\infty$ a $t)$, o valor obtido resulta em

$$\rho(t) = \exp\left[-\varepsilon\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, \ell n\rho_q(t+t',\, t')\right] \qquad 2.1.11.$$

onde a dupla dependência temporal em ρ_q está ligada a dependência nos parâmetros termodinâmicos e a evolução das grandezas dinâmicas determinada pela ação do Hamiltoniano do sistema.

Este resultado, correspondendo ao problema do valor inicial é definido como a operação que projeta $\rho_q(t,o)$ no subespaço das soluções retardadas da equação de Liouville satisfazendo assim a segunda Lei da Termodinâmica. Neste caso o limite de $\varepsilon \to o_+$ será tomado sempre após a operação traço ter sido feita no cálculo das médias. Portanto, o valor esperado de qualquer grandeza mecânica é dado por

$$\langle A\rangle^t = \lim_{\varepsilon\to o_+} Tr[A\rho(t)] \qquad 2.1.12.$$

que é uma quase-média no sentido de Bogoliubov.

Além da condição impondo ao sistema um comportamento irreversível, obtém-se do formalismo uma condição adicional que serve para determinarmos os $F_m(t)$. Isto é, escolhemos os parâmetros $F_m(t)$ presentes na eq. 2.1.6 de acordo com a condição que

$$<P_m>^t = <P_m>_q^t \qquad 2.1.13.$$

Dessa forma, $< P_m >^t$ e $F_m(t)$ tornam-se parâmetros conjugados, uma vez que

$$\delta\Phi(t)/\delta F_m(t) = - <P_m>_q^t = - <P_m>^t \qquad 2.1.14.$$

Portanto a eq. 2.1.14, associada a equação

$$\delta S(t)/\delta <P_m>^t = F_m(t) \qquad 2.1.15.$$

Fazem o papel de equações termodinâmicas para o não-equilíbrio. Em seguida partimos das equações dinâmicas em conjunção com as equações termodinâmicas 2.1.14 e 2.1.15 para obtermos as equações de Transporte numa forma generalizada e que determinam a evolução macroscópica do sistema isolado.

2 - Equações de Transporte Generalizadas (ETG) em SLE

A equação de Boltzmann é uma equação íntegro-diferencial não-linear, que há muito tempo vem sendo estudada de forma extensiva, com a pretensão de resolver problemas mais complexos além do contexto do gás monoatômico diluído, no qual as partículas, que o compõem, interagem através de colisões binárias. Esta equação é em resumo uma equação de transporte não-linear, na qual, as dificuldades matemáticas e mesmo conceituais, fazem com

que ela não responda satisfatoriamente alguns aspectos extremamente importantes ligados a irreversibilidade de tais sistemas. Como referência interessante sobre o assunto temos uma revisão de M. H. Ernst [2.2].

Em contrapartida, nestes últimos 30 anos, vem ocorrendo na literatura uma série de trabalhos que baseados em primeiros princípios, tentam obter equações de transportes onde os processos irreversíveis e não-lineares são levados em consideração. Na maioria dos casos elas tentam relacionar grandezas termodinâmicas ligadas ao sistema com o comportamento microscópico das partículas que o compõem. Em geral estas equações são complicadas, não permitindo assim uma análise real de uma variedade de situações experimentais. Mais recentemente o FEM possibilitou o surgimento de métodos poderosos [1,(9-11)], como aquele discutido no parágrafo anterior e que se deve a Zubarev, com os quais se pode obter equações não-lineares capazes de descrever razoavelmente a evolução macroscópica de um sistema de muitas partículas interagentes.

Usando tal método Sergeev [2.3], Luczka [2.4] e o próprio Zubarev [.11] têm obtido um conjunto de equações de transporte generalizadas não-lineares, as quais temos usado para estudar a evolução macroscópica de um plasma semicondutor altamente excitado; cálculo este que será visto com detalhes no capítulo IV deste trabalho.

A seguir tentaremos usar o método do operador estatístico de não-equilíbrio para obter equações de transporte generalizadas de forma exata, levando em consideração efeitos de memória e não-localidade.

Conforme vimos no parágrafo anterior a equação de Liouville com fontes é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + iL\rho(t) = -\varepsilon \left[\rho(t) - \rho_q(t) \right] \qquad 2.2.1.$$

onde ε foi introduzido no sentido de quebrar a simetria tempo - ral de 2.1.5 e selecionar desse modo as soluções que descrevem o comportamento irreversível dos sistemas macroscópicos. A função distribuição $\rho_q(t)$ é escolhida para descrever as condições iniciais de não-equilíbrio do sistema, ela é um funcional de um conjunto reduzido de macrovariáveis, que são escolhidas de acor do com as condições experimentais.

A solução da eq. 2.2.1 é obtida integrando-a no tempo de $-\infty$ a t. Com este procedimento obtemos

$$\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} e^{i(t'-t)L} \rho_q(t',o) \qquad 2.2.2.$$

Aqui definimos $iL = \frac{1}{\hbar} [H, \ldots]$ e

$e^{i(t'-t)L}\rho_q(t',o) = U^{+}(t'-t,t)\ \rho_q(t',o)\ U(t'-t,t)$, onde

U é o operador evolução que depende diretamente do Hamiltoniano do sistema.

Integrando a eq. 2.2.1 por partes, mostramos que

$$\rho(t) = \rho_q(t,o) - \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} e^{i(t'-t)L} \left\{ \frac{\partial}{\partial t'} + iL \right\} \rho_q(t',o) \qquad 2.2.3.$$

Entretanto $\rho_q(t,O)$ satisfaz a equação de movimento

$$\frac{d}{dt'} \rho_q(t',o) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t'} + iL \right\} \rho_q(t',o) \qquad 2.2.4.$$

usando este fato, e a eq. 2.2.3 podemos mostrar que o valor esperado de uma grandeza A arbitrária pode ser dada por

$$\langle A \rangle^t = \langle A \rangle_q^t - \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{1}{ih} \langle [H, A(t-t')] \rangle_q^{t'} -$$

$$- \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \sum_n \frac{dF_n(t')}{dt'} \frac{\partial \langle A(t-t') \rangle_q^{t'}}{\partial F_n(t')} \qquad 2.2.5.$$

Para chegar a este resultado foram usados os seguintes fatos:

$$Tr\{e^{i(t'-t)L}\, B(t')A\} = Tr\{B(t')A(t-t')\}$$

$$\frac{d}{dt'}\{A(t-t')\ B(t')\} = A(t-t')\frac{dB(t')}{dt'} + \frac{\partial A(t-t')}{\partial t'}B(t')$$

além do mais, que

$$\frac{\partial A(t-t')}{\partial t'} = \frac{1}{i\hbar}\,[A(t-t'),H]$$

Considerando agora um sistema dinâmico descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_o + H_1, \qquad 2.2.6.$$

onde H_1 é uma perturbação fraca caracterizando as interações entre subsistemas relevantes e que não dependem do tempo.

Vamos escolher agora um conjunto de operadores $\{P_k\}$, cujos valores esperados, $Q_k(t) = \langle P_k \rangle^t$, definem o estado macroscópico do sistema.

Estas grandezas evoluem com o tempo, de acordo com suas próprias equações quânticas de movimento, isto é

$$\frac{dP_k}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\,[P_k,H] = \frac{1}{i\hbar}\,[P_k,H_o] + \frac{1}{i\hbar}\,[P_k,H_1] \qquad 2.2.7.$$

Em algumas circunstâncias peculiares o primeiro termo do lado direito pode ser escrito por

$$[H_o,P_k] = \sum_n \alpha_{kn}P_n$$

portanto, usando o ensemble descrito pela eq. 2.2.2, o valor esperado

$$\left\langle \frac{dP_k}{dt} \right\rangle^t = \frac{d}{dt}\langle P_k \rangle^t$$

uma vez que $\rho(t)$ é solução da equação de Liouville. Daí temos

$$\frac{d\langle P_k\rangle^t}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\sum_n \alpha_{kn}\langle P_n\rangle^t + \frac{1}{i\hbar}\langle [P_k, H_1]\rangle^t \qquad 2.2.8.$$

Usando a eq. 2.2.5, podemos escrever o último termo da eq. 2.2.8, como segue

$$\langle [P_k, H_1]\rangle^t = \langle [P_k, H_1]\rangle_q^t - \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \{\frac{1}{i\hbar}\langle [H_o + H_1 , [P_k(t-t'), H_1(t-t')]]\rangle_q^{t'} + \sum_n \frac{\partial\langle [P_k(t-t'), H_1(t-t')]\rangle_q^{t'}}{\partial F_n(t')} \frac{dF_n(t')}{dt'}$$

2.2.9.

No último termo do lado direito da eq. 2.2.9, a derivada temporal de $F_n(t')$ pode ser dada como segue

$$\frac{dF_n(t')}{dt'} = \sum_\ell \frac{\partial F_n(t')}{\partial \langle P_\ell\rangle_q^{t'}} \frac{d\langle P_\ell\rangle^t}{dt} \qquad 2.2.10.$$

Substituindo a eq. 2.2.8 nesta equação obtemos:

$$\frac{dF_n(t')}{dt'} = -\frac{1}{i\hbar}\sum_{\ell m} \frac{\partial F_n(t')}{\partial \langle P_\ell\rangle_q^{t'}} \alpha_{\ell m}\langle P_m\rangle_q^{t'} + \frac{1}{i\hbar}\sum_{\ell} \frac{\partial F_n(t')}{\partial \langle P_\ell\rangle_q^{t'}} \langle [P_\ell, H_1]\rangle^{t'}$$

2.2.11.

Por outro lado sabemos que

$$\sum_{\ell m} F_\ell \alpha_{\ell m} \langle P_m\rangle_q^t = \mathrm{Tr}\{[H_o, \sum_\ell F_\ell P_\ell] \rho_q(t)\} \qquad 2.2.12.$$

Usando as propriedades de permutação cíclicas do traço, se obtém

$$\sum_{\ell m} F_\ell \alpha_{\ell m} \langle P_m\rangle_q^t = 0 \qquad 2.2.13.$$

Uma vez que

$$[\sum_\ell F_\ell P_\ell , \rho_q(t,o)] = 0$$

Derivando a eq. 2.2.13 com respeito a $F_\ell(t')$, conclui-se que

$$\sum_m \alpha_{\ell m} \langle P_m \rangle_q^t + \sum_{mk} F_m(t) \alpha_{mk} \frac{\partial \langle P_k \rangle_q^t}{\partial F_\ell(t)} = 0 \qquad 2.2.14.$$

Usando esta expressão e o resultado conhecido

$$\sum_\ell \frac{\partial F_n(t)}{\partial \langle P_\ell \rangle_q^t} \times \frac{\partial \langle P_\ell \rangle_q^t}{\partial F_k(t)} = \delta_{nk} \qquad 2.2.15.$$

podemos mostrar que,

$$\sum_m \alpha_{mn} F_m(t) + \sum_{\ell m} \frac{\partial F_n(t)}{\partial \langle P_\ell \rangle_q^t} \alpha_{\ell m} \langle P_m \rangle_q^t = 0 \qquad 2.2.16.$$

e como consequência desse fato, obter o resultado

$$\frac{dF_n(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \alpha_{mn} F_m(t) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \frac{\partial F_n(t)}{\partial \langle P_k \rangle_q^t} \langle [P_k, H_l] \rangle^t \qquad 2.2.17.$$

Esta equação representa uma equação de transporte nas variáveis Termodinâmicas $F_m(t)$.

O segundo termo do lado direito da eq. 2.2.9, aquele que envolve a comutação de H_o, pode ser escrito como

$$\langle [H_o, B_k(t-t')] \rangle_q^{t'} = \sum_{ni} \frac{\partial \langle B_k(t-t') \rangle_q^{t'}}{\partial \langle P_n \rangle_q^{t'}} \alpha_{ni} \langle P_i \rangle^{t'} \qquad 2.2.18.$$

onde $B_k = [P_k, H_l]$.

A demonstração desse fato será dada no apêndice.

Fazendo uso das eq. 2.2.(14, 17 e 18) podemos mostrar que a eq. 2.2.9 pode ser dada numa forma mais adequada, isto é

$$\langle [P_k, H_l] \rangle^t = \langle [P_k, H_l] \rangle_q^t - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \langle [H_l, B_k(t-t')] \rangle_q^{t'} - \sum_n \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{\partial \langle B_k(t-t') \rangle_q^{t'}}{\partial \langle P_n \rangle_q^{t'}} \langle [P_n, H_l] \rangle^{t'} \qquad 2.2.19.$$

Esta equação está na forma integral para $\langle [P_k, H_l] \rangle^t$ e pode ser revolvida consistentemente através do método iterativo.

As equações de transporte generalizadas serão obtidas quando substituimos a solução da eq. 2.2.19 na eq. 2.2.8. Elas ficarão dadas por

$$\frac{d\langle P_k\rangle^t}{dt} = \sum_{\ell=o}^{\infty} J_k^{(\ell)}(t) \qquad \text{onde} \qquad 2.2.20.$$

$$J_k^{(o)}(t) = -\frac{1}{i\hbar}\sum_n \alpha_{kn}\langle P_n\rangle_q^t \,, \qquad 2.2.20_a.$$

$$J_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\langle [P_k,H_1]\rangle_q^t \,, \qquad 2.2.20_b.$$

$$J_k^{(2)}(t) = -\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{-\infty}^{t} dt' e^{\varepsilon(t'-t)} D_k(t-t',t') \,, \qquad 2.2.20_c.$$

$$J_k^{(\ell)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n+2}\sum_{\ell_1}\sum_{\ell_2}\cdots\sum_{\ell_n}\int_{-\infty}^{t} dt_1\int_{-\infty}^{t_1} dt_2\cdots$$
$$\int_{-\infty}^{t_n} dt_{n+1} e^{\varepsilon(t_{n+1}-t)} M_k^{\ell_1}(t-t_1,t_1) M_{\ell_1}^{\ell_2}(t_1-t_2,t_2)\cdots$$
$$M_{\ell_{n-1}}^{\ell_n}(t_{n-1}-t_n,t_n) D_{\ell_n}(t_n-t_{n+1},t_{n+1})$$
$$2.2.20_d.$$

onde

$$M_k^n(t-t_1,t_1) = \frac{\partial B_k(t-t_1)}{\partial \langle P_n\rangle_q^{t_1}} \qquad 2.2.21.$$

$$D_k(t-t_1,t_1) = \langle [H_1,B_k(t-t_1)]\rangle_q^{t_1} + \sum_m M_k(t-t_1,t_1)\, x$$
$$x\, \langle [P_m,H_1]\rangle_q^{t_1} \qquad 2.2.22.$$

Estas equações são denominadas equações de transporte, uma vez que elas englobam todas as possíveis equações de balanço na teoria dos processos irreversíveis, ou sejam, equações de balanço para a energia, número de partículas e momento dentre outras.

3 - Teoria da Função Resposta para o SLE

Entender como um sistema responde a uma perturbação externa, foi a tarefa de muitos pesquisadores durante muito tempo.

Entretanto, este era um problema complexo, principalmente por se tratar de uma situação de não-equilíbrio em que processos irreversíveis estão presentes. Todas estas contribuições se somaram, e vieram permitir a Callen e Welton [1.3] investigar as relações entre as flutuações de equilíbrio e os coeficientes de transporte da Teoria Linear dos processos de não-equilíbrio. Posteriormente Kubo [1.4] e colaboradores construiram expressões bem gerais e universais para os coeficientes de transporte que determinam a resposta linear de um sistema fora do equilíbrio em termos das funções de correlação do equilíbrio. Por outro lado, é bom ressaltar que o sistema é suposto apenas se encontrar ligeiramente desviado do equilíbrio Termodinâmico. Daí, a Teoria da resposta de Sistemas em equilíbrio fica intimamente ligado ao formalismo das funções de Green de Bogoliubov e Tyablikov, como descrito no trabalho bastante conhecido por Zubarev [1.2]. Existem situações em que a aproximação linear não pode ser aplicada. Nestes casos, como calcular a resposta a uma perturbação externa, torna-se uma questão muito mais complicada.

Kalashnikov [1.5] cita duas situações típicas bem distintas.

A primeira surge quando uma perturbação mecânica fraca ou uma perturbação térmica é imposta a um sistema longe do equilíbrio. Nestes sistemas os processos irreversíveis se desenvolvem e podem ser descritos em termos de variáveis macroscópicas definidas. Sua resposta a perturbação externa será vista em termos das características macroscópicas do sistema de não-equilíbrio na ausência da perturbação; similar ao que foi feito para o caso de equilíbrio.

O segundo caso surge quando uma forte perturbação mecânica é imposta a um sistema em equilíbrio. Neste caso podemos obter

expressões fechadas para a resposta não-linear na forma de funções de correlação temporal com respeito a distribuição de equilíbrio, na qual a interação é levada em consideração no operador evolução $U(t,t_0)$.

O interesse maior aqui é estudar a resposta não-linear de um sistema a uma forte perturbação mecânica externa. A teoria da resposta linear parte do pressuposto que o sistema é mantido em contato com um banho térmico até o momento em que a perturbação é aplicada. A partir daí considera-se a evolução de um sistema que interagem somente com o campo externo. Dessa forma, não se levam em consideração efeitos extremamente importantes que se devem ao surgimento de perturbações térmicas no sistema, cuja origem é o desvio do equilíbrio Termodinâmico imposto pelo campo externo. Para uma descrição completa, levando-se em consideração tais efeitos térmicos, exige-se que, o sistema interaja com o banho térmico durante todo o tempo no qual o sistema está em contato com o campo perturbador.

Partindo deste ponto de vista, tentaremos mostrar que, a resposta ótica não-linear pode ser formulada em termos de uma descrição aproximada de não-equilíbrio, onde é suposto uma descrição macroscópica contraída para o estado do sistema em termos de um pequeno número de variáveis macroscópicos, cuja dependência no tempo reflete a evolução temporal do sistema estatístico fora do equilíbrio.

Semelhante ao caso de equilíbrio a resposta pode ser escrita em termos das funções de correlação temporal, com as médias tomadas sobre o ensemble estatístico de não-equilíbrio. O formalismo passa a ser fechado quando escolhemos a função distribuição de Zubarev para especificar o ensemble de não-equilíbrio.

Para calcular as funções de correlação de sistemas de mui-

tos corpos longe do equilíbrio, introduzimos funções de Green apropriadas, que serão desenvolvidas na secção posterior. Estas nós as desenvolvemos como uma extensão do método usual e que se tornam aptas a tratar situações de não-equilíbrio.

No intuito de obtermos a função resposta do sistema estatístico longe do equilíbrio a uma forte perturbação mecânica externa, isto é, seções retas de espalhamentos, espectro de emissão ([2,6]), etc; nós procedemos por calcular a razão de transição governada pelo potencial de interação.

A RAZÃO DA PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO

Com o objetivo de considerar a resposta de um sistema longe do equilíbrio a uma perturbação externa, nós vamos designar por q as coordenadas do sistema em estudo, por z as coordenadas de uma perturbação prova externa, a qual ele está acoplado, e por Q as coordenadas de um conjunto de sistemas representando o Banho Térmico com o qual o sistema interage.

Neste caso o Hamiltoniano total pode ser escrito como

$$H = H_0(q) + H_b(Q) + W(q,Q) + H_p(z) + V(q,z) \qquad 2.3.1.$$

onde $H_0(q)$ é o Hamiltoniano do sistema que, determina a Dinâmica interna dos vários subsistemas que o compõem. $H_b(Q)$ é o Hamiltoniano para o Banho Térmico e $W(q,Q)$ é o Hamiltoniano de interação entre o sistema com o Banho Térmico. $H_p(z)$ representa o Hamiltoniano de campo livre para a prova externa e $V(q,z)$ traduz o acoplamento do sistema versus perturbação externa.

Levando-se em consideração que o sistema se encontra num estado misto, nós podemos escrever cada estado puro arbitrário $\psi^k(q,Q,z,t)$, com peso estatístico W^k, como uma expansão em au-

tovetores ortornormalizados $|\mu\rangle|p\rangle$, onde $|\mu\rangle$ e $|p\rangle$ são os autoestados do sistema mais Banho Térmico e prova externa respectivamente. Eles satisfazem as equações de autovalores

$$[H_a(q) + H_b(Q) + W(q,Q)]|\mu\rangle = E_\mu|\mu\rangle \qquad 2.3.2_a.$$

$$H_p(z)|p\rangle = \hbar\omega_p|p\rangle \qquad 2.3.2_b.$$

Se conhecemos $\psi^k(q,Q,z,t_o)$ para um certo instante inicial t_o, então $\psi^k(q,Q,z,t)$ é uma solução da equação de Schrödinger dependente do tempo e simplesmente dada por

$$\psi^k(q,Q,z;t) = U(t,t_o)\ \psi^k(q,Q,z;t_o) \qquad 2.3.3.$$

podendo também ser escrita como uma expansão de autoestados, isto é, $\psi^k(q,Q,z,t) = \sum_{\mu p} C^k_\mu(t)|\mu\rangle|p\rangle$.

Aqui, $U(t,t_o)$, conhecido como o operador evolução temporal, satisfaz a equação

$$i\hbar\frac{\partial U(t,t_o)}{\partial t} = H\ U(t,t_o) \qquad 2.3.4.$$

com a condição $U(t_o,t_o) = 1$.

Para um desenvolvimento mais adequado, faz-se necessário trabalhar no quadro de Interação onde desacoplamos do operador evolução os termos não-perturbados daqueles considerados como perturbações. Isto significa escrevermos

$$U(t,t_o) = U_o(t,t_o)\ U'(t,t_o) \qquad 2.3.5.$$

onde,

$$U_o(t,t_o) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H_o(t-t_o)\right] \qquad 2.3.6.$$

com

$$H_o = H - V(q,z) \qquad 2.3.7.$$

Por outro lado o operador $U'(t,t_o)$ satisfaz a equação

$$ih\frac{\partial U'(t,t_o)}{\partial t} = \bar{V}(t)U'(t,t_o) \qquad 2.3.8.$$

onde, $$\bar{V}(t) = U_o^+(t,t_o)VU_o(t,t_o) \qquad 2.3.9.$$

Integrando a eq. 2.3.8 de t_o a t, nós obtemos

$$U'(t,t_o) - U'(t_o,t_o) = -\frac{1}{\hbar}\int_{t_o}^{t} dt'\bar{V}(t')U'(t',t_o)$$

evidentemente $U'(t_o,t_o) = 1$, e a solução integral fica dada por

$$U'(t,t_o) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_o}^{t} dt'\bar{V}(t')U'(t',t_o)$$

Usando o método iterativo podemos reescrevê-la na forma

$$U'(t,t_o) = \sum_{n=o}^{\infty}(-\frac{i}{\hbar})\frac{1}{n!}\int_{t_o}^{t} dt_1 \ldots \int_{t_o}^{t} dt_n\ \hat{T}\{\bar{V}(t_1)\ldots\bar{V}(t_n)\} \qquad 2.3.10.$$

onde $\hat{T}$ é o operador de ordenação temporal. Ao interagir com as coordenadas q o sistema (z) faz uma transição do estado $|p>$ para o estado $|p'>$. Fixando este canal de espalhamento nós pode - mos calcular a Probabilidade de Transição no tempo t do estado $\psi^k(t_o)$, isto é

$$P^k_{p',p}(t) = \sum_{\mu}|<\mu|U'_{pp'}(t,t_o)|\psi^k_{p'}(t_o)>|^2 \qquad 2.3.11.$$

onde $U'_{pp'}(t',t_o) = <p|U'(t,t_o)|p'>$ e $\psi^k_{p'}(t_o) = <p'|\psi^k(t_o)>$

Como $|\mu>$ representa um conjunto completo de autoestados para o sistema mais Banho Térmico, então é válida a igualdade

$$\sum_{\mu}|\mu><\mu| = 1$$

Portanto podemos reescrever

$$P^k_{pp'}(t) = <\psi^k_{p'}(t_o)|U'^{+}_{pp'}(t,t_o)U'_{pp'}(t,t_o)|\psi^k_{p'}(t_o)>$$

Supondo que $p' \neq p = 0$, podemos definir o operador

$$\tilde{R}(t) = \bar{V}(t)\{1 + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_o}^{t} dt'\tilde{R}(t')\} \qquad 2.3.12.$$

e dessa forma a Probabilidade de transição fica dada por

$$P^k_{pp'}(t,\omega) = \frac{1}{h^2}\int_{t_o}^{t} dt' e^{-i\omega(t-t')} \langle \psi^k_{p'}(t_o) | \tilde{R}^+_{p',p}(t'') R_{p',p}(t') | \psi^k_{p'}(t_o) \rangle$$

onde $\psi^k_{p'}(t_o) = \sum_\mu C^k_{\mu p'}(t_o) |\mu\rangle$.

Vamos evitar os índices p e p'. Dessa forma a probabilidade de transição fica dada por

$$P^k(t,\omega) = \frac{1}{h^2} \quad dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} \sum_{\mu\mu'} C^{k*}_{\mu}(t_o) C^k_{\mu'}(t_o)^* \langle \mu | R^+(t'') R(t') | \mu' \rangle .$$

Tomando a média sobre o ensemble {k} e levando em consideração que cada estado puro ψ^k tem um peso W^k, teremos

$$P(t,\omega) = \sum_k W^k P^k(t,\omega)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\int_{t_o}^{t} dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} \sum_{\mu,\mu'} \sum_k W^k C^{k*}_{\mu}(t_o) C^k_{\mu'}(t_o)^* \langle \mu | R^+(t'') R(t') | \mu' \rangle .$$

Entretanto a

$$\sum_k W^k C^{k*}_{\mu}(t_o) C^k_{\mu'}(t_o) = \rho_{\mu\mu'}(t_o) = \langle \mu' | \rho(t_o) | \mu \rangle$$

portanto $$P(t,\omega) = \frac{1}{h^2}\int_{t_o}^{t} dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} \sum_{\mu\mu'} \langle \mu' | \rho(t_o) | \mu \rangle \langle \mu | R^+(t'') R(t') | \mu' \rangle .$$

Usando o fato que $\sum_\mu |\mu\rangle\langle\mu| = 1$ obtemos finalmente o resultado

$$P(t,\omega) = \frac{1}{h^2}\int_{t_o}^{t} dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} \sum_{\mu'} \langle \mu' | \rho(t_o) R^+(t'') R(t') | \mu' \rangle$$

$$= \frac{1}{h^2}\int_{t_o}^{t} dt' dt'' e^{-i\omega(t',t'')} \mathrm{Tr}\{\rho(t_o) R^+(t'') R(t')\}$$

$$= \frac{1}{h^2}\int_{t_o}^{t} dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} \mathrm{Tr}\{R+(t'') R(t') \rho(t_o)\} .$$

Usando, o fato que

$$\tilde{R}(t) = U_o^+(t,t_o)RU_o(t,t_o) \quad e \quad que$$

$$\rho(t) = U_o(t,t_o)\rho(t_o)U_o^+(t,t_o)$$

e as regras de comutação cíclicas dentro do traço, nós obtemos

$$P(t,\omega) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{t_o}^{t} dt' \int_{t_o}^{t} dt'' e^{-i\omega(t'-t'')} Tr\{R^+(t''-t')R(o)\rho(t')\}.$$

Nesta altura podemos calcular a razão de Transição $W(t,\omega)$, onde

$$W(t,\omega) = \frac{d}{dt} P(t,\omega) \qquad 2.3.15.$$

Este cálculo nos levará a

$$W(t,\omega) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{t_o}^{t} dt' e^{-i\omega(t',t)} Tr\{R^+(t'-t)R(o)\rho(t)\} + C.C \qquad 2.3.16.$$

Para sistemas em equilíbrio, onde $\rho = Z^{-1}\exp(-\beta H)$, a equação acima reproduz exatamente a razão da probabilidade de Transição dependente da temperatura.

Na eq. 2.3.16, $W(t;\omega)$ é dada em termos da função que auto-correlaciona a perturbação no tempo $t = o$ e no tempo $\tau = t - t'$, isto é

$$\langle R^+(\tau)R(o)\rangle^t = Tr\{R^+(\tau)R(o)\rho(t)\} \qquad 2.3.17.$$

Esta função pode ser descrita através das funções de Green Termodianâmicas como será visto na secção seguinte.

4 - Método das Funções de Green Termodinâmicas para o SLE

Na secção anterior, mostramos que a resposta não-linear de um sistema macroscópico a uma perturbação mecânica externa, pode perfeitamente ser formulada em termos de uma descrição em que se leva em consideração processos irreversíveis que venham ocor

rer no sistema. Tais funções estão intimanente ligadas a um conjunto de equações integrodiferenciais acopladas para as variáveis macroscópicas que descrevem o comportamento do sistema.

Esta secção é devotada ao exame das propriedades fundamentais das funções de Green a dois tempos em condições de não-equilíbrio. Tentaremos discutir as relações entre aquelas, conhecidas como funções de Green Termodinâmicas, suas representações espectrais, relações de dispersão e propriedades de simetria, além do que, também analisaremos uma extensão do Teorema da Flutuação - Dissipação para sistemas que se encontram bem afastados do equilíbrio Termodinâmico. Serão estudadas principalmente as funções de Green Quânticas Avançadas e Retardadas, e fundamental importância será dada a última, por está próximamente ligada com a evolução irreversível dos sistemas macroscópicos.

a) As funções de Green Avançada e Retardada

As funções de Green dependendo da temperatura, que primeiro foram introduzidas por Mabsubara e posteriormente estudadas por Bogoliubov e Tyablikov, representam uma generalização conveniente do conceito de fuções de correlação. Como estas, estão ligadas ao cálculo das grandezas observáveis, porêm com vantagens na construção das equações que as determinam.

Vamos considerar A(t) e B(t) dois operadores na representação de Heisemberg. Usando o Operador Estatístico de não-equilíbrio definimos as funções de Green Retardada e Avançada

$$G^{r,0}_{AB}(t,t') = \langle\langle A(t')|B\rangle\rangle^{t}_{r} = -\frac{i}{\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[A(t'),B]_{\eta}\rho_{r}(t)\} \qquad 2.4.1.$$

e

$$G^{a,0}_{AB}(t,t') = \langle\langle A(t')|B\rangle\rangle^{t}_{a} = \frac{i}{\hbar}\theta(t')\mathrm{Tr}\{[A(t'),B]_{\eta}\rho_{a}(t)\} \qquad 2.4.2.$$

aqui os índices r e a significam retardada e avançada, já o ín-

dice η representa a comutação e anticomutação dos operadores A e B, isto é

$$\eta = \begin{cases} +1 \text{ se A e B seguem as regras de comutação} \\ -1 \text{ se A e B seguem as regras de anticomutação} \end{cases} \qquad 2.4.3.$$

note $\rho_a(t)$ satisfaz uma equação identica a 2.1.10 com o termo não-homogêneo sendo positivo e representa a solução avançada da equação de Liouville 2.1.5.

Nesta mesma expressão θ é a função degrau ou de Heaviside

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 \text{ se } x > 0 \\ 0 \text{ se } x < 0 \end{cases} \qquad 2.4.4.$$

As fun. 2.4.(1 e 2) satisfazem a condição de linearidade do sentido que

$$\ll\lambda_1 A_1(t')+\lambda_2(t')|B\gg_j^t = \lambda_1 \ll A_1(t')|B\gg_j^t+\lambda_2\ll A_2(t')|B\gg_j^t \qquad 2.4.5.$$

onde λ_1 e λ_2 são nmeros arbitrários.

Derivando as eq. 2.4(1 e 2), nós obtemos uma cadeia infinita de equações acopladas para as funções de Green retardada e avançada, cuja solução somente será possível dentro de uma certa aproximação; o que significa, quebrar a cadeia em algum momento. Como fazer isto vai depender de cada problema a ser abordado.

Levando em consideração que

$$\frac{d\theta(t')}{dt'} = \delta(t') \qquad 2.4.6.$$

e que os operadores são considerados na representação de Heisemberg, obtemos numa forma compacta a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \ll A(t') \mid B \gg^{j}_{\eta} = \delta(t') \langle [A(o),B(o)] \rangle^{j}_{\eta} + \ll [A(t'),H] \mid B \gg^{j}_{\eta} \qquad 2.4.7.$$

onde j = r ou a, H é o Hamiltoniano do sistema e A(o) = A.

Considerando a transformada de Fourier das funções $G^{r,a}$, isto é:

$$G^{j,\eta}_{AB}(t;t') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t'} G^{j,\eta}_{AB}(t;\omega) \qquad 2.4.8.$$

onde $$G^{j,\eta}_{AB}(t;\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{i\omega t'} G^{j,\eta}_{AB}(t;t') \qquad 2.4.9.$$

nós podemos encontrar uma equação mais adequada para as funções de Green, principalmente quando sabemos que os resultados experimentais são fornecidos diretamente no espaço das Energias e momentos. Para tanto devemos lembrar que

$$\delta(t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{-i\omega t'} \qquad 2.4.10.$$

Substituindo 2.4.(8,9 e 10) na equação 2.4.7 devemos obter

$$\hbar\omega G^{j,\eta}_{AB}(t;\omega) = -\frac{1}{2\pi}\langle [A(o),B(o)] \rangle^{j}_{\eta} + G^{j,\eta}_{[A,H]B}(t;\omega) \qquad 2.4.11.$$

A diferença operacional entre as cadeias de equações acopladas 2.4.(7 e 11) são visíveis no momento de se estipular condições de contorno.

Uma outra diferença fundamental entre as eq. 2.4.7 e 2.4.11 está ligada as condições de contorno. Para a eq. 2.4.7 devemos estipular condições de contorno para t', as quais são diferentes para os dois tipos de funções. Em virtude da complexidade introduzida ao fazermos isto é, preferível trabalhar com a transformada de Fourier, uma vez que, as condições de contorno são dadas na forma de representações espectrais ou relações de dispersão e que têm o mérito de encobrir os polos da transformada de Fourier das funções de Green.

b) Representações Espectrais

Tentaremos agora estudar as representações para as funções de Green. Estas são facilmente obtidas através das representações espectrais das funções de correlação que, aqui são definidas como

$$F_{AB}(t,t') = Tr\{A(t')B\rho_j(t)\} = \sum_{mn\ell} \langle n|A|m\rangle\langle m|B|\ell\rangle \times$$

$$\times \langle \ell|\rho_j(t)|n\rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right] \qquad 2.4.12_a.$$

$$F_{AB}(t,t') = Tr\{BA(t')\rho_j(t)\} = \sum_{mn\ell} \langle n|B|m\rangle\langle m|A|\ell\rangle \times$$

$$\times \langle \ell|\rho_j(t)|n\rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_\ell - E_m)t\right] \qquad 2.4.12_b.$$

e que satisfazem a um conjunto de equações acopladas idênticas aquelas para as funções de Green 2.4.(1 e 2). Podemos agora definir as densidades espectrais ou funções espectrais para as funções de correlação.

Sejam $J_{AB}(t|\omega)$ e $K_{BA}(t|\omega)$ as componentes de Fourier das funções de correlação F_{AB} e F_{BA} respectivamente, então

$$F_{AB}(t,t') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t'} J_{AB}(t;\omega) \qquad 2.4.13_a.$$

$$F_{AB}(t,t') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t'} K_{BA}(t;\omega) \qquad 2.4.13_b.$$

onde facilmente verificamos que

$$J^j_{AB}(t;\omega) = \sum_{mn\ell} \langle n|A|m\rangle\langle m|B|\ell\rangle\langle \ell|\rho_j(t)|n\rangle \times$$

$$\delta\left[\frac{1}{\hbar}(E_n - E_m - \hbar\omega)\right] \qquad 2.4.14_a.$$

$$K^j_{BA}(t;\omega) = \sum_{mn\ell} \langle n|B|m\rangle\langle m|A|\ell\rangle\langle \ell|\rho_j(t)|n\rangle \times$$

$$\times \delta\left[\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)\right] \qquad 2.4.14_b.$$

Por outro lado, como as funções de Green podem ser escritas em termos das funções de correlação, suas transformadas de

Fourier ficariam dadas em função das densidades espectrais J e K, isto é

$$G^{j,\eta}_{AB}(t;\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\varphi^{j,\eta}_{AB}(t;\omega)}{\omega-\omega'+i\varepsilon_j} \qquad 2.4.15.$$

onde $\varepsilon_j = \pm s \to 0_+$, é(+s) se j = r (retardada), e(-s) se j = a (avançada)

$$\varphi^{j,\eta}_{AB}(t;\omega) = J_{AB}(t;\omega) - \eta K_{BA}(t;\omega) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{-i\omega t'} Tr\{[A(t'),B]_{-\eta}\rho_j(t)\} \qquad 2.4.16.$$

Este resultado bate com aquele de equilíbrio se supormos ρ_j igual ao ρ de equilíbrio.

Usando as eq. 2.4.(15 e 16) e o fato que

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \qquad 2.4.17.$$

nós obtemos para as funções de Green retardada as relações

$$Re\{G^{r,(-)}_{AB}(t;\omega)\} + G^{r,(+)}_{AB}(t;\omega)\} = \frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{J^{r}_{AB}(t;\omega)}{\omega - \omega'} \qquad 2.4.18_a.$$

$$Re\{G^{r,(-)}_{AB}(t;\omega) - G^{r,(+)}_{AB}(t;\omega)\} = \frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{K^{r}_{BA}(t;\omega)}{\omega - \omega'} \qquad 2.4.18_b.$$

onde as densidades espectrais J e K estão ligadas ao Imaginário das funções G^+ e G^- pelas relações

$$J^{r}_{AB}(t;\omega) = -\sum_{\eta=\pm} Im\, G^{r,\eta}_{AB}(t;\omega) \qquad 2.4.19_a.$$

$$K^{r}_{BA}(t;\omega) = -Im\{G^{r,(-)}_{AB}(t;\omega) - G^{r,(+)}_{AB}(t;\omega)\} \qquad 2.4.19_b.$$

Aqui nos detemos apenas na função de Green retardada em virtude de sua proximidade com o cálculo das grandezas físicas de interesse, principalmente no que diz respeito a resposta do sistema a uma perturbação mecânica externa.

c) Propriedades Gerais das Funções de Green

i) - Regras de soma

A transformada de Fourier das funções de Green é dada por

$$G_{AB}^{j,\eta}(t;\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{-i\omega t'} G_{AB}^{j,\eta}(t;t') \qquad 2.4.20.$$

Integrando esta equação sobre todo o espectro de frequência vamos obter

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{AB}^{j,\eta}(t;\omega) = G_{AB}^{j,\eta}(t;o) \qquad 2.4.21.$$

Se fizermos o mesmo com a equação de movimento de número 2.4.11 obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| h\omega G_{AB}^{j,\eta}(t;\omega) + \frac{1}{2\pi} \left| A,B \right|_{\eta}^{t}{}_{j} \right| = G_{\left| A,H \right| B}^{j,\eta}(t;\omega) \qquad 2.4.22.$$

onde $$G_{AB}^{r,\eta}(t;o) = \frac{1}{ih} Tr\{ \left| A,B \right|_{\eta} \rho_r(t) \} \qquad 2.4.23_a.$$

$$G_{AB}^{a,\eta}(t;o) = \frac{1}{ih} Tr\{ \left| A,B \right|_{\eta} \rho_a(t) \} \qquad 2.4.23_b.$$

ii) - Simetria sobre Reflexão Temporal

A seguir vamos definir o operador de conjugação complexa responsável pela reversão temporal. Seja $\hat{K}$ [2.6] um operador anti-linear e Hermitiano tal que $\hat{K}^*\hat{K} = 1$ e que ao atuar na função de onda de um sistema quântico nos leva a

$$\hat{K}\psi(\underset{\sim}{r}) = \psi^X(\underset{\sim}{r}) \quad \text{ou} \quad \hat{K}^*\psi(\underset{\sim}{r}) = \psi^X(\underset{\sim}{r}) \qquad 2.4.24.$$

Este ao atuar sobre um operador arbitrário B nos dá o seu respectivo conjugado de Krammers B^X dado por

$$B^X = \hat{K}B\hat{K}^{-1} \qquad 2.4.25.$$

onde $\hat{K}^2 = 1 \rightarrow \hat{K}^* = \hat{K}^{-1}$. O operador $\hat{K}$ por sua vez pode ser definido como $\hat{K} = \hat{U}\hat{K}_o$, onde $\hat{U}$ é um operador unitário que depende da

forma de B, isto é, para um sistema de um único elemento $\hat{U} = i\sigma_y$, onde σ_y é a 2a. das matrizes de Pauli, e $\hat{K}_o$ é o operador de conjugação complexa. Se temos um campo magnético e/ou uma rotação com frequência Ω, presentes, a operação acima, inclui reversibilidade nos sinais de H e Ω. Ao mesmo tempo a conjugação complexa da convolução $T_r(BC)$ dos operadores arbitrários B e C é igual a

$$\{Tr(BC)\}^*_{H,\Omega} = \{Tr(B^X C^X)\}_{-H,\Omega} = \{Tr(C^+ B^+)\}_{H,\Omega} \qquad 2.4.26.$$

onde B^+ é o conjugado Hermitiano do operador B. Assim

$$\{Tr(BC)\}_{H,\Omega} = \{Tr(B^{X+} C^{X+})\}_{-H,-\Omega} = \{Tr(C^{X+} B^{X+})\}_{-H,-\Omega} \qquad 2.4.27.$$

e isto nos dá condições de poder estudar as propriedades de Simetria sobre inversão temporal dos vários valores médios, funções de correlação e funções de Green.

Se B representa uma grandeza Física, usualmente temos de acordo com a paridade com respeito a reflexão temporal, que,

$$\begin{cases} B^X = \varepsilon_B B^+ & \varepsilon_B = \pm 1 \\ B^{X+} = \varepsilon_B B \end{cases} \qquad 2.4.28.$$

em particular $H^X(t) = H(-t) = H(t)$ e $\rho_o^X = \rho_o$

Por outro lado a simetria dos operadores estatísticos $\rho_{r,a}(t,o)$, sobre inversão temporal dependem da simetria da distribuição aproximada $\rho_q(t,o)$, Isto é facilmente observado quando olhamos as expressões

$$\rho_r(t) = \int_{-\infty}^{o} dt' e^{\varepsilon t'} \Lambda(t+t';t') \rho_q(t+t',o) \qquad 2.4.29_a.$$

$$\rho_a(t) = \int_{o}^{+\infty} dt' e^{\varepsilon t'} \Lambda(t+t';t') \rho_q(t+t',o) \qquad 2.4.29_b.$$

onde $\Lambda(t;t') \rho_q(t,o) = U(t,t') \rho_q(t,o) U^+(t,t') \qquad 2.4.30_a.$

$$U(t_2,t_1) = \hat{T} \exp\left[-\int_{t_1}^{t_2} dt' H(t')\right] \qquad 2.4.30_b.$$

Para o caso retardado nos interessa acompanhar o comportamento de ρ_q para grandes valores positivos do tempo, enquanto que, para a forma avançada a mesma distribuição descreve o comportamento do sistema para grandes valores negativos do tempo, aqui levamos em consideração que tal distribuição admite reflexão temporal. Noutras palavras

$$\rho_q^x(t,o) = \rho_q(-t,o) \quad e \quad \rho_q^x(-t,o) = \rho_q(t,o) \qquad 2.4.31.$$

além do que se adiciona sua Hermiticidade

$$\rho_q^+(t,o) = \rho_q(t,o) \qquad 2.4.32.$$

Usando as eq. 2.4.29 podemos mostrar que

$$\rho_r^x(t) = \rho_a(-t) \quad e \quad \rho_a^x(t) = \rho_r(-t) \qquad 2.4.33.$$

$$\rho_r^+(t) = \rho_r(t) \quad e \quad \rho_a^+(t) = \rho_a(t)$$

Tomando $\Omega = o$ e usando as eqs. 2.4.(27,28 e 33), mostramos que

$$\langle B\rangle_r^{t,H} = \epsilon_B \langle B\rangle_a^{-t,-H} \qquad 2.4.34.$$

$$\langle B\rangle_a^{t,H} = \epsilon_B \langle B\rangle_r^{-t,-H}$$

A verificação é simples

$$\langle B\rangle_r^{t,H} = Tr\{B\rho_r(t)\}_H = Tr\{B^{x+}\rho_r^{x+}(t)\}_{-H} =$$

$$= \epsilon_B Tr\{B\rho_a(-t)\}_{-H} = \epsilon_B \langle B\rangle_a^{-t,-H} \qquad 2.4.35.$$

Para os operadores de base P_n, cujos valores Q_n represen - tam o conjunto de macrovariáveis que descrevem o comportamento do sistema, nós vamos ter

$$\langle P_n\rangle_r^{t,H} = \epsilon_{P_n} \langle P_n\rangle_a^{-t,-H} \qquad 2.4.36.$$

Para estes operadores foi escolhido também uma condição de contorno no sentido de definir seus Parâmetros Termodinâmicos associados $F_n(t)$, isto é

$$\langle P_n \rangle_r^{t,H} = \langle P_n \rangle_q^{t,H} = Tr\{P_n \rho_q(t)\}_H \qquad 2.4.37.$$

$$\langle P_n \rangle_a^{-t,-H} = \langle P_n \rangle_q^{-t,-H} = Tr\{P_n(-t)\}_{-H}$$

condições estas bem distintas a tal ponto que permitem duas maneiras para descrever o estado de desequilíbrio do sistema. A do tipo retardada e a do tipo avançada com inversão nos sinais do tempo e do campo magnético.

Por último tentaremos encontrar as relações de simetria para as funções de Green. Estas são facilmente obtidas se usamos a função resposta $\phi_{AB}^{r,a}(t,t';H)$, isto é

$$\phi_{AB}^{r}(t,t';H) = \frac{1}{ih} Tr\{[A(t'),B]_n \rho_r(t)\}_H =$$

$$= \frac{1}{ih} Tr\{[A^{x+}(-t'),B^{x+}]_n \rho_a(-t)\}_{-H}$$

$$= \frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{ih} Tr\{[A(-t'),B]_n \rho_a(-t)\}_{-H}$$

$$\phi_{AB}^{r}(t,t';H) = -\phi_{A^{x+}B^{x+}}^{a}(-t,-t';-H) = -\varepsilon_A \varepsilon_B \phi_{AB}^{a}(-t,-t';-H) \qquad 2.4.38.$$

Destas relações concluimos que as transformadas de Fourier segem o mesmo comportamento, isto é

$$\phi_{AB}^{r}(t,\omega;H) = -\varepsilon_A \varepsilon_B \phi_{AB}^{a}(-t,-\omega;-H) \qquad 2.4.39.$$

e como consequência obtemos a propriedade de simetria para as funções de Green

$$G_{AB}^{r}(t,\omega;H) = -\varepsilon_A \varepsilon_B G_{AB}^{a}(-t,-\omega;-H) \qquad 2.4.40.$$

Chamamos atenção para a validade destas equações, por estarem sujeitas a condição 2.4.28.

d) Teoria da Perturbação para a Função de Green Retardada

Para este cálculo nos deteremos a função de Green retardada, definida como

$$G^r_{AB}(t,t') = \frac{1}{i\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[A(t'),B]\rho_r(t)\}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[A,B(-t')]\rho_r(t+t')\} \qquad 2.4.41.$$

Considerando o Hamiltoniano do sistema como sendo dado por

$$H = H_o + V$$

onde, supomos que os operadores A e B satisfaçam as condições

$$[A,H_o] = -\omega_B A \quad \text{e} \quad [B,H_o] = \omega_B B \qquad 2.4.43.$$

com ω_B um número arbitrário. Nós obtemos para as equações de movimento dos operadores A e B as expressões

$$\dot{B} = -i\omega_B B + \dot{B}_V \qquad 2.4.44.$$

$$\dot{A} = i\omega_B A + \dot{A}_V$$

onde

$$\dot{C}_V = -i[C,V] \qquad 2.4.45.$$

Por outro lado também supomos que $\rho_q(t,o)$ comuta com o Hamiltoniano livre, isto é,

$$[\rho_q(t,o), H_o] = 0 \qquad 2.4.46.$$

Então diferenciando a função de Green $G^r_{AB}(t,t')$, dada na equação 2.4.41, com respeito a t', vamos obter

$$\frac{\partial}{\partial t'}G^r_{AB}(t,t') = -\frac{1}{i\hbar}\delta(t')\mathrm{Tr}\{[A,B]\rho_r(t)\} +$$

$$+ \theta(-t')\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\{[\dot{A}(t'),B]\rho_r(t)\} \qquad 2.4.47.$$

Substituindo o valorde A(t') da eq. 2.4.44, nós vamos ter

$$\frac{\partial}{\partial t'} G^{r}_{AB}(t,t') = -\frac{1}{i\hbar}\delta(t')\mathrm{Tr}\{[A,B]_{\eta}\rho_r(t) + i\omega_B G^{r}_{AB}(t,t') +$$

$$+ G^{r(1)}_{AB}(t,t') \qquad 2.4.48.$$

onde definimos $G^{r(1)}_{AB}(t,t')$ como segue

$$G^{r(1)}_{AB}(t,t') = \frac{1}{i\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[\dot{A}_V(t'),B]_{\eta}\rho_r(t)\} =$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[A_V,B(-t')]_{\eta}\rho_r(t+t')\} \qquad 2.4.49.$$

Derivando esta última com respeito a t', vamos obter

$$\frac{\partial}{\partial t'} G^{r(1)}_{AB}(t,t') = -\frac{1}{i\hbar}\delta(t')\mathrm{Tr}\{[\dot{A}_V,B]\rho_r(t)\} +$$

$$+ i\omega_B G^{r(1)}_{AB}(t,t') + G^{r(2)}_{AB}(t,t') \qquad 2.4.50.$$

onde $$G^{r(2)}_{AB}(t,t') = \frac{1}{i\hbar}\theta(-t')\mathrm{Tr}\{[\dot{B}_V,\dot{A}_V(t')]_{\eta}\rho_r(t) +$$

$$+ [\dot{A}_V(t'),B]_{\eta}\frac{\partial}{\partial t}\rho_r(t) \qquad 2.4.51.$$

Tomando a Transformada de Fourier para as eq. 2.4.(48 e 50), vamos obter

$$i(\omega-\omega_B)G^{r}_{AB}(t,\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\{[A,B]\rho_r(t)\} + G^{r(1)}_{AB}(t,\omega)$$

$$2.4.52_a.$$

$$i(\omega-\omega_B)G^{r(1)}_{AG}(t,\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\{[\dot{A}_V,B]\rho_r(t)\} + G^{r(2)}_{AB}(t,\omega)$$

$$2.4.52_b.$$

Estas, escritas numa forma mais simples, ficam dadas por

$$L_1 G = I_1 + G_1 \qquad 2.4.53_a.$$

$$L_1 G_1 = I_2 + G_2 \qquad 2.4.53_b.$$

entretanto conhecemos a definição do operador Massa, ou seja

$$(L_1 - M_1)G = I_1 \qquad 2.4.54.$$

Comparando esta equação com a eq. $2.4.53_a$, tiramos uma definição para o operador massa, na forma

$$M_1 = G_1 G^{-1}$$

onde G^{-1} é a inversa de G. Na notação anterior

$$M^r_{AB}(t,\omega) = G^{r(1)}_{AB}(t,\omega)\,[G^r_{AB}(t,\omega)]^{-1} \qquad 2.4.55.$$

Daí podemos resolver a eq. $2.4.52_a$ em termos de $M^{(r)}_{AB}(t,\omega)$, isto é

$$G^r_{AB}(t,\ ) = -\frac{1}{i\hbar}\,\frac{Tr\{[A,B]_{\cap}\rho_r(t)\}}{i(\omega-\omega_B)-\epsilon-M^r_{AB}(t,\omega)} \qquad 2.4.56.$$

cuja solução exata fica dependendo do corte na série para $M^r_{AB}(t,\omega)$, isto vai depender se a interação é fraca ou não.

CAPÍTULO III

RESPOSTA ÓTICA DE UM PLASMA EM SEMICONDUTOR ALTAMENTE EXCITADO (PSAE)

1 - Método Teórico

O estudo da interação da radiação com a matéria tem se mostrado uma questão de grande relevância ao longo deste século. Realmente ele foi e continua sendo decisivo para o desenvolvimento da Física Moderna. Até a metade da última década, todos os processos que foram investigados, tinham sido associados a fracos campos de radiação. Nestas circunstâncias era possível o uso da teoria da perturbação usual, o que foi feito com muito sucesso, conseguindo explicar uma grande variedade de fenômenos. Sua utilização passou a ser questionada com o advento do laser, que veio proporcionar um intenso campo de radiação monocromática e coerente.

Esta nova situação tecnológica veio de certa maneira contribuir para novos avanços em áreas afins que sem respaldo experimental tinham sido levadas a um estagnamento. A física da matéria condensada foi extremamente beneficiada com o aparecimento desta fonte coerente de radiação, que veio contribuir para uma análise mais profunda de sistemas semicondutores; dispositivos extremamente importantes para o desenvolvimento da microeletrônica e das comunicações.

A espectroscopia da luz laser tem demonstrado ser uma ferramenta extremamente poderosa na investigação e determinação das propriedades óticas dos sólidos em geral. Ela foi fundamental, tanto do ponto de vista experimental quanto teórica, para um melhor entendimento dos processos microscópicos que ocorrem na ma

téria condensada. Em particular, os semicondutores com suas múltiplas aplicações tecnológicas, foram e continuam sendo estudados extensivamente, principalmente no que concerne ao desenvolvimento de geradores quânticos e outros dispositivos que se baseiam em semicondutores sujeitos a altas densidades de excitação. Nestas condições os denominados semicondutores altamente excitados (SAE), apresentam um quadro experimental bastante peculiar, o que permite-nos tentar entender melhor suas propriedades físicas.

Nos últimos dez anos ocorreram importantes desenvolvimentos na área da espectroscopia ótica. O aparecimento dos lasers de modo pulsado que produzem pulsos de radiação com um tempo de duração muito pequeno, e que huje já alcançam 10^{-15} do segundo, com uma potência extremamente elevada, vieram contribuir para uma investigação dos processos ultra-rápidos nos semicondutores, como também noutros sistemas das ciências naturais. Certamente esta técnica de medida é bastante útil pois proporciona um acesso ao estudo experimental detalhado dos processos irreversíveis que ocorrem no sistema, enquanto este é provado. Em particular esta técnica tem se mostrado extremamente relevante para aumentar a nossa compreensão dos processos eletrônicos nos semicondutores altamente excitados (SAE) [3,4]. Nestas condições a densidade do portador no semicondutor torna-se efetiva e permite o aparecimento de novas bandas de recombinação radioativa ou não-radioativa. Estes fatos são na realidade atribuídos aos vários mecanismos internos de interação entre os vários subsistemes presentes no semicondutor, como portadores, fônons, impurezas etc., todos em condições de forte desequilíbrio.

Este problema tem sido estudado, tomando-se como base o modelo da excitação quente, que vai desde os processos excitôni -

cos, onde, nos processos de recombinação participam pares ligados de elétrons e buracos, ao modelo do plasma elétron-buraco válido para densidades mais altas, onde os estados ligados deixam de ser estáveis e se cria um estado coletivo de portadores. Uma investigação do processo de recombinação radioativa em semicondutores polar e não-polar sujeitos a altas densidades de excitação, condição básica para obtermos uma alta densidade de portadores fora do equilíbrio, da ordem ou maior do que $10^{17} cm^{-3}$, onde as distâncias entre partículas r_s, em unidades de r_x está entre 1 e 4, tem revelado que, como um resultado da blindágem da interação Coulombiana, o conceito de éxciton perde significado e o espectro corresponde a recombinação radioativa de um plasma elétron-buraco.

O plasma semicondutor é um sistema de grande interesse físico por causa da flexibilidade na escolha de uma série de parâmetros ([3,2]) tais como energia de Fermi, frequência de plasma, frequência de fônons, frequência de ciclotron, relação de dispersão na energia e outros. Nestes sistemas além dos efeitos de não-equilíbrio, podemos esperar interessantes efeitos de muitos corpos, podendo também ocorrer o fenômeno mais espetacular, que é a condensação de elétrons e buracos numa fase metálica coerente e que só dependerá da temperatura e da densidade de portadores.

O plasma semicondutor se apresenta como uma área excelente para estudos, não somente pela grande quantidade de novos fenômenos observados mas também pela excelente oportunidade de comparação de idéias teóricas, concernentes a sistemas longe do equilíbrio, com resultados obtidos diretamente da experiência [3,(1,4,5,6,7)].

Recentemente o estudo das propriedades óticas do plasma se

micondutor altamente excitado (PSAE) veio proporcionar importantes informaçoes sobre os processos microscópicos ultra-rápidos. A utilidade do estudo direto da relaxação da energia no domínio do tempo foi primeiro demonstrado pelas medidas de fotoluminescência de Ulbrich ([3,5]) de um gás de elétrons de baixa densidade numa escala de tempo nanosegundo (10^{-9}seg). Para portadores bem quentes entretanto, a relaxação ocorrerá numa escala de tempo muito menor, da ordem do picosegundo (10^{-12}seg).

Numa experiência típica, um forte campo de radiação ao incidir sobre o semicondutor cria uma alta densidade de portadores (elétrons e buracos). Os eventos de espalhamento entre estes, que ocorrem numa escala de tempo comparável àquela da absorção direta, assegura que as distribuições são semelhantes as de Fermi-Dirac, com as distribuições de elétrons e buracos tendo a mesma temperatura efetiva. Após este processo de aleatorização, ocorre um outro bem mais interessante, ou seja, o excesso de energia ($\hbar\Omega_L - E_g$) ganho pelos elétrons nos processos de absorção a um e dois fótons é todo transformado em energia de agitação térmica, isto acontecendo em virtude dos vários mecanismos de espalhamento intrabanda. Este excesso de energia resulta numa temperatura efetiva inicial dos portadores muito alta, muitas vezes maior do que a temperatura da rede, e relaxa com o passar do tempo, fazendo com que o sistema tenda ao equilíbrio com o reservatório num tempo bem posterior.

A participação das distribuições de não-equilíbrio de portadores e fônons, tão bem quanto efeitos de muitos corpos nestes sistemas, tornam-se aparentes no comportamento e forma do espectro ótico. Certamente a espectroscopia ultra-rápida com resolução temporal veio permitir acompanhar a evolução termodinâmica estatística de sistemas de muitas partículas numa escala de

tempo muito pequena,que hoje já chega ao femto-segundo (10^{-15}seg). É nessa escala de tempo que ocorrem os fenômenos ultra-rápidos nos semicondutores. Paralelamente ao desenvolvimento científico nesse campo, está ocorrendo uma verdadeira corrida tecnológica na busca de dispositivos semicondutores que permitem uma alta velocidade de resposta, o que será bastante útil no desenvolvimento de computadores e outros equipamentos eletrônicos.

Em experiências típicas um semicondutor é iluminado por um intenso pulso de radiação laser. Os processos de absorção de um e dois fotons garantem uma alta concentração de portadores nas bandas de condução e valência. Durante ou após a passagem do pulso excitador, um segundo pulso de radiação com uma intensidade fraca e uma frequência que pode ser igual ou diferente da do pulso excitador, é usado para provar o sistema em experiência de absorção, transmissão e espalhamento. Nas experiências de luminescência simplesmente recolhe-se diretamente a radiação da recombinação dos pares elétrons-buracos.

Medidas da resposta ótica ultra-rápida tem sido feita tanto para semicondutores não-polares quanto para semicondutores polares. Em experiências de transmissão no Ge Elci et. al. ([3.9]), Smirl et. al. ([3.10]) e Shank et. al. ([3.11]) mostram que em virtude da distribuição de não-equilíbrio dos portadores, uma forte absorção da luz prova ocorre nos estágios bem anteriores após o desligamento do pulso. Sobre semicondutores de gap direto tem-se feito muitas medidas da resposta ótica em cristais do tipo GaAs, CdSe e CdS ([3.12-21]). Nestes semicondutores a interação de Frohlich é relativamente forte e para os primeiros momentos (10^{-12}, 10^{-11}seg) ela garante uma forte distribuição fora do equilíbrio para os fônons óticos, com uma temperatura de distribuição que vai depender de cada modo de fônon([3.22]). Um ou

tro processo de suma importância que ocorre no semicondutor é aquele da recombinação no plasma. Este é o responsável direto pela diminuição do número de portadores.

Em sequência, calculamos o espectro de recombinação de um semicondutor polar de gap direto sujeito a altos níveis de excitação, os quais foram obtidos com a incidência de um forte campo de radiação. Isto como já discutido, permite o aparecimento de uma distribuição de portadores fora do equilíbrio nas bandas de condução e valência. Tais distribuições são caracterizadas macroscopicamente por uma quasi-temperatura T(t) e pelos quasi-potencias químicas $\mu_e(t)$ e $\mu_h(t)$. Está evidente que os nossos resultados serão dados na representação eletron-buraco. Entretanto, por simplicidade vamos preferir trabalhar na representação de elétrons, isto é, o Hamiltoniano do sistema semicondutor, caracterizando todas as suas componentes e interações, pode ser descrito completamente por

$$H = H_o + H_c + H_{int} \qquad 3.1.1.$$

Considerando um baixo nível de impurezas, H_o apresenta o termo de elétrons livres mais a interação coulombiana entre estes, H_c representa o Hamiltoniano de campos livres, isto é, fônons óticos, acústicos e outros. O termo H_{int} representa todas as interações relevantes ou não no cristal, é claro, sem levar em consideração a interação com a radiação, que é considerada a perturbação externa, a qual o sistema foi submetido. Neste caso estamos interessados em estudar como o sistema reage a presença deste campo de radiação. Esta reação pode ser analisada experimentalmente de várias maneiras, isto é, pode ser verificada em experiências de transmissão, reflectividade, espalhamento, luminescência do material. No caso de uma análise dos espectros de

luminescência ou recombinação espontânea, que é o assunto que nos interessa de perto, estamos estudando processos interbanda. Portanto todos os termos de interação responsáveis por transi - ções intrabanda no semicondutor podem ser carregados fenomenologicamente através da aproximação tempo de relaxação, isto é, será introduzido um termo de auto-energia M(k) cujo, $R_eM(k)$ renormaliza a Energia dos elétrons e o $\Gamma(k) = ImM(k)$ representa a largura dos estados eletrônicos. A função M(k) pode ser obtida, se a queremos, usando o método descrito na secção 4 do Capítulo II, quando analisamos a teoria da perturbação para as funções de Green termodinâmicas para o SLE. Também se leva em consideração na função M(k) os efeitos de vida média devido a interação Coulombiana entre portadores.

Portanto o Hamiltoniano efetivo do sistema na representação de elétrons pode ser escrito como

$$H_o = \sum_i E(i) C_i^+ C_i + \sum_{ij} \sum_{\ell m} U_{ij}^{\ell m} C_i^+ C_j^+ C_\ell C_m \qquad 3.1.2.$$

onde i = (i, $\underset{\sim}{k}$, $\hat{\sigma}$) representa os índices de Banda, momento e Spin. $U_{ij}^{\ell m}$ é a intensidade de acoplamento Coulombiana entre portadores.

$$E(i) = \begin{cases} \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + Eg & \text{se } i = c \text{ (condução)} \\ -\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_v} & \text{se } i = v \text{ (valência)} \end{cases} \qquad 3.1.3.$$

Por outro lado podemos fazer as seguintes suposições para o semicondutor excitado. Os elétrons da Banda de Condução (BC) e os elétrons da Banda de Valência (BV) pertencem a sistemas diferentes, os quais estão em equilíbrio térmico entre si. Então os sistemas BC e BV podem ser descritos pelos quasi-níveis de Fermi μ_c e μ_v e por uma quasi-temperatura T. Sob estas suposições a condição de contorno para a equação de Liouville 2.1.5. passa a ser do tipo grand-canônica e definimos

$$\bar{H}_o = H_o - \mu_c N_c - \mu_v N_v \qquad 3.1.4.$$

ou

$$\bar{H}_o = \sum_i \bar{E}(i) c_i^+ c_i + \sum_{ij} \sum_{\ell m} U_{ij}^{\ell m} c_i^+ c_j^+ c_\ell c_m \qquad 3.1.5.$$

onde

$$\bar{E}(i) = E(i) - \mu_i \qquad 3.1.6.$$

Lembramos que foi feito uso da aproximação de bandas parabólicas, foi desprezado a anisotropia na massa efetiva de buracos, e por último os buracos leves não são levados em consideração.

A análise da recombinação radioativa nos sólidos é de grande importância, principalmente quando se trata de compreender o comportamento das excitações elementares, as quais são sensíveis a vários efeitos como temperatura, densidade de portadores, e outros. Shah e Leite ([3.2.3]) foram os primeiros a aplicar o conceito de elétrons quentes para explicar observações da luminescência de portadores excitados. A luminescência de éxcitons quentes foi revista por Permogorov ([3.2.4]). Neste capítulo, como já dissemos anteriormente, analisaremos o processo de recombinação de um plasma elétron-buraco altamente excitado ocorrendo num semicondutor polar de gap direto. Daremos ênfase ao método de cálculo utilizado, em que é suposto, o sistema se ercontrar numa situação muito longe do equilíbrio permitindo usarmos os métodos do capítulo anterior.

O cálculo da resposta ótica está ligado diretamente ao cálculo da Razão da Probabilidade de Transição (RPT).

Usando o formalismo das funções de Green em situações de não-equilíbrio, justamente como foi introduzido no Capítulo II nós obtemos para a RPT o seguinte resultado

$$W(t;\omega) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{0} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i(\omega-\omega'+is)t'} J_{R^+R}(t;\omega') + C.C$$

$$= \frac{i}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{J_{R^+R}(t;\omega')}{\omega-\omega'+is} + C.C$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\eta=(-,+)} \mathrm{Im} G^{\eta}_{R^+R}(t;\omega) \qquad 3.1.7.$$

onde, estamos supondo que a perturbação foi aplicada adiabaticamente em $t_o = -\infty$. Neste caso a função de Green $\underline{G}$, é dada por

$$G^{\eta}_{R^+R}(t;\omega) = \langle\langle R^+ | R;\omega\rangle\rangle^{t}_{\eta}, \qquad 3.1.8.$$

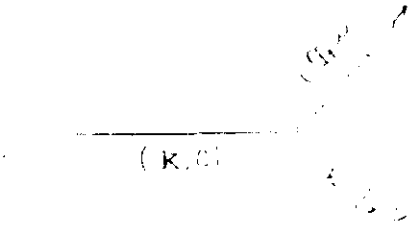
o índice η leva em consideração as funções com comutação e aquelas com anticomutação.

R(t) é o operador espalhamento que na aproximação do dipolo, válida para tais sistemas semicondutores, fica dado por

$$R(t) = \sum_{\lambda\lambda'} \mathcal{G}(\lambda,\lambda') C^{+}_{\lambda}(t) C_{\lambda'}(t), \text{ com } \lambda = (\lambda,\underline{k},\hat{\sigma}) \qquad 3.1.9.$$

onde $\mathcal{G}(\lambda,\lambda') = \langle \underline{k}-\underline{q},\lambda | \frac{e}{mc}\underline{A}(\underline{r})\cdot\underline{P} | \underline{k},\lambda' \rangle$. Aqui $\underline{A}(\underline{r})$ é o potencial vetor semiclássico do campo de luminescência, $\underline{P}$ é o momento do elétron e $|\underline{k},\lambda\rangle$ representa as funções de onda de Bloch nas bandas de conduções e valência, dependendo para isto do índice λ.

O processo que envolve o operador energia 3.1.9. e que nos interessa em particular é descrito pelo diagrama



Nesse caso, a Razão da Probabilidade de Transição, escrita numa forma geral, fica dada por

$$W(t;\Omega) = -\frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\eta=-,+} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\lambda\lambda'} \mathcal{G}^{*}(\nu,\nu') \mathcal{G}(\lambda,\lambda') \mathrm{Im}\langle\langle C^{+}_{\nu}, C_{\nu'} | C^{+}_{\lambda} C_{\lambda'}; \Omega\rangle\rangle^{t}_{\eta},$$

3.1.10.

onde $\bar{\Omega} = \omega + \mu_\nu - \mu_\nu'$, com μ_ν sendo os quasi-níveis de Fermi.

Vamos a seguir, definir a função de Green coletiva como segue

$$K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\Omega) = \langle\langle C_\nu^+, C_\nu' C_\lambda^+ C_\lambda, ; \Omega \rangle\rangle_\eta^t \quad . \qquad 3.1.11.$$

Esta satisfaz a uma cadeia de equações acopladas do tipo

$$\bar{\Omega} K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\Omega) = -\frac{1}{2\pi}\langle [C_\nu^+, C_{\nu'} C_\lambda^+ C_\lambda,]_\eta \rangle^t +$$

$$+ K_\eta^{(1)}(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}) \qquad 3.1.12.$$

onde $\bar{\Omega} = \Omega + i\Gamma$.

Com o intuito de resolver a cadeia de eqs. 3.1.12., tentamos um desacoplamento tipo RPA, onde os portadores são considerados respondendo como quasi-partículas.

Definindo

$$I_\eta = \langle [C_\nu^+, C_\nu, C_\lambda^+ C_\lambda,]_\eta \rangle^t \quad \text{e} \qquad 3.1.13.$$

$$K_\eta^{(1)} = \langle\langle [C_\nu^+, C_\nu, H_o] | C_\lambda^+ C_\lambda, ; \Omega \rangle\rangle_\eta^t \qquad 3.1.14.$$

e usando as relações de anticomutação para os operadores de Férmions, ou seja

$$[C_\alpha, C_\beta^+] = C_\alpha C_\beta^+ + C_\beta^+ C_\alpha = \delta_{\alpha,\beta} \quad , \qquad 3.1.15.$$

nós obtemos

$$I_+ = \langle C_\nu^+, C_\lambda, \rangle^t \delta_{\nu,\lambda'} - \langle C_\lambda^+ C_\nu \rangle^t \delta_{\nu',\lambda}, \quad \text{e} \qquad 3.1.16.$$

$$I_- = \langle C_\lambda^+ C_\nu \rangle^t \delta_{\nu',\lambda'} - \langle C_\nu^+, C_\lambda, \rangle^t \delta_{\nu,\lambda} + 2\langle C_\nu^+, C_\nu C_\lambda^+ C_\lambda, \rangle^t \qquad 3.1.17.$$

e também

$$K_\eta^{(1)} = \sum_i \bar{E}(i) \langle\langle C_\nu^+, C_\nu, C_i^+ C_i | C_\lambda^+ C_\lambda, ; \bar{\Omega} \rangle\rangle_\eta^t +$$

$$+ \sum_{ij} \sum_{\ell m} U_{ij}^{\ell m} \langle\langle C_\nu^+, C_\nu, C_i^+ C_j^+ C_\ell C_m | C_\lambda^+ C_\lambda, ; \bar{\Omega} \rangle\rangle_\eta^t$$

Usando a RPA e desprezando os termos de troca, nós obtemos para $K_\eta^{(1)}$ o seguinte resultado:

$$K_\eta^{(1)} = [\bar{E}(\nu) - \bar{E}(\nu')]K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}) +$$

$$+ 2[f_{\nu'}(t) - f_\nu(t)] \sum_{ij} U_{i\nu}^{\nu' j} K_\eta(ij;\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}), \qquad 3.1.18.$$

onde levamos em consideração na energia termos de renormaliza - ção. O termo $f_\nu(t)$ na eq. 3.1.18 representa a função distribuição dos portadores na situação de não-equilíbrio em que se encontram. $f_\nu(t)$ é definido como segue:

$$f_\nu(t) = \langle C_\nu^+ C_\nu \rangle^t = \mathrm{Tr}[C_\nu^+ C_\nu \rho(t)].$$

Com estes resultados a cadeia de eqs. 3.1.12 é simplificada numa equação autoconsistente cuja solução pode ser obtida pelo método de aproximações sucessivas, ou seja

$$K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}) = \frac{1}{2\pi} F_\eta(\nu',\nu;t)\delta_{\nu,\lambda}\delta_{\nu',\lambda'} +$$

$$+ 2F_+(\nu',\nu;t) \sum_{ii'} U_{i\nu}^{\nu i'} K_\eta(ii';\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}) \qquad 3.1.19.$$

onde

$$F_+(\nu,\nu';t) = \frac{f_\nu(t) - f_{\nu'}(t)}{\bar{E}(\nu) - \bar{E}(\nu') - \hbar\bar{\Omega}} \qquad \eta = +$$

$$F_-(\nu,\nu';t) = -\frac{f_\nu(t) - f_{\nu'}(t) - 2f_\nu(t)[1 - f_{\nu'}(t)]}{\bar{E}(\nu) - \bar{E}(\nu') - \hbar\bar{\Omega}} \qquad \eta = -$$

3.1.20.

Usando o método de aproximações sucessivas e o fato que

$$U_{i\nu}^{\nu'i'} U_{\lambda i'}^{i\lambda'} = U_{ii'}^{i\nu} U_{\lambda\nu}^{\nu'\lambda'}, \qquad 3.1.21.$$

vamos obter uma solução para a eq. 3.1.19, que será dada por

$$K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda'|t;\bar{\Omega}) = \frac{1}{2\pi}\{F_\eta(\nu',\nu;t)\delta_{\nu,\lambda}\delta_{\nu',\lambda'} +$$

$$+ 2F_+(\nu',\nu;t)\, \tilde{U}_{\lambda\nu}^{\nu'\lambda'} F_\eta(\lambda,\lambda';t)\} \qquad 3.1.22.$$

Aqui $\tilde{U}^{\nu'\lambda'}_{\lambda\nu}$ representa a interação Coulombiana blindada;blindagem esta fornecida pela função dielétrica intrabanda que na RPA é dada pela fórmula de Lindhard ( ), neste caso dependente do tempo já que o plasma foi levado para longe do equilíbrio por uma forte excitação externa. Isto é,

$$\tilde{U} = U/\varepsilon(q;\omega) \quad \text{com}$$

$$\varepsilon(q,\Omega;t) = 1 - V(q)\sum_{ii'} |I_{ii'}(q)|^2 F_+(i,i';t) \qquad 3.1.23.$$

onde

$$I_{ii'}(q) = \langle i', \underset{\sim}{k}| e^{i\underset{\sim}{q}\cdot\underset{\sim}{r}} |i, \underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}\rangle \quad \text{onde para q pequeno}$$

$$|I_{ii'}(q)|^2 \simeq \delta_{i,i'} + (1-\delta_{i,i'})\left(\frac{\hbar q}{m\omega_{ii'}}\right)^2 |P^n_{ii'}|^2 \qquad 3.1.24.$$

com $\omega_{ii'} = E_{i'}(\underset{\sim}{k}) - E_i(\underset{\sim}{k})$ e $P^n_{ii'}$, representando a componente n, do momento associado com a direção de propagação $\underset{\sim}{q}$.

Usando o fato que

$$F_\eta(\alpha,\alpha';t) = F^R_\eta(\alpha,\alpha';t) + iF^I_\eta(\alpha,\alpha';t)$$

$$\varepsilon(q,\Omega;t) = \varepsilon_1(q,\Omega;t) + i\varepsilon_2(q,\Omega;t) \qquad 3.1.25$$

são funções imaginárias, segue-se que

$$2\pi \mathrm{Im}K_\eta(\nu'\nu;\lambda\lambda';t;\bar{\Omega}) = F^I_\eta(\nu',\nu;t)\delta_{\nu,\lambda}\delta_{\nu'\lambda'} +$$

$$+ 2\tilde{U}^{\nu'\lambda'}_{\lambda\nu}\{\varepsilon_1(q,\Omega;t)[F^R_+(\nu',\nu;t)F^I_\eta(\lambda,\lambda';t) +$$

$$+ F^I_+(\nu',\nu;t)F^R_\eta(\lambda,\lambda';t)] - \varepsilon_2(q,\Omega;t)[F^R_+(\nu',\nu;t)F^R_\eta(\lambda,\lambda';t) -$$

$$- F^I_+(\lambda',\lambda;t)F^I_\eta(\lambda,\lambda';t)]\} \qquad 3.1.26.$$

Substituindo as eqs. 3.1.20 em 3.1.26 e esta na eq.3.1.10, vamos obter

$$W(t,\Omega) = \frac{2\Gamma}{\hbar^2}\sum_{\nu,\nu'} |G(\nu',\nu)|^2 \frac{f_\nu(t)[1-f_{\nu'}(t)]}{[\bar{E}(\nu) - \bar{E}(\nu') - \hbar\Omega]^2 + \Gamma^2} -$$

$$- \frac{4}{\hbar^2}\sum_{\nu,\nu'}\sum_{\lambda,\lambda'} \tilde{U}^{\lambda'\nu'}_{\nu\lambda} G^*(\nu,\nu') G(\lambda,\lambda') \quad x$$

$$\frac{f_\nu(t)\left[1-f_{\nu'}(t)\right]\left[f_{\lambda'}(t)-f_\lambda(t)\right]}{\left\{\left[\bar{E}(\nu)-\bar{E}(\nu')-\hbar\Omega\right]^2+\Gamma^2\right\}\left\{\left[\bar{E}(\lambda')-\bar{E}(\lambda)-\hbar\Omega\right]^2+\Gamma^2\right\}} \quad x$$

$$x\ \left\{-\Gamma\alpha_1(q,\Omega;t)\left[\bar{E}(\lambda')-\hbar\Omega+\bar{E}(\nu)-\bar{E}(\nu')-\hbar\Omega\right]\right.$$

$$\left.-\alpha_2(q,\Omega;t)\left[(\bar{E}(\nu)-\bar{E}(\nu')-\hbar\Omega)(\bar{E}(\lambda')-\bar{E}(\lambda)-\hbar\Omega)-\Gamma^2\right]\right\} \qquad 3.1.27.$$

Seguindo o processo descrito no diagrama da figura 1, concluimos que $\nu = (c,\underset{\sim}{k})$ e $\nu' = (v,\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{q})$. Isto obriga-nos escolher $\lambda = (c, \underset{\sim}{k} + \underset{\sim}{q})$ e $\lambda' = (v,\underset{\sim}{k})$ no sentido de satisfazer a conservação do momento. Por outro lado desprezando a dependência em $\underset{\sim}{k}$ de $G_{cv}(\underset{\sim}{k})$ e fazendo $\underset{\sim}{q} = 0$, nós vamos poder escrever $G^*G \simeq$ const. ω^{-1}, $\hbar\omega$ é a energia da radiação, dessa forma

$$W(t,\omega) \simeq \sum_{\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{q}} \frac{\left[f_c(\underset{\sim}{k};t)f_h(\underset{\sim}{k};t)\right.}{(\Xi^2(\underset{\sim}{k})+\Gamma^2)}\left\{1+2\,\frac{2\left[1-e^{\hbar\omega-\mu(t)}\right]}{|\varepsilon(t,\omega)|^2}\right. \quad x$$

$$x\ \ U_{cc}^{vv}(q)\ \sum_{\underset{\sim}{k}'}\frac{f_e(\underset{\sim}{k}';t)f_h(\underset{\sim}{k}';t)}{\Xi^2(\underset{\sim}{k}')+\Gamma^2}\left\{\alpha_1(t,\omega)\left[\Xi(\underset{\sim}{k})+\Xi(\underset{\sim}{k}')\right]\right. \quad +$$

$$\left.\left.+\ \frac{\alpha_2(t,\omega)}{\Gamma}\left[\ \Xi(k)\Xi(k')\ -\ \Gamma^2\right]\right\}\right. \qquad 3.1.28.$$

onde

$$\Xi(\underset{\sim}{k}) = E(\underset{\sim}{k}) + Eg - \hbar\omega$$
$$E(k) = \frac{\hbar^2k^2}{2M^*} \quad e \quad \frac{1}{M^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \qquad 3.1.29.$$

Também foi feita uma mudança da representação elétrons nas bandas de condução e valência para a representação elétron-buraco. Estes podem ser caracterizados em primeira aproximação pelas funções distribuições

$$f_c(\underset{\sim}{k};t) = \left\{1+\exp\left[\beta(t)\left[E_c(k)-\mu_c(t)\right]\right]\right\}^{-1}$$
$$f_h(\underset{\sim}{k};t) = \left\{1+\exp\left[\beta(t)\left[E_h(k)-\mu_h(t)\right]\right]\right\}^{-1} \qquad 3.1.30.$$

uma vez que a eq. 2.2.5 nos permite na aproximação quasi-linear escrever $C_\nu^+C_{\nu'}^t \simeq C_c^+C_{v\,\underset{\sim}{q}}^t$ dessa forma definindo as expressões

acima.

onde

$$E_\alpha(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\alpha} \quad \alpha$$

$$\mu(t) = Eg + \mu_c(t) + \mu_h(t) \qquad 3.1.31.$$

Levando em consideração que

$$U_{cc}^{vv}(q) = \frac{V(q)}{2} \, |I_{cv}(q)|^2$$

onde

$$|I_{cv}(q)|^2 = \left(\frac{\hbar q}{m\omega_{cv}}\right)^2 |P_{cv}^n|^2 \qquad 3.1.32.$$

como foi definido na eq. 3.1.24, com $\omega_{cv} \simeq \omega$ e m sendo a massa de repouso do elétron. Podemos reescrever a eq. 3.1.28 numa outra forma.

Nesse sentido, supomos válida a aproximação de bandas parabólicas e também que, somente a luz emitida pelo cristal num certo ângulo sólido $d\Omega$ por intervalo $d\omega$ de frequência está sendo analisada, com estas condições e o fato que

$$\sum_k \ldots \rightarrow \frac{2}{(2\pi)^2}\left(\frac{2M^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} dE\sqrt{E}$$

$$\sum_{\underset{\sim}{q}} \ldots \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \, x \, \frac{\omega^2}{c^3} \qquad 3.1.33.$$

nos deixam em condições de obter

$$W_{esp}(t,\omega) \simeq |P_{cv}|^2 \int_0^{+\infty} dE\sqrt{E} \, \frac{f_e\left(\frac{M^*}{m_e}E;t\right) f_h\left(\frac{M^*}{m_h}E;t\right)}{\Xi^2(E) + \Gamma^2} \{ 1 +$$

$$\left[1-\exp\left[\omega-\mu(t)\right]\right] A(\omega) \int_0^{+\infty} dE'\sqrt{E'} \, \frac{f_e\left(\frac{M^*}{m_e}E';t\right) f_h\left(\frac{M^*}{m_h}E';t\right)}{\Xi^2(E')+\Gamma^2} \, x$$

$$\left\{\varepsilon_1(t,\omega)\left[\Xi(E)+\Xi(E')\right] + \frac{\varepsilon_2(t,\omega)}{\Gamma}\left[\Xi(E)\Xi(E')-\Gamma^2\right]\right\}\} \qquad 3.1.34.$$

onde $\Xi(E) = E+Eg-\hbar\omega$ e $A(\omega) = \dfrac{2e^2(2M^*)^{3/2}|P^n_{cv}|^2}{\varepsilon_o \hbar m^2 \omega^2 |\varepsilon(t;\omega)|^2}$ 3.1.35.

Seguindo um procedimento de cálculo semelhante a este, nós obtivemos da eq. 3.1.23 os seguintes resultados

$$\varepsilon_1(t;\omega) = \varepsilon_o - (Eg - \hbar\omega)\left[1-\exp(\hbar\omega-\mu(t))\right] A(\omega) \quad x$$

$$x \left\{\omega \mathcal{J}_{1/2}(t;\omega) + \frac{1}{Eg-\hbar\omega} \mathcal{J}_{3/2}(t;\omega)\right\} \qquad 3.1.36.$$

e

$$\varepsilon_2(t;\omega) = - A(\omega)\left[1-\exp(\hbar\omega-\mu(t))\right] \mathcal{J}_{1/2}(t;\omega) \qquad 3.1.37.$$

onde

$$\mathcal{J}_{1/2}(t;\omega) = \int_0^{+\infty} \frac{dE\ E^{1/2} f_c(\frac{M^*}{m_e}E;t) f_h(\frac{M^*}{m_h}E;t)}{\Xi^2(E) + \Gamma^2} \qquad 3.1.38.$$

$$\mathcal{J}_{3/2}(t;\omega) = \int_0^{+\infty} \frac{dE\ E^{3/2} f_c(\frac{M^*}{m_e}E;t) f_h(\frac{M^*}{m_h}E;t)}{\Xi^2(E) + \Gamma^2} \qquad 3.1.39.$$

Todas as constantes encontradas na função $A(\omega)$ são conhecidas a menos de $|P^n_{cv}|^2$, entretanto esta pode ser estimada[3.26] através do resultado

$$|P^n_{cv}|^2 \simeq \frac{1}{4} Eg \frac{m^2}{M^*} \qquad 3.1.40.$$

Com todos esses resultados nós obtemos a intensidade de luminescência como dada por

$$I(t;\omega) \simeq \omega W_{esp}(t;\omega) \qquad 3.1.41.$$

com $W_{esp}(t;\omega)$ dada pela eq. 3.1.34.

Uma primeira análise computacional da eq. 3.1.41 confirma o teorema do desacoplamento assintótico [3.26], válido para semicondutores de gap grande, isto é, que a interação coulombiana não é importante no cálculo da resposta ótica do sistema semi - condutor. Isto permite um desacoplamento na função de correla -

ção que está diretamente ligada a razão da probabilidade de transição e também a incorporação da interação coulombiana num operador massa $M_{e,h}(k)$ de elétrons e buracos. Obtivemos que todo o segundo termo do lado direito da eq. 3.1.41 é em torno de 10^4 vezes menor do que o primeiro termo. Portanto, usaremos apenas a expressão.

$$I(t;\omega) \simeq \omega^3 \Gamma^{-\frac{1}{2}}_{1/2}(t;\omega) \qquad 3.1.42.$$

para uma análise completa dos espectros de luminescência obtidos por Daly e Mahr ([3.47]) de uma amostra fina de CdSe altamente excitado num banho de $1.8^{O}K$.

2 - Aplicações e Conclusões

As técnicas de espectroscopia óptica com resolução temporal na escala do nanosegundo e mais recentemente na do picosegundo vieram contribuir para que os semicondutores II - VI, em especial o CdS e o CdSe, fossem extensivamente estudados, levando-se em consideração altos níveis de excitação. Apesar do grande número de publicações sobre o assunto, a situação em alta excitação está longe de ser clara. Existem atualmente alguns conflitos sérios quanto a interpretação de algumas bandas luminescentes nestes semicondutores, principalmente no que concerne as linhas denominadas P e M e também ao plasma ou líquido elétron-buraco. Como uma boa revisão sobre o assunto recomendamos o trabalho de Klingshirn e Haug ([3.1]). Com a espectroscopia com resolução no picosegundo, o fenômeno da alta excitação nos semicondutores de gap-direto ganhou novo alento. Isto de certa forma está ligado a duas questões fundamentais.

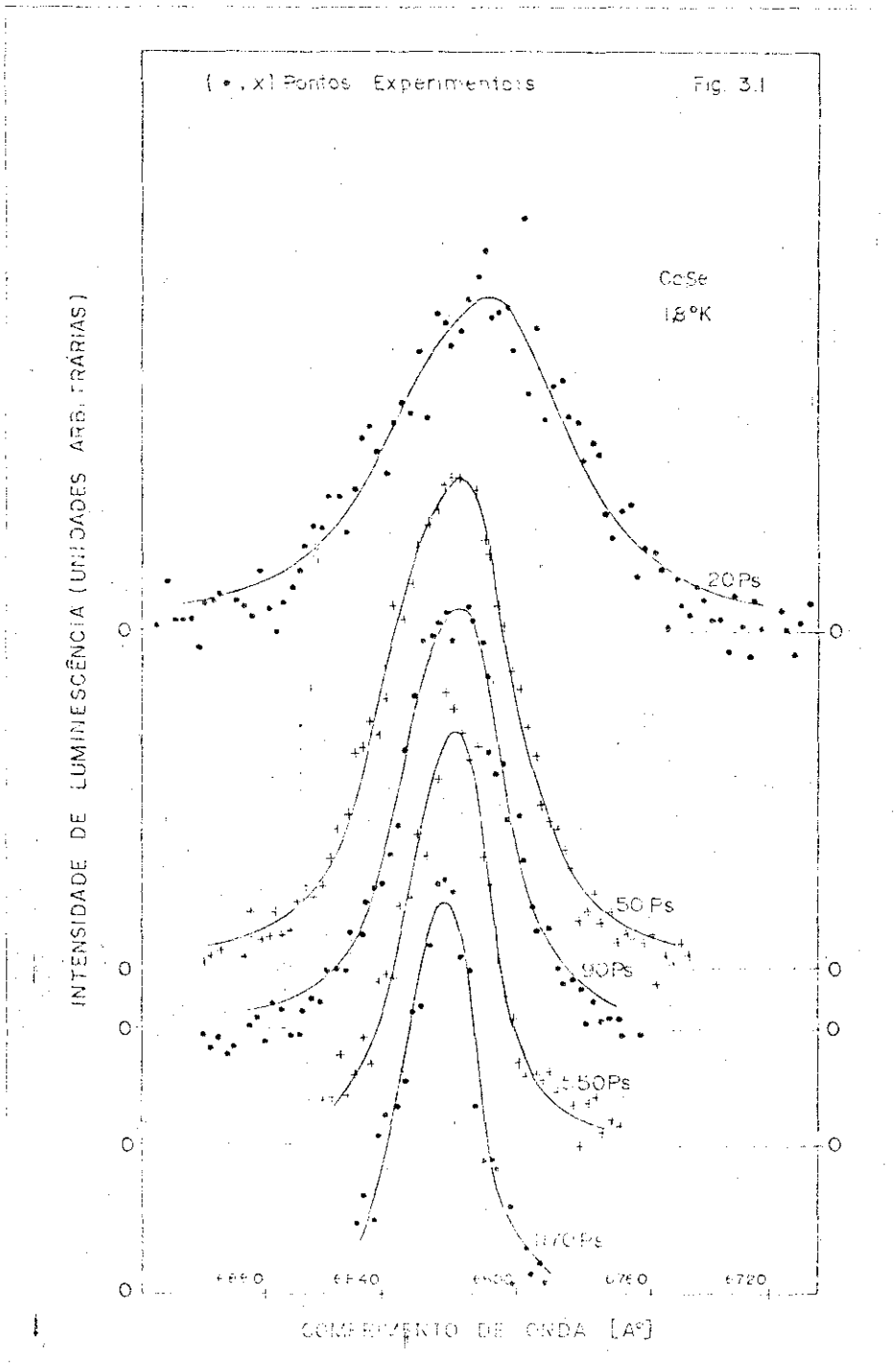


Fig. 3.1. - Espectro de fotoluminescência de placas finas de CdSe, sob altos níveis de foto-excitação obtidos em diferentes tempos após o desligamento do pulso excitador. Os sinais (• , x) representam os pontos experimentais ([3,17]), a linha cheia é o resultado do ajuste teórico obtido por nós.

i) - A amostra pode ser excitada homogeneamente por meio da absorção de dois fótons, usando-se um laser de corante de modo pulsado.

ii) - A duração do pulso é tão curta quanto o tempo de vida de muitas das diferentes excitações elementares no sólido, o que permite acompanhá-las no tempo enquanto relaxam.

Por outro lado os trabalhos pioneiros publicados em baixas temperaturas pela técnica da espectroscopia com resolução no picosegundo, são contraditórias em alguns aspectos. Por exemplo : alguns pesquisadores [3.7-14] insistem em interpretar a linha luminescente no CdSe em torno de 6840 Å, ou linha P como devido a formação de biéxcitons. Outros preferem interpretá-la em termos de um plasma elétron-buraco. Dos resultados experimentais de Daly e Mahr [3.17] vê-se que a última interpretação é mais razoável, apesar destes pesquisadores terem-na intrepretado como devido a uma formação de gotas metálicas de elétrons e buracos. Entretanto a formação de um líquido metálico em semicondutores de gap-direto é discutido por Beni e Rice [3.27]. Eles concluem que para o CdSe a energia de ligação do líquido e-h é nula, o que inibe a formação das gotas e-h. Por outro lado Leheny e Shah [3.28] detectaram experimentalmente uma energia de ligação para o líquido e-h no CdSe em torno de 2 mev o que está muito próximo dos cálculos teóricos. Realmente de uma análise dos dados experimentais de Daly e Mahr, preferimos acreditar que o modelo do plasma é o que melhor consegue explicar as bandas luminescentes integradas no tempo, que aparecem em 6840 Å, principalmente porque nas condições de alta excitação, uma alta concentração de portadores foi criada e como consequência, a blindagem da interação coulombiana inibe a formação de estados excitônicos, permitindo assim se descartar a interpretação por uma

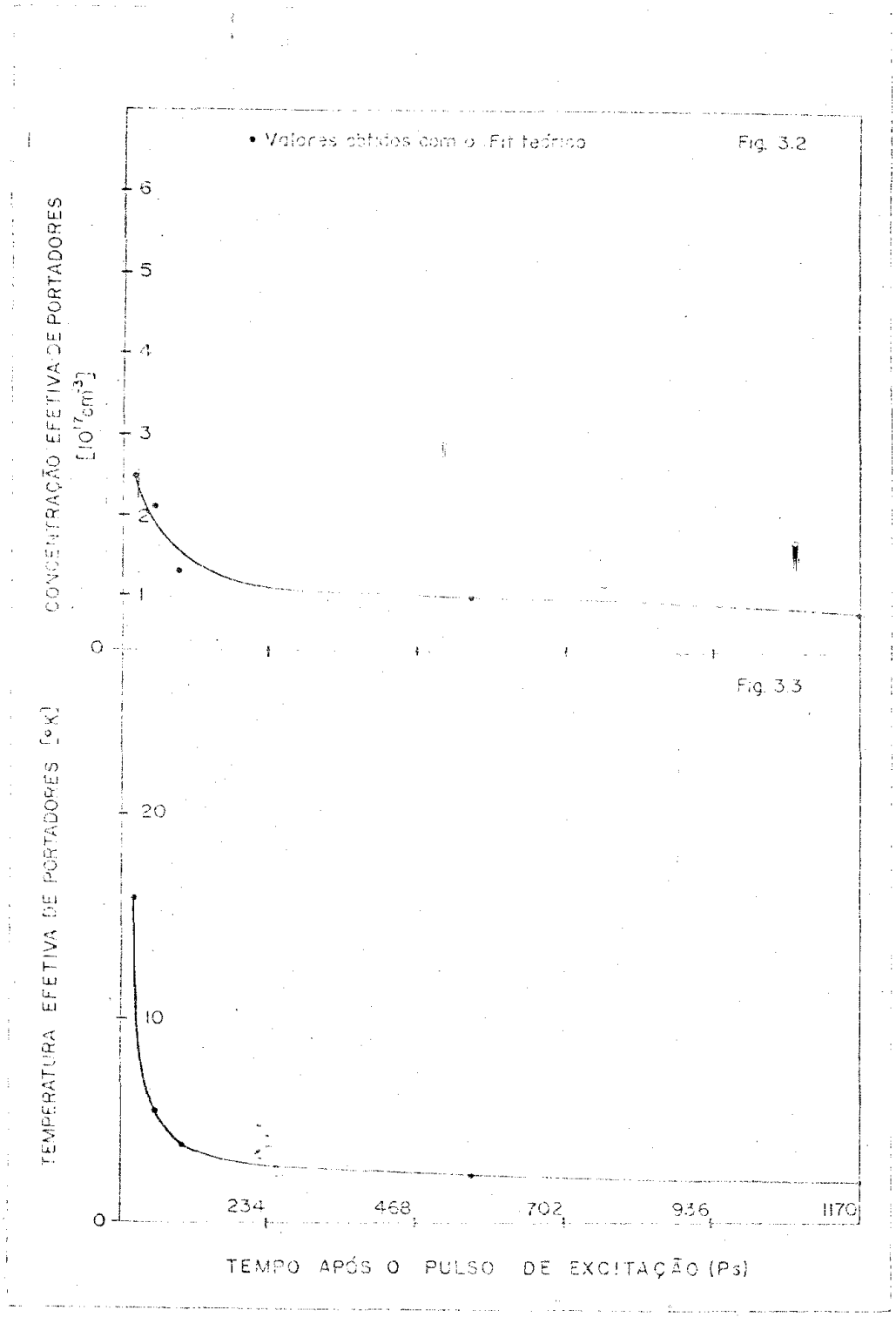


Fig. 3.2. - Concentração efetiva de portadores em função do tempo após o desligamento do pulso excitador. Os pontos repre - sentam o resultado obtido com o ajuste teórico apresentado na fig. 3.1. A linha sólida foi traçada para facilitar a compreens são.

Fig. 3.3. - Temperatura efetiva de portadores em função do tem- po após o desligamento do pulso excitador. Os pontos represen - tam o mesmo que no caso anterior.

formação de biéxcitons.

Em sequência tentaremos usar o método teórico descrito na secção anterior para fitar os resultados experimentais apresentados por Daly e Mahr para o CdSe ([3,17]).

TABELA I - Lista dos Parâmetros Usada no Cálculo

	m_e	m_h	ε_o	ε_∞
CdSe	0,13 (a)	0,4 (a)	9,4 (b)	6,2 (b)

(a) J.J.Hopfield and D.G. Thomas, Phys. Rev. 122, 35(1961); J.J.Hopfield, J. Phys. Chem. Solids 18, 97(1960).

(b) D.L. Rode, in Semiconductors and Semimetals (Academic , New York, 1975) Vol. 10, p. 84.

Na eq. 3.1.42 fizemos uso dos valores intrínsecos ao CdSe indicados na tabela 1. As grandezas, temperatura de portadores T, os quasi-níveis de Fermi $\mu_{e,h}$, Energia de Gap E_g e a função amortecimento Γ foram usadas como parâmetros ajustáveis. Usando os valores indicados na tabela 1, obtivemos um excelente arranjo com a experiência como demonstrado na Fig.3.1. Nesta figura as estrelhinhas indicam os pontos experimentais e a linha cheia representa a curva teórica calculada. Nas figs.3.(2 e 3)apresentamos como o plasma evolui para o equilíbrio, através das curvas experimentais para a concentração e temperatura de portadores. Para obtermos a concentração foi usada a expressão.

$$n_e = n_h = n_e^o F_{1/2}(\beta\mu_e) = n_h^o F_{1/2}(\beta\mu_h)$$

onde

$$n_{e,h}^o = 2(2\pi m_{e,h}/\beta h^2)^{3/2} \quad e$$

$$F_{1/2}(\eta) = \int_o^{+\infty} dx\, x^{1/2}\left[e^{x-\eta} + 1\right]$$

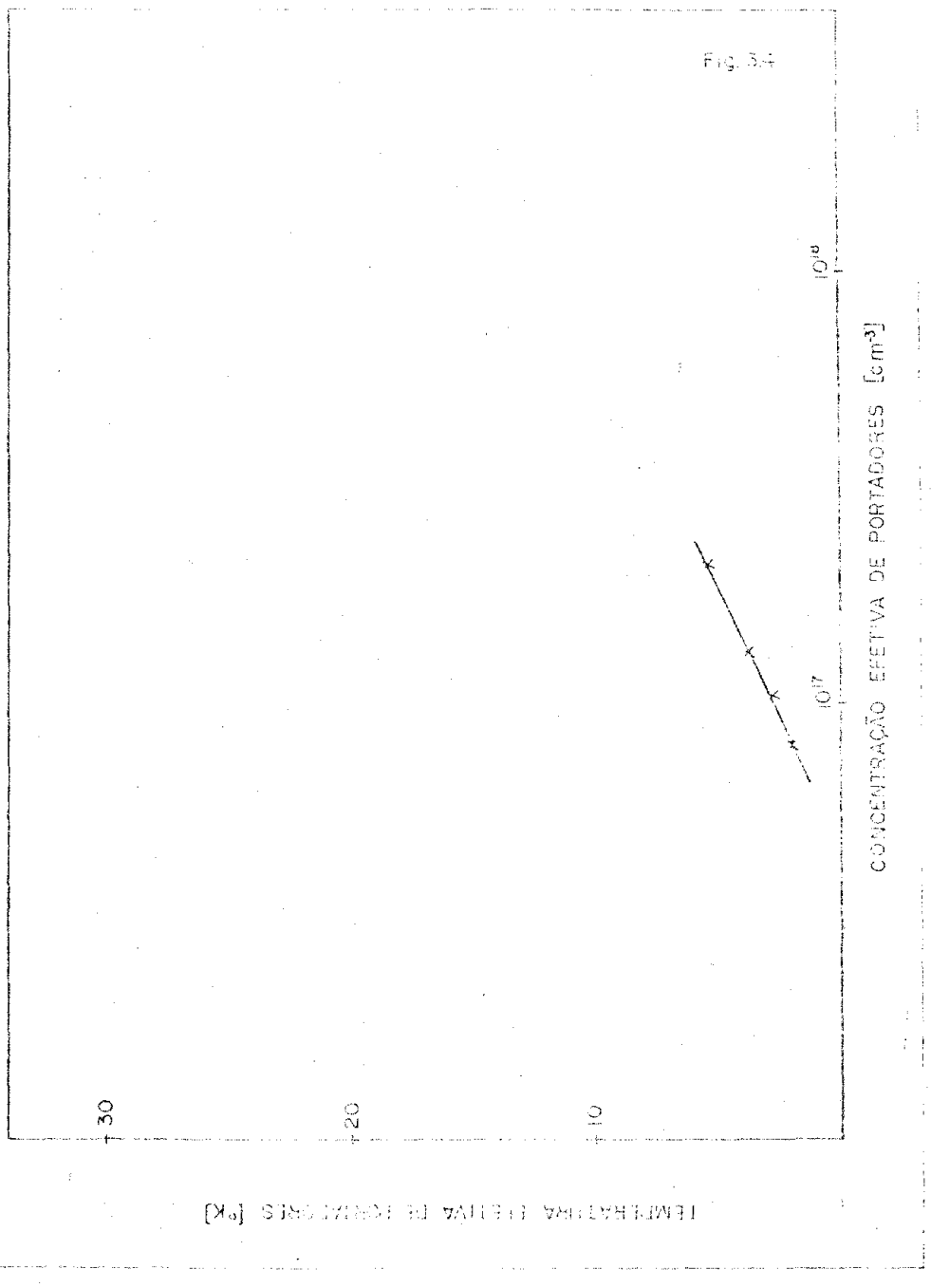


Fig. 3.4. - Temperatura efetiva de portadores versus concentração. (x) representam os resultados obtidos através do ajuste teõrico apresentado na fig. 3.1. A linha sõlida aqui apenas facilita a compreenssão dos dados.

A fig.3.4 mostra como a temperatura muda com a concentra - ção.

Em conclusão podemos dizer que o método usado por nós consegue explicar perfeitamente os espectros de recombinação do CdSe apresentados por Daly e Mahr ([3.17]).

Isto de certa forma pode ser visto da curva temperatura x concentração, nela observamos um crescimento linear da concen - tração com a temperatura demonstrando uma profunda contradição com os diagramas de fase calculados para o líquido elétron-buraco.

Uma análise dos resultados obtidos, ver figs.3.(2, 3 e 4), em particular o crescimento linear da concentração com a temperatura apresentado na fig. 3.4, permite-nos dizer que os espectros luminescentes estudados são característicos de um plasma eletron-buraco ([3.29]).

Realmente poderíamos dizer que esta parte do nosso trabalho veio contribuir para um melhor esclarecimento de algumas questões em conflito, servindo para fixar a idéia de que o modelo do plasma e-h consegue explicar a linha de recombinação denominada P para o CdSe em altas densidades em torno de 6840 Å. Entretanto devemos notar que para um melhor esclarecimento da questão, se faz necessário um estudo teórico mais aprofundado, requerendo um cálculo cuidadoso da Termodinâmica de não-equilíbrio, construção do diagrama de "fase", i.é. regiões de estabilidade dos possíveis estados do sistema, e cálculo dos diferentes tempos de relaxação que contribuem ao valor de $\tau(t)$.

Notemos que o método proposto para a obtenção de funções respostas ou equivalentemente a obtenção de apropriadas funções de Green Termodinâmicas para sistemas longe do equilíbrio, envolve a solução conjunto das ETG. Porém, para resolver as ETG

é imprescindível dispor de condições iniciais, que determinam os valores das variáveis Termodinâmicas num dado instante de tempo, a partir do qual as ETG proporcionam a evolução temporal dos processos irreversíveis que se desenvolvem no sistema. Vimos aqui então a importância do casamento entre a teoria e o experimento. Realmente o acoplamento entre o cálculo das ETG e a experiência é dado pela análise dos espectros ópticos; no caso em questão, dado pela luminescência, podendo também ser fornecido por outras técnicas de medida.

No próximo capítulo será tratado o estudo teórico da termodinâmica do plasma em GaAs. Esta mudança de material se dá pelo fato da existência de um maior número de experiências disponíveis na literatura, permitindo uma melhor comparação dos resultados teóricos e experimentais. Acrescenta-se a isto a circunstância de o GaAs ser um material de maior interesse tecnológico e as chances de maiores oportunidades de intercâmbio com laboratórios em espectroscopia laser com resolução temporal ultra-rápida. (Picosecond-laser and Spectroscopy Laboratory - CUNY; e laboratório em desenvolvimento junto ao DEQ - IFGW - UNICAMP).

CAPÍTULO IV

FENÔMENOS DE RELAXAÇÃO EM PSAE

1 - Método Teórico

Nos últimos dez anos tornou-se possível investigar os efeitos transientes ultra-rápidos num plasma semicondutor. Isto se deve ao notável desenvolvimento da espectroscopia ultra-rápida, que por um lado consegue produzir altos níveis de fotoexcitação, obtidos com lasers de modo pulsado e com largura de poucos picosegundos, e por outro lado, proporciona uma cobertura direta sobre os muitos processos eletrônicos. Realmente, ela veio contribuir para um melhor entendimento dos processos de não-equilíbrio nos sistemas físicos, químicos e biológicos. Paralelamente ela faz com que um aperfeiçoamento ocorra nos métodos teóricos que se propõem estudar sistemas de muitos corpos longe do equilíbrio e que levam em consideração a evolução temporal detalhada dos processos irreversíveis.

O plasma em semicondutor pode ser produzido por várias maneiras. Dentre elas, a técnica de excitar o sistema semicondutor através da interação com um campo de radiação forte e coerente é bastante eficiente. Neste caso fótons com energia maior ou menor do que a energia do gap semicondutor são absorvidos através dos processos de absorção de um e dois fótons, respectivamente. Com o processo de absorção de dois fótons, onde

$$2\hbar\omega_L \geq Eg \ ,$$

é possível se obter uma excitação homogênea de um grande volume da amostra, entretanto para observarmos efeitos no SAE é necessário que a excitação externa tenha uma potência variando entre $10^5 W/cm^2$ e $10^8 W/cm^2$, com o limite superior sendo suficien-

te para destruir a amostra semicondutora.

No processo de absorção de um fóton, onde

$$h\omega_L \geq Eg \ ,$$

era de se esperar que os pares criados de eletrons e buracos ficassem confinados numa camada superficial muito estreita, em virtude pura e simples da absorção, nesse caso, ser feita por estados superficiais. Na realidade isto não ocorre. Processos de difusão se encarregam de espalhar os portadores pela amostra semicondutora muito rapidamente. Realmente isto é o que se conclui para o CdS ([4.1]).

As potências típicas usadas no processo de excitação a um fóton estão entre $10^3 W/cm^2$ e $5 \times 10^6 W/cm^2$, com o limite superior sendo suficiente para destruir a amostra. Com a excitação por um fóton é possível se obter densidades mais altas do que com a excitação por dois fótons. Entretanto, nos dois casos, para que se observe efeitos no SAE devemos ter densidades de portadores variando entre $10^{17} cm^{-3}$ e $10^{19} cm^{-3}$. Nestas condições de alta excitação, o que temos, é um sistema completamente deslocado do equilíbrio termodinâmico; para tanto, devemos descrever todos os graus de liberdade deste sistema por distribuições que caracterizem o estado de não-equilíbrio do mesmo. No caso das quasi-partículas, a forte interação Coulombiana assegura rapidamente uma termalização entre elas permitindo uma descrição macroscópica através de uma única temperatura efetiva e um único potencial químico efetivo. Para os outros graus de liberdade do sistema (fônons óticos, acústicos, etc.) sempre é possível supor condições que permitem descrevê-los da mesma maneira com a ressalva que o potencial químico é nulo. Este conceito é bastante usado na área de transporte em altos campos ([4.2],[4.3]), e re-

centemente ([4.4]) tem sido muito aplicado no estudo das propriedades óticas de semicondutores quentes.

A possibilidade de se acompanhar o estudo dos processos dinâmicos no PSAE, através da espectroscopia ultrarápida, na realidade veio beneficiar todos aqueles métodos teóricos que se propunham estudar sistemas em situações de forte desequilíbrio e que necessitavam do respaldo experimental para serem testados.

A espectroscopia ultrarápida tem sido empregada para estudar tanto semicondutores polares como os não-polares. Elci et al. (1977)([4.6]) tem apresentado resultados de uma investigação experimental e teórica extensiva sobre a geração e subsequente evolução temporal do plasma quente numa amostra de germanio de espessura 5μm. Neste trabalho, usando um sistema de equações de balanço, similar a que iremos obter nesta secção para a densidade de portadores e energias dos subsistemas, eles obtêm resultados satisfatórios comparados com a experiência. Para tanto eles levam em consideração as interações entre portadores com fônons óticos e acústicos, via potencial de deformação. Posteriormente Van Driel (1979) ([4.5]) propõe um modelo modificado, no qual ele supõe que os portadores trocam energia com os fônons óticos. Estes se esquentam e cedem energia para os fônons acústicos, que são mantidos na temperatura do banho. A interação entre estes é do tipo anarmônica. Este autor sugere que a relaxação suave dos portadores é devida a um efeito de engarrafamento produzido por uma estrutura de fônons óticos quentes. Seus resultados mostram um grande aumento na temperatura dos fônons óticos. Esta, indo de $77^{o}K$ a $1000^{o}K$ nos primeiros 5 psec. Nós acreditamos que uma melhor descrição pode seguir da união das duas idéias anteriores, isto é, levando em consideração que tanto os fônons óticos quanto os acústicos trocam energia com os portadores enquan

to fazem isto entre si via interação anarmônica, e mais, usamos as condições iniciais fornecidas pela experiência para intervalos de tempos onde o uso das equações de transporte se justifica. Uma discussão deste assunto será dada posteriormente.

No que concerne a semicondutores polares de gap direto, as observações das propriedades óticas com resolução temporal tem apresentado um quadro bastante diferente dos processos de relaxação de portadores; o que os diferencia dos semicondutores não-polares como o germânio. Medidas de reflectividade, transmissão, absorção e luminescência, tem sido feita principalmente em amostras de CdS, CdSe e GaAs [3.(17)].

Leheny et al. (3.19) tem apresentado o espectro de transmissão resolvido no tempo de amostras de GaAs com expessura de 1,5 μm, mantidas entre camadas de AlGaAs e imersa num banho de $10^{o}K$. Nesta experiência a radiação bombeadora de portadores cede a estes um excesso de energia média em torno de 120 mev, enquanto permite uma concentração no intervalo entre $10^{16}cm^{-3}$ e $10^{18}cm^{-3}$. Neste caso a relaxação dos portadores se faz de maneira suave, com a temperatura de portadores se mantendo por um fator de 3 acima da temperatura da rede por um longo tempo após o desligamento do pulso excitador. Comportamento semelhante a este é o observado por Linde e Lambrich (3.15) e Seymour et al. (3.16). Von der Linde e Lambrich realizaram medidas de absorção e ganho em amostras de GaAs, as quais foram mantidas num banho térmico de $7^{o}K$. Os portadores fotoexcitados foram obtidos pelo processo de absorção a dois fótons e receberam um excesso de energia em torno de 810 mev com uma densidade em torno de $10^{17}cm^{-3}$. Eles observaram que, após um intervalo de tempo de 250 psec. do desligamento da fotoexcitação, a temperatura efetiva de portadores era quatro vezes maior do que a temperatura da

rede e decrescia de maneira suave ou lenta.

Embora a relaxação nas experiências de fotoluminescência de Seymour et al. ([3.16]) seja mais rápida, assim mesmo se requer 100 psec para o sistema de portadores reduzir sua temperatura efetiva em torno de 3200°K a 10% acima da temperatura da rede 300°K. Entre estas, a que mais difere é a experiência de Shank et al. ([3.21]) onde eles fazem medidas de transmissão. Aqui se observa uma relaxação extremamente rápida do excesso de energia de portadores para a rede, com um tempo de termalização de uns poucos picosegundos. Esse quadro se completa com as experiências de fotoluminescência em amostras de CdSe apresentadas por Daly e Mahr (1978)([3.17]), Pugnet et al. (1980)([3.18]) e Yoshida et al (1981)([4.4]). Em todos os três casos a temperatura do banho é baixa, 1,8°K na primeira referência, e 4,2°K nas duas últimas. Daly e Mahr usam um laser de corante com duração de pulso de 10 psec para produzir densidades de portadores fotoinjetados no intervalo de 10^{17}-10^{-18} cm^{-3}. Uma tentativa de ajuste destes resultados experimentais, foi feita por nós e foi apresentado no capítulo anterior. Como foi verificado lá o comportamento do espectro é característico de um plasma semicondutor. Neste caso a relaxação para o equilíbrio acontece numa escala de tempo muito maior do que nos casos anteriores, ocorrendo para intervalos de tempo na escala do nanosegundo. Isto também é observado nos trabalhos de Pugnet et al ([3.18]) e Yoshida et al ([4.4]).

Todos estes resultados experimentais nos mostram uma aparente discrepância na razão de perda de energia pelos portadores do sistema. A seguir nós discutiremos estas experiências, tomando como base um tratamento teórico fundamentado em equações de transporte não-lineares que permitem esclarecer os canais de relaxação relevantes no plasma semicondutor. O esquema teórico

que permite esta descrição unificada da evolução termodinâmica dos sistemas macroscópicos foi montado no Capítulo II, e nos permitiu derivar a resposta transiente e os coeficientes de transporte na termodinâmica irreversível.

Como já discutimos anteriormente, a teoria da resposta linear não pode ser aplicada a sistemas altamente excitados, quando uma perturbação mecânica é superimposta sobre um sistema que já se encontrava numa situação muito distante do equilíbrio, onde os processos irreversíveis estão ocorrendo. Para calcular a função resposta em tais circunstâncias é natural se usar a teoria da perturbação, partindo de um estado de não-equilíbrio do sistema não-perturbado. No Capítulo II mostramos que em contraste a teoria da resposta linear, as funções de correlação para o não-equilíbrio, que proporcionam o espectro ótico calculado, não são fechadas mas acopladas a um conjunto de equações de trans - porte que descrevem a evolução macroscópica do sistema. Estas equações, as estudamos na secção 2 do Capítulo II de uma forma geral.

Vamos supor que um pequeno número de variáveis termodinâmicas descreva o estado macroscópico de não-equilíbrio do sistema. No FEM estes são os valores esperados das grandezas mecânicas $\{P_j\}$ que formam um conjunto base de macrovariáveis, que são controladas, envolvidas e/ou observadas no experimento sobre consideração.

As equações que determinam a evolução das macrovariáveis Q(t), ou Equações de Transporte Generalizadas (ETG), são dadas pela eq. 2.2.20. A partir destas equações podemos obter as equações dinâmicas para os parâmetros termodinâmicos F(t) conjugados aos Q(t). Estas normalmente as denominamos Equações Cinéticas Generalizadas (ECG) e podem ser obtidas usando-se as equa-

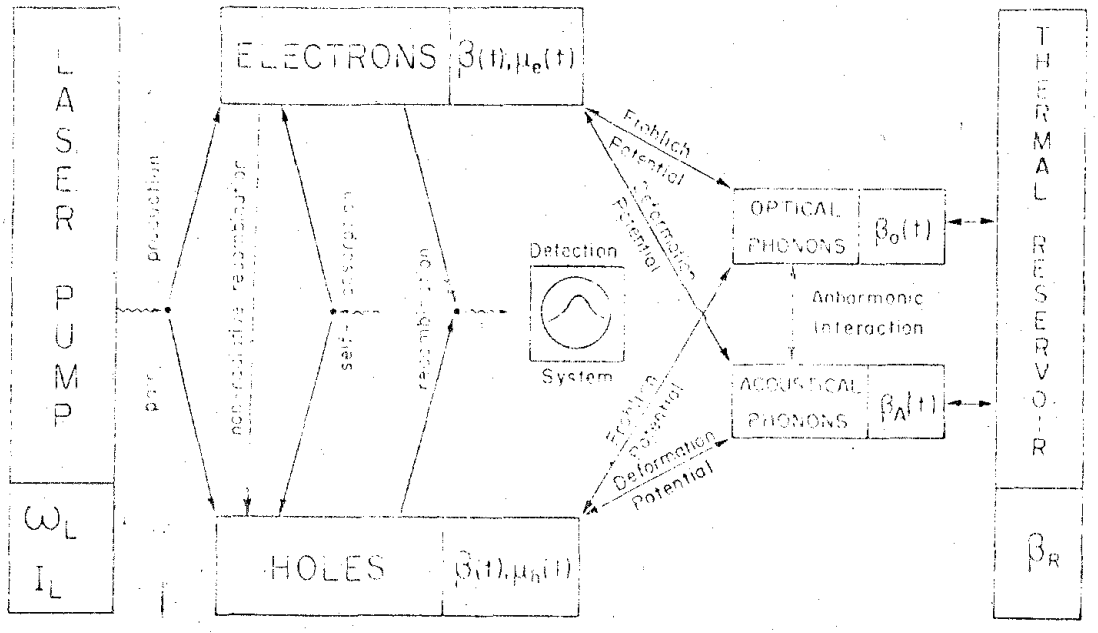


Fig. 4.1. - Descrição do plasma semicondutor excitado por radiação laser cuja cinética de relaxação é discutida no decorrer do Cap. IV.

ções termodinâmicas dadas no Capítulo II, secção 1. Daí temos

$$\frac{d<P_j>^t}{dt} = \sum_k \frac{\partial <P_j>^t_q}{\partial F_k(t)} \times \frac{dF_k(t)}{dt} \quad . \qquad 4.1.1.$$

Das equações de estado 2.1. (14 e 15) temos que

$$\frac{\partial <P_j>^t_q}{\partial F_k(t)} = \frac{\partial^2 \Phi(t)}{\partial F_j(t) \partial F_k(t)} = C_{jk}(t) \quad , \qquad 4.1.2.$$

onde $C_{jk}(t)$ são as matrizes de correlação para o não-equilíbrio, definidas por

$$C_{jk}(t) = (P_j ; P_k | t) = Tr\{P_j \widetilde{\Delta P}_k \rho_q(t)\} \qquad 4.1.3.$$

com

$$\Delta P = P - <P>^t_q \text{ e } \widetilde{A} = \int_0^1 d\tau \rho_q^{-\tau}(t) A \rho_q^{\tau}(t) \quad . \qquad 4.1.4.$$

Portanto a eq. 4.1.1. pode ser escrita na forma mais útil

$$\sum_k (P_j ; P_k | t) \frac{dF_k(t)}{dt} = \frac{d<P_j>^t}{dt} \quad . \qquad 4.1.5.$$

A ETG (2.2.20) ou ECG (4.1.5) são equações integrodiferenciais altamente não-lineares cujas soluções descrevem o comportamento irreversível do sistema a partir das condições iniciais dadas. Neste ponto vamos proceder com uma aplicação específica, considerando o sistema semicondutor descrito na fig. 4.1.

Uma concentração n de pares elétrons-buracos é criada por um intenso pulso de radiação laser, e o espectro ótico é registrado em diferentes intervalos de tempo. Enquanto isto, o plasma semicondutor está relaxando seu excesso de energia através dos diferentes canais permitidos. Processos de recombinação não-radioativos não necessitam ser considerados uma vez que eles não são relevantes para o problema nestes semicondutores de gap-direto. Outros pontos importantes a serem considerados: condições experimentais serão supostas de tal forma a manterem os fó

nons acústicos em completo equilíbrio com o banho térmico numa temperatura T_B. Também será suposto que uma descrição contraída do subsistema fônon-Lo é possível somente através da sua energia. Dessa forma uma quasi-temperatura única e instantânea seria suficiente para descrever sua evolução macroscópica para tempos razoavelmente curtos após a excitação inicial. Para tempos muito próximo do desligamento da excitação inicial isto não seria possível e seria necessário fazer um tratamento mais rigoroso, onde para cada modo q_{Lo} pertencendo a zona de Brillouin associaríamos um conjunto completo de operadores de número de ocupação $b_q^+ b_q$, com seus parâmetros conjugados podendo ser tomados como $F_q(t) = \hbar\omega_{Lo}/K_B T_{Lo}(q,t)$, definindo uma temperatura efetiva para cada modo ([3.22]). Foram desprezados também os efeitos da recombinação estimulada e de auto-absorção de fótons, processos que não dão contribuições relevantes exceto próximo do equilíbrio completo, que estão excluídos de nossas análises.

Quando analisamos o problema do transporte no plasma semicondutor, todos os processos de troca são importantes, isto é, todos aqueles, tanto os que ocorrem entre bandas como aqueles numa mesma banda. Então de acordo com o que vimos no Capítulo III, o Hamiltoniano do sistema, que será o mesmo dado pela eq.3.1.1, deve ser separado em cada detalhe. Portanto

$$H = H_o + H_c + H_{c-p} + H_{c-c} \qquad 4.1.6.$$

onde $H_o = H_p + H_{pp}$ é dado pela eq. 3.1.2, aqui H_p é o termo de portadores livres e H_{pp} é a interação Coulombiana entre eles. Chamamos atenção que o campo de radiação, associado com a recombinação espontânea, tratado na aproximação do dipolo, e o campo do laser foram incorporados no Hamiltoniano de portadores na forma da interação com um campo clássico. Isto permite omitir

do conjunto base de macrovariáveis qualquer uma relacionada aos subsistemas fótons e fônons acústicos. H_c e H_{c-p} são os Hamiltonianos de campos livres de fótons e fônons e suas respectivas interações com os portadores, onde levamos em consideração apenas fônons acústicos e fônons óticos longitudinais, com as interações do tipo potencial de deformação e tipo Frohlich respectivamente. Entre eles ainda está a interação com os fótons na aproximação do dipolo. Estes serão especificados posteriormente. Por último temos a interação anarmônica entre fônons óticos e acústicos, na qual especificamos o decaimento de um fônon ótico em dois fônons acústicos via o processo de emissão, isto acontecendo próximo dos contornos da zona de Brillouin(***), com um tempo característico de relaxação τ_p. Esta última é responsável para levar os fônons óticos a um equilíbrio com a rede.

Definido todos os termos do Hamiltoniano podemos escrevê-los de forma analítica, isto é

$$H_c = H_A + H_{Lo},\ H_{c-p}=H_{p-A} + H_{p-Lo}+H_{p-R} \text{ e } H_{c-c}=H_{A-Lo}$$

onde

$$H_A = \sum_{\underset{\sim}{q}} h\omega(\underset{\sim}{q}) b^{+}_{\underset{\sim}{q}} b_{\underset{\sim}{q}} \qquad 4.1.7a$$

$$H_{Lo} = \sum_{\underset{\sim}{q}} h\omega_{Lo} a^{+}_{\underset{\sim}{q}} a_{\underset{\sim}{q}} \qquad 4.1.7b$$

A seguir, numa forma compacta escrevemos todas as interações H_{c-p}, isto é

$$H_{c-p}=\sum_{\alpha\alpha'}\sum_{\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{k}'\underset{\sim}{q}} U^{c}_{\alpha,\alpha'}(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{k}';\underset{\sim}{q}) c^{+}_{\alpha,\underset{\sim}{k}} c_{\alpha',\underset{\sim}{k}'} (b_{\underset{\sim}{q},c}+b^{+}_{-\underset{\sim}{q},c}) \qquad 4.1.8.$$

Isto quer dizer: Quando $\alpha = \alpha'$ estamos assistindo um processo intrabanda, que especifica os processos de emissão e absorção de fônons acústicos e óticos, determinados pelo índice c. Se $\alpha \neq \alpha'$ temos um processo interbanda ligado a emissão ou

absorção de fótons. Por último vamos ter a interação anarmônica

$$H_{A\text{-}Lo} = \sum_{qq'q''} \Phi(q,q',q'')\{a_q^+ b_{q'} b_{q''} + C.C\} \qquad 4.1.9.$$

O que temos aqui com todas estas definições é um sistema aberto composto de portadores e fônons-Lo interagindo com os subsistemas externos que fazem parte do banho; os campos de fótons e o campo de fônons acústicos. O primeiro é o responsavel pela diminuição do número de portadores e o segundo é o responsável pela transferência completa da energia em excesso dos portadores para o banho. Aqui poderiamos considerar os fônons acústicos fazendo parte do sistema aberto, para tanto teríamos que fazer uma série de suposições quanto a sua interação com o banho térmico e provavelmente quanto a temperatura de cada modo q na zona de Brillouin. É de se esperar que tal como foi feito para os fônons óticos aqui também seria válido. Isto será tentado posteriormente.

Conhecido o sistema a ser considerado numa experiência de espectroscopia laser ultrarápida, podemos tentar a escolha do conjunto base de grandezas termodinâmicas que vão representar o comportamento macroscópico do sistema. Na realidade elas também definirão a matriz densidade de grão-grosso $\rho_q(t)$, que representa as condições iniciais de não-equilíbrio do sistema considerado. Portanto ele será composto das seguintes grandezas

a) A energia interna do sistema de portadores

$$Q_1(t) = \langle H_p \rangle^t$$

b) A energia interna do sistema de fônons - Lo

$$Q_2(t) = \langle H_{Lo} \rangle^t$$

c) A concentração de elétrons

$$Q_3(t) = \langle N_e \rangle^t = n_e(t)$$

d) A concentração de buracos

$$Q_4(t) = \langle N_h \rangle^t = n_h(t) = n_e(t).$$

Note, $\langle --- \rangle^t = Tr\{...\rho(t)\}$, onde $\rho(t)$ satisfaz a eq. 2.1.10.

De acordo com o FEM os parâmetros termodinamicamente conjugados a estas macrovariáveis são:

a') $F_1(t) = \beta(t)$, é a recíproca da temperatura de portadores.

b') $F_2(t) = \beta_{Lo}(t)$, é a recíproca da temperatura dos fônos-Lo.

c') $F_3(t) = -\beta(t)\mu_e(t)$, onde $\mu_e(t)$ é o potencial químico efetivo de eletrons.

d') $F_4(t) = -\beta(t)\mu_h(t)$, onde $\mu_h(t)$ é o potencial químico efetivo de buracos.

Com o conjunto base de grandezas $\{Q_j(t)\}$ e seu conjunto termodinâmico conjugado $\{F_j(t)\}$ que foi anteriormente especificado, nos podemos escrever o operador estatístico auxiliar $\rho_q(t)$ como segue.

$$\rho_q(t) = \exp\{-\Phi(t) - \beta(t)[H_p - \mu_e(t)N_e - \mu_h(t)N_h] - \beta_{Lo}(t)H_{Lo}\} \qquad 4.1.10.$$

Usando a eq. 4.1.5 e a expansão 2.2.20 temos

$$\sum_{k=1}^{4} (P_j; P_k | t)\dot{F}_k(t) = \langle \dot{P}_j \rangle^t = \sum_{\ell=0}^{\infty} J_j^{(\ell)}(t) \qquad 4.1.11.$$

onde $J_j^{(\ell)}(t)$ representa os vários operadores de colisão que aparecem na expansão 2.2.20. Para este problema específico em que tratamos o plasma semicondutor, $J^{(0)}$ e $J^{(1)}$ são nulos e conservaremos somente $J^{(2)}$, isto é, somente a contribuição de 2º ordem na interação; isto significa dizer que os termos envolvendo a interferência direta entre os efeitos mecânicos e térmicos desaparecem até esta ordem. Na forma explícita o sistema de eqs.

4.1.11., pode ser escrito como

$$(H_p;H_p\,|\,t)\dot{\beta}-(H_p;N_e\,|\,t)\,\dot{\beta}\mu_e+\dot{\beta}\mu_e\,)-(H_p;N_h\,|\,t)\,\dot{\beta}\mu_h+\dot{\beta}\mu_h\,)=$$

$$J_{1A}(t)+J_{1Lo}(t)+J_{1R}(t) \qquad 4.1.12a$$

$$(N_e;H_p\,|\,t)\dot{\beta}-(N_e;N_e\,|\,t)\,[\dot{\beta}\mu_e+\beta\dot{\mu}_e\,]=J_{2R}(t) \qquad 4.1.12b$$

$$(N_h;H_p\,|\,t)\dot{\beta}-(N_h;N_h\,|\,t)\,[\dot{\beta}\mu_h+\beta\dot{\mu}_h=J_{3R}(t)=J_{2R}(t) \qquad 4.1.12c$$

$$(H_{Lo};H_{Lo}\,|\,t)\dot{\beta}_{Lo} = J_{4Lo}(t)+J_{4AN}(t) \qquad 4.1.12d$$

Através de combinações lineares as eqs. 4.1.12 podem ser escritas por

$$\{(\bar{H}_p;\bar{H}_p\,|\,t)-(N_e;N_e\,|\,t)^{-1}\,|\,(\bar{H}_p;N_e\,|\,t)\,|^2-(N_h;N_h\,|\,t)^{-1}\,x$$

$$|\,(\bar{H}_p;N_h\,|\,t)\,|^2\}\dot{\beta}(t) = J_{1A}(t)+J_{1Lo}(t)+J_{1R}(t)\,+$$

$$+\{(N_e;N_e\,|\,t)^{-1}(\bar{H}_p;N_e\,|\,t)+(N_h;N_h\,|\,t)^{-1}(\bar{H}_p;N_h\,|\,t)\}J_{2R}(t) \qquad 4.1.13a$$

$$\dot{\mu}_e(t)=\beta(t)^{-1}(N_e;N_e\,|\,t)^{-1}\{(N_e;\bar{H}_p\,|\,t)\dot{\beta}(t)+J_{2R}(t)\} \qquad 4.1.13b$$

$$\dot{\mu}_h(t)=\beta(t)^{-1}(N_h;N_h\,|\,t)^{-1}\{(N_h;\bar{H}_p\,|\,t)\dot{\beta}(t)+J_{2R}(t)\} \qquad 4.1.13c$$

$$\dot{\beta}_{Lo}(t) = -(H_{Lo};H_{Lo}\,|\,t)^{-1}\{J_{4Lo}(t)+J_{4AN}(t)\} \qquad 4.1.13d$$

Aqui $\bar{H}_p = H_p - \mu_e N_e - \mu_h N_h$. As diferentes funções de correlação, definidas pela eq. 4.1.3. ficariam aqui dadas numa forma muito simples, levando em consideração que todas as grandezas dinâmicas que compõem $\rho_q(t)$ comutam entre si; foi omitido o índice superior do operador de colisão J nas eqs.4.1.13. A função $(P_j;P_k\,|\,t)$ é dada por

$$(P_j;P_k\,|\,t) = \langle P_j(P_k - \langle P_k\rangle^{t}\rangle^{t} \qquad 4.1.14.$$

e com isto, temos

$$(N_\alpha;N_\alpha\,|\,t) = \sum_k f_\alpha(k;t)\,|\,1-f_\alpha(k;t)\,| \qquad 4.1.15a$$

$$(N_\alpha;H_p\,|\,t)=(H_p;N_\alpha\,|\,t)=\sum_k E_\alpha(k)-\mu_\alpha(t)\,|\,f_\alpha(k;t)\,|\,1-f_\alpha(k;t)\,| \qquad 4.1.15b$$

$$(\bar{H}_p;\bar{H}_p|t) = \sum_{k} |E_\alpha(k)-\mu_\alpha(t)|^2 f_\alpha(k;t)|1-f_\alpha(k;t)| \qquad 4.1.15c$$

onde $E_\alpha(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\alpha}$ e $f_\alpha(k;t) = C^+_{\alpha k} C_{\alpha k} = \{1-e^{\beta(t)[E_\alpha(k)-\mu_\alpha(t)]}\}^{-1}$ 4.1.15d

é a função distribuição tipo Fermi-Dirac para elétrons e buracos, os quais são determinados pelo índice α. Quando $\alpha = c$ temos elétrons na banda de condução, quando $\alpha = h$ buracos na banda de valência. Lembramos que estamos supondo válida a aproximação de bandas parabólicas, com m_α representando a massa efetiva na banda. Para os fônons óticos temos

$$(H_{Lo};H_{Lo}|t) = (\hbar\omega_{Lo})^2 \sum_{q} \nu_{Lo}(t)[1+\nu_{Lo}(t)]$$

onde $\nu_{Lo}(t) = \{\exp[\beta_{Lo}(t)\hbar\omega_{Lo}] - 1\}^{-1}$ representa a distribuição tipo Bose-Einstein para os fônons óticos em condições de não-equilíbrio. Também lembramos que nenhuma dispersão é considerada para os fônons óticos longitudinais.

A equação acima, nestas condições, será dada por

$$(H_{Lo};H_{Lo}|t) = \frac{V}{V_{cel}}(\hbar\omega_{Lo})^2 e^{\beta_{Lo}(t)\hbar\omega_{Lo}}\{e^{\beta_{Lo}(t)\hbar\omega_{Lo}}-1\}^{-2} \qquad 4.1.16.$$

aqui e (-2)

As contribuições para o operador espalhamento J(t) são obtidas diretamente da eq. 2.2.20. Isto é,

$$J(t) = -\hbar^{-2}\int_{-\infty}^{0} dt' e^{\varepsilon t'} \langle [H_{int}(t'),[H_{int},H]]\rangle_q^t \qquad 4.1.17.$$

dado aqui numa forma generalizada. Se $H = H_p$

$$J_p(t) = J_{1A}(t) + J_{1Lo}(t) + J_{1R}(t) \qquad 4.1.18.$$

aqui está então a superposição das contribuições devido ao espalhamento por fônons óticos, acústicos e interação com a radiação. Estas contribuições para o espalhamento tomam uma forma simples.

$$J_{1i}(t) = -\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{q}} |U^{i}_{\alpha}(q)|^{2}\,[E_{\alpha}(k+q)-E_{\alpha}(k)]\,[\nu^{i}_{q}(t)+1]\times$$

$$f_{\alpha}(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q};t)[1-f_{\alpha}(\underset{\sim}{k};t)]-\nu^{i}_{q}(t)f_{\alpha}(\underset{\sim}{k};t)[1-f_{\alpha}(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q};t)]\delta[E_{\alpha}(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q})-$$

$$-E_{\alpha}(\underset{\sim}{k})-\hbar\omega^{i}_{q}] \qquad 4.1.19.$$

onde i = A ou Lo, ν^{i}_{q} é a função número de ocupação de fônons e ω^{i}_{q} é a relação de dispersão na frequência para fônons, com

$$\nu^{A}_{q}=\{e^{\beta_B h\omega_A(q)}-1\}^{-1} \quad e \quad \nu^{Lo}_{q}(t)=\nu_{Lo}(t)=\{e^{\beta_{Lo}(t)h\omega_{Lo}}-1\}^{-1}$$

4.1.20.

A contribuição para o espalhamento devido a presença do campo de radiação vem dada por

$$J_{1R}(t) = -\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{q}} |U^{R}_{eh}(q)|^{2}[E_{e}(\underset{\sim}{k})+E_{h}(\underset{\sim}{k})+Eg]f_{e}(\underset{\sim}{k};t)\times$$

$$f_{h}(\underset{\sim}{k};t)\delta[E_{e}(\underset{\sim}{k})+E_{h}(\underset{\sim}{k})+Eg-h\Omega_{q}] \qquad 4.1.21.$$

Os elementos de matriz que determinam os vários acoplamentos descritos acima são por demais conhecidos na literatura e são dados por

$$|U^{Lo}_{\alpha}(q)|^{2}=4\pi\gamma_{\alpha}(h\omega_{Lo})^{2}\left(\frac{h}{2m_{\alpha}\omega_{Lo}}\right)^{1/2} V^{-1}q^{-1}\varepsilon^{-2}(q,t) \qquad 4.1.22a$$

$$|U^{A}_{\alpha}(q)|^{2} = E^{2}_{\alpha}hq/2\rho VS \qquad 4.1.22b$$

$$|U^{R}_{eh}(q)|^{2} = \pi e^{2}hEg/2\varepsilon_{\infty}VM^{*}\Omega \qquad 4.1.22c$$

Aqui V é o volume ativo da amostra, γ_{α} é a constante de Frohlich, ω_{Lo} é a frequência sem dispersão para fônons-Lo, E_{α} é o termo de acoplamento da interação portador-fônons acústicos, ρ é a densidade do material, S é a velocidade do som no material, Eg é a energia de gap do material, ε_{∞} é a constante dielétrica em altas frequências, M* é a massa reduzida, definida como $|1/m_e + 1/m_h|^{-1}$, q é o momento transferido no evento de espalhamento e por último $\varepsilon(q,t)$ é a função dielétrica estática ,

dependente de q. Esta última leva em consideração os efeitos de blindagem da interação de Frohlich, devido a polarização do gás de portadores([3,7,8]). Para este cálculo nós usamos a constante dielétrica na RPA no limite de longos comprimentos de onda (pequenos q), isto é

$$\varepsilon(q;t) \tilde{=} 1 + (q_o^2(t)/q^2) \qquad 4.1.23.$$

onde

$$q_o^2(t) = 4\pi e^2 \sum_{\alpha k} |\partial f_\alpha(\underset{\sim}{k};t)/\partial E_\alpha(\underset{\sim}{k})| \qquad 4.1.24.$$

É bom notar que $\varepsilon(q,t)$ depende dos parâmetros termodinâmicos $F(t)$ e $\mu_\alpha(t)$ e deve ser determinada auto-consistentemente.

Voltando a eq. 4.1.17, notamos que o operador espalhamento associado com a razão de mudança na energia do subsistema fônon-Lo é obtida, fazendo $H = H_{Lo}$ e considerando apenas as interações com portadores e com fônons acústicos. Daí

$$J_{Lo}(t) = J_{4,Lo}(t) + J_{4,AN}(t) \qquad 4.1.25.$$

É fácil mostrar por conservação do fluxo energético que

$$J_{A,Lo}(t) = - J_{1,Lo}(t) \qquad 4.1.26.$$

onde $J_{4,Lo}(t)$ é a contribuição para o espalhamento devido aos portadores. O termo $J_{4,AN}(t)$ é a contribuição dada pela interação anarmônica, ela é

$$J_{4,AN}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\underset{\sim}{q}\underset{\sim}{q}'\underset{\sim}{q}''} |\Phi(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{q}',\underset{\sim}{q}'')|^2 \hbar\omega_{Lo} \{\nu_{Lo}(t)[1-\nu^A_{\underset{\sim}{q}'}] \times$$

$$[1-\nu^A_{\underset{\sim}{q}''}] - [\nu_{Lo}(t)+1]\nu^A_{\underset{\sim}{q}'}\nu^A_{\underset{\sim}{q}''}\} \delta_{\underset{\sim}{q}'+\underset{\sim}{q}'',\underset{\sim}{q}} \delta[\omega_{Lo}-\omega_{\underset{\sim}{q}'}-\omega_{\underset{\sim}{q}''}] \qquad 4.1.27.$$

Na eq. 4.1.27 Φ são os elementos de matriz para os termos anarmônicos cúbicos envolvendo a interação de um fônon-Lo e dois fônons acústicos; lembramos que termos de ordem mais alta não foram considerados. Por outro lado como não levamos em consideração o esquentamento dos fônons acústicos, nem a dispersão na

frequência para os fônons-Lo e o termo acima pode ser rees - crito , usando-se a aproximação tempo de relaxação, na forma

$$J_{4,AN}(t) \simeq -\frac{\hbar\omega_{Lo}}{\tau}\{\nu_{Lo}(t) - \nu_{Lo}^{eq}(T_B)\} \qquad 4.1.28.$$

O tempo de relaxação não pode ser calculado explicitamente, uma vez que os elementos de matriz $\hat{\tau}$ não são conhecidos. Portanto ele é tomado como único parâmetro em aberto na teoria. Neste caso τ é independente do tempo, porque ele só depende das distribuições de fônons acústicos que como já discutimos, são mantidos em equilíbrio com o banho térmico.

Uma forma analítica mais prática pode ser dada para cada elemento do operador espalhamento, isto será feito a seguir.

Fazendo i = A na eq. 4.1.19, obtemos a contribuição para o espalhamento de portadores por fônons acústicos. Neste caso, usando a eq. 4.1.19 com i = A, a eq. 4.1.22b e a dispersão para fônons acústicos do tipo $\omega_q = Sq$, se obtêm

$$J_{1,A}^{\alpha}(t) = \frac{|m_\alpha|E^2}{2\pi\hbar\rho V}\sum_{\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{q}} q\{(\nu_q^A+1)f_\alpha(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q};t)[1-f_\alpha(\underset{\sim}{k};t)] -$$

$$- \nu_q^A f_\alpha(\underset{\sim}{k};t)[1-f_\alpha(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q};t)]\}\delta(q-q_c) \qquad 4.1.29.$$

onde temos escrito

$$E_\alpha(\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{q}) - E_\alpha(\underset{\sim}{k}) - \hbar Sq = \frac{\hbar^2 q}{2m_\alpha}(q-q_c) \ , \qquad 4.1.30.$$

$$\text{com } q_c = -2k\cos\theta + \frac{2m_\alpha S}{\hbar} \ . \qquad 4.1.31.$$

Aqui θ representa o ângulo de espalhamento entre portadores ($\underset{\sim}{k}$) e fônons acústicos ($\underset{\sim}{q}$). Levando em consideração que estamos somando sobre todos os $\underset{\sim}{k}$ e $\underset{\sim}{q}$ na zona de Brillouin e usando as propriedades da função delta de Dirac, e mais que

$$\frac{dq_c}{2k} = -d(\cos\theta) = \frac{dq}{2k} \qquad 4.1.32.$$

transformamos a eq. 4.1.29 em

$$J^{\alpha}_{1,A}(t) = \frac{|m_\alpha| E_\alpha^2}{2\pi\hbar\rho} \sum_{\tilde{k}} \frac{1}{k} \int_{q_m}^{q_M} dq q^3 \{ (\nu_q^A + 1) f_\alpha(\tilde{k}+\tilde{q};t) | 1 - f_\alpha(\tilde{k};t) | - \nu_q^A f_\alpha(k;t) | 1 - f_\alpha(\tilde{k}+\tilde{q};t) | \} \qquad 4.1.33.$$

onde

$$q_m = 2k + 2m_\alpha S$$
$$q_M = -2k + 2m_\alpha S \qquad 4.1.34.$$

como consequência da função $\delta(x)$ temos $q \geq 0$ e com isto $q_M \cong 0$ uma vez que a velocidade do elétron é muito maior do que a velocidade do som no cristal. Usando a aproximação

$$\hbar Sq/K_B T < 1 \qquad 4.1.35.$$

válida para temperaturas altas, mas que em muitos casos, no cálculo de integrais, pode ser usada para temperaturas tão baixas quanto $1^{O}K(^{4\cdot 10})$, podemos aproximar as funções distribuições de fônons-A e portadores por

$$\nu_q^A \cong K_B T_B/\hbar Sq, \qquad 4.1.36.$$

$$f_\alpha(\tilde{k}+\tilde{q};t) \cong f_\alpha(\tilde{k};t) + \frac{\hbar Sq}{K_B T(t)} \frac{\partial f_\alpha(E)}{\partial E}, \qquad 4.1.37.$$

onde $E = \frac{E_\alpha(\tilde{k})}{K_B T(t)}$. O segundo termo do lado direito da eq. 4.1.37. é muito pequeno comparado ao 1º e em algumas situações pode ser desprezado. Portanto, usando estes resultados e também o fato que

$$\frac{\partial f_\alpha(\tilde{k};t)}{\partial E} = f_\alpha(\tilde{k};t) | f_\alpha(\tilde{k};t) - 1 |, \qquad 4.1.38.$$

podemos mostrar que

$$J^{\alpha}_{1,A}(t) = - \frac{|m_\alpha| E_\alpha^2}{\pi\hbar\rho} \sum_{\tilde{k}} k^3 f_\alpha(k;t) | 1 - f_\alpha(\tilde{k};t) | \qquad 4.1.39.$$

Trabalhando na representação elétron-buraco e usando o fato que

$$\sum_{k} \ldots \rightarrow 2 \int_{o}^{+\infty} dE_{\alpha} \rho_{\alpha}(E_{\alpha}) \text{ ---, onde} \qquad 4.1.40a$$

$$\rho_{\alpha}(E_{\alpha}) = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m_{\alpha}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E_{\alpha}} \qquad 4.1.40b$$

é a densidade de estados de elétrons e buracos na aproximação de bandas parabólicas, demonstramos que a contribuição para o espalhamento dos portadores por fônons acústicos passa a ser dada por

$$J_{l,A}(t) = \sum_{\alpha} J^{\alpha}_{l,A}(t) = \frac{4V}{\pi^3 \hbar^7 \rho}\left[1 - \frac{T_B}{T(t)}\right]\left\{m_e^4 E_e^2 \int_{o}^{+\infty} dE E^2 \right.$$

$$\left. f_e(E;t)\left[1-f_e(E;t)\right] + m_h^4 E_h^2 \int_{o}^{+\infty} dE E^2 f_h(E;t)\left[1-f_h(E;t)\right]\right\} \qquad 4.1.41.$$

onde

$$f_{e,h}(E;t) = \left\{1+\exp\left[E-\mu_{e,h}(t)\right]/k_B T(t)\right\}^{-1} \qquad 4.1.42.$$

Usando a eq. 4.1.38 e integrando por partes, finalmente mostra-se que

$$J_{l,A}(t) = -\frac{8V}{\pi^3 \hbar^7 \rho}\left[1 - \frac{T_B}{T(t)}\right]\left\{\frac{m_e^4 E_e^2}{\beta(t)^3} F_l(\eta_e) + \frac{m_h^4 E_h^2}{m_e^4 E_e^2} F_l(\eta_h)\right\} \qquad 4.1.43.$$

onde, $\eta_{e,h}(t) = \beta(t)\mu_{e,h}(t)$, $\beta(t) = \left[K_B T(t)\right]^{-1}$ e

$$F_l(\eta(t)) = \int_{o}^{+\infty} dx x^l \left[e^{x-\eta(t)} + 1\right]^{-1} \qquad 4.1.44.$$

é a integral de Fermi de ordem l ([4,11]).

Com relação a contribuição para o espalhamento por fônons óticos longitudinais, vamos seguir o mesmo procedimento que foi usado anteriormente. Isto é, fazemos i = Lo na eq. 4.1.19 e obtemos a contribuição dos fônons óticos-Lo. Dessa forma conside-

ramos que

$$\delta\left[E_\alpha(k+q)-E_\alpha(k)-\hbar\omega_{Lo}\right]=\frac{m_\alpha}{\hbar^2 kq}\,\delta\left|\cos\phi+\frac{q}{2k}-\frac{m_\alpha\hbar\omega_{Lo}}{\hbar^2 kq}\right| \qquad 4.1.45.$$

e também que a

$$\sum_{\underset{\sim}{q}}\ldots\rightarrow\frac{V}{(2\pi)^2}\int_0^{+\infty}dqq^2\int_{-1}^{+1}d(\cos\phi) \qquad 4.1.46.$$

Assim a eq. 4.1.19 pode ser reescrita para dar

$$J^\alpha_{1,Lo}(t)=-\frac{m_\alpha V\omega_{Lo}}{2\pi\hbar^2}\sum_{\underset{\sim}{k}}\frac{1}{k}\int_{q^\alpha_m(\underset{\sim}{k})}^{q^\alpha_M(\underset{\sim}{k})}dqq\left|U^{Lo}_\alpha(q)\right|^2\left[1-\frac{\nu_{Lo}(t)}{\nu^e_{Lo}(t)}\right]\times$$

$$f_\alpha\left[E_\alpha(k)+\hbar\omega_{Lo};t\right]\left[1-f_\alpha\left[E_\alpha(k);t\right]\right] \qquad 4.1.47.$$

onde os valores de $q^\alpha_m(k)$ e $q^\alpha_M(k)$ são determinados da condição

$$-1\leq\frac{m_\alpha\hbar\omega_{Lo}}{\hbar^2 kq}-\frac{q}{2k}\leq+1 \qquad \text{e} \qquad 4.1.48.$$

$$\nu^e_{Lo}(t)=\left\{\exp\left[\beta(t)\hbar\omega_{Lo}\right]-1\right\}^{-1} \qquad 4.1.49.$$

A contribuição total para o espalhamento de portadores por fônons óticos longitudinais fica, portanto, dada por

$$J_{1,Lo}(t)=\sum_\alpha J^\alpha_{1,Lo}(t)=-\frac{V\omega_{Lo}}{2\pi\hbar^2}\sum_{\alpha k}\frac{m_\alpha}{k}\left[1-\frac{\nu_{Lo}(t)}{\nu^e_{Lo}(t)}\right]\times$$

$$\times\ f_\alpha\left[E_\alpha(k)+\hbar\omega_{Lo};t\right]\left[1-f_\alpha\left(E_\alpha(k);t\right)\right]\int_{q^\alpha_m(\underset{\sim}{k})}^{q^\alpha_M(\underset{\sim}{k})}dqq\left|U^{Lo}_\alpha(q)\right|^2 q_m(k) \qquad 4.1.50.$$

Das eqs. 4.1.22a e 4.1.23 temos que

$$\left|U^{Lo}_\alpha(q)\right|^2=\frac{A_\alpha q^2}{\left[q^2+q_o^2(t)\right]^2} \qquad 4.1.51.$$

onde, $A_\alpha=4\pi\gamma_\alpha(\hbar\omega_{Lo})^2(\hbar/2m_\alpha\omega_{Lo})^{1/2}V^{-1}$ 4.1.52.

Continuando a trabalhar na representação elétron-buraco e transformando somas sobre $\underline{k}$ em integrais sobre energias, onde usamos as eqs. 4.1.40, nos leva a escrever

$$J_{l,Lo}(t) = -\frac{4V^2\omega_{Lo}}{(2\pi)^3\hbar^4}\left[1 - \frac{\nu_{Lo}(t)}{\nu_{Lo}^{e}(t)}\right] \sum_{\alpha} A_{\alpha}\, m_{\alpha}^2 \int_0^{+\infty} dE f_{\alpha}[E + \hbar\omega_{Lo};t]\left[1-f_{\alpha}(E;t)\right] \int_{q_m^{\alpha}(E)}^{q_M^{\alpha}(E)} dq\, \frac{q^3}{(q^2+q_o^2(t))^2} . \qquad 4.1.53.$$

Os valores de q_m^{α} e q_M^{α} são dados por

$$q_m^{\alpha}(E) = \left(\frac{2m_{\alpha}}{\hbar^2}\right)^{1/2}\{\sqrt{E+\hbar\omega_{Lo}} - \sqrt{E}\} \qquad 4.1.54a$$

$$q_M^{\alpha}(E) = \left(\frac{2m_{\alpha}}{\hbar^2}\right)^{1/2}\{\sqrt{E+\hbar\omega_{Lo}} + \sqrt{E}\} \qquad 4.1.54b$$

A integral em q na eq. 4.1.53 é

$$\int_{q_m^{\alpha}(E)}^{q_M^{\alpha}(E)} dq\, \frac{q^3}{[q^2+q_o^2(t)]^2} = \frac{q_o^2(t)}{2}\left\{\frac{1}{q_o^2(t)+[q_M^{\alpha}(E)]^2} - \frac{1}{q_o^2(t)+[q_m^{\alpha}(E)]^2} + \frac{1}{q_o^2(t)} \ln\frac{q_o^2(t)+[q_M^{\alpha}(E)]^2}{q_o^2(t)+[q_m^{\alpha}(E)]^2}\right\} \qquad 4.1.55.$$

Com estes resultados mostramos que a contribuição dos fônons-Lo para o espalhamento de portadores fica finalmente dada por

$$J_{l,Lo}(t) = A\{1-e^{\beta_{Lo}(t)\hbar\omega_{Lo}}\}^{-1}\{e^{-\beta(t)\hbar\omega_{Lo}} - e^{-\beta_{Lo}(t)\hbar\omega_{Lo}}\}\left\{B_e + \frac{\gamma_h m_h^{1/2}}{\gamma_e m_e^{1/2}} B_h\right\} \qquad 4.1.56.$$

onde

$$A = \left[\gamma_e V\sqrt{2}\, m_e^{1/2}(\hbar\omega_{Lo})^{5/2}/\pi^2\hbar^4\right]\left[\frac{h^2 q_o^2(t)}{2m_e}\right] \qquad 4.1.57.$$

$$B_\alpha = \int_0^{+\infty} dE\{D_+^{-1}(E) - D_-^{-1}(E) + X_\alpha^{-1} \ln \frac{D_+(E)}{D_-(E)}\} f_\alpha(E;t)\,[1-f_\alpha(E+\hbar\omega_{LO};t)] \qquad 4.1.58.$$

com $$D_\pm(E) = |(E+\hbar\omega_{LO})^{1/2} \pm E^{1/2}|^2 + X_\alpha \qquad 4.1.59.$$

sendo $$X_\alpha = \frac{\hbar^2 q_o^2(t)}{2m_\alpha} \qquad 4.1.60$$

As funções distribuições tipo Fermi-Dirac para portadores já foram definidas na eq. 4.1.15d. O termo que representa a participação do campo de radiação no processo de troca energética com o sistema é dado pela eq. 4.1.21. Na eq. 4.1.21. as somas em $\underset{\sim}{k}$ e em $\underset{\sim}{q}$ podem ser transformadas nas seguintes expressões.

$$\sum_{\underset{\sim}{q}} \ldots \to \frac{\varepsilon_\infty V}{\pi^2 C^3 \hbar^3} \int d(\hbar\omega)\,(\hbar\omega)^2 \text{---} \qquad 4.1.61.$$

$$\sum_{\underset{\sim}{k}} \ldots \to \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2M^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} dE\sqrt{E} \text{ ---} \qquad 4.1.62.$$

Neste caso usando as propriedades da função delta de Dirac podemos mostrar que a eq. 4.1.21 em conjunção com as eqs. 4.1.22, 4.1.61 e 4.1.62 nos levam a

$$J_{1,R}(t) = -\left[\frac{\sqrt{2}\, Ve^2 Eg\sqrt{M^*}}{\pi^2 h^5 c^3}\right] \int_0^{+\infty} dE\sqrt{E}\,[E+Eg]^2 f_e\left(\frac{M^*}{m_e}E;t\right) f_h\left(\frac{M^*}{m_h}E;t\right) \qquad 4.1.63.$$

O termo $J_2^R(t)$ que aparece nas eq. 4.1.13 é na realidade razão de mudança da concentração de portadores, isto é

$$\frac{dn(t)}{dt} = \dot{N}_e\,{}^t = \dot{N}_h\,{}^t \qquad 4.1.64.$$

O procedimento para se calcular $J_2^R(t)$ é portanto praticamente o mesmo usado anteriormente para o cálculo de $J_1^R(t)$ e o resultado é

$$J_{2,R}(t) = -[\sqrt{2}\ Ve^2 Eg\sqrt{M^*}/\pi^2\hbar^5c^3]\int_{0}^{+\infty} dE\sqrt{E}(E+Eg)\, f_e(\frac{M^*}{M_e}E;t)\, f_h(\frac{M^*}{m_h}E;t)$$

4.1.65.

Lembramos que somente a recombinação espontânea está sendo levada em consideração. Os outros termos como auto-absorção e emissão estimulada são desprezíveis. Realmente o termo de recombinação espontânea é o mais importante e aqui ele é o responsável direto pela diminuição do número de portadores. Na equação o termo $J_{4,Lo}(t)$ representa o ganho de energia pelos fônons-Lo ao interagirem com os portadores. Supondo que não haja perda , este termo deve ser igual com sinal trocado ao termo $J_{1,Lo}(t)$, como está especificado na eq. 4.1.26.

Finalmente nós podemos resolver o conjunto de equação integrodiferenciais acopladas 4.1.13, que determinam a evolução irreversível dos parâmetros termodinâmicos de não-equilíbrio. Com este intuito precisamos usar a fórmula integral para as funções de correlação 4.1.15, e nesse sentido é feito uso das eqs.4.1.40. Para acomodar os nossos resultados com a experiência que nos proporcionou as condições iniciais que vieram permitir resolver as eqs. 4.1.13, usamos as relações que fornecem as ligações entre a concentração de portadores e os quasi-potenciais químicos, isto é

$$n_e(t) = N_e^t = N_h^t = n_e^o(t) F_{1/2}[\beta(t)\mu_e(t)] = n_h^o(t) F_{1/2}[\beta(t)\mu_h(t)]$$

4.1.66.

onde $$n_\alpha^o(t) = 2(2\pi m_\alpha/\beta(t)\hbar^2)^{3/2}$$ 4.1.67.

Com isto o sistema de eqs. 4.1.13 pode ser simplificado e ficamos com somente 3 equações úteis ligando a temperatura efetiva dos portadores T(t), a concentração de portadores n(t), e por último a temperatura efetiva dos fônons-Lo, $T_{Lo}(t)$. Os po-

TABELA 2: Parâmetros característicos do GaAs.

Massa efetiva do elétron	$m_e = 0,07m_o$ (a)	Energia de Gap	Eg = 1.52ev (a)
Massa efetiva do buraco	$m_h = 0,57m_o$ (e)	Volume da célula	$V_{cel} = 1.8\ 10^{-22} cm^3$ (a)
Energia do fonon-Lo	$\hbar\omega_{Lo} = 37mev$ (c)	Densidade	$\rho = 5.31\ gr\ cm^{-3}$ (d)
Constante de Frohlich	$\gamma_e = 0,06$ (a)	Velocidade do som	$S = 5.2\ 10^5 cm/seg$ (d)
Constante de Frohlich	$\gamma_h = 0,1913$ (*)	Constante dielétrica	$\varepsilon_\infty = 11$ (c)
Constante de acoplamento Pot. de deformação	$E_e = 7ev$ (b)	Constante de Acopl. Pot. de deformação	$E_h = 3.5ev$ (b)

(a) J.I. Pankove. Optical Processes in Semiconductors (Prentice-Hall Inc., 1971).

(b) C. Jacoboni and L. Reggiani, Advances in Physics, 28, 493 (1979).

(c) J.D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B, 5, 2, 594.

(d) E. Haga and H. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, 19, 658 (1964).

(e) R. Ulbrich, Phys. Rev. 8, 5719 (1973).

(*) Nossa estimativa

tenciais químicos de elétrons e buracos podem ser obtidos pelas eqs. 4.1.66. Nesta altura precisamos encontrar condições iniciais $T(t_o)$, $n(t_o)$ e $T_{Lo}(t_o)$. Aqui está o elo de ligação entre a experiência e a teoria. Os dados experimentais proporcionarão os valores iniciais a partir dos quais o sistema evolui irreversivelmente de acordo com as eqs. 4.1.13. Os resultados teóricos e experimentais serão comparados para se obter o quadro físico da cinética de relaxação no sistema.

2 - Aplicações e Conclusões

Os resultados da secção anterior serão usados para estudar um sistema, consistindo de uma amostra com baixo nível de impureza de GaAs, nas condições experimentais descritas nas referências [**([15,16,19,21])]. Para estes cálculos numéricos nós usamos os valores para os diferentes parâmetros indicados na Tabela 2. Por outro lado como nosso objetivo principal é resolver as ECG, precisamos portanto encontrar condições iniciais para o problema, i.e. os valores para os parâmetros termodinâmicos relevantes de não-equilíbrio tomados num instante de tempo que correspondem aos primeiros valores obtidos na observação experimental. Tendo isto, as soluções das equações cinéticas para tempos subsequentes vão descrever a evolução irreversível do sistema para o equilíbrio final.

As condições iniciais fornecidas pela experiência são:

i) - A quasi-temperatura de portadores $T(t_o)$ que é determinada (a) da forma do espectro de transmissão ([3,19]), (b) da forma do espectro de absorbância ([3,15]), (c) da razão da intensidade de luminescência em duas diferentes frequências ([3,16]), (d) e da forma do espectro de absorção ([3,14]). Estas são dadas por

(a) $T(t_o) = 50^oK$, (b) $T(t_o) = 65^oK$, (c) $T(t_o) = 1300^oK$ e (d) $T(t_o) = 9800^oK$.

ii) - A concentração de portadores $n(t_o)$ que é necessária para derivar os quasi-potenciais químicos por meio da eq.4.1.66, é também fornecida pela experiência como sendo (a) $7 \times 10^{16} cm^{-3}$ ([3.19]), (b) $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ ([3.15]), no caso da referência ([3.16]) nós a estimamos usando uma intensidade de laser de 3×10^{16} fótons/cm^2 e um coeficiente de absorção de $1,4 \times 10^{-1} cm^{-1}$, assim obtendo (c) $4 \times 10^{20} cm^{-3}$ e (d) por último $10^{19} cm^{-3}$ ([3.21]).

iii) - A quasi-temperatura de fônon-Lo $T_{Lo}(t_o)$. Em virtude da ausência de dados experimentais nós a estimamos, usando a conservação da energia no processo de troca entre o sistema de portadores e de fônons. Entretanto foi feita a suposição que a energia transferida para os modos acústicos nos estágios iniciais da relaxação pode ser desprezada em comparação. Portanto

$$3K_B n V_{cel} [T_{exe} - T] = \hbar\omega_{Lo} (\nu_{Lo} - \nu_{Lo}^{eq})$$

onde $3k_B T_{exe} = E_{exe} = \hbar\omega_L - Eg$ é o excesso de energia transmitida para os portadores pelo pulso excitador de radiação laser. Foi obtido para $T_{Lo}(t_o)$: (a) 42^oK, (b) 60^oK, (c) 650^oK e por último (d) 306^oK.

É bom notar que o nosso tratamento implica numa termalização dos fônons-Lo, que é esperado ocorrer para tempos não tão pequenos após o desligamento do pulso excitador. De qualquer maneira nos estágios iniciais do processo de relaxação, a distribuição energética entre os modos de fônon-Lo favorece aqueles de longos comprimentos de onda. A termalização interna é portanto esperada ocorrer no tempo t_o, o início da observação, como um resultado da troca energética indireta mediada pelos portadores

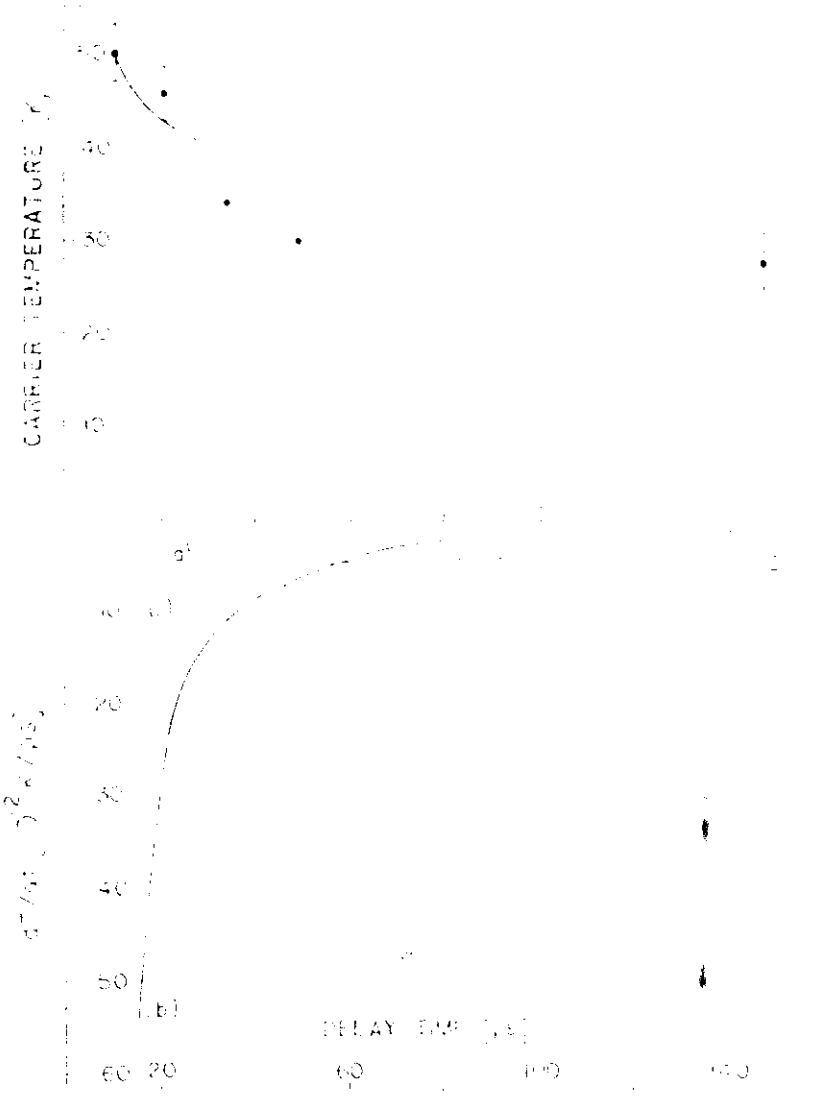


Fig. 4.2 - Evolução temporal calculada da temperatura efetiva de portadores (parte superior) para o caso da referência[3,19]; Os pontos representam os dados experimentais. Parte inferior mostra a variação de T devido ao espalhamento por (a)fonons acusticos, (b)fonons-lo e(c) representa a variação da temperatura de fonons-lo devido a efeitos anarmonicos.

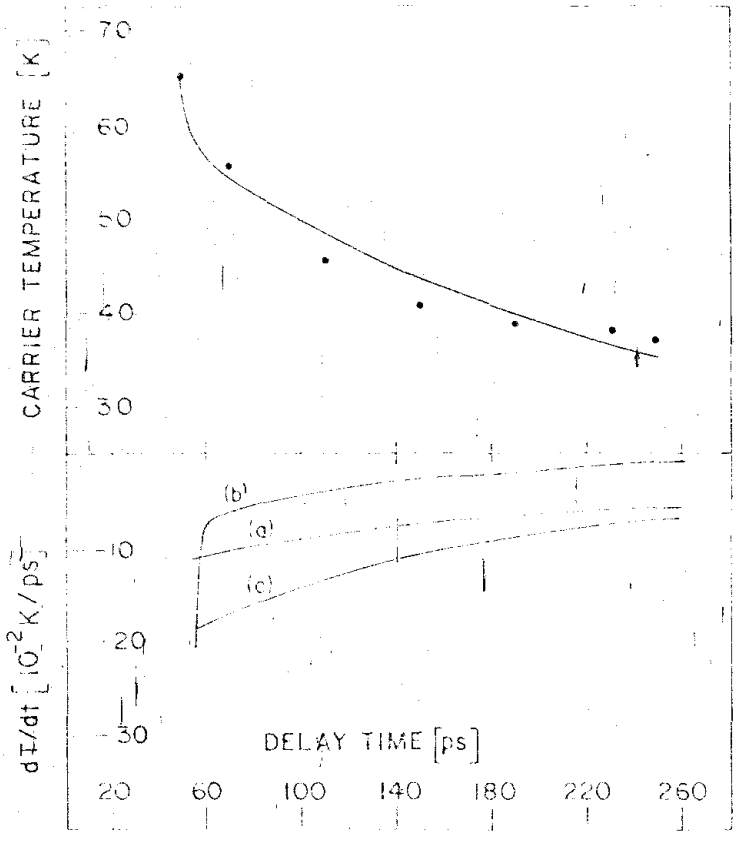


Fig. 4.3. - Evolução temporal da temperatura efetiva de portadores (parte superior) para o caso da referencia ([3·15]); os pontos representam os dados experimentais. A parte inferior é identica aquela da fig.4.2.

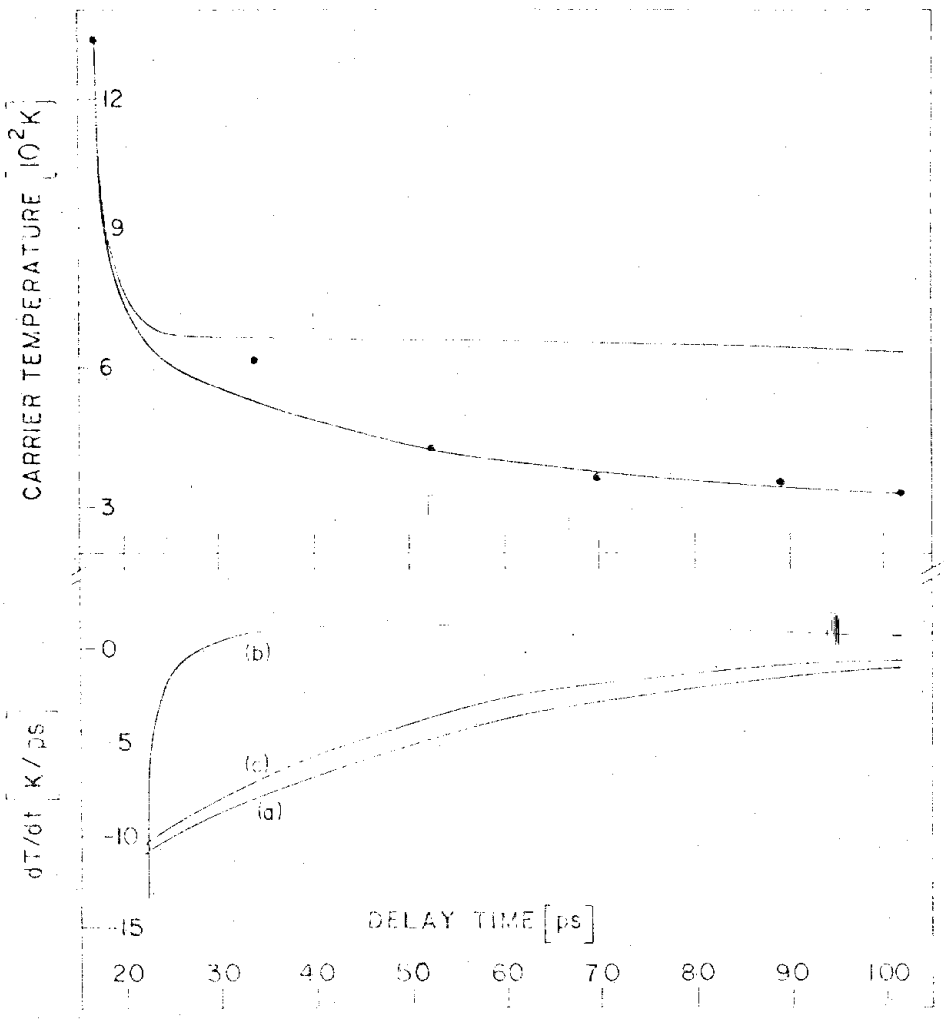


Fig. 4.4. - Evolução temporal calculada da temperatura efetiva de portadores (parte superior) para o caso da referência ([3·16]). (a) representa a evolução da temperatura sem a participação do canal anarmônico; (b) com a participação deste. A parte inferior é idêntico aquela da fig. 4.2.

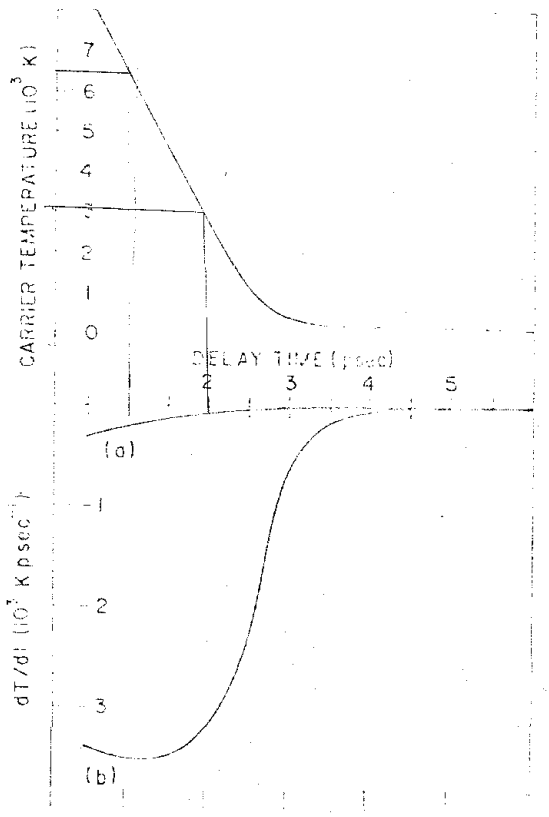


Fig. 4.5. - Evolução temporal calculada da temperatura efetiva de portadores (parte superior) para o caso da referência ([3·21]). A parte inferior mostra a variação de T devido ao espalhamento de portadores por (a) fonons acústicos e (b) fonons-Lo.

e o espalhamento direto anarmônico intra-ramo. Para os casos(a) e (b) T_{Lo} está bem próximo de T e pode ser possível que ambas as temperaturas já coincidam uma vez que o canal de relaxação energética entre portadores e fônons-Lo é bastante eficiente. Para esclarecer este ponto é necessário um trabalho experimental adicional, isto é, uma experiência de espalhamento Raman por fônons em condições de não-equilíbrio. O caso (c) pode apresentar um valor de T_{Lo} muito alto se a concentração de portadores é da ordem $10^{20} cm^{-3}$, e isto faz com que uma grande quantidade de energia seja transferida para os fônons-Lo. Este valor para n, entretanto é muito alto, estando acima do nível de saturação, calculado em torno de $5 \times 10^{19} cm^{-3}$ [4.12]. Usando valores menores para n nesse caso, o comportamento do sistema pode ser explicado, se é suposto que para longos tempos após o desligamento do pulso excitador, somente uma fração pequena de modos de fônons, aqueles de longos comprimentos de onda, são efetivos no processo de espalhamento com os portadores. O excesso de energia dos portadores é então concentrado em modos pertencentes a uma região restrita do espaço recíproco em torno do centro da zona de Brillouin. Este fato também é discutido por Van Driel [4.5]. Novamente é necessário esclarecer esta idéia através de medidas experimentais adicionais. As figs.4.(2, 3, 4 e 5) mostram na parte superior as quasi-temperaturas de portadores como uma função do tempo t, a partir do desligamento do pulso excitador, e na parte inferior, damos uma indicação como a energia é transferida através dos diferentes canais de relaxação. Os círculos completos são os dados experimentais para T(t), e pode ser observado, que as curvas teóricas e aquelas experimentais apresentam boa concordância em todos os 4 casos.

Nestes semicondutores polares, sujeitos as condições expe-

rimentais dadas, os processos de relaxação seguem um mesmo padrão. Nos estágios bem anteriores do processo,os portadores relaxam rapidamente seu excesso de energia para o subsistema de fônons-Lo. A quasi-temperatura de portadores decresce enquanto a quasi-temperatura de fônons-Lo cresce até o ponto onde elas se igualam, e ambos sistemas ficam mutuamente termalizados. A partir daí a quasi-temperatura de portadores continua a decrescer, muito próximo a esta,decresce na mesma taxa, a quasi-temperatura de fônons-Lo. Este processo de relaxação, em virtude da presença dos fônons acústicos, é dominado pelo canal indireto proporcionado pelo decaimento anarmônico dos fônons-Lo. A transferência da energia via o canal de relaxação portador-fônon acústico é muito menos efetivo. Este fato fica evidenciado na fig.4.4 onde a linha (1) descreve a evolução da temperatura dos portadores, quando a interação anarmônica está ausente. Evidentemente, quanto menor for τ mais efetivo é o canal anarmônico, e a relaxação para o equilíbrio será mais rápido. Os valores usados para τ no cálculo foram escolhidos por uma tentativa de ajuste, e são (a) τ = 30 Ps, (b) τ = 40 Ps, (c) τ = 40 Ps e (d) τ = 40 ps.

Nossos resultados também mostram que após a termalização mútua dos sistemas de portadores e fônons-Lo, eles tendem a obter um equilíbrio com o banho térmico com tempos de relaxação muito longo (dentro da escala do nanosegundo). A variação da temperatura de portadores para tempos distantes daquele no qual se desligou o pulso excitador é suave, o que está de acordo com as observações experimentais [3,(15,19)]. De qualquer modo, medidas do espectro ótico em amostras de GaAs e CdSe apresentadas por Shank e outros podem ser interpretadas em termos de uma relaxação bem rápida do excesso de energia dos portadores, com T(t) indo para a temperatura do banho em poucos picosegundos.As

diferenças no comportamento dos processos de relaxação entre as experiências de Shank et al [3,21] e aquelas apresentadas por outros grupos, residem no fato que diferentes restrições experimentais são impostas sobre a amostra semicondutora. No caso da Ref. [3,21], um pulso de excitação com largura em torno de um picosegundo produz um número inicial de fônons-Lo em excesso do equilíbrio (1-5) x $10^{19} cm^{-3}$, que é pequeno comparado com $\nu_{eq} \simeq 2 \times 10^{21} cm^{-3}$. Assim T_{LO}, após a passagem do pulso excitador, tem crescido menos do que 2% acima da temperatura do banho e o sistema de portadores rapidamente relaxa seu excesso de energia para o sistema fônon-Lo. Daí ambas T e T_{LO}, a última ligeiramente acima da temperatura do banho T_B, se igualam entre si em torno de 1 picosegundo.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Nos últimos tempos foi feito um grande progresso no sentido de melhor se entender um sistema de muitos corpos longe do equilíbrio, e o seu comportamento termodinâmico. Realmente este iniciou com o reconhecimento do teorema da flutuação-dissipação no estudo de problemas de não-equilíbrio, e no desenvolvimento de teorias de função resposta e transporte. Estes formalismos na realidade, apenas permitiram descrever pequenos deslocamentos de um conhecido estado de equilíbrio quando as interações explícitas eram adicionadas ao Hamiltoniano do sistema. Entretanto alguns aspectos dos processos irreversíveis se apresentavam a partir de um estado já bem distante do equilíbrio onde efeitos não-lineares e não-locais estão ocorrendo. Portanto, fazia-se necessário construir uma teoria viável que incorporasse estes aspectos em si. Com este intuito, surgiram vários esquemas teóricos, conforme os classifica Zwanzig (Cap. I). Dentre estes o FEM devido a E.T. Jaynes veio permitir uma extensão completa do algorítimo de ensembles de Gibbs para se estudar situações longe do equilíbrio.

Foi baseado no FEM e nas idéias de tempos de relaxação de Bogoliubov que Zubarev desenvolve um método fechado com o qual se pode obter equações de transporte generalizadas aptas a descreverem uma série de situações experimentais.

Usando este formalismo fizemos uma extensão para o não-equilíbrio da teoria da perturbação usual com a qual foi possível calcular a função resposta de um sistema longe do equilíbrio termodinâmico a uma perturbação externa. Como consequência de-

senvolvemos todo um método de funções de Green termodinâmicas para o não-equilíbrio, com as quais foi possível fazer um estudo completo da resposta ótica do plasma em semicondutor de gap direto. Este estudo veio permitir um melhor entendimento do comportamento do plasma fotogerado como CdSe.

Realmente a fig. 3.3 obtida por nós mostra que a banda luminescente P tem um comportamento de plasma ([5,1]). Por outro lado, o que ficou mais patente nestas circunstâncias foi a necessidade do acoplamento entre a experiência e o método teórico, que se propõe a descrever a evolução irreversível do sistema, aqui representado pelo PSAE. De fato foi na experiência que encontramos as condições que nos permitiram resolver o conjunto de equações 4.1.13., as ECG. Estas são similares as equações tipo Boltzmann num tratamento semelhante ao de Chapman-Enskog. Na realidade isto não é surpresa, uma vez que os semicondutores e os sólidos em geral são sistemas que podem ser descritos em termos de excitações elementares (quasi-partículas) com interações bem definidas. Equações semelhantes a estas foram introduzidas intuitivamente por Elci et al ([3,6]) para estudar semicondutores de gap indireto. Portanto a técnica aqui apresentada tem vantagens no sentido que ela proporciona um tratamento unificado para um bom número de fenômenos fora do equilíbrio sob condições completamente arbitrárias, podendo ser aplicada não só na Física, mas também noutros campos das Ciências Naturais e da Tecnologia.

A situação física considerada por nós está bem representada na fig. 4.1, ou seja, num semicondutor polar de gap direto uma concentração n de pares elétrons e buracos é gerada por um intenso pulso de radiação proveniente de um laser de corante. O processo de geração acontece através da absorção interban

da de um fóton, ou por meio dos efeitos não-lineares, tais como, absorção de dois fótons e outros. Nesse processo os portadores adquirem um excesso de energia cinética $\hbar\Omega_L$ - Eg por par, onde Eg é a energia de gap do material e Ω_L assume uma ou duas vezes o valor de ω_L, a frequência do laser nos processos de absorção de um e dois fótons respectivamente. Uma resposta ótica foi considerada enquanto o PSAE estava relaxando seu excesso de energia através dos diferentes canais de relaxação intrabanda, ao mesmo tempo em que diminuia seu número de partículas via o processo de recombinação direta interbanda.

Resumindo diríamos que a relaxação de portadores para o equilíbrio final no semicondutor polar de gap direto, procede em etapas. Inicialmente ela é mediada pela interação de Frohlich, consequentemente ocorre uma rápida transferência do excesso de energia dos portadores para os fônons-Lo até ocorrer uma termalização mútua entre estes. Durante este estágio inicial a quantidade de energia recebida pelos fônons acústicos é desprezível em comparação. Em seguida o sistema composto de portadores e fônons-Lo relaxam seu excesso de energia para o reservatório térmico da seguinte forma: os fônons-Lo transferem seu excesso de energia para a rede via os efeitos anarmônicos, enquanto isto, eles são realimentados pelos portadores através de uma transferência energética extremamente rápida via o potencial de Frohlich, e é isto que os mantém sempre em equilíbrio mútuo até o equilíbrio final. O canal de relaxação via os fônons acústicos ou reservatório contribui muito pouco no processo de transferência direta da energia dos portadores, entretanto, como foi visto, ele é extremamente importante no processo total de relaxação, uma vez que, a partir do momento no qual os sistemas portadores e fônons-Lo se termalizam, é o sistema fônon-acústico o

único responsável pela termalização final com o reservatório, o que ele contribui muito bem através da interação anarmônica com os fônons-óticos, dessa forma indireta ele faz com que os portadores relaxem para o equilíbrio final.

Levando-se em consideração apenas estes mecanismos de relaxação, duas situações, presentes nas experiências consideradas, podem ocorrer. Uma delas é quando os fônons-Lo são criados rapidamente em concentrações muito maiores do que aquelas do equilíbrio, como uma consequência, a relaxação do sistema de portadores para o equilíbrio final se dá de maneira lenta e gradual. Do contrário, quando a concentração de equilíbrio de fônons-Lo é muito maior do que aquela produzida no processo de espalhamento com os portadores quentes, a relaxação destes, até atingir temperaturas efetivas, ocorre rapidamente próximas da temperatura da rede.

Concluindo nós apresentamos neste trabalho uma descrição conjunta da resposta ótica e da cinética de relaxação do plasma quente fotogerado num semicondutor polar de gap-direto. Tal descrição foi feita por meio de uma teoria que se baseou no FEM, e que permitiu um tratamento unificado do comportamento termodinâmico relevante e processos de relaxação em sistemas físicos fora do equilíbrio.

Foi observado que a conexão intima entre a técnica da espectroscopia ultra-rápida (método experimental) e o método estatístico para o não-equilíbrio foi fundamental para este tipo de estudo. Além do que, chamamos atenção para uma questão que reforça esta ligação; o enunciado de Bogoliubov que uma descrição de sistemas longe do equilíbrio somente pode ser feita após ter passado um período necessário para que ocorra uma completa aleatorização do movimento microscópico. Assim, as equações de trans

porte não-lineares que governam os processos de relaxação nos sistemas dinâmicos, descrevem a evolução do sistema a partir do tempo inicial definido pelo critério de Bogoliubov. As soluções destas equações podem ser obtidas, uma vez que, as condições iniciais são dadas, as quais devem ser proporcionadas pela experiência. Nós tivemos uma ilustração deste ponto no estudo do PSAE que foi apresentado. Em continuação diríamos que um esforço adicional corretivo do ponto de vista experimental e teórico deve ser feito de maneira a proporcionar um quadro completamente geral e compreensível do comportamento de sistemas semicondutores durante intervalos de tempos ultra-curtos sob uma variedade de restrições experimentais.

Em conclusão podemos dizer que o método estatístico discutido na secção 2.1 foi muito apropriado para se estudar o sistema semicondutor, sob intensa fotoexcitação. Porém, várias questões devem ainda serem consideradas com mais profundidade, uma delas é a participação da blindagem da interação de Frohlich sobre o processo evolutivo do plasma. No nosso trabalho ela foi considerada na sua forma mais simples, a forma estática, portanto gostaríamos de entender melhor como é que contribui para alterar os processos de relaxação. Outras questões pendentes e importantes que não foram levadas em conta serão consideradas num futuro próximo. Dentre elas podemos mencionar como interações do tipo potencial de deformação para os fônons óticos, ou aquelas do tipo piezo-acústicas e piezo-elétricas poderiam representar canais importantes na troca energética no plasma semicohdutor. Além destas será considerada a contribuição do efeito Auger ao processo total de espalhamento.

Por último tentaremos usar o método do operador estatístico do não-equilíbrio para estudar o transporte num semicondutor de gap-direto sujeito a um forte campo elétrico.

APÊNDICE

Na secção 2 do Cap. II definimos

$$B_k(t-t') = [P_k(t-t'), H_1(t-t')]. \qquad A1.$$

Nosso objetivo neste apêndice é demonstrar a eq. 2.2.18. Neste sentido

$$\langle [H_o, B_k(t-t')] \rangle_q^{t'} = Tr\{[H_o, B_k(t-t')]\rho_q(t',o)\} =$$

$$= Tr\{B_k(t-t')[H_o, \rho_q(t',o)]\}. \qquad A2.$$

São por demais conhecidos as identidades de Kubo

$$\frac{de^{A(\alpha)}}{d\alpha} = \int_o^1 e^{A(\alpha)\tau} \frac{dA(\alpha)}{d\alpha} e^{-A(\alpha)\tau} e^{A} d\tau \quad e \qquad A3.$$

$$[A, e^{-\beta H}] = - e^{\beta H} \int_o^\beta d\tau e^{\tau H} [A,H] e^{-\tau H}. \qquad A4.$$

Trocando em A4 $\tau \to -\tau + \beta$, obtemos

$$[A, e^{-\beta H}] = - \int_o^\beta d\tau e^{-\tau H} [A,H] e^{\tau H} e^{-\beta H}. \qquad A5.$$

Na eq. 2.1.6. ρ_q é definida por

$$\rho_q(t',o) = \exp\{-S(t',o)\} \quad \text{onde} \qquad A6.$$

$$S(t',o) = \phi(t') + \sum_m P_m F_m(t'), \qquad A7.$$

com $\phi(t')$ dado pela eq. 2.1.7. Usando a identidade de Kubo A4 obtemos

$$[H_o, \rho_q(t',o)] = [H_o, e^{-S(t',o)}] = - \int_o^1 d\tau e^{-\tau S(t',o)} \times$$

$$\times [H_o, S(t',o)] e^{(\tau-1)S(t',o)}.$$

Entretanto,

$$[H_o, S(t',o)] = [H_o, \phi(t')] + [H_o, \sum_n P_n F_n(t')].$$

O primeiro termo do lado direito desta equação é nulo, dessa forma obtemos

$$[H_o, S(t',o)] = \sum_n [H_o, P_n] F_n(t'). \qquad A8.$$

Foi suposto que nos casos a serem tratados é possível se escrever

$$[H_o, P_n] = \sum_\ell \alpha_{n\ell} P_\ell, \qquad A9.$$

dessa forma

$$[H_o, S(t',o)] = \sum_{\ell n} \alpha_{n\ell} P_\ell F_n(t'). \qquad A10.$$

É fácil mostrar que

$$\sum_{\ell n} \alpha_{n\ell} \langle P_\ell \rangle_q^{t'} F_n(t') = o \qquad A11.$$

isto é imediato uma vez que

$$Tr\{[H_o, S(t',o)]\rho_q(t',o)\} = Tr\{H_o [S(t',o), \rho_q(t',o)]\} = o$$

Portanto

$$[H_o, \rho_q(t',o)] = -\int_o^1 d\tau e^{-\tau S(t',o)} \sum_{\ell n} \alpha_{n\ell} [P_\ell - \langle P_\ell \rangle_q^{t'}] \times$$

$$\times F_n(t') e^{(\tau-1)S(t',o)} . \qquad A12.$$

Substituindo A12 em A2 obtemos

$$\langle [H_o, B_k(t-t')] \rangle_q^{t'} = \sum_{n\ell} \alpha_{n\ell} F_n(t') Tr\{B_k(t-t') \times$$

$$\times \int_o^1 d\tau e^{-\tau S(t',o)} \Delta P_\ell(t') e^{(\tau-1)S(t)}\} \qquad A13.$$

onde

$$\Delta P_\ell(t') = P_\ell - \langle P_\ell \rangle_q^{t'} = P_\ell - \langle P_\ell \rangle^{t'} . \qquad A14.$$

Por outro lado

$$\frac{\partial}{F_\ell(t')} \langle B_k(t-t')\rangle_q^{t'} = \mathrm{Tr}\{B_k(t-t')\frac{\partial}{\partial F_\ell(t')}\rho_q(t',o)$$

entretanto $\rho_q(t',o) = \exp\{-S(t',o)\}$. Portanto usando a identidade de Kubo A3, isto é

$$\frac{\partial e^{-S(t',o)}}{\partial F_\ell(t')} = -\int_o^1 e^{-\tau S(t',o)}\frac{\partial S(t',o)}{\partial F_\ell(t')}\, e^{(\tau-1)S(t',o)}\, d\tau.$$

onde

$$\frac{\partial S(t',o)}{\partial F_\ell(t')} = -\,(P_\ell - \langle P_\ell\rangle_q^{t'})$$

mostra-se que

$$\frac{\partial \langle B_k(t-t')\rangle_q^{t'}}{\partial F_\ell(t')} = \mathrm{Tr}\{B_k(t-t')\int_o^1 d\tau e^{-\tau S(t',o)}\Delta P_\ell(t')\ x$$

$$x\ \ e^{(\tau-1)S(t',o)}\}. \qquad \text{A15.}$$

Usando a eq. 2.2.16 e a eq. A15, obtemos para a eq. A13 o seguinte resultado

$$\langle[H_o,B_k(t-t')]\rangle = \sum_{\ell ni} \alpha_{in}\frac{\partial F_\ell(t')}{\partial \langle P_i\rangle_q^{t'}}\, x\ \frac{\partial \langle B_k(t-t')\rangle_q^{t'}}{\partial F_\ell(t')}\ \ x$$

$$\langle P_n\rangle_q^{t'} = -\sum_{\ell nim} \alpha_{in}\frac{\partial F_\ell(t')}{\partial \langle P_i\rangle_q^{t'}}\, x\ \frac{\partial \langle P_m\rangle_q^{t'}}{\partial F_\ell(t')}\ \ x$$

$$x\ \frac{\partial \langle B_k(t-t')\rangle_q^{t'}}{\partial F_\ell(t')}\langle P_n\rangle_q^{t'} \qquad \text{A16.}$$

entretanto sabe-se que

$$\sum_\ell \frac{\partial F_\ell(t')}{\partial \langle P_i\rangle_q^{t'}}\, x\ \frac{\partial \langle P_m\rangle_q^{t'}}{\partial F_\ell(t')} = -\,\delta_{i,m}\,, \qquad \text{A17.}$$

portanto substituindo A17 em A16 obtemos

$$\langle [H_o, B_k(t-t')] \rangle_q^{t'} = \sum_{ni} \alpha_{ni} \frac{\partial \langle [P_k(t-t'), H_l(t-t')] \rangle_q^{t'}}{\partial \langle P_i \rangle_q^{t'}} \langle P_n \rangle^{t'} \quad . \text{A18.}$$

Lembramos que $\langle P_n \rangle^{t'} = \langle P_n \rangle_q^{t'}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

([1.1]) I. Prigogine, Non-Equilibrium Statistical Mechanics. Vol. 1, da coleção Monographs in Statistical Physics and Termodynamics, ed. I. Progogine (Interscience, John Wiley, New York (1962).

([1.2]) N.N.Bogoliubov, Studies in Statistical Mechanics. Vol. 1, eds. J. de Boer and G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).

([1.3]) L. van Hove, Physica 21, 512 (1955).

([1.4]) R. Kubo, Rep. Progr. Phys. 29, 255 (1966).

([1.5]) H. B. Callen and T.A. Welton, Phys. Rev. 83, 34 (1951).

([1.6]) R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 67 (1965).

([1.7]) D. N. Zubarev and V. P. Kalashnikov, Theor. Math. Phys.5, 1242 (1970).

([1.8]) Ver revisão de W. T. Grandy, Phys. Lett C (Phys. Reports) 62, 175 (1980).

([1.9]) J. A. McLennan, Phys. Rev. 115, 1405 (1959).

([1.10]) B. Robertson, Phys. Rev. 144, 151 (1966); 160, 175(1967).

(1·11) D. N. Zubarev, Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics, eds. P. Gray and P. J. Shepherd. (Consultants Bureau , N. Y. 1974).

(1·12) D. N. Zubarev, Sov. Phys. Usp. 3, 320 (1960).

(2·1) M. Gell-Mann and M.L.Goldberg, Phys. Rev. 91, 398(1953).

(2·2) M.H.J.Ernst, Phys. Lett C. (Phys. Reports) 78, 1 (1981).

(2·3) M.V.Sergeev, Theor. Math. Phys., 21, 1234 (1975).

(2·4) J.Luczka, Phys. Lett 69A, 393 (1979).

(2·5) V.P. Kalashnikov, Theor. Math. Phys. 9, 1003 (1972).

(2·6) R. Luzzi and L.C.M.Miranda, Phys. Lett. C. (Phys.Reports) 43, 423 (1978).

(2·7) P. Roman, Advanced Quantum Theory, ed. M. Hamermesh (Addison-Wesley, , pg. 535-537).

(3·1) C.Klingshirn and H.Haug, Phys.Lett. C.(Phys. Reports) 70, 315(1981).

(3·2) P.M.Platzman and P.A.Wolff, Solid State Phys. Suppl. 13, 82 (1973).

(3·3) A.C.Algarte and R.Luzzi, Submetido a Phys. Rev. B.(no prelo).

(3·4) R.Luzzi and A.R.Vasconcelos, J. Stat. Phys. 23,539(1980).

(3·5) R.Luzzi and A.R.Vasconcelos, J.Raman Spectrosc. 10, 28 (1981).

(3·6) A.Elci, M.O.Sculy, A.L.Smiri, and J.C.Matter, Phys. Rev. B, 16, 191(1977).

(3·7) A.J.C.Sampaio and R.Luzzi, submetido a J.Phys. Chem. Solids (no prelo).

(3·8) R.Ulbrich, Phys. Rev. 8, 5719 (1973).

(3·9) A.Elci e colaboradores, ver ref. (3·6).

(3·10) A.L.Smirl, J.R.Lindle and S.C.Moss, Phys. Rev. B, 18,5489 (1978).

(3·11) C.V.Shank and D.H.Auston, Phys. Rev. Lett. 34,479(1975).

(3·12) H.Saito and S.Shionoya, Solid State Commun. 27, 1331(1978).

(3·13) M.Hayashi and H. Saito, J. Phys. Soc. Japan,44,582(1978).

(3·14) M.Hayashi, H.Saito, and S.Shionoya, Solid State Commun. 24, 833 (1977).

(3·15) D. von der Linde and R.Lambrich, Phys. Rev. Lett,42, 1090 (1979).

(3.19) R.J.Seymour, M.R.Junnarkar and R.R.Alfano, Solid State Commun. 41, 657 (1982).

(3.17) T.Daly and H.Mahr, Solid State Commun. 25, 323 (1978).

(3.18) M.Pugnet, A. Cornet, J.Collet, M. Brousseau, B. S.Raskirin, and G.M.Michailov, Solid State Commun. 36, 85 (1980).

(3.16) R.F.Leheny, J.Shah, L.R.Fork, C.V.Shank, and A. Migus, Solid State Commun. 31, 809 (1979).

(3.20) S.Shionoya, J. Luminescence 18/19, 917 (1979).

(3.21) C.V.Shank, R.L.Fork, R.F. Leheny, and J.Shah, Phys. Rev. Lett. 42, 112 (1979).

(3.22) A.R.Vasconcelos and R.Luzzi, Phys. Rev. B, 22,6355(1980).

(3.23) J.Shah and R.C.Leite, Phys. Rev. Lett. 22, 1304(1969).

(3.24) S.Permogorov, Phys. Stat. Solidi (b), 69, 9 (1975).

(3.25) D. Pines, Elementary Excitations in Solids (W.A.Benjamin, N. Y. 1963).

(3.26) V.L.Bonch-Bruevich, Proc. Int. School of Phys. " Enrico Fermi", Rend. SIF 34, ed. J.Tauc.(Acad. Press N.Y. 1969).

(3.27) G. Beni and T.M.Rice, Phys. Rev. Lett., 37, 874 (1976):

(3.28) R.F.Leheny and J.Shah, Phy. Rev. Lett., 37, 871(1976).

(3·29) O.Hildebrand, E.Göbel, K.M.Romanek, H.Weber, and G.Mahler, Phys. Rev. B17, 4775 (1978).

(4·1) V.G.Lyssenko and V.I.Revenko, Sov. Phys. Solid State, 20, 1238 (1978).

(4·2) S. M.Kogan, Sov. Phys. Solid State, 4, 1813(1963).

(4·3) E.Conwel, Solid State Phys. Suppl. 9 (1967).

(4·4) Ver referências (2·5), (3·1), (3·(3-7)) e outros como, M. Voos, R.F.Leheny, and J.Shah, in Handbook on Semiconductors. Ed. T.S.Moss. V. 2, pg. 329.

(4·5) H.M.van Driel, Phys. Rev. B19,5928 (1979).

(4·6) C.V.Shank, D.H.Auston, E.P.Ippen, and O.Teschke, Solid State Commun. 26, 567 (1978).

(4·7) D.H.Auston, S.McAfee, C.V.Shank, E.P.Ippen, and O.Teschke, Solid State Eletron, 21, 147 (1978).

(4·8) Ver referências (3·(13-19)).

(4·9) H.Yoshida, H.Saito, and S.Shionoya, Phys. Stat. Solidi(b) 104, 331 (1981).

(4·10) R.F.Greene, J.Electronics and Control, 3, 387(1957).

(4·11) L.S.Blackemore, in Semiconductors Statistics (Pergamon,Oxford 1962).

([4.12]) A.C.Algarte, Tese, Unicamp, 1983 - não publicada.