

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Exemplar correspondente à
redação final da Tese defendida
pela candidata Tânia Tomé e
aprovada pela Comissão Julgadora

FUNDAMENTAÇÃO MECÂNICO-ESTATÍSTICA DA TEORIA DE
ESTRUTURAS DISSIPATIVAS EM MATÉRIA CONDENSADA

TÂNIA TOMÉ MARTINS DE CASTRO

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Universid
dade Estadual de Campinas, como part
te dos requisitos para obtenção do
Grau de Doutor em Ciências.

Campinas
1987

A dois grandes companheiros:
Maria Roza e Wilson Tomē,
meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Roberto Luzzi, pela orientação e incentivos constantes.

À Profa. Áurea R. Vasconcellos pela co-orientação.

Ao Prof. Paulo Sakanaka pela ajuda na parte computacional desta tese.

Ao Prof. Rubens B. de Castro pelo seu interesse no problema e a realização do experimento descrito no Capítulo VII.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

ABSTRACT

In this work we have analysed the formation of dissipative structures through a statistical mechanics methodology. For this purpose we resort to the use of the nonequilibrium statistical operator method in Zubarev's approach. This formulation provide nonlinear transport equations without any phenomenological coefficient. Our analysis was elaborated for highly photo-excited plasmas in semiconductors. We demonstrated that for a critical level of excitation these systems can undergo a series of transitions from a disordered regime to a macroscopically ordered regime. The latter is characterized by spatially self-organized structures in the form of steady-state charge density waves.

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO-EQUILÍBRIO....	11
II.1. Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio - Méto <u>do</u> do do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio.	11
II.2. Conexão com a Termodinâmica.....	25
II.3. Equações de Transporte Generalizadas.....	38
III. SISTEMA EM ESTUDO.....	51
III.1. Introdução.....	51
III.2. Hamiltoniana do Sistema.....	59
III.3. Escolha das Variáveis de Base para o PSAE....	73
IV. ESTADOS ESTACIONÁRIOS HOMOGÊNEOS EM SEMICONDUTORES POLARES.....	79
IV.1. Introdução.....	79
IV.2. Equações de Transporte Generalizadas para as Variáveis Extensivas.....	81
IV.3. Equações de Transporte Generalizadas para as Variáveis Intensivas.....	91
IV.4. Cálculos Numéricos para uma Amostra de GaAs..	93
V. O LIMIAR DE FORMAÇÃO DE UMA NOVA ESTRUTURA.....	107
V.1. Introdução.....	107
V.2. Introdução da Flutuação na Densidade de Carga Eletrônica.....	112
V.3. Cálculos Numéricos e Resultados Específicos pa <u>ra</u> uma Amostra de GaAs.....	127

VI. ESTRUTURAS DISSIPATIVAS AUTO-ORDENADAS ESPACIALMENTE EM SEMICONDUTORES POLARES.....	132
VI.1. Análise Qualitativa da Natureza das Soluções Estacionárias.....	132
VI.2. Cálculos Numéricos e Resultados Específicos pa- ra uma Amostra de GaAs.....	149
VII. CONCLUSÃO.....	155
REFERÊNCIAS.....	164

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A física dos fenômenos não-lineares, objeto de crescente atenção nos últimos anos, têm na mecânica estatística de não-equilíbrio uma das áreas mais promissoras.

A física linear, responsável pelos êxitos da física clássica do século dezenove e, também, da física moderna da primeira metade do século vinte, vai cedendo espaços cada vez mais amplos ao desenvolvimento das pesquisas sobre fenômenos não-lineares que sempre foram de capital relevância na tecnologia, em especial a voltada para engenharia elétrica. Avanços notáveis ocorreram na física básica dos fenômenos não-lineares, em particular no campo dos lasers. E, mais recentemente, os pesquisadores concentram esforços no delineamento dos princípios fundamentais que regem os fenômenos não-lineares. Certamente muitos destes são princípios físicos, mas outros podem assumir caráter mais geral, e terem validade fora dos limites da física, por exemplo, nos domínios da biologia e até mesmo da sociologia. É claro que estes fundamentos gerais dos fenômenos não-lineares só merecem crédito desde que baseados em raciocínios matemáticos^(2,3,4,5,6).

Muitos estudos de fenômenos não-lineares dispensam a ajuda da mecânica estatística. Mas há importantes casos onde ela

é essencial e indispensável. Neste novo contexto encontramos um campo fascinante, o da mecânica estatística de não-equilíbrio, no qual podemos estudar os fenômenos de auto-organização e a estabilidade de estados de não-equilíbrio.

Há muito tempo são conhecidas e amplamente estudadas transições instáveis que levam a diferentes regimes de fluxo na hidrodinâmica. Organizações macroscópicas similares se dão em sistemas físico-químicos, como em cadeias de reações químicas. Sistemas físicos também apresentam comportamentos deste tipo como é o caso dos lasers. Esta diversidade de situações têm sido postas numa descrição comum através da termodinâmica generalizada⁽³⁾ e da sinérgica⁽⁶⁾, as quais evidenciam as características e origens comuns destes fenômenos. Os pontos fundamentais de correm de estarmos lidando com sistemas não-lineares e, do fato de que instabilidades só são possíveis em condições tais que os sistemas se encontrem longe do equilíbrio térmico.

Na dinâmica dos fluidos, a não-linearidade primariamente provém de termos de convecção e a instabilidade toma lugar quando um certo parâmetro, por exemplo, o número de Reynolds, excede um valor crítico⁽⁷⁾. Em reações químicas a não-linearidade está relacionada com a concentração dos reagentes e a condição crítica depende de afinidades químicas⁽⁵⁾. Nos sistemas físicos a não-linearidade é explicitada pelas funções de distribuição das excitações elementares e a condição crítica (o limiar para a instabilidade) depende da intensidade de um certo campo aplicado⁽⁶⁾.

Tem sido conjecturado, e nós demonstramos no presente trabalho, que em sistemas em matéria condensada a ação de fontes externas tende a aumentar a excitação das quasi-partículas, sendo que as distribuições destas excitações afastam-se das de equilíbrio para novas distribuições compatíveis com os vínculos de não-equilíbrio. Como consequência dos aspectos coletivos das qua

si-partículas em matéria condensada, pode ocorrer um aumento de ordem. Portanto, uma estrutura ordenada macroscópica, como as já indicadas, pode surgir em sistemas abertos longe do equilíbrio como resultado da não-linearidade das equações dinâmicas.

No limiar da instabilidade a estrutura ordenada que pode se estabilizar, é chamada de estrutura dissipativa⁽³⁾. Estas estruturas, conceituadas por Prigogine e Stengers⁽²⁾ dentro da categoria do vir-a-ser, decorrem da conjugação de processos de natureza oposta: dissipação de energia e matéria que se tornam longe do equilíbrio fonte de ordem.

A criação e manutenção das estruturas dissipativas ocorre a certa distância crítica do equilíbrio, através do fluxo contínuo de matéria e energia em sistemas abertos regidos por equações cinéticas não lineares. A principal idéia associada a este conceito é a de que um crescimento de dissipação é possível em sistemas não-lineares sob condições de não-equilíbrio. Sistemas deste tipo podem estar sujeitos a uma sucessão de transições instáveis que levam à formação de ordem espacial e/ou temporal. Estes fenômenos de auto-organização são acompanhados por aumento de produção de entropia. Desta maneira a estabilização de estados coerentes em sistemas deste tipo se verifica via mecanismos distintos dos que determinam o comportamento destes sistemas nas vizinhanças do equilíbrio termodinâmico, i.e., evolução acompanhada de regressão de flutuações para estados macroscopicamente desordenados caracterizados por mínima produção de entropia^{(5), (8)}. O sistema evolui segundo processos determinísticos e obedece a leis macroscópicas. Mas, à medida que dá-se o afastamento do equilíbrio, podem sobrevir condições críticas nas quais flutuações são amplificadas a ponto de formar uma nova estrutura. A transição para regimes qualitativamente diferentes é acompanhada pela instabilidade dos estados desordenados. A análise das instabili

dades, neste caso, deve levar em conta as flutuações das variáveis termodinâmicas. Nas vizinhanças da transição o sistema revela sensibilidade extrema a perturbações externas. Uma perturbação mínima ao redor do ponto de transição é suficiente para determinar o regime de funcionamento macroscópico.

As condições para a evolução e a estabilidade das estruturas dissipativas, Glansdorff e Prigogine^{(3), (9)} as estabeleceram com base na termodinâmica dos processos irreversíveis^{(3), (10)}, procedendo a uma generalização da termodinâmica de equilíbrio apoiada na hipótese do equilíbrio local⁽¹¹⁾. A partir desta formulação pode-se precisar quais os sistemas suscetíveis de escapar ao tipo de ordem que rege o equilíbrio, e o limiar em que flutuações se tornam capazes de impelir o sistema para um comportamento completamente diferente do usual de sistemas termodinâmicos.

Observada experimentalmente pela primeira vez em 1900, a instabilidade de Bénard^{(7), (12)} constitui bom exemplo de como a instabilidade de estados estacionários de sistemas abertos (sujeitos à vínculos de não-equilíbrio independentes do tempo) determina um fenômeno de auto-organização espontânea. A experiência consiste em impor um gradiente vertical de temperatura à uma camada líquida horizontal, de modo que a superfície inferior do líquido permaneça a uma temperatura mais alta que a da superfície superior. Devido ao empuxo, o líquido menos denso na superfície de temperatura mais elevada tende a subir, enquanto que o líquido da superfície mais fria tende a descer. Entretanto, a força viscosa inibe estes possíveis movimentos e um regime estacionário homogêneo é estabelecido no sistema. O movimento macroscópico do líquido só passa a ocorrer quando se aplica um gradiente de temperatura maior do que um certo valor crítico. Nesse caso o calor deixa de propagar-se por condução e o sistema entra no regime em que a propagação se dá por convecção. Nesse novo regime

são observadas estruturas constituídas de células macroscópicas (da ordem de cm) que podem, de acordo com os vínculos impostos, assumir diferentes geometrias, conforme exemplificamos na figura 1.

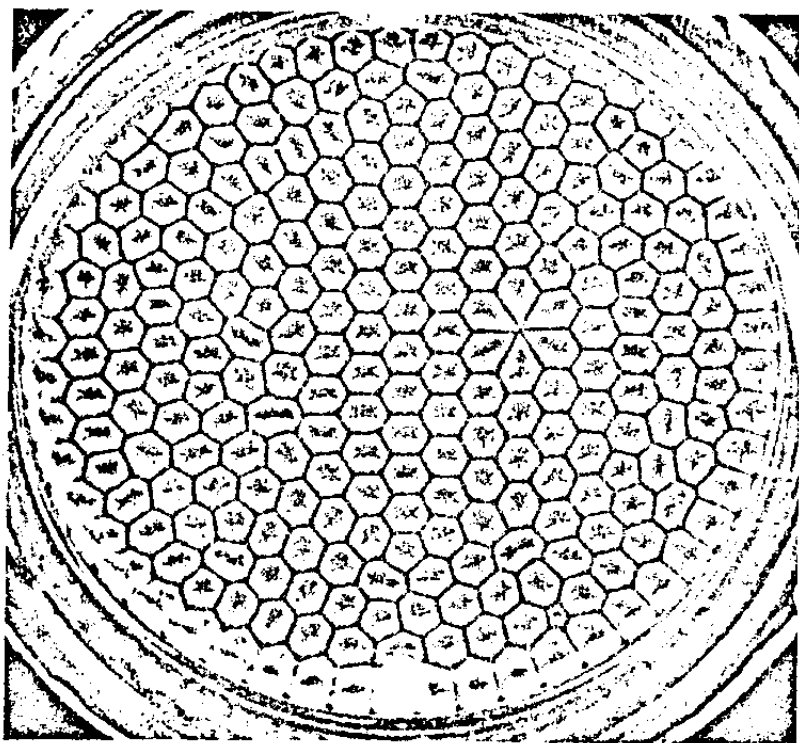


Fig. 1 - Células de convecção Bénard. As linhas escuras indicam movimento vertical. As áreas claras indicam movimento predominantemente horizontal⁽⁷⁾.

A análise teórica em termos das estruturas dissipativas indica que, na instabilidade Bénard, o valor crítico do gradiente de temperatura define um ponto de bifurcação das soluções estacionárias. Para gradientes maiores uma flutuação, no caso uma corrente microscópica de convecção, amplifica-se até tornar-se macroscópica, propiciando uma nova ordem molecular, que se mantém desde que continue-se impondo o gradiente de temperatura. Aumen

tando-se mais este gradiente observa-se que as bifurcações das soluções do problema se multiplicam até o ponto de atingir o caos, onde é observada turbulência⁽¹³⁾. Recentes experimentos⁽¹⁴⁾ feitos com uma série de fluídos, dentre eles o mercúrio, mostram, como na figura 2, a rota para o caos seguida por estes fluídos numa experiência do tipo de Bénard.

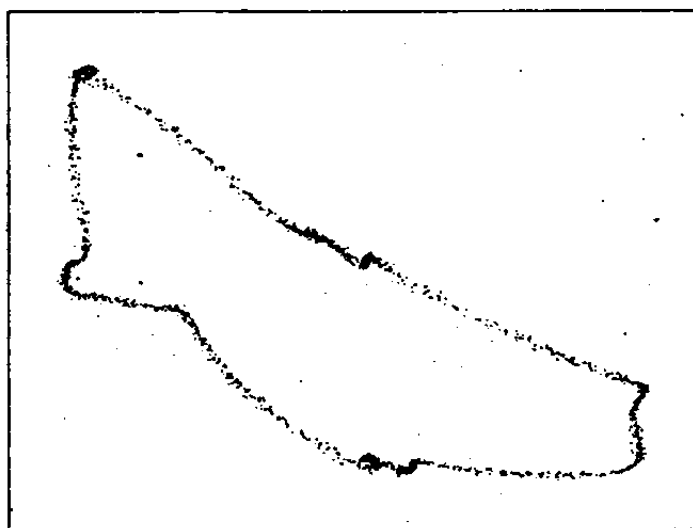


Fig. 2 - A órbita mostrada é a interseção de um toro distorcido com um plano, determinada⁽¹⁵⁾ a partir de medidas feitas com células de mercúrio sofrendo oscilações convectivas e eletromagnéticas.

Estruturas ordenadas a nível macroscópicos em fluídos, oriundos das complexas interações não-lineares nestes sistemas, aparecem numa variedade de situações. Apresentamos na figura 3 um exemplo, esteticamente muito atraente, observado na atmosfera de Júpiter. Simulações computacionais⁽¹¹⁾ mostram que estas estruturas constituídas de enormes vórtices podem ser resultantes da amplificação de pequenas perturbações entre duas camadas do fluído constituinte da atmosfera.



Fig. 3 - Enormes redemoinhos na atmosfera de Júpiter⁽⁴⁾.

Os primeiros estudos teóricos sobre a auto-organização em sistemas químicos, levados a cabo por Turing em 1952, conduziram primeiro à construção do modelo Brusselador, de Prigogine e colaboradores⁽⁵⁾ e, em seguida ao modelo Oregonador, de Noyes e colaboradores⁽¹⁶⁾. Ambos descrevem na sua simplicidade os processos cooperativos em cinéticas químicas. Permitem prever para muitos sistemas físico-químicos, e em particular o estudado por Turing, pontos de bifurcação a partir dos quais estados estacionários homogêneos se tornam infinitesimalmente instáveis. O sistema aberto não-linear evolui então para estados estacionários nos quais as concentrações intermediárias variam senoidalmente no es

paço. O modelo Oregonador foi aplicado⁽¹⁶⁾ com êxito para o estudo da reação química de Belousov-Zhabotinskii, provendo tanto a organização química temporal, demonstrada na figura 4, como a organização química espacial nos estados estacionários.

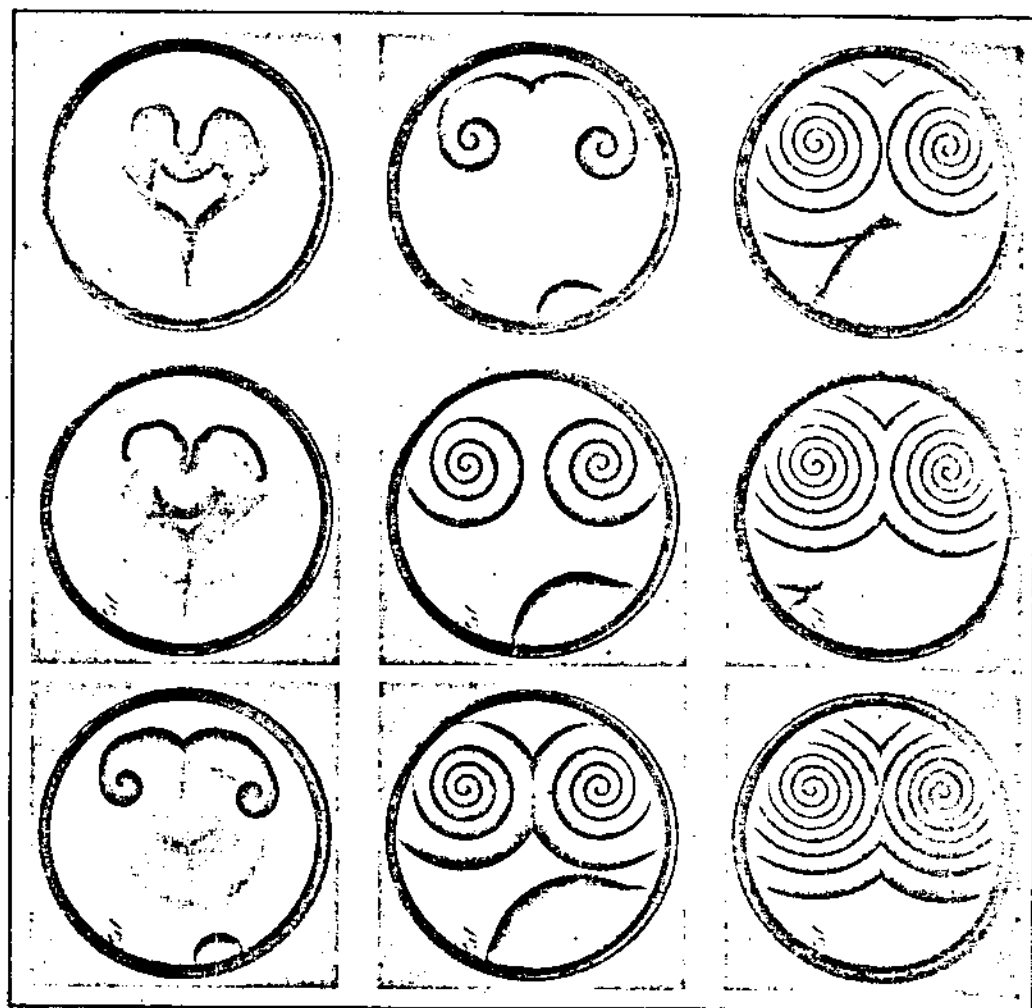


Fig. 4 - Reação de Belousov-Zhabotinskii. Ondas químicas espirais desenvolvidas quando o reagente de Belousov-Zhabotinskii é colocado em um prato raso. As ondas podem aparecer espontaneamente ou serem induzidas aquecendo-se a superfície com um filamento incandescente, como nas fotografias acima. Os círculos pequenos indicam bolhas de dióxido de carbono desenvolvidas pela reação. As fotografias foram tiradas em sucessivos tempos após o início da experiência⁽⁴⁾.

As duas grandes questões conectadas com o estudo das estruturas dissipativas em sistemas abertos longe do equilíbrio

são:

- 1) qual a origem microscópica das transições de regimes desordenados para regimes ordenados macroscopicamente na forma de estruturas dissipativas? e
- 2) como lidar teoricamente, ou melhor dizendo, como analisar rigorosamente estas transições?

Neste trabalho desenvolvemos esforços para responder à estas questões. Assim, de modo pioneiro, fundamentamos microscopicamente o estudo de estruturas dissipativas auto-ordenadas espacialmente, da mesma espécie das estudadas por Turing, em matéria condensada. Para tanto nos utilizamos do método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev⁽¹⁷⁾ (OENE). Este método, detalhado no capítulo II desta tese, fundamenta a termodinâmica fenomenológica dos processos irreversíveis e permite a derivação em bases microscópicas de equações de transporte generalizadas que incluem coeficientes de transporte dependentes do tempo. Para sistemas de muitos corpos descritos por hamiltonianas este método, assim como os outros métodos⁽¹⁸⁾ baseados também na generalização dos ensembles estatísticos de Gibbs, têm se mostrado muito eficientes.

Para desenvolvermos o estudo mecânico-estatístico de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico é imprescindível termos conhecimento das respostas desses sistemas obtidas experimentalmente. Neste contexto os plasmas em semicondutores altamente foto-excitados, descritos no capítulo III, se apresentam como sistemas muito apropriados. Estes sistemas têm sido estudados amplamente do ponto de vista experimental e constituem um verdadeiro "campo de teste" para o desabrochar de teorias estatísticas de não-equilíbrio. O formalismo do OENE tem sido aplicado com êxito na descrição de fenômenos de relaxação evidenciados em proprie

dades óticas de transientes ultra-rápidos em semicondutores ⁽¹⁹⁾, para os quais o estudo experimental pode hoje em dia contar com o recurso da espectroscopia de laser ultra-rápida ⁽²⁰⁾. No presente trabalho restringimo-nos ao estudo dos estados estacionários e da emergência de estruturas dissipativas em plasmas foto-excitados em semicondutores polares.

Metodologicamente determinamos em primeiro lugar o ramo termodinâmico de soluções estacionárias do conjunto de equações de transporte generalizadas não-lineares para variáveis macroscópicas homogêneas de semicondutores polares sobre contínua iluminação de laser. Estes cálculos e seus resultados estão apresentados no capítulo IV. Em seguida testamos a estabilidade dos estados estacionários homogêneos frente à formação de uma onda de densidade de cargas estacionária macroscópica. Este procedimento foi levado a cabo no capítulo V, considerando uma flutuação infinitesimal na densidade de cargas eletrônica e verificando as condições críticas nas quais o sistema pode sofrer uma série de transições para regimes macroscopicamente ordenados na forma de ondas de densidade de carga. Finalmente no capítulo VI analisamos a estabilidade e a natureza das soluções estacionárias nas vizinhanças de pontos de bifurcação sobre o ramo termodinâmico de soluções. No capítulo VII sumamos e comentamos as principais conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO II

MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO-EQUILÍBRIO

II.1. MECÂNICA ESTATÍSTICA DE NÃO-EQUILÍBRIO - MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO-EQUILÍBRIO

II.1.a. CONSIDERAÇÕES SOBRE MECÂNICA ESTATÍSTICA DE NÃO-EQUILÍBRIO

Assim como a mecânica estatística de equilíbrio fornece os fundamentos microscópicos da termodinâmica de equilíbrio a partir das leis da mecânica e da teoria de probabilidades, a mecânica estatística de não-equilíbrio tem como objetivo fundamentar a termodinâmica de processos irreversíveis. Enquanto as duas primeiras disciplinas (as de equilíbrio) foram estabelecidas no começo do século, as duas últimas (de não-equilíbrio) enfrentam as agruras do processo preliminar de desenvolvimento.

Dado um sistema em equilíbrio e as condições externas (vínculos) a que está sujeito é possível uma descrição contraída. Isto é, em termos de um número reduzido de variáveis macroscópicas que são médias de variáveis dinâmicas sobre um ensemble de equilíbrio. As variáveis dinâmicas, neste caso, são integrais de movimento. Fora do equilíbrio termodinâmico, as variáveis dinâmicas cujas médias descrevem os estados macroscópicos não são, via de regra, integrais de movimento e, além disto, a pró-

pria descrição contraída, que deve ser fechada, não é a priori garantida. Em outras palavras: a questão a que estamos nos referindo diz respeito à possibilidade de se definir um conjunto de variáveis macroscópicas tal que o número s de variáveis seja pequeno, isto é, muito menor que o número de graus de liberdade N do sistema e, ao mesmo tempo suficiente para descrever o comportamento macroscópico do sistema fora do equilíbrio e a sua evolução no tempo.

Os primeiros destrinçamentos deste problema, um dos fundamentais da mecânica estatística de não-equilíbrio, couberam a Bogoliubov⁽¹⁾ que, em 1947, propôs um método para estudar sistemas de não-equilíbrio pouco densos, baseado num princípio geral, o princípio de atenuações de correlações. Segundo este princípio, também chamado de hipótese de hierarquia de tempos de relaxação, se a evolução do sistema no tempo é tal que admita a delineação de uma série de tempos de relaxação τ_r para os quais $t \gg \tau_r$, muitas das correlações entre as partículas são atenuadas então podemos sucessivamente descrever o sistema por um número reduzido de variáveis. Assim, seja τ_μ o primeiro tempo de relaxação definido como sendo o tempo necessário para que o sistema perca a memória sobre a configuração inicial de não-equilíbrio de modo que para $t \gg \tau_\mu$ passe a ser descrito por um número reduzido de variáveis macroscópicas:

$$Q_m(t), \quad m = 1, \dots, s \quad (\text{II.1})$$

onde $s \ll N$, o número de graus de liberdade do sistema. A possibilidade de definir τ_μ , o qual chamaremos de tempo de micro-relaxação, assim como de avaliá-lo, depende de cada sistema através de sua hamiltoniana e também da situação física a que está sujeito. Estima-se τ_μ da ordem de magnitude do tempo de uma

colisão,

$$\tau_{\mu} = r_c / \bar{v} \quad (\text{II.2})$$

onde $\bar{v}$ é a velocidade média das partículas constituintes do sistema e r_c o raio de correlação relacionado com o alcance das forças de interação entre as partículas. No estudo de Bogoliubov⁽¹⁾, sobre as equações para as funções de distribuição de muitas partículas, τ_{μ} é tal que para $t \gg \tau_{\mu}$ as funções de distribuição de muitas partículas se tornam funcionais da função de distribuição de partícula única. Partindo deste princípio Bogoliubov mostra que se pode desacoplar a cadeia de equações para funções de distribuição de muitas partículas chamada por razões históricas⁽²⁾ de hierarquia BBGKY (Bogoliubov, Born e Green, Kirkwood, Yvon). A função de distribuição de partícula única referida nesta hierarquia pode ser posta em conexão com a função de distribuição usada por Boltzmann na derivação de sua equação cinética⁽³⁾.

Admitida a hipótese da hierarquia de tempos de relaxação de Bogoliubov para um sistema fora do equilíbrio podemos então descrevê-lo em termos do número reduzido de variáveis como em (II.1). Entretanto ainda resta obter o método de escolha e de descrição no tempo destas variáveis e assim obter a evolução do sistema no tempo. O método baseado na avaliação da hierarquia de equações BBGKY é um método útil somente no tratamento de certos sistemas fora do equilíbrio como o caso de gases não muito densos. Uma das maneiras de tratar os problemas acima levantados, todos concernentes à descrição de processos irreversíveis que ocorrem em sistemas quaisquer fora do equilíbrio, é a generalização dos ensembles estatísticos de Gibbs para fora do equilíbrio. Este caminho que foi sugerido pela primeira vez por Callen e Welton⁽⁴⁾ em 1951, quando generalizaram o teorema da flutuação-dissipação

(formulado inicialmente por Nyquist), foi o seguido por Jaynes⁽⁵⁾ com a formulação do princípio da máxima entropia em 1957. Jaynes sustenta que se tivermos uma informação parcial sobre um sistema, as melhores previsões de fenômenos observáveis se tornam possíveis a partir da distribuição de probabilidades ρ_c que maximiza o funcional entropia da teoria de informação $S_I(\rho)$ sujeito aos dados conhecidos. O conceito de entropia da teoria de informação S_I foi introduzido por Shannon⁽⁶⁾ como a medida da incerteza numa distribuição de probabilidades. A maximização de $S_I(\rho)$ sujeita a certos vínculos é um problema matemático que se relaciona com os fatos físicos quando tratamos de tais tipos de sistemas e os vínculos impostos são aqueles referentes ao nosso conhecimento experimental. Se os vínculos dados são compatíveis com uma situação de equilíbrio termodinâmico encontra-se a partir do formalismo da máxima entropia de Jaynes operadores ρ_c nas formas canônicas que caracterizam os ensembles de Gibbs. Nestes casos, de equilíbrio, temos que a entropia termodinâmica (mensurável experimentalmente) S_e se relaciona com o máximo do funcional $S_I(\rho)$ através de $S_e = k_B(S_I(\rho_c)) = k_B(S_I)_{\text{máx}}$ onde k_B é a constante de Boltzmann. Agora, se os vínculos são compatíveis com uma situação de não-equilíbrio pode-se, a partir do formalismo da máxima entropia, encontrar operadores estatísticos $\rho_c(t)$ que são formas canônicas generalizadas⁽⁷⁾. Pode-se incorporar e feitos de memória neste formalismo se adicionarmos informações sobre medidas de grandezas físicas efetuadas durante um intervalo de tempo. Jaynes propõe não só um método para tratar sistemas fora do equilíbrio mas também um método para a escolha das variáveis contraídas $\{Q_m(t)\}$ em (II.1): a melhor escolha dos dados é aquela da qual temos conhecimento experimental^{(5), (7)}. Portanto, a escolha depende de cada situação experimental e do sistema considerado. Outras maneiras de eleger as variáveis $\{Q_m(t)\}$ com

patíveis com outros formalismos são dadas⁽⁸⁾. Entretanto, como aponta Zwanzig⁽⁸⁾, ainda não há um método satisfatório para decidir o que incluir em $\{Q_m(t)\}$. Nós, neste trabalho, adotaremos o ponto de vista de Jaynes.

A descrição da evolução de um sistema fora do equilíbrio, caracterizado para $t \gg \tau_\mu$ por um conjunto de variáveis contraídas $\{Q_m(t)\}$, é obtida a partir do conjunto de equações de evolução para estas variáveis. Zubarev⁽⁹⁾, em 1962, elaborou o método do operador estatístico de não-equilíbrio (OENE), uma generalização dos ensembles de Gibbs, apoiando-se na incorporação de efeitos de memória no formalismo da máxima entropia de Jaynes, que permite estudar à luz da mecânica estatística sistemas quaisquer e arbitrariamente afastados do equilíbrio. Esquema semelhante propôs Robertson⁽¹⁰⁾ em 1966 usando operadores de projeção dependentes do tempo. Outros formalismos foram desenvolvidos com o objetivo de estudar a evolução temporal de estados macroscópicos de sistemas fora do equilíbrio. Por exemplo, o estocástico de Kubo ou Zwanzig⁽¹¹⁾, baseado em equações de Fokker-Planck generalizadas e aplicadas com bastante eficácia na descrição de certos fenômenos de não-equilíbrio como os que se dão na hidrodinâmica. Contudo há indicadores de que⁽⁸⁾ os formalismos de ensembles de Gibbs generalizado de Zubarev e Robertson são os que dão a descrição mais geral de sistemas fora do equilíbrio, tratando as questões relativas ao não-equilíbrio de maneira mais abrangente que os outros. Também dentro deste esquema está a teoria de MacLennan⁽¹²⁾ que, embora seja menos geral que as duas últimas mencionadas acima, leva em conta o efeito de interação do sistema com um banho térmico. De fato, as teorias de Zubarev e Robertson como inicialmente formuladas destinavam-se ao estudo de relaxação livre de um sistema inicialmente fora do equilíbrio para o equilíbrio. Neste caso as influências da interação do sistema com

o meio exterior não são relevantes. Só mais recentemente Seke⁽¹³⁾ generalizou estes dois formalismos para tratar fenômenos que ocorrem fora do equilíbrio em que as interações do sistema com reservatórios é importante. Pertencem a esta classe de fenômenos os que se dão em estados estacionários de não-equilíbrio que nos interessam neste trabalho.

Objetivando a descrição de estados estacionários de não-equilíbrio, usaremos neste trabalho o método do operador estatístico de Zubarev adaptado ao estudo de sistemas abertos, no âmbito da idéia desenvolvida por Seke.

II.1.b. O MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO-EQUILÍBRIO

Admitida a hipótese de hierarquia de tempos de relaxação de Bogoliubov (exposta em II.1.a) para um sistema fora do equilíbrio termodinâmico, os estados macroscópicos deste sistema são descritos para tempos $t \gg \tau_\mu$, τ_μ avaliável, por exemplo, de acordo com (II.2), por um conjunto reduzido de variáveis macroscópicas $\{Q_m(t)\}$ com as características dadas em (II.1). Uma dada variável macroscópica $Q_m(t)$ é dada pela média da variável dinâmica correspondente P_m ,

$$Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle = \text{Tr} \{ P_m \rho(t) \} \quad (\text{II.3})$$

com $m = 1, 2, \dots, s$, e onde $\langle \dots | t \rangle$ indica média sobre o ensemble de não-equilíbrio caracterizado pelo operador estatístico de não-equilíbrio $\rho(t)$ (se $\rho(t)$ é dado, a média em (II.3) pode ser feita, em princípio, para qualquer operador). O conjunto de variáveis macroscópicas $\{Q_m(t)\}$, $m = 1, \dots, s$, necessárias e suficientes para descrever o sistema para tempos $t \gg \tau_\mu$ é, de a-

cordo com a nomenclatura de Zubarev, o conjunto de variáveis de base.

A evolução no tempo dos estados macroscópicos do sistema considerado é dada a partir da obtenção dos valores das variáveis de base (enunciadas em (II.3)) para qualquer instante de tempo. Assim temos como objetivo derivar, conforme o formalismo de Zubarev, a expressão para $\rho(t)$ que torne possível a avaliação das médias em (II.3) para qualquer instante de tempo, de modo que os valores obtidos estejam em correspondência com os valores termodinâmicos mensuráveis experimentalmente.

Consideremos o operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev $\rho_\varepsilon(t)$ dividido em duas partes:

$$\rho_\varepsilon(t) = \rho_q(t) + \rho_{irr}(t), \quad (II.4)$$

onde $\rho_q(t)$ denominado operador de quasi-equilíbrio depende exclusivamente das variáveis dinâmicas $\{P_m\}$ cujas médias $\{Q_m(t)\}$ formam o conjunto de base (II.3). Este operador estatístico é usado no cálculo dos valores instantâneos de $Q_m(t)$ de modo que a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle = \text{Tr} \{ P_m \rho_q(t) \}, \quad (II.5)$$

O operador $\rho_{irr}(t)$ depende de todas as correlações iniciais carregando, assim, informações sobre a "história" passada do sistema e é responsável pela evolução irreversível do sistema fora do equilíbrio.

Para obter $\rho_q(t)$ vamos nos valer do formalismo da máxima entropia de Jaynes. Consideremos o funcional entropia da

teoria de informações $S_I(\rho)$ escrito como ⁽⁵⁾:

$$S_I(\rho) = - \text{Tr} \{ \rho(t) \ln \rho(t) \}, \quad (\text{II.6})$$

tal que $\rho(t)$ operador estatístico arbitrário no instante t é usado no cálculo do valor médio de um operador P_m

$$\langle P_m | t \rangle = \text{Tr} \{ P_m \rho(t) \}. \quad (\text{II.7})$$

Vamos impor os vínculos: (1) referente à normalização de ρ ,

$$\text{Tr} \{ \rho(t) \} = 1, \quad (\text{II.8})$$

e (2) que $\{P_m\}$ em (II.7) seja tal que $\{\langle P_m \rangle\} = \{Q_m(t)\}$ forma o conjunto de base (II.3) cujos valores são por nós conhecidos em um dado instante de tempo t como em (II.5):

$$Q_m(t) = \text{Tr} \{ P_m \cdot \rho(t) \}. \quad (\text{II.9})$$

O extremo do funcional (II.6) sujeito aos vínculos (II.8) e (II.9), encontrado através do método dos multiplicadores de Lagrange, fornece $\rho_q(t)$ satisfazendo estas condições dado por uma forma canônica generalizada:

$$\rho_q(t) = e^{-\phi(t)} e^{-\left\{ \sum_{m=1}^{\wedge} F_m(t) P_m \right\}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{com } \phi(t) = \ln \text{Tr} \left\{ \exp \left\{ - \sum_{m=1}^{\wedge} F_m(t) P_m \right\} \right\}, \quad (\text{II.11})$$

sendo $\phi(t) = 1$ e $\{F_m(t)\}$, $m = 1 \dots s$, os multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos (II.8) e (II.9) respectivamente.

Usando (II.10) definimos o valor médio de um operador A sobre o ensemble de quasi-equilíbrio como:

$$\langle A | t \rangle_q = \text{Tr} \{ A \rho_q(t) \} . \quad (\text{II.12})$$

Para os operadores $\{P_m\}$, cujos valores médios estão relacionados com o conjunto de variáveis de base, podemos reescrever (II.5) como:

$$Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle = \langle P_m | t \rangle_q . \quad (\text{II.13})$$

Vemos que $\rho_q(t)$ dado em (II.10) depende somente do número reduzido de variáveis $\{F_m(t)\}$ (cujo significado físico será dado na seção II.1.c) avaliadas no instante t e portanto não leva em conta efeitos de memória (podemos ver $\rho_q(t)$ como uma condição inicial para $\rho_e(t)$ no tempo inicial $t_0 \gg \tau_\mu$). Neste contexto $\rho_q(t)$ é algumas vezes chamado de operador de "grão-grosso" (14). Entretanto sua conceituação permite calcular médias de não-equilíbrio através do procedimento (II.12) prescindindo de hipóteses adicionais como são as usadas no cálculo de médias de não-equilíbrio de variáveis de grão-grosso. De fato, neste último caso, calcula-se as médias sobre celas no espaço de fase cujo volume não é definido de maneira geral (15).

Entretanto, $\rho_q(t)$ não fornece a evolução dos estados macroscópicos do sistema no tempo, isto é, só oferece os valores instantâneos das médias. Para traçar a evolução do sistema no tempo é necessário elaborarmos a expressão para um opera-

dor estatístico de não-equilíbrio que leve em conta efeitos de memória como está expresso formalmente em (II.4). Vamos obter $\rho_\varepsilon(t)$ recorrendo ao formalismo da máxima entropia acrescido de vínculos sobre o conhecimento de valores médios não só no presente mas em tempos passados. Consideremos o funcional entropia da teoria de informação dado em (II.6) e vamos impor a condição de normalização:

$$\text{Tr } \rho(t) = 1, \quad (\text{II.14})$$

e os vínculos sobre os valores médios tais que

$$\text{Tr} \{ P_m(t_1) \rho(t) \} = \langle P_m(t_1) | t \rangle = \langle P_m | t+t_1 \rangle, \quad (\text{II.15})$$

estejam fixos em $t_1 \rightarrow -\infty$, o passado remoto, $P_n(t_1) = e^{it_1 H/\hbar} P_n e^{-it_1 H/\hbar}$ onde H é a hamiltoniana do sistema sendo estudado e $\langle P_m | t+t_1 \rangle = \text{Tr}(P_m \rho(t+t_1))$.

A maximização de S_I sujeita aos vínculos (II.14) e (II.15) corresponde a encontrar o extremo absoluto do seguinte funcional:

$$L(\rho) = -\text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\} - [\tilde{\phi}(t) - 1] \text{Tr}\{\rho(t)\} - \sum_m F_m(t+t_1) \text{Tr}\{P_m(t_1) \rho(t)\}, \quad (\text{II.16})$$

com $t_1 \rightarrow -\infty$ e $[\tilde{\phi}(t)-1]$ e $F_m(t+t_1)$ multiplicadores de Lagrange correspondentes aos vínculos (II.14) e (II.15) respectivamente. Vamos considerar o seguinte teorema (chamado de teorema de Abel),

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} f(t) \right\}, \quad (\text{II.17})$$

sendo $f(t)$ uma função limitada em $t \rightarrow -\infty$ e $t=0$, tal que,

$$e^{\varepsilon t} f(t) \Big|_{-\infty}^0 = f(0). \quad (\text{II.18})$$

Como será verificado a posteriori (seção II.2) $\langle P_m | t+t_1 \rangle$ e $F_m(t+t_1)$ devem ser tais que se tenha a identificação com a interpretação destas grandezas a partir da termodinâmica. Portanto $\langle P_m | t+t_1 \rangle$ e $F_m(t_1)$ são funções de t_1 que obedecem (II.18) e a aplicação de (II.17) a (II.16) fornece:

$$L(\rho) = -\text{Tr} \{ \rho(t) \ln \rho(t) \} - [\tilde{\Phi}(t) - 1] \text{Tr} \rho(t) -$$

$$\varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} \sum_{m=1}^A F_m(t+t_1) \text{Tr} \{ P_m(t_1) \rho(t) \}, \quad (\text{II.19})$$

com $\varepsilon \rightarrow 0^+$.

Considerando a variação $\delta L(\rho) = 0$, ou seja, localizando o extremo de $L(\rho)$ temos que $\rho(t)$ que satisfaz esta condição é dado por uma forma canônica generalizada $\rho_\varepsilon(t)$, o operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev:

$$\rho_\varepsilon(t) = \exp \left[-\tilde{\Phi}(t) - \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{m=1}^A F_m(t+t_1) P_m(t_1) \right],$$

com $\varepsilon \rightarrow 0^+$ e,

(II.20)

$$\tilde{\Phi}(t) = \ln \text{Tr} \exp \left[-\varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{m=1}^{\Lambda} F_m(t+t_1) P_m(t_1) \right].$$

(II.21)

Substituindo a expressão (II.10) em (II.20) e levando em conta a dependência temporal de $P_m(t_1)$ temos:

$$\rho_{\varepsilon}(t) = \exp \left\{ \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{i t_1 H/\hbar} \rho_q(t+t_1) e^{-i t_1 H/\hbar} \right\},$$

(II.22)

onde $t+t_1$ diz respeito à dependência de ρ_q de suas variáveis $F_m(t+t_1)$. O operador $\rho_{\varepsilon}(t)$ é solução retardada da seguinte equação de Liouville modificada por fontes infinitesimais:

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \rho_{\varepsilon}(t) + \frac{1}{i\hbar} [\ln \rho_{\varepsilon}(t), H] = -\varepsilon (\ln \rho_{\varepsilon}(t) - \ln \rho_q(t)). \quad (\text{II.23})$$

Quando $\varepsilon \rightarrow 0$, $\rho_{\varepsilon}(t)$ satisfaz a equação de Liouville sem fontes. O papel do termo infinitesimal do lado direito de (II.23) é o de quebrar a simetria de reversão temporal da equação de Liouville selecionando, neste caso, as soluções retardadas.

De modo a obter a descrição macroscópica do sistema em consideração, as médias dos operadores são tomadas como:

$$\langle P_m | t \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Tr} \{ P_m \rho_{\varepsilon}(t) \}, \quad (\text{II.24})$$

ou seja, ε tende a 0^+ depois que o limite termodinâmico é feito.

O limite termodinâmico significa tomar o volume do sistema $V \rightarrow \infty$, o número de partículas $N \rightarrow \infty$ com N/V constante. A média tomada como em (II.24) está dentro do conceito de quasi-médias de operadores introduzido por Bogoliubov⁽¹⁶⁾ onde o intercâmbio dos limites $(\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+}, \lim_{V \rightarrow \infty})$ não produz o mesmo valor para a média do operador. Este conceito é aplicado em situações em que os estados do sistema, que podem ser estados de equilíbrio, têm simetria menor do que a simetria do hamiltoniano do sistema.

O esquema apresentado pelas equações (II.23) e (II.24) vai ao encontro do esquema de Prigogine onde a descrição da evolução irreversível do sistema é obtida usando o seu princípio da condição dinâmica de dissipatividade⁽¹⁷⁾ para quebrar a simetria de reversão temporal da equação de Liouville. Segundo Prigogine quando esta condição é satisfeita pode haver uma mudança qualitativa do comportamento do sistema e dar lugar a uma possível formação de estruturas dissipativas⁽¹⁸⁾. Esta transição entre dois regimes qualitativamente diferentes pode ser vista como um processo de quebra de simetria espontânea em analogia com o que ocorre na teoria de transições de fase de equilíbrio. Um exemplo deste tipo de processo estudado em equilíbrio é o que se dá quando avaliamos a magnetização espontânea de um sistema descrito pelo modelo de Ising⁽¹⁹⁾. Quando consideramos a hamiltoniana do modelo de Ising sem campo externo e computamos diretamente o valor médio do spin, a magnetização, verificamos que este cômputo sempre resulta na magnetização nula para qualquer temperatura. Isto se deve ao fato de a hamiltoniana de Ising ser invariante por troca de sinal dos spins. Entretanto sabe-se que passando de temperaturas altas para temperaturas baixas ocorre para uma dada temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie, uma transição de fase de um estado paramagnético desordenado para um estado ferromagnético ordenado. Para obter a magnetização espontânea, nes

te caso, recorre-se à introdução de um campo magnético infinitesimal $\underline{h}$, que quebra a simetria do hamiltoniano original. Depois que a média dos spins é feita toma-se o limite de $h \rightarrow 0$. Ipso facto as médias neste caso não são médias usuais mas sim quasi-médias como as definidas em (II.24).

Finalizando esta sub-seção dedicada à obtenção do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev, observamos que existem outras maneiras de derivar $\rho_\epsilon(t)$ como as dadas no livro de Zubarev⁽⁹⁾ e todas se equivalem. Entre elas está a de derivar $\rho_\epsilon(t)$ a partir do formalismo da máxima entropia como feito aqui, entretanto considerando vínculos sobre o conhecimento dos valores médios $Q_m(t)$, não somente em um instante no passado remoto, mas em todos os instantes no passado, o que seria equivalente a ter conhecimento de (II.15) para $-\infty \leq t_1 \leq 0$. Os dois procedimentos se equivalem. Pois se dispomos de informação sobre valores médios no passado remoto, $t_1 \rightarrow -\infty$, esta deve incluir tudo que é relevante no laboratório para determinar o comportamento reproduzível e, assim, o operador estatístico deduzido deve conter todos os efeitos de memória. Se assim não fosse a informação sobre os valores médios em $-\infty \leq t_1 \leq 0$ não seria possível de ser avaliada, já que estes só são obtidos, dentro do formalismo de Zubarev, pelas suas equações transporte generalizadas (a serem obtidas em II.3) com condições iniciais dada pela informação em $t_1 = -\infty$.

II.2. CONEXÃO COM A TERMODINÂMICA

Como vimos em II.1 o operador de quasi-equilíbrio (II.10) é usado no cômputo das médias $Q_m(t)$ das variáveis dinâmicas P_m num dado instante de tempo t de tal modo que (II.13) é satisfeita. O operador $\rho_q(t)$ depende dos multiplicadores de Lagrange $F_m(t)$ e $\phi(t)$ cujos significados físicos são dados ao procedermos à conexão do formalismo do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev com a termodinâmica dos processos irreversíveis⁽²⁰⁾.

Definimos em primeiro lugar, um operador $S(t)$ tal que:

$$S(t) = -\ln \rho_q(t) = \phi(t) + \sum_{m=1}^{\Lambda} F_m(t) P_m, \quad (\text{II.25})$$

onde usamos (II.10) e a média de $S(t)$ é dada por,

$$\begin{aligned} \bar{S}(t) &= \langle -\ln \rho_q(t) | t \rangle = \langle -\ln \rho_q(t) | t \rangle_q = \\ &\phi(t) + \sum_{m=1}^{\Lambda} F_m(t) \langle P_m | t \rangle_q, \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

onde usamos (II.13). Vemos que $\bar{S}(t)$ é um funcional das variáveis $Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle_q$, assim como $\phi(t)$ dado em (II.11) é um funcional de $F_m(t)$ dependentes, os dois, do tempo através de suas variáveis naturais. O funcional $\bar{S}(t)$ pode ser visto como uma generalização para fora do equilíbrio da transformada de Le-

gendre de $\phi(t)$. Denominamos $k_B \bar{S}(t)$ de "entropia" de quasi-equilíbrio que é posta em correspondência com a entropia da termodinâmica irreversível⁽²⁰⁾. Por simplicidade neste capítulo tomaremos $k_B = 1$. Assim $\bar{S}(t)$ deve ser tal que se medida no laboratório devemos obter sua evolução de modo que $d\bar{S}(t)/dt \geq 0$. Esta relação pode ser satisfeita, pois $\rho_q(t)$ dado em (II.10) não satisfaz a equação de Liouville. Entretanto a denominação entropia para $\bar{S}(t)$ não tem relação com o conceito de entropia da termodinâmica de equilíbrio⁽²¹⁾. Se tomarmos $\bar{S}_e(t)$ tal que $\bar{S}_e(t) = -\langle \ln \rho_e(t) | t \rangle$ com $\rho_e(t)$ dado em (II.22) verificamos que $\bar{S}_e(t)$ é conservada, ou seja, $d\bar{S}_e(t)/dt = 0$. Portanto $\bar{S}_e(t)$ não pode estar em isonomia com a entropia termodinâmica. Isto não traz nenhuma inconsistência com $\rho_e(t)$ ser usado na descrição da evolução irreversível do sistema. De fato $\rho_e(t)$ é um operador, ao qual recorreremos para determinar médias de acordo com (II.24) e, estas sim, devem estar em correspondência com as medidas feitas experimentalmente. A evolução irreversível dos estados macroscópicos do sistema deve ser tal que satisfaça a segunda lei da termodinâmica, o que só pode ser estabelecido em bases experimentais. Ou seja, $d \frac{\bar{S}_e(t)}{dt} = 0$ e $dS_e/dt \geq 0$, S_e entropia termodinâmica, são duas propriedades distintas, a primeira dinâmica e a segunda fenomenológica.

Tomando as variações dos funcionais (II.26) e (II.11) obtemos:

$$\delta \bar{S} = \sum_{m=1}^{\Lambda} F_m(t) \delta \langle P_m | t \rangle_q, \quad (\text{II.27})$$

e

$$\delta \phi = - \sum_{m=1}^{\Lambda} \delta F_m(t) \{ \langle P_m | t \rangle_q \}, \quad (\text{II.28})$$

com

$$\langle P_m | t \rangle_q = - \frac{\delta \phi}{\delta F_m(t)}, \quad (\text{II.29})$$

e

$$F_m(t) = \frac{\delta \bar{S}}{\delta \langle P_m | t \rangle_q}. \quad (\text{II.30})$$

As equações (II.29) e (II.30) são qualificadas como equações de estado de não-equilíbrio e diferem das de equilíbrio pela circunstância de termos de levar em conta o tempo, o que corresponde trocar formalmente a derivada parcial por uma derivada funcional. Os multiplicadores de Lagrange $F_m(t)$ são através de (II.30) interpretados como variáveis termodinâmicas intensivas termodinamicamente conjugadas às extensivas $Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle_q$. Esta generalização de conceitos de equilíbrio para fora do equilíbrio é formal e não contém nenhuma contradição. Entretanto devemos notar que existem problemas relativos à medida destas variáveis no estado de não-equilíbrio. Por exemplo: se uma das variáveis dinâmicas P_m é a hamiltoniana e, portanto $\langle P_m | t \rangle_q$ é a energia, então a variável termodinâmica conjugada $F_m(t)$ faz o papel de recíproco da temperatura. Em equilíbrio os valores da temperatura são obtidos corretamente por um termômetro. Isto não é mais válido fora do equilíbrio. O que se pode medir nas condições de não-equilíbrio é a grandeza $Q_m(t)$, e então, inverter a equação (II.29) para obter $F_m(t)$.

Tomando a derivada funcional de (II.29) com relação à $F_n(t)$ obtemos:

$$\frac{\delta \langle P_m | t \rangle_q}{\delta F_n(t)} = - \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_n(t) \delta F_m(t)} = - (P_m, P_n | t), \quad (\text{II.31})$$

onde denominamos $(P_m, P_n | t)$ a função de correlação de P_m com P_n , um elemento da matriz de correlações das variáveis P_m : C_{mn} . Se $\rho_\varepsilon(t) = \rho_q(t) = \rho_{eq}$, onde ρ_{eq} define uma distribuição de equilíbrio, a função de correlação (II.31) é identificada com o segundo momento da densidade de probabilidades da variável $\langle P_m \rangle_{eq}$.

Tomando a derivada funcional de (II.30) com relação a $\langle P_n | t \rangle_q$ obtemos:

$$\frac{\delta F_m(t)}{\delta \langle P_n | t \rangle_q} = \frac{\delta^2 \bar{J}(t)}{\delta \langle P_n | t \rangle_q \delta \langle P_m | t \rangle_q} = C_{m,n}^{-1}, \quad (\text{II.32})$$

onde C_{mn}^{-1} é um elemento da matriz inversa da matriz de correlações de tal modo que a última igualdade advém de:

$$\int_l \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_m(t) \delta F_l(t)} \cdot \frac{\delta^2 \bar{J}(t)}{\delta \langle P_l | t \rangle \delta \langle P_n | t \rangle} = - \delta_{m,n}. \quad (\text{II.33})$$

A função de correlação pode ser obtida tomando a variação de $\langle P_m | t \rangle_q$:

$$\delta \langle P_m | t \rangle_q = \text{Tr} \{ P_m \delta \rho_q(t) \}. \quad (\text{II.34})$$

A operação de computar $\delta\rho_q(t)$ se complica quando nem todos os operadores P_m em (II.10) comutam entre si, mas pode ser, em princípio, feita usando-se a identidade de Kubo:

$$e^{A+B} = e^A \left[1 + \int_0^1 e^{-A\zeta} B e^{A\zeta} d\zeta \right], \quad (\text{II.35})$$

onde A é a soma dos operadores que comutam entre si e com o hamiltoniano do sistema e, em B aqueles que não comutam com A . Avaliando $\delta\rho_q(t)$ através de iteração até primeira ordem de (II.35), e usando (II.29) para escrever (II.34) em termos de $\delta F_m(t)$ e finalmente usando (II.31) obtemos:

$$\begin{aligned} (P_m; P_m | t) &\simeq (P_m; P_m | t)_{q, (1)} = \\ &\int_0^1 \langle P_m e^{-A\zeta} (P_m - \langle P_m | t \rangle_q) e^{A\zeta} | t \rangle_q d\zeta, \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

onde o índice (1) em $(\dots; \dots | t)_{(1)}$ indica o cálculo da função de correlação $(\dots; \dots | t)$ em primeira ordem na iteração.

No caso em que todos operadores P_m em (II.10) comutam entre si e com a hamiltoniana do sistema a expressão (II.36) recai na igualdade exata,

$$(P_m; P_m | t) = \langle P_m P_m | t \rangle_q - \langle P_m | t \rangle_q \langle P_m | t \rangle_q, \quad (\text{II.37})$$

que, por outro lado, pode ser facilmente obtida diretamente de (II.31).

A conexão do formalismo mecânico-estatístico com a termodinâmica irreversível partiu da definição da entropia de quasi-equilíbrio, $\bar{S}(t)$, em (II.26) posta em correspondência com a entropia da termodinâmica dos processos irreversíveis. Desta maneira o significado físico dos multiplicadores de Legendre $F_m(t)$ foram explicitados em (II.29) e (II.30). Em continuação, determinaremos relações gerais concernentes à evolução dos estados termodinâmicos em processos irreversíveis.

Consideremos o operador de entropia $S(t)$ dado em (II.25) e tomemos a sua derivada temporal:

$$\dot{S}(t) = \sum_m F_m(t) \dot{P}_m + \sum_m \dot{F}_m P_m + \dot{\phi}(t), \quad (\text{II.38})$$

$\dot{\phi}(t)$ é obtido a partir de (II.11) e usando (II.29):

$$\dot{\phi}(t) = - \sum_m \dot{F}_m(t) \langle P_m | t \rangle, \quad (\text{II.39})$$

o que substituído em (II.38) resulta,

$$\dot{S}(t) = \sum_m \left\{ F_m(t) \dot{P}_m + \dot{F}_m(t) [P_m - \langle P_m | t \rangle] \right\}, \quad (\text{II.40})$$

denominado operador de produção de entropia. Temos que o valor médio de $\dot{S}(t)$ sobre o ensemble de não-equilíbrio definido por $\rho_e(t)$ em (II.22) é dado por:

$$\dot{G}(t) = \langle \dot{S} | t \rangle = \sum_m F_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle \quad (\text{II.41})$$

Considerando $\rho_\varepsilon(t)$ dividido com em (II.4) temos que:

$$\dot{G}(t) = \sum_m F_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle_q + \sum_m F_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle_{irr}, \quad (\text{II.42})$$

onde $\langle \dots | t \rangle_{irr} = \text{Tr}(\dots \rho_{irr}(t))$. Podemos calcular a primeira parte do lado direito de (II.42):

$$\sum_m F_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle_q = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \sum_m F_m(t) [P_m, H] \rho_q(t) \right\},$$

usando a invariância do traço por permutações cíclicas e que $\sum_m [F_m(t) P_m, \rho_q(t)] = 0$, resultante da própria expressão para $\rho_q(t)$ dada em (16), obtemos:

$$\sum_m F_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle_q = 0. \quad (\text{II.43})$$

Dado que $\rho_\varepsilon(t)$ descreve processos ocorrendo em sistemas fora do equilíbrio onde a interação com o meio exterior não é relevante temos que a variação temporal da entropia do sistema decorre exclusivamente de processos internos ao sistema. Assim sendo (II.42) define a produção de entropia do sistema, e a expressão (II.43)

vem confirmar a hipótese já exposta anteriormente de que o ensemble de quasi-equilíbrio não descreve processos irreversíveis. Levando em conta (II.43) podemos reescrever o operador produção de entropia (II.40) como

$$\dot{S}(t) = \sum_m F_m(t) \Delta \dot{P}_m + \dot{F}_m(t) \Delta P_m, \quad (\text{II.44})$$

com

$$\Delta \dot{P}_m = \dot{P}_m - \langle \dot{P}_m | t \rangle \quad e$$

$$\Delta P_m = P_m - \langle P_m | t \rangle_q.$$

Tomando a derivada de (II.42) em relação ao tempo temos:

mos:

$$\frac{d \sigma(t)}{dt} = \frac{d_F \sigma(t)}{dt} + \frac{d_a \sigma(t)}{dt} \quad (\text{II.45})$$

com,

$$\frac{d_F \sigma(t)}{dt} = \sum_m \dot{F}_m(t) \langle \dot{P}_m | t \rangle, \quad (\text{II.46.a})$$

$$\frac{d_a \sigma(t)}{dt} = \sum_m F_m(t) \langle \ddot{P}_m | t \rangle, \quad (\text{II.46.b})$$

ou seja $d_F \sigma(t)/dt$ é a taxa de variação de $\sigma(t)$ devida às mu-

danças nas variáveis termodinâmicas $F_m(t)$ e $d_Q \sigma(t)/dt$ é a taxa de variação de $\sigma(t)$ devida às mudanças nas variáveis termodinâmicas $\langle P_m | t \rangle_Q = Q_m(t)$.

A derivada no tempo de $\dot{\phi}$ em (II.39) vem dada por:

$$\frac{d\dot{\phi}}{dt} = \frac{d_Q \dot{\phi}}{dt} + \frac{d_F \dot{\phi}}{dt}, \quad (\text{II.47})$$

onde:

$$\frac{d_Q \dot{\phi}}{dt} = - \frac{d_F \sigma(t)}{dt}, \quad (\text{II.48.a})$$

e

$$\frac{d_F \dot{\phi}}{dt} = - \sum_m \langle P_m | t \rangle \dot{F}_m(t). \quad (\text{II.48.b})$$

Por outro lado usando (II.32) temos que:

$$\frac{d_Q \dot{\phi}}{dt} = - \sum_{m,n} \frac{\delta^2 \bar{S}}{\delta \langle P_m | t \rangle_Q \delta \langle P_n | t \rangle_Q} \langle \dot{P}_m | t \rangle \langle \dot{P}_n | t \rangle, \quad (\text{II.49})$$

De acordo com o formalismo que nós utilizamos para a determinação de $\rho_Q(t)$, dado em (II.10), temos que $\rho_Q(t)$ corresponde a um extremo do funcional $S_I(\rho)$ dado em (II.6). Agora se, de fato $\bar{S}(t)$, a entropia do ensemble de quasi-equilíbrio, dada em (II.26) é posta em correspondência com a entropia medida experimentalmente, então $\bar{S}(t)$ é um máximo no estado de quasi-

equilíbrio. Portanto a variação segunda da entropia, considerada a hipótese acima e usando (II.27) e (II.32), é tal que:

$$\delta^2 \bar{S} = \sum_{m,n} \frac{\delta^2 \bar{S}(t)}{\delta \langle P_m | t \rangle_q \delta \langle P_m | t \rangle_q} \delta \langle P_n | t \rangle \delta \langle P_m | t \rangle < 0. \quad (\text{II.50})$$

Deste modo a matriz inversa da matriz de correlações, cujos elementos são $[(P_m; P_n | t)]^{-1} = \delta^2 \bar{S} / \delta \langle P_n | t \rangle_q \delta \langle P_m | t \rangle_q$, é negativamente definida. Usando esta propriedade e o fato de que $\delta \langle P_n | t \rangle$ e $\delta \langle P_m | t \rangle$ são variações arbitrárias de $\langle P_n | t \rangle$ e $\langle P_m | t \rangle$, segue de (II.49) e (II.50) que:

$$\frac{d_e \phi}{dt} > 0, \quad (\text{II.51})$$

e usando (II.48.a) temos,

$$\frac{d_F \sigma(t)}{dt} < 0. \quad (\text{II.52})$$

A relação (II.52) vai ao encontro do critério geral de evolução de Glansdorf-Prigogine⁽²⁰⁾: num processo irreversível real sempre é acompanhado da diminuição de uma porção da produção de entropia $d_F \sigma(t)/dt$. Esta relação é consequência de $\rho_q(t)$ maximizar $\bar{S}(t)$. Mas a maximização de $\bar{S}(t)$ implica na minimização do funcional de Massieu-Planck $\phi(t)$, o que está expresso

em (II.51). Assim a relação (II.51) representa uma outra maneira de formular o critério geral de evolução: um processo irreversível real sempre é acompanhado de um aumento de $d_Q \dot{\phi}/dt$.

Consideremos agora a região estritamente linear ao redor de um estado de equilíbrio onde os desvios das variáveis $F_m(t)$ de seus valores de equilíbrio F_m^{eq} sejam tais que $\Delta F_m = F_m(t) - F_m^{eq} \approx 0$. Nesta região temos que $\Delta \langle P_m \rangle = \langle P_m | t \rangle - \langle P_m \rangle_{eq}$ e ΔF_m se relacionam por:

$$\Delta \langle P_m \rangle = - \sum_n (P_m; P_n)_{eq} \Delta F_n, \quad (II.53)$$

$$\Delta F_m = \sum_n [(P_m; P_n)_{eq}]^{-1} \Delta \langle P_n \rangle, \quad (II.54)$$

onde $(P_m; P_n)_{eq}$ é um elemento da matriz de correlações $(P_m; P_n | t)$, definida em (II.31), para o qual, depois de calculado, devemos tomar $F_m(t) = F_m^0$. Desta maneira na região estritamente linear podemos escrever as seguintes relações lineares entre $\langle \dot{P}_m | t \rangle$ e $F_m(t)$:

$$\langle \dot{P}_m | t \rangle = \sum_n L_{m,n}^F \Delta F_n, \quad (II.55.a)$$

$$\dot{F}_m(t) = \sum_n L_{m,n}^Q \Delta \langle P_n \rangle, \quad (II.55.b)$$

com $L_{m,n}^F$ e $L_{m,n}^Q$ coeficientes cinéticos independentes do tempo e que se relacionam por:

$$L_{m,m}^Q = \sum_{m',m'} [(P_m; P_{m'})_{eq.}]^{-1} L_{m',m'} [(P_{m'}; P_m)_{eq.}]^{-1}, \quad (II.56.a)$$

$$L_{m,m}^F = \sum_{m',m'} [(P_m; P_{m'})_{eq.}] L_{m',m'}^P [(P_{m'}; P_m)_{eq.}], \quad (II.56.b)$$

Como $(P_m; P_n | t) = (P_n; P_m | t)$ temos que os coeficientes cinéticos $L_{m,n}^F$ e $L_{m,n}^Q$ obedecem as relações de reciprocidade de Onsager⁽²²⁾:

$$L_{m,m} = L_{m,m} \quad (II.57)$$

Observamos que:

$$\sum_{i \neq k} \dot{P}_m F_m^{eq.} = \frac{1}{i\hbar} [\ln \rho_{eq.}, H] = 0, \quad (II.58)$$

onde $\rho_{eq.}$ define um operador estatístico de equilíbrio dependente dos operadores P_m e dos parâmetros $F_m^{eq.}$ e H é a hamiltoniana total do sistema. Usando as relações (II.55.a) e (II.58) temos que (II.46.a) e (II.46.b) podem ser escritas, no regime estritamente linear, como:

$$d_F \frac{\sigma(t)}{dt} = \sum_{m,n} L_{m,n}^F \Delta F_m \Delta F_n, \quad (II.59.a)$$

e

$$\frac{d_e \sigma(t)}{dt} = \sum_{m,m}^F \Delta F_m \Delta F_m, \quad (\text{II.59.b})$$

agora usando (II.57) e (II.54) temos que:

$$\frac{d \sigma(t)}{dt} = 2 \frac{d_F \sigma(t)}{dt} < 0, \quad (\text{II.60})$$

que vai ao encontro do teorema da mínima produção de entropia de Prigogine⁽²⁰⁾. Podemos dizer a partir de (II.60) que no regime estritamente linear a evolução dos estados macroscópicos do sistema, dada pelas equações para $\langle \dot{P}_m | t \rangle$ e $\dot{F}_m(t)$, é caracterizada por uma produção de entropia mínima.

Usando as relações (II.55.b), (II.57), (II.59) temos que (II.48.a) e (II.48.b) são tais que:

$$\frac{d_F \dot{\phi}}{dt} = - \sum_{m,m}^Q \Delta \langle P_m \rangle \Delta \langle \dot{P}_m \rangle = \frac{d_e \dot{\phi}}{dt}, \quad (\text{II.61})$$

portanto, usando (II.51), temos no regime estritamente linear que:

$$\frac{d \dot{\phi}(t)}{dt} = 2 \frac{d_e \dot{\phi}}{dt} > 0, \quad (\text{II.62})$$

uma forma alternativa do teorema de Prigogine, útil quando o estado macroscópico do sistema é descrito pelas variáveis F_m .

II.3. EQUAÇÕES DE TRANSPORTE GENERALIZADAS

Consideremos um sistema fora do equilíbrio cuja hamiltoniana total H e o conjunto de variáveis de base $\{Q_m(t)\}$ (para $t \gg \tau_\mu$) são conhecidos. O operador estatístico de não-equilíbrio $\rho_\varepsilon(t)$ dado em (II.22) possibilita a descrição da evolução dos estados macroscópicos do sistema a partir da construção de equações de transporte generalizadas para as variáveis $Q_m(t)$. Passaremos a seguir à dedução destas equações.

Seja P_m uma variável dinâmica (no caso operador) tal que $\langle P_m | t \rangle$ satisfaz (II.13) e de acordo com (II.24) temos:

$$Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Tr} [P_m \rho_\varepsilon(t)], \quad (\text{II.63})$$

com $\varepsilon \rightarrow 0$ depois que o limite termodinâmico é feito. O conhecimento da evolução temporal de $Q_m(t)$ emerge formalmente do método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev tomando a média da equação de movimento para P_m sobre o ensemble de não-equilíbrio:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P_m | t \rangle = \left\langle \frac{1}{i\hbar} [P_m, H] \right| t \rangle, \quad (\text{II.64})$$

esta equação recebe o nome de equação de transporte generalizada para a macrovariável $Q_m(t)$ e $\langle \dots | t \rangle$ deve ser feita de acordo com (II.24). Apoiamo-nos no fato de que $\rho_\varepsilon(t)$ obedece a equação de Liouville quando $\varepsilon \rightarrow 0^+$ para escrever $\frac{\partial}{\partial t} \langle P_m | t \rangle = \langle \dot{P}_m | t \rangle$ e derivar o lado direito de (II.64).

A avaliação da média do lado direito de (II.64) não é trivial, pelo contrário, exige uma série de hipóteses que passaremos a considerar. Antes, porém, vamos reescrever $\rho_\varepsilon(t)$ da do em (II.22) de uma maneira mais conveniente ao tratamento que seguiremos nesta seção:

$$\rho_\varepsilon(t) = e^{\left\{ -S(t) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1) \right\}} \quad (\text{II.65})$$

onde $S(t)$ é o operador dado em (II.25), cuja média $\bar{S}(t)$ em (II.26) é a entropia do ensemble de quasi-equilíbrio,

$$S(t, t') = e^{i H t' / \hbar} S(t) e^{-i H t' / \hbar},$$

e $\dot{S}(t)$ é o operador produção de entropia dado em (II.44) e

$$\dot{S}(t, t') = e^{i H t' / \hbar} \dot{S}(t) e^{-i H t' / \hbar}, \quad (\text{II.66})$$

Vamos fazer uma expansão de (II.65) considerando um operador auxiliar $\rho_\gamma(t)$ dependente de um número γ tal que:

$$\rho_\gamma(t) = e^{A + \gamma B}, \quad (\text{II.67})$$

com

$$A = -S(t), \quad (\text{II.68.a})$$

$$B = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1). \quad (\text{II.68.b})$$

Temos que se: $\gamma = 0$ então $\rho_\gamma(t) = \rho_q(t)$ dado em (II.10) e se $\gamma = 1$ então $\rho_\gamma(t) = \rho_\varepsilon(t)$ dado em (II.65). A identidade de Kubo (II.35) aplicada a (II.67) resulta

$$e^{A + \gamma B} = e^A \left[1 + \gamma \int_0^1 e^{-Ax} B e^{(A + \gamma B)x} dx \right]. \quad (\text{II.69})$$

Iterando sucessivamente esta expressão obtemos:

$$e^{A + \gamma B} = e^A \left[1 + \gamma R_1(A, B) + \gamma^2 R_2(A, B) + \dots + R_n(A, B) \right], \quad (\text{II.70})$$

onde o termo de ordem $\underline{n}$, R_n , vem dado por:

$$R_n(A, B) = \int_0^1 e^{-Ax} B e^{Ax} R_{n-1}(Ax, Bx) dx, \quad (\text{II.71})$$

sendo $R_{n-1}(A, B)$ o termo de ordem $\underline{n-1}$ da expressão (II.70). Fazendo $\gamma = 1$ e usando (II.68), (II.70) e (II.71) obtemos:

$$\rho_\varepsilon(t) = e^{-S(t)} \left[1 + R_1(t) + R_2(t) + \dots + R_n(t) \right], \quad (\text{II.72})$$

onde

$$R_1(t) = \left(\int_0^1 dx e^{-S(t)x} \left(\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1) e^{S(t)x} \right) \cdot e^{-S(t)} \right) \quad (\text{II.73.a})$$

$$R_2(t) = \left(\int_0^1 \int_0^1 x dx dx' e^{-S(t)x} \left(\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1) \right) \right. \\ \left. e^{S(t)x(1-x')} \left(\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1) e^{S(t)xx'} \right) e^{-S(t)} \right) \quad (\text{II.73.b})$$

Levando em conta (II.4) e (II.10) podemos observar, usando (II.73) que:

$$\rho_{irr}(t) = R_1(t) + R_2(t) + \dots + R_m(t) + \dots, \quad (\text{II.74})$$

onde fica clara a dependência do operador $\rho_{irr}(t)$ com o operador produção de entropia.

Da simples substituição de (II.72) em (II.64) poderíamos obter uma expressão para a equação de transporte generalizada da variável de base $Q_m(t)$. Neste ponto, entretanto, nos deparamos com um problema fundamental relativo à convergência da série (II.72). De fato se o módulo de $B(t)$ em (II.68.b) é grande comparado com o módulo de (II.63.a) a convergência da série (II.72) não é garantida. Para assegurar a convergência de (II.72) intentamos a primeira hipótese (o cálculo preliminar é exato) na obtenção da expressão para as equações de transporte generalizadas. Para $t \gg \tau_\mu$ suporemos a hamiltoniana H divisível em duas

partes:

$$H = H_0 + H_1, \quad (\text{II.75})$$

onde H_0 inclui a hamiltoniana livre das partículas constituintes do sistema e as interações fortes mas que já relaxaram em τ_μ ; H_1 contém interações relativamente fracas de tal modo que impliquem em $|A(t)| \gg |B(t)|$ com A e B dados em (II.68.a) e (II.68.b). Entretanto, mesmo admitindo a aplicabilidade desta suposição para o sistema tratado, a avaliação da equação de transporte (II.64) para $Q_m(t)$ ainda não é trivial e uma segunda hipótese sobre o conjunto $\{P_m\}$, cuja necessidade ficará mais clara com o desenvolver dos cálculos, deve ser feita. Suporemos que as variáveis dinâmicas P_m cujas médias correspondem às variáveis de base $Q_m(t)$ obedeçam à seguinte relação de simetria:

$$[H_0, P_m] = \sum_n \alpha_{n,m} P_n, \quad (\text{II.76})$$

$n, m = 1, \dots, s$, com s o número de variáveis de base e $\alpha_{n,m}$ números reais independentes do tempo determinados pela estrutura de H_0 referido em (II.75). Segundo Peletminski e Yatsenko⁽²³⁾ a redução do número de variáveis que permite descrever o sistema em $t \gg \tau_\mu$ por um conjunto $\{Q_m(t)\}$ está relacionada, em muitos casos, à possibilidade de dividir H como em (II.75) de modo que H_0 tenha certas simetrias como em (II.76). H_0 que obedece (II.76) é chamado de parte secular da hamiltoniana ou também de hamiltoniana truncada⁽²⁴⁾. O conjunto $\{P_m\}$ neste caso obedece uma semi-álgebra caracterizada pela relação de fechamento (II.76).

A equação de transporte generalizada para as variá-

veis de base $Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle_q$ tais que P_m obedecem (II.76) é escrita formalmente, levando em conta (II.75), como:

$$\frac{\partial Q_m(t)}{\partial t} = \langle \dot{P}_m | t \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \sum_n \alpha_{m,n} \langle P_m | t \rangle_q + \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle. \quad (\text{II.77})$$

As equações de transporte generalizadas para as variáveis termodinâmicas intensivas $F_m(t)$, conjugadas a $Q_m(t)$ pela relação (II.30), podem ser escritas como:

$$\frac{d F_m(t)}{dt} = \sum_n \left[(P_m; P_n | t) \right]^{-1} \langle \dot{P}_m | t \rangle, \quad (\text{II.78})$$

onde $[(P_m; P_n | t)]^{-1}$ é o elemento do inverso da matriz de correlação quântica definido em (II.31). A equação (II.78) pode ser reescrita usando (II.77) como:

$$\frac{d F_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \alpha_{m,n} F_n(t) + \sum_n \left[(P_m; P_n | t) \right]^{-1} \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle, \quad (\text{II.79})$$

onde usamos que $\sum_m F_m(t) P_m$ comuta com $\rho_q(t)$ dado em (II.10).

Escrevendo $\rho_e(t)$ como em (II.4) e usando (II.10) reescrevemos (II.77) como:

$$\frac{\partial Q_m(t)}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_n \alpha_{m,n} Q_n + \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle_q + \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle_{in}, \quad (\text{II.80})$$

onde,

$$\left\langle \left[P_m, H_1 \right] \middle| t \right\rangle_{irr} \doteq T_r \left\{ \left[P_m, H_1 \right] P_{irr}(t) \right\}, \quad (II.81)$$

sendo $P_{irr}(t)$ dado pela expressão (II.74). Os termos $R_1(t) \dots R_n(t) \dots$ desta equação dependem do operador produção de entropia $\dot{S}(t+t_1, t_1)$ através de:

$$B(t) = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1) =$$

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 H/\hbar} \left\{ \sum_m \Delta \dot{P}_m F_m(t+t_1) + \Delta P_m \dot{F}_m(t+t_1) \right\} e^{-it_1 H/\hbar},$$

(II.82)

onde usamos (II.44) e (II.66).

Substituindo (II.82) em $R_1(t) \dots$ dados em (II.73) e usando a equação (II.79) obtemos a equação de transporte generalizada (II.80) dada por:

$$\frac{\partial Q_m(t)}{\partial t} = \sum_{l=0}^{\infty} J_m^{(l)}, \quad (II.83)$$

onde

$$J_m^{(0)} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_n \alpha_{m,n} P_n, \quad (II.84.a)$$

$$J_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \left\langle [P_m, H_1] | t \right\rangle_q, \quad (\text{II.84.b})$$

e

$$\frac{1}{i\hbar} \left\langle [P_m, H_1] | t \right\rangle_{irr} = \sum_{l=2}^{\infty} J_m^{(l)},$$

onde

$$J_m^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_n F_n(t+t_1) ([H_1, P_m], [H_1(t_1), P_m(t_1)] | t)_{(1)} -$$

$$\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{n,j} \frac{\partial F_n(t+t_1)}{\partial \langle P_j | t+t_1 \rangle} \left\langle [H_1, P_j] | t \right\rangle_q \times$$

$$([H_1, P_m], P_n(t_1) | t)_{(1)}, \quad (\text{II.84.c})$$

⋮

onde $(\dots; \dots | t)_{(1)}$ indica a função de correlação de dois operadores, calculada sobre o ensemble de quasi-equilíbrio até primeira ordem de iteração em $B(t)$, sendo dada formalmente como em (II.36) com $A = S(t)$ nesta expressão.

Se definirmos,

$$\frac{1}{i\hbar} [P_m, H_1] = \dot{P}_{m(H_1)} \quad (II.85)$$

temos:

$$J_m^{(2)} = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_n F_n(t+t_1) (\dot{P}_{m(H_1)}, \dot{P}_{n(H_1)}(t_1) | t)_{(1)} +$$

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{n,j} \frac{\partial F_n(t+t_1)}{\partial \langle P_j | t+t_1 \rangle} \langle \dot{P}_{j(H_1)} | t+t_1 \rangle \times$$

$$(\dot{P}_{m(H_1)} | \dot{P}_{n(H_1)} | t)_{(1)}. \quad (II.86)$$

Os termos $J_m^{(l)}$ em (II.84), chamados de integrais de colisão, envolvem termos que contribuem para a equação de transporte em ordem l na interação H_1 . Observa-se que quando um ou mais operadores P_m não satisfaz a relação (II.76) as integrais de colisão de ordem $l=2$ (e $l>2$) não são mais avaliáveis como em (II.84.c) ou (II.86). Esta avaliação se torna complexa pois o termo $[H_0, P_m]$ advindo de $\Delta \dot{P}_m$ e $\dot{F}_m$ em (II.82) não pode ser eliminado de $R_1(t) \dots R_n(t) \dots$ como foi feito na obtenção de (II.84.c). Uma possível maneira de tratarmos o problema seria considerar $P_{m,1}$ que não satisfaz (II.76) e incluir $[P_{m,1}, H_0] = P_{m,2}$ no conjunto de variáveis de base. E novamente se $P_{m,2}$ não satisfaz (II.76) incluímos $[P_{m,2}, H_0] = P_{m,3}$ no conjunto de variáveis de base. E repetirmos a operação até que a relação de fechamento (II.76) seja obedecida por todos os operadores P_m . Este processo pode, em princípio, nos levar a considerar um número

muito grande de variáveis. Até qual operador incluir no conjunto $\{P_m\}$ é um problema que deve ser resolvido considerando as correlações que são importantes na descrição dos estados macroscópicos do sistema. Se por exemplo para $t \gg \tau_\mu$, uma descrição tipo Hartree-Fock é suficiente para tratar as interações do sistema podemos consistentemente tomar termos só até $[P_{m,1}, H_0]$ e avaliar se este termo, dentro desta aproximação, traz correções relevantes à descrição dos estados macroscópicos do sistema.

Vamos considerar, agora, a chamada aproximação linear nos processos de relaxação⁽²⁵⁾, que consiste em ir até primeira ordem na expansão (II.72), ou seja, o operador $\rho_{irr}(t)$ só depende em primeira ordem do operador de produção de entropia através de $R_1(t)$ dado em (II.73.a). Isto é, a aproximação considera apenas termos até segunda ordem na interação H_1 como relevantes na descrição da evolução temporal dos estados macroscópicos do sistema. Então, tendo em mente que H_1 é relativamente pequeno podemos considerar na avaliação de (II.84.c) que:

$$\sum_n F_n(t+t_1) P_n(t_1) \simeq \sum_n F_n(t) P_n. \quad (II.87)$$

Podemos avaliar o primeiro termo do lado direito de (II.84.c) usando (II.87) e integrando sobre τ a função de correlação $([H_1, P_m], [H_1(t_1), P_n(t_1)] | t)_{(1)}$ escrita na forma (II.36). Considerando também que:

$$\frac{\partial F_n(t+t_1)}{\partial \langle P_j | t+t_1 \rangle} \simeq \frac{\partial F_n(t)}{\partial \langle P_j | t \rangle}, \quad (II.88)$$

e que:

$$\frac{\partial \langle P_j | t \rangle}{\partial F_m(t)} = (P_j; P_n | t)_{(1)}, \quad (\text{II.89})$$

com $(P_j; P_n | t)_{(1)}$ dado em (II.36) podemos também estimar o segundo termo de (II.84.c). Portanto (II.84.c) aferido pelas aproximações (II.87), (II.88) e (II.89), coerentes com a aproximação até segunda ordem em H_1 , é escrito como:

$$J_m^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\{ \langle [H_1(t), [H_1, P_m]] | t \rangle_q + \right. \\ \left. i\hbar \left\langle \sum_n P_n \frac{\partial J_m^{(1)}}{\partial \langle P_n | t \rangle_q} \right| t \right\rangle_q \right\} \quad (\text{II-90})$$

sendo $J_m^{(1)}$ dado em (II.84.b) e:

$$\frac{\partial J_m^{(1)}}{\partial \langle P_n | t \rangle_q} = (\dot{P}_{m(H_1)}; P_n(t_1) | t)_{(1)}. \quad (\text{II.91})$$

Portanto, a equação de transporte generalizada dentro da aproximação linear nos processos de relaxação corresponde a tomar (II.83) como a soma de (II.84.a), (II.84.b) e (II.90). O domínio de validade desta aproximação é aquele onde a variação das variáveis macroscópicas $Q_m(t)$ devida a H_1 é lenta em comparação com a variação causada inicialmente pelo hamiltoniano

H_0 ⁽²⁴⁾. No caso de estudos de processos de relaxação para o equilíbrio se deve ter: o tempo que o sistema demora para alcançar o estado de equilíbrio τ_{eq} deve ser tal que $\tau_{eq} \gg \tau_{\mu}$. Pode-se mostrar que a aproximação linear nos processos de relaxação pode ser empregada para estudar o regime não-linear da termodinâmica dos processos irreversíveis ⁽²⁶⁾.

O método desenvolvido neste capítulo, como já indicamos, foi inicialmente deduzido para o estudo de processos de relaxação onde a interação com o meio ambiente não é relevante. A extensão feita por Seke ⁽¹³⁾ permite o uso deste formalismo para o estudo de processos de não-equilíbrio onde a interação com reservatórios externos é relevante. Seke considera o sistema $S+R$ constituído do sistema de interesse S e os reservatórios R como um sistema isolado, de tal modo que o operador estatístico que descreve este sistema é dado pelo produto direto dos operadores dos sistemas S e R . Tomando as equações de transporte generalizadas para as variáveis do sistema S em termos da interação H_{R-S} entre os sistemas S e R encontra equações que dependem somente das variáveis do sistema S . Se os reservatórios são tomados como ideais, isto é, a distribuição dos reservatórios é estacionária, esta expansão pode ser truncada em ordem zero. Ou seja, as equações de transporte neste caso são dadas na mesma forma como as deduzidas nesta seção e os sistemas S e R são estatisticamente independentes.

Finalizando este capítulo segue, de acordo com o formalismo introduzido, um esquema para descrição de um sistema fora do equilíbrio: (1) considera-se que a hipótese da hierarquia de tempos de relaxação de Bogoliubov seja aplicável ao sistema fora do equilíbrio; (2) então podemos associar um tempo de micro-relaxação τ_{μ} tal que em $t \gg \tau_{\mu}$ o sistema pode ser descrito

por um conjunto reduzido de variáveis macroscópicas $Q_m(t)$, $m = 1, \dots, s \ll \mathcal{N}$ onde $\mathcal{N}$ é o número de graus de liberdade do sistema; (3) inexistente ainda critério universal para escolher o conjunto $\{Q_m(t)\}$ que dê a priori a descrição correta do sistema fora do equilíbrio. Nós, neste trabalho, vamos incluir aquelas que podem ser medidas por uma experiência concernente à situação estudada; (4) as variáveis $Q_m(t)$ são médias de variáveis dinâmicas P_m (operadores) sobre o ensemble de não-equilíbrio caracterizado pelo OENE $\rho_e(t)$ dado em (II.22). Estas médias são feitas como em (II.24) e devem estar em correspondência com os valores medidos experimentalmente; (5) a evolução no tempo dos estados macroscópicos do sistema é dada a partir da solução do conjunto de equações de transporte generalizadas, construídas a partir de $\rho_e(t)$, como as dadas em (II.83) para as variáveis $Q_m(t)$. Ou equivalentemente pela solução das equações (II.78) para as variáveis termodinâmicas intensivas $F_m(t)$ conjugadas às extensivas $Q_m(t)$; (6) estas equações são diferenciais de primeira ordem no tempo, e, então, suscitamos mais uma questão: como escolher as condições iniciais de modo que a solução das equações de transporte seja única. Nos nossos estudos, como veremos no capítulo IV, escolheremos os valores iniciais das variáveis de base a partir de subsídios experimentais pertinentes à situação em estudo.

CAPÍTULO III

SISTEMA EM ESTUDO

III.1. INTRODUÇÃO

Consoante o já discutido no capítulo II, a mecânica estatística e a termodinâmica de não-equilíbrio, atravessam presentemente o estágio preliminar e fundamental de desenvolvimento da conexão íntima entre a teoria e as experiências. É exatamente neste contexto que se insere o nosso interesse pelo estudo de plasmas semicondutores altamente excitados (PSAE). De fato existe considerável número de experiências feitas com os PSAEs utilizando-se diversas técnicas bastante desenvolvidas, como a da espectroscopia de laser ultra-rápido⁽¹⁾ que possibilitam o acompanhamento da evolução temporal dos estados macroscópicos do PSAE em escalas de tempo da ordem de pico- e subpico-segundos ($\leq 10^{-12}$ seg).

Breve manipulação sobre os conceitos envolvidos e um resumo da nomenclatura adotada, que faremos a seguir, certamente facilitará a compreensão da exposição a ser feita a respeito dos PSAE.

III.1.a. PLASMAS SEMICONDUTORES

Usualmente, no âmbito da teoria de estado sólido, o sistema de muitos corpos interagentes de um sólido é tratado (19) recorrendo-se à aproximação de Born-Oppenheimer para separar o movimento dos ions do movimento dos elétrons e (29) tratando os elétrons que interagem entre si via potencial de Coulomb, dentro do escopo da teoria de Landau do líquido de Fermi (2). Nesta teoria o sistema de elétrons com forte interação de pares é substituído por um sistema de novas entidades mais complexas, as quasi-partículas, usando-se uma transformação que conecta ambas representações (3). A teoria de Landau foi estendida por Silin para incorporar efeitos Coulombianos produzidos pelas variações na densidade de carga eletrônica (4), e mais tarde foi generalizada para tratar sistema magnéticos (5), e com excitações de rápida variação espacial (6).

Um sistema de estado sólido tratado nos moldes das duas aproximações acima e sob condições em que os elétrons de fato não são muito sensitivos ao potencial dos ions e não interagem muito fortemente entre si é chamado, muitas vezes, de *plasma de estado sólido* (7). Neste trabalho nós adotaremos a denominação plasma em semiconductor ao referirmos ao sistema semiconductor sob condições de densidade e temperaturas nas quais pares elétrons-buracos ligados (excitons) não estejam presentes e o sistema possa ser visto como um líquido de Fermi de duas componentes: elétrons e buracos no fundo positivo da rede cristalina. Estas condições podem ser expressas em termos de um parâmetro adimensional r_s (8), relacionado com a densidade, eletrônica n por,

$$4 \pi r_s^3 a_o^*^3 / 3 = 1/n, \quad (\text{III.1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr excitônico. O sistema de portadores nos plasmas em semicondutores se encontram na chamada região metálica⁽⁸⁾ geralmente para $1 \leq r_s \leq 6$.

III.1.b. PLASMAS EM SEMICONDUTORES ALTAMENTE EXCITADOS

Consideremos um semicondutor inicialmente em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T . Se $T=0K$ todos os elétrons estão na banda de valência, se $T \neq 0K$ alguns elétrons por excitação térmica deslocam-se para a banda de condução, entretanto este número é ínfimo sendo que para efeito dos cálculos feitos neste trabalho serão desprezados. Consideremos agora que uma fonte externa (um laser ou um campo elétrico, por exemplo), perturba este sistema. Se a perturbação for fraca estaremos dentro do regime da resposta linear e as alterações de propriedades macroscópicas do sistema que possam ocorrer podem ser tratadas como flutuações em torno do estado de equilíbrio. Entretanto, se a perturbação for suficientemente forte para afastar o sistema significativamente do estado de equilíbrio, novos comportamentos e propriedades podem ser observados. Se o plasma em semicondutor é foto-excitado por uma fonte de laser intensa elétrons da banda de valência são transferidos para a banda de condução através da absorção de fótons de energia $\hbar\omega_L$ (com $\hbar\omega_L > E_G$, a energia do gap, para absorção a um fóton e $2\hbar\omega_L > E_G$ para absorção a dois fótons). As concentrações n dos portadores assim gerados podem ser bastante altas se a intensidade do laser incidente for suficientemente alta. A temperatura dos elétrons pode ser bem maior que a temperatura do banho (também dependendo da excitação externa) e, neste caso, ganham muitas vezes o apelido de "elétrons quentes". Da mesma maneira, sob condições de altas excitações, os vá

rios ramos de fônons podem ter sua temperatura elevada a níveis superiores aos do banho. A este plasma em semicondutor sob condições de alta excitação chamaremos de plasma em semicondutor altamente excitado ou abreviadamente PSAE, cientes de que tal nome genérico aplica-se a multilaterais situações e excitações.

Na possibilidade de controlar a densidade de portadores n nos PSAE, como descrito acima, reside uma das grandes qualidades destes sistemas. Pois variando n variamos r_s , expresso em (III.1), e podemos estudar a já mencionada região metálica para plasmas em semicondutores ($1 \leq r_s \leq 6$) que é de particular interesse no estudo das propriedades do gás de elétrons ^{(7), (8)}.

O PSAE é um sistema que se encontra fora do equilíbrio térmico e que (1) pode relaxar para um estado de equilíbrio se a fonte externa perturbadora for desligada ou (2) evoluir para estados estacionários fora do equilíbrio se a fonte externa de excitação for mantida. Nos dois casos está pressuposta a existência de algum mecanismo de relaxação da energia absorvida pela excitação para fora do sistema, como, por exemplo, a difusão de calor para um banho térmico em contato com o sistema. No presente trabalho estamos interessados no estudo mecânico estatístico do PSAE na situação (2). Entretanto abordaremos inicial e brevemente as experiências e os desenvolvimentos teóricos mais pertinentes à situação (1), dado que os maiores avanços na área de mecânica estatística de não-equilíbrio realizados até hoje, assim como estudo das propriedades microscópicas e efeitos de muitos corpos, foram feitos com os PSAE nesta situação.

III.1.c. DESENVOLVIMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS COM OS PSAE

Das experiências realizadas com PSAE, as mais frutíferas, por uma série de vantagens ⁽¹⁾, são aquelas em que se em-

prega o laser como fonte de excitação externa. Nos casos que citaremos nesta sub-seção, o plasma semiconductor é excitado por um forte pulso de laser, e se estuda as propriedades do sistema quando o laser é retirado.

O plasma semiconductor altamente foto-excitado é um sistema que permite a obtenção de respostas óticas muito precisas e reveladoras das propriedades de não-equilíbrio do sistema. Já em 1969, J. Shah e R.C.C. Leite⁽⁹⁾ observaram o efeito dos elétrons quentes sobre os espectros de foto-luminescência do GaAs e CdSe. Verificaram também experimentalmente quais os principais mecanismos de perda da energia ganha pela excitação do laser, sendo para semicondutores polares: interação entre portadores e fônons longitudinais óticos. Também mostraram a possibilidade de definir uma "temperatura efetiva" de portadores sendo que os elétrons e buracos se termalizam em tempos muito pequenos como resultado da interação Coulombiana de longo alcance. Resultados estes que foram ao encontro com os fundamentos teóricos já estabelecidos na área⁽¹⁰⁾ e vieram a dar posteriormente contribuições ao estudo teórico da evolução temporal dos estados macroscópicos do sistema a partir de argumentos da mecânica estatística de não-equilíbrio. Posteriormente, em 1975, E.A. Meneses e R.C.C. Leite⁽¹¹⁾ comprovaram experimentalmente o deslocamento de pico do espectro de luminescência de um semiconductor polar à medida que aumentavam a intensidade de excitação. Este tipo de comportamento foi justificado pela presença de uma distribuição de não-equilíbrio de fônons longitudinais óticos e dos elétrons.

P.A. Wolff⁽¹²⁾ indica a relevância do estudo do espalhamento de luz causado pelos elétrons que se movem individualmente no plasma em semiconductor para verificar propriedades do gás de elétrons. Esta parte do espectro, chamado de espalhamento de partícula única, em contraposição à parte do espalhamento devido

ao movimento coletivo dos elétrons no plasma^{(7), (12)}, pode ser usada para obter teoricamente a distribuição de velocidades eletrônica no plasma semicondutor. Em 1975, Reiko S. Turtelli et al.⁽¹³⁾ desenvolveram uma técnica experimental para estudar o espalhamento Raman na qual a distribuição de não-equilíbrio de portadores em um semicondutor é gerada por absorção a dois fótons de um laser pulsado. Observaram igualmente as distribuições maxwellianas de velocidade para intensidades de excitação não muito fortes. Para excitações mais fortes verificaram⁽¹⁴⁾ teórica e experimentalmente distorções das distribuições maxwellianas previstas inicialmente teoricamente por Wolff. Este é um resultado muito interessante por demonstrar o efeito de interação de muitos corpos e servir como medida da função de interação entre duas quasi-partículas⁽⁸⁾ da teoria fenomenológica de Landau.

Os avanços acima relatados foram, em essência, aqueles que abriram a porta para um novo campo de estudos teóricos relacionado com fenômenos que ocorrem em sistemas longe do equilíbrio térmico. Como exemplo, vale mencionar os cálculos que foram feitos usando um modelo de elétrons quentes^{(10), (15)} para obter teoricamente a sessão de espalhamento⁽¹⁶⁾ de fótons por elétrons quentes, cálculos estes que ajustaram entre outros os dados experimentais citados acima. Estas investigações preliminares dentro do campo da mecânica estatística de não-equilíbrio se restringiram ao estudo de respostas óticas do sistema que, embora sendo de não-equilíbrio, não dependem explicitamente do tempo. Isto é, supõe-se que no tempo em que a medida está sendo feita as variáveis termodinâmicas (temperatura, potencial químico, etc.) não estejam variando muito no tempo e o modelo de elétrons quentes é uma extensão do ensemble estatístico de equilíbrio com as variáveis termodinâmicas tomadas como fenomenológicas (a partir dos experimentos).

A investigação da evolução temporal dos PSAE se tornou possível graças ao desenvolvimento da técnica de espectroscopia de laser ultra-rápida^{(1), (17)} que chamaremos de ELUR. O experimento consiste, geralmente, em iluminar um semiconductor por radiação de laser intensa gerando uma concentração de portadores muito alta. Este laser é então desligado e um segundo laser mais fraco é usado para obter espectros de absorção, espalhamento ou luminescência que permitem observar a evolução do sistema em escalas de tempo da ordem de pico-segundo. O acompanhamento teórico das experiências feitas com ELUR^{(18), (19), (20), (21)}, assim como a cinética de evolução dos processos de relaxação dos PSAE, foram estudados através de formalismo da mecânica estatística de não-equilíbrio^{(22), (23)}, mais especificamente o método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev⁽²⁴⁾.

A partir dos estudos teóricos, das referências acima, que acompanham a relaxação para o equilíbrio de PSAEs em situações cujas respostas óticas são obtidas através de experimentos feitos com ELUR, foi possível estabelecer o conjunto de variáveis termodinâmicas de base que descrevem satisfatoriamente os estados macroscópicos do sistema em questão. Assim tornou-se verificável, resolvendo-se as equações cinéticas de evolução para estas variáveis usando as condições iniciais obtidas das experiências, que a descrição teórica elaborada é muito adequada, já que conclusões teóricas concordam com os dados experimentais. A visão da viabilidade da aplicação do método de Zubarev obtida nestes trabalhos nos permite afirmar que este método, assim como a escolha das variáveis de base, podem ser aplicados para uma grande variedade de situações com os plasmas em semicondutores polares altamente fotoexcitados em que respostas óticas que possam ser obtidas sejam coerentes com os experimentos com ELUR.

Neste trabalho, como será relatado no capítulo V, estenderemos esses resultados estudando plasmas em semicondutores polares sob condições de fotoexcitação contínua. Trataremos brevemente da evolução do seu estado termodinâmico, e nos concentraremos na determinação e análise dos estados estacionários resultantes, e possíveis instabilidades levando a formação de estruturas dissipativas.

III.2. HAMILTONIANA DO SISTEMA

O sistema a ser estudado se constitui de uma amostra semicondutora exposta à iluminação contínua de um laser e em contato com um banho térmico à temperatura T_B . Este é, portanto, um sistema aberto sujeito à vínculos externos que o mantém fora do equilíbrio térmico. No presente trabalho nos restringimos ao estudo dos estados macroscópicos de não-equilíbrio de semicondutores polares, de gap direto e intrínsecos (sem impurezas). Consideramos também que os pares de elétrons e buracos foto-excitados são criados através do processo de transição interbanda direto por meio de absorção a um fóton. Neste processo cada par de portadores criado adquire excesso de energia cinética $\hbar\omega_L - E_g$, onde E_g é a energia do "gap" e ω_L é a frequência do laser incidente, que é dissipada por diferentes canais de interação. Para o caso especificado acima, os canais mais importantes são⁽¹⁰⁾: espalhamento com fônons longitudinais óticos (LO); com fônons transversais óticos (TO); com os fônons acústicos (A); e processos de recombinação onde estão envolvidos criação ou aniquilação de fótons. A energia absorvida pelos fônons LO e TO no processo de espalhamento com os portadores é dissipada através de interação com os fônons A que por sua vez relaxam sua energia para o banho térmico. Estes processos assim como os sub-sistemas que estão envolvidos estão mostrados esquematicamente na figura 1.

A hamiltoniana do sistema descrito acima é dada por H tal que:

$$H = H_0 + H_1, \quad (\text{III.2})$$

sendo H_0 a hamiltoniana referente a cada sub-sistema:

$$H_0 = H_P + H_{LO} + H_{TO} + H_A + H_F, \quad (\text{III.3})$$

sendo H_P a hamiltoniana dos portadores, H_{LO} a hamiltoniana dos fônons LO, H_{TO} dos fônons TO, H_A dos fônons A e H_F dos fótons; H_I diz respeito às várias interações entre os sub-sistemas e entre estes com o meio exterior (laser e banho térmico).

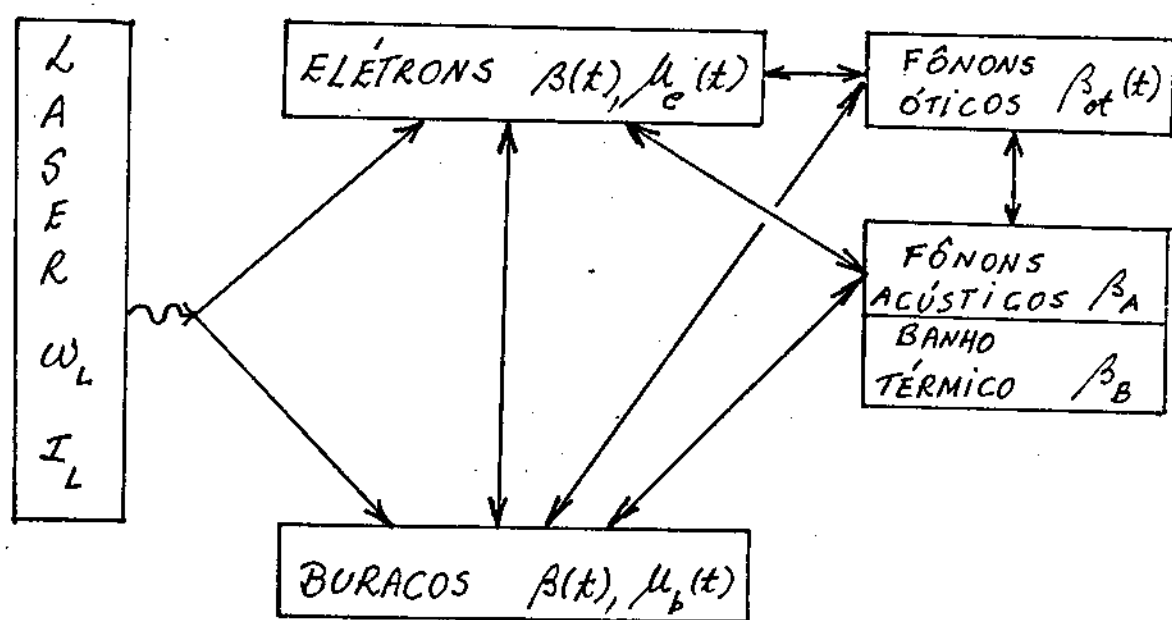


Fig. 1 - Descrição dos processos ocorrendo em um plasma semicondutor altamente foto-excitado em um experimento com espectroscopia de laser ultra-rápida. São mostrados os sub-sistemas considerados: elétrons, buracos, fônons e fônons A assim como as variáveis intensivas de não equilíbrio associadas $\{\beta_m(t)\}$. Supomos fônons A em equilíbrio com o banho térmico.

Descreveremos os portadores dentro da aproximação da massa efetiva usando duas bandas parabólicas: uma banda de valência e a banda de condução, como está mostrado na figura 2.a. A aproximação de bandas parabólicas no caso em estudo, onde a excitação do sistema se dá via transição interbanda por absorção de fótons e para o qual procuramos respostas óticas, apresenta-se satisfatória. De fato, nas transições inter-banda envolvendo fótons de uma só frequência são os estados ao redor de $|\vec{k}| = 0$ que fornecem maiores contribuições⁽²⁵⁾. Dentro deste esquema e adotando a representação elétron burado (ver figura 2.b) podemos escrever a hamiltoniana do subsistema de portadores H_P^T como:

$$H_P^T = H_p + H_c, \quad (III.4)$$

com:

$$H_p = H_e + H_b, \quad (III.5)$$

tal que:

$$H_e = \sum_{\vec{k}} (E_{\vec{k}}^e + E_G) c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}, \quad (III.6)$$

com

$$E_{\vec{k}}^e = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e}, \quad (III.6.a)$$

a relação de dispersão da energia dos elétrons, m_e a massa efetiva de elétrons, $c_{\vec{k}}^+$ e $c_{\vec{k}}$ operadores de criação e aniquilação de elétrons no estado $\vec{k}$;

$$H_b = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}}^b b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}}, \quad (\text{III.7})$$

com

$$E_{\vec{k}}^b = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}, \quad (\text{III.7.a})$$

a relação de dispersão de energia para buracos dada a partir do esquema da figura 2.b, m_b a massa efetiva de buracos e $b_{\vec{k}}^{\dagger}$, $b_{\vec{k}}$ operadores de criação e aniquilação de buracos no estado $\vec{k}$; e, finalmente o último termo de (III.4) é relativo a interação coulombiana entre portadores sendo dada por:

$$H_c = \sum_{\substack{\vec{Q}_1, \\ \vec{k}_1, \vec{k}_2}} \left\{ V(\vec{Q}_1) c_{\vec{k}_1 + \vec{Q}_1}^{\dagger} c_{\vec{k}_2 - \vec{Q}_1}^{\dagger} c_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} + c.c. \right\} +$$

$$\sum_{\substack{\vec{Q}_1, \\ \vec{k}_1, \vec{k}_2}} \left\{ V(\vec{Q}_1) b_{\vec{k}_1 + \vec{Q}_1}^{\dagger} b_{\vec{k}_2 - \vec{Q}_1}^{\dagger} b_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_2} + c.c. \right\} +$$

$$\sum_{\substack{\vec{Q}_1, \\ \vec{k}_1, \vec{k}_2}} \left\{ V(\vec{Q}_1) c_{\vec{k}_1 + \vec{Q}_1}^{\dagger} c_{\vec{k}_2 - \vec{Q}_1}^{\dagger} b_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_2} + c.c. \right\}, \quad (\text{III.8})$$

com

$$V(\vec{Q}_1) = \frac{4\pi e^2}{Q_1^2 \epsilon_0}, \quad (\text{III.8.a})$$

a transformada Fourier do potencial de interação coulombiano sen

do e a carga do elétron e ϵ_0 a constante dielétrica estática.

No desenvolver dos cálculos trataremos os elétrons e buracos dentro da teoria de quasi-partículas de Landau, sendo que a interação coulombiana dada em (III.8) será tratada dentro da aproximação de fase aleatória (a ser descrita no capítulo IV).

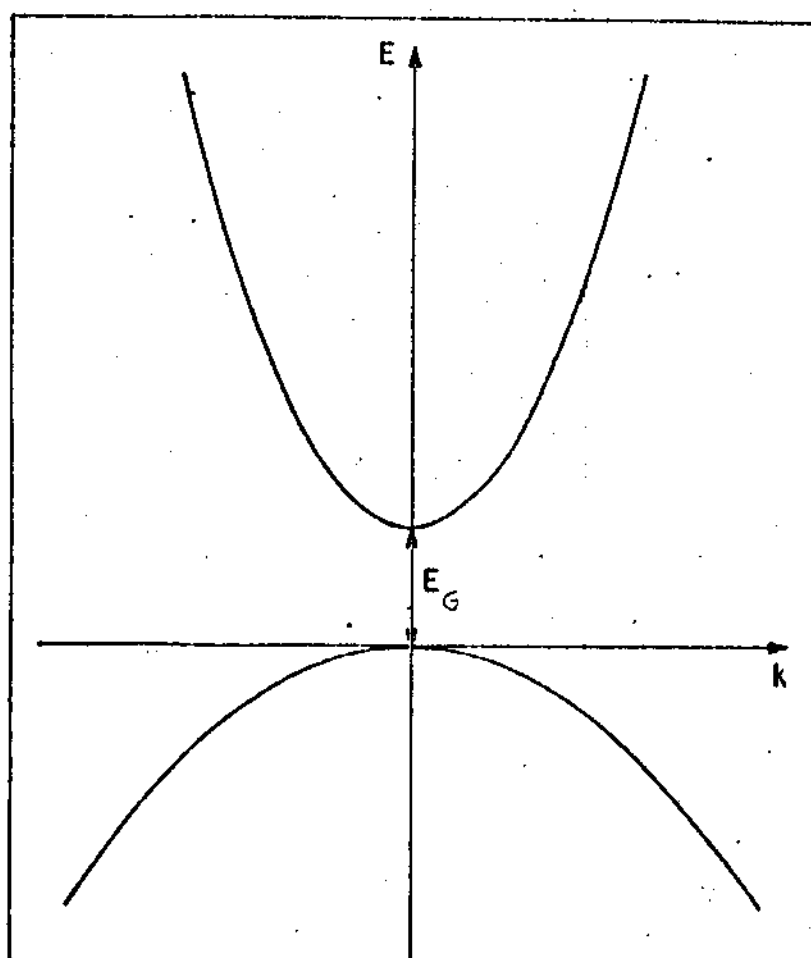


Fig. 2.a - Esquema de níveis de energia adotado para descrever o semicondutor com duas bandas parabólicas: valência e condução E_G é a energia do "gap".

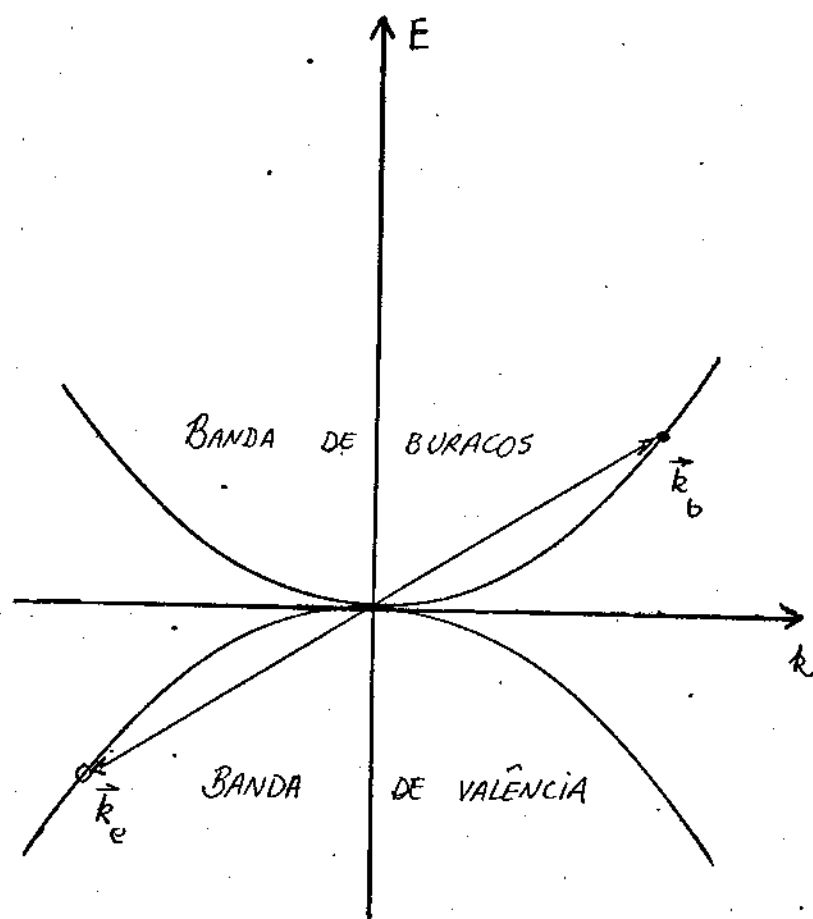


Fig. 2.b - Na representação elétron-buraco a banda de valência é revertida para cima construindo assim a banda de buraco, como indicado na parte superior da figura. Assim temos que $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$ e $\epsilon_{\vec{k}_b}^b = -\epsilon_{\vec{k}_e}^e$ com $\vec{k}_e = \vec{k}_{\text{elêtron de valência}}$. No que segue denominaremos $\epsilon_{\vec{k}_b}^b = \epsilon_{\vec{k}}^b$ para simplificar a notação. Notamos também que a massa efetiva de buraco é positiva.

Os segundo, terceiro e quarto termos em H_0 (dado em (III.3)) dizem respeito às hamiltonianas de cada ramo de fônon considerado $\gamma = \text{LO, TO, A}$, respectivamente, sendo que cada uma pode ser escrita na forma geral:

$$H_{\gamma} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}}^{\gamma} a_{\gamma, \vec{q}}^{\dagger} a_{\gamma, \vec{q}} \quad , \quad (\text{III.9})$$

com $a_{\gamma, \vec{q}}^{\dagger}$, $a_{\gamma, \vec{q}}$ os operadores de criação e aniquilação dos fônons do modo de vetor de onda $\vec{q}_{\gamma}$ do ramo γ ; $\hbar \omega_{\vec{q}}^{\gamma}$ é a relação de dispersão do ramo γ com $\omega_{\vec{q}}^{\gamma}$ a frequência correspondente sendo que: para $\gamma = \text{LO}$,

$$\hbar \omega_{\vec{q}}^{\text{LO}} = \hbar \omega^{\text{LO}} = k_B \theta_E \quad , \quad (\text{III.10})$$

sendo ω^{LO} , independente do vetor de onda $\vec{q}$, a frequência do fônnon ótico longitudinalmente polarizado, θ_E a temperatura de Einstein e k_B a constante de Boltzmann; para $\gamma = \text{T}_0$ temos,

$$\hbar \omega_{\vec{q}}^{\text{T}_0} = \hbar \omega^{\text{T}_0} \quad , \quad (\text{III.11})$$

sendo ω^{T_0} independente de $\vec{q}$, a frequência característica do modo ótico transversalmente polarizado. Temos que para um cristal polar os dois modos de fônons óticos saem de $\vec{q} = \vec{0}$, sendo que o ramo longitudinal fica acima, e vale:

$$\omega_{\text{LO}}^2 / \omega_{\text{T}_0}^2 = \epsilon_0 / \epsilon_{\infty} \quad , \quad (\text{III.12})$$

chamada relação de Lyddane-Sachs-Teller⁽²⁵⁾, com,

$$\epsilon_0 = \epsilon(\omega = 0) \quad , \quad (\text{III.13})$$

ou seja, a constante dielétrica calculada a frequência ω nula (constante dielétrica estática, já citada anteriormente) e

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon(\omega \rightarrow \infty), \quad (\text{III.14})$$

representa a constante dielétrica à frequências muito altas, usualmente medida a partir de observações do índice de refração do material para $\omega \gg \omega_{\text{TO}}$ ⁽²⁵⁾. Ambas ϵ_0 e ϵ_{∞} são constantes características do material.

Para $\gamma = A$, descrevemos o terceiro ramo de fônons considerado, os fônons acústicos cuja relação de dispersão no modelo de Debye é:

$$\hbar \omega_q^A = \hbar s q, \quad (\text{III.15})$$

com s a velocidade do som no meio considerado, e desprezamos as diferenças com as velocidades de propagação dos modos transversais.

Assim H_{LO} , H_{TO} e H_A são as hamiltonianas dos sub-sistemas fônons LO, TO e A com as relações de dispersão dadas em (III.10), (III.11) e (III.15) respectivamente. Notamos que os hamiltonianos para os sub-sistemas fônons são livres (ao contrário do caso do sub-sistema de portadores onde há a interação coulombiana) visto que processos de interação que só envolvem fônons do mesmo ramo γ não podem ocorrer de acordo com as regras de seleção baseadas na conservação do momento e energia dos fônons ⁽²⁶⁾.

O último termo de (III.3) diz respeito à hamiltoniana livre dos fótons absorvidos ou emitidos nos processos de transição interbanda que possam ocorrer no sistema,

$$H_F = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}}^F f_{\vec{q}}^{\dagger} f_{\vec{q}} \quad , \quad (\text{III.16})$$

sendo

$$\hbar \omega_{\vec{q}}^F = \hbar c q / \epsilon_0^{1/2} \quad , \quad (\text{III.17})$$

onde c é a velocidade de luz e $\vec{q}$ o momento do fóton, $f_{\vec{q}}^{\dagger}, f_{\vec{q}}$ operadores de criação e aniquilação de fótons no estado $\vec{q}$.

Agora vamos definir a hamiltoniana de interações H_1 entre os sub-sistemas, o segundo termo de H em (III.2), que pode ser escrita como:

$$H_1 = H_{P-\gamma} + H_{P-\text{Laser}} + H_{P-R} + H_{LO-A} + H_{TO-A} \quad , \quad (\text{III.18})$$

porquanto que $H_{P-\gamma}$ diz respeito às interações entre os portadores (elétrons e buracos) e o ramo de fônon γ e é dada de forma genérica por:

$$H_{P-\gamma} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} C_e^{\gamma}(\vec{q}) \left(a_{\vec{k}, -\vec{q}}^{\dagger} + a_{\vec{k}, \vec{q}} \right) c_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} c_{\vec{k}} +$$

$$\sum_{\vec{k}, \vec{q}} C_b^{\gamma}(\vec{q}) \left(a_{\vec{k}, -\vec{q}}^{\dagger} + a_{\vec{k}, \vec{q}} \right) b_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{k}} \quad (\text{III.19})$$

sendo $C_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})$ o elemento de matriz de interação de portadores $\alpha = \underline{e}$

(elétrons) ou $=b$ (buracos) com os fônons γ tomado entre os estados de Bloch de portadores de vetor de onda $\vec{k}$ e vetor de onda $\vec{k} \pm \vec{q}$ ou seja $C_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})$ vai ser avaliado somente para transições em que é emitido um único fônon ou absorvido um único fônon⁽¹⁰⁾.

Quando nos referimos à H_{P-LO} , hamiltoniana de interação dos portadores com os fônons LO ($\gamma = LO$) o elemento de matriz $C_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})$ concernente a este processo de espalhamento ótico polar é dado usando teoria de perturbação para tratar a interação elétron-fônon por⁽²⁷⁾:

$$|C_{\alpha}^{LO}(\vec{q})| = 4\pi \gamma_{\alpha} (\hbar \omega_{LO})^2 (\hbar^2 / 2m_{\alpha} \hbar \omega_{LO})^2 / V q^2 =$$

$$|C_{\alpha}^{LO}|^2 / q^2, \quad (III.20)$$

sendo γ a constante de Fröhlich:

$$\gamma_{\alpha} = \frac{e^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{m_{\alpha}}{2\hbar \omega_{LO}} \right)^2, \quad (III.21)$$

onde ϵ_0 e ϵ_{∞} foram definidas em (III.13) e (III.14), m_{α} a massa efetiva de $\alpha = e$ ou b , ω_{LO} frequência sem dispersão dos fônons LO definida em (III.10), e a carga do elétron e V o volume da amostra. A interação portador-fônon LO é, em geral, para a maioria dos semicondutores polares, bem mais intensa que a interação dos portadores com os outros modos de fônons. Este resultado já observado experimental e teoricamente⁽¹⁰⁾, será confirmado neste trabalho (capítulo IV).

A interação dos portadores com os fônons transversais óticos (TO) é de caráter não polar e C_{α}^{TO} é dado, tal que⁽¹⁰⁾:

$$|C_{\alpha}^{TO}|^2 = (E_{1,\alpha}^{ot})^2 \hbar \omega_{TO} / 2Vg s^2, \quad (III.22)$$

onde $E_{1,\alpha}^{ot}$ é a intensidade do potencial de deformação ótica, g a densidade do material, s a velocidade do som no meio, V volume ativo da amostra e ω_{TO} dado em (III.11) e (III.12).

A interação dos portadores com os fônons longitudinais acústicos (A) é via potencial de deformação, ou seja, o espalhamento é devido à deformação causada pelas ondas de espalhamento elásticas. O elemento de matriz de interação C_{α}^A é calculado levando em conta deformações pequenas e é tal que⁽²⁷⁾:

$$|C_{\alpha}^A|^2 = (E_{1,\alpha}^a)^2 \hbar q^2 / 2Vg s^2, \quad (III.23)$$

com $E_{1,\alpha}^a$ a intensidade do potencial de deformação (característico do material). A contribuição dos fônons transversais acústicos para o espalhamento com os portadores é nula e por isto estes fônons não foram considerados como sub-sistemas.

Os quarto e quinto termos de H_1 em (III.18) são relativos à interação do campo eletromagnético com os elétrons do semiconductor, cujo operador de interação é dado na forma usual,

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t), \quad (III.24)$$

onde $\vec{p}$ é o momento linear dos elétrons, $\vec{A}(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t)\hat{e}$ o vetor potencial, $\hat{e}$ o vetor de polarização do campo elétrico da radiação, m a massa do elétron livre. Esta energia de interação contribui para os processos inter-banda nos quais é absorvido um fóton com a criação de um par elétron-buraco ou emitido fóton com a destruição do par elétron-buraco. O quarto termo de H_1 corresponde à absorção de fótons do laser incidente de frequência ω_L e pode ser escrito como segue:

$$H_{p-Laser} = \sum_{\vec{k}} G_L f_{\vec{q}_L} c_{\vec{k}+\vec{q}_L}^\dagger b_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} G_L^* f_{\vec{q}_L}^\dagger c_{\vec{k}} b_{\vec{k}+\vec{q}_L}^\dagger, \quad (\text{III.25})$$

onde $f_{\vec{q}_L}^\dagger$, $f_{\vec{q}_L}$ representam operadores de criação e destruição de fótons no estado de vetor de onda $\vec{q}_L$, tal que $\hbar\omega_L = \hbar \frac{c}{\epsilon_0^{1/2}} q_L$, sendo portanto $\vec{q}_L$ fixo. O elemento de matriz de interação G_L do campo de laser com os portadores é calculado a partir de (III.24) tomado entre as bandas de valência e condução (sua expressão explícita está dada no capítulo IV). Usualmente⁽²⁸⁾ o módulo do vetor de onda do fóton $|\vec{q}_L|$ é muito menor que k do elétron de modo que $\vec{k} + \vec{q}_L \approx \vec{k}$. Esta aproximação permite dizer que as transições inter-banda são representadas por retas verticais no diagrama $\epsilon_{\vec{k}}$ versus k da figura 2.a.

O quinto termo de H_1 em (III.18) se refere aos processos de recombinação de pares elétrons-buraco nos semicondutores. Neste estudo vamos levar em conta somente processos de recombinação direta que são de primeira ordem e desprezar recombinação assistida por fônons ou plasmons assim como efeito Auger

que representam processos de segunda ordem na interação, estas parecem ser boas aproximações para semicondutores⁽²⁹⁾. Assim H_{P-R} é dado por

$$H_{P-R} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\beta} G_R(\vec{q}) f_{\vec{k}, \beta} c_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \beta} G_R^*(\vec{q}) f_{\vec{q}, \beta}^{\dagger} c_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}+\vec{q}}, \quad (\text{III.26})$$

sendo $\vec{q}$ o momento do fóton envolvido no processo, β a polarização e $G_R(\vec{q})$ o elemento de matriz de interação dos portadores com os fótons tomado entre a banda de valência $|v\rangle$ e a banda de condução $|c\rangle$ sendo tal que na aproximação dipolar temos⁽³⁰⁾:

$$|G_R(\vec{q})|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} \left(\frac{2\pi \hbar c}{V_q \epsilon_{\infty}} \right) |\langle c, \vec{k}+\vec{q} | \vec{p} \cdot \hat{e} | v, \vec{k} \rangle|^2, \quad (\text{III.27})$$

como já mencionamos $|\vec{q}| \ll |\vec{k}|$ e portanto no caso da recombinação radiativa espontânea, um elétron decai da banda de valência para a banda de condução emitindo um fóton (processo devidamente representado na figura 2.a como uma reta vertical). Além do processo de recombinação radiativa espontânea, podemos também atentar para a recombinação estimulada⁽²⁵⁾. Entretanto este processo não é relevante no nosso caso, pois a população de fótons do sistema, mesmo em condições de alta excitação, não é apreciável.

O elemento de matriz do momento linear $\vec{p}$ entre as bandas de valência e condução em (III.27) pode ser avaliado para k próximo de zero, ou seja, no extremo das bandas, usando teoria de perturbação sendo dado por⁽³¹⁾:

$$|p_{vc}|^2 = \left| \langle c \vec{k} = \vec{0} | \vec{p} \cdot \hat{e} | v \vec{k} = 0 \rangle \right|^2 = m^2 E_G / 2 m_\alpha. \quad (\text{III.28})$$

Como as transições óticas inter-banda ocorrem envolvendo principalmente os estados próximos de $\vec{k} = \vec{0}$ ⁽²⁵⁾ esta é uma ótima aproximação para o caso em estudo.

Finalmente, o último termo de H_1 em (III.18) é $H_{\text{LO-A}}$ que se refere à interação dos fônons longitudinais óticos com os fônons acústicos. Dentre os possíveis processos anarmônicos referentes a este tipo de interação consideramos somente os que três fônons estão envolvidos de modo que $H_{\text{LO-A}}$ vem dado por:

$$H_{\text{LO-A}} = \sum_{\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}''} M(\vec{q}'' \rightarrow \vec{q} + \vec{q}') \sigma_{\vec{q}''} a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}'}^+ + \text{C. H.} \quad (\text{III.29})$$

tal que $\sigma_{\vec{q}''}^+$, $\sigma_{\vec{q}''}$ são operadores de criação e destruição de fônons LO e $a_{\vec{q}'}^+$, $a_{\vec{q}'}$ operasores de criação e destruição de fônons A; os vetores de onda devem satisfazer a condição de interferência:

$$\vec{q}'' - \vec{q}' - \vec{q} = \vec{G}, \quad (\text{III.30})$$

onde $\vec{G}$ é um vetor de onda da rede recíproca ou zero. Aqui não consideraremos processos de "Umklapp" ⁽²⁶⁾ e assim $\vec{G} = \vec{0}$; o elemento de matriz $M^{\text{LO-A}}(\vec{q}'' \rightarrow \vec{q} + \vec{q}')$ trataremos em forma fenomenológica na aproximação do tempo de relaxação ⁽³²⁾.

III.3. ESCOLHA DAS VARIÁVEIS DE BASE PARA O PSAE

Estudaremos nesta seção a hierarquia dos tempos de relaxação e a escolha das variáveis de base (definidos no capítulo II) nas situações em que o plasma semiconductor altamente excitado descrito pela hamiltoniana (III.2) seja submetido às experiências onde respostas óticas são obtidas por espectroscopia de laser ultra-rápida. Como discutido em III.1.c. Esquematicamente os processos ocorrendo com o PSAE em um experimento com ELUR é dado na figura 1.

Vamos nos concentrar primeiro no estudo da dependência do tempo de microrelaxação τ_μ (definido no capítulo II como sendo o tempo necessário para que muitos microprocessos no sistema desequilibrado estejam já atenuados e onde se dá a primeira contração no número de variáveis necessárias para descrever o sistema) com os processos ocorrendo no sub-sistema de portadores (elétrons e buracos). Seja t_i tempo imediatamente posterior ao início da ação do laser. Temos que em $t = t_i$ os portadores vão ser descritos por distribuições marcadamente centradas na energia que caracteriza o estado para o qual foram excitados. Entretanto estas distribuições vão variar muito rapidamente no tempo dado que as colisões entre os portadores através da interação de Coulomb é extremamente forte neste estágio. Se estimarmos $\tau_c = r_c / \bar{v}$, onde r_c é da ordem do alcance da força Coulombiana e $\bar{v}$ da ordem de magnitude da velocidade térmica dos elétrons, como o tempo necessário para os portadores se termalizarem entre si, então para $t > \tau_c$ os elétrons atingem um estado em que podem ser descritos por uma única quasi-temperatura^{(9), (13), (14)}. O tempo τ_c , que é da ordem do tempo de uma colisão, é para o caso do PSAE em experimentos típicos estimado da ordem de sub-pico-segundos^{(10), (19), (21)}. Portanto temos que o tempo de micro-relaxação τ_μ deve ser tal

$\tau_{\mu} > \tau_c$, e sua avaliação depende de cada material e da intensidade de I_L e da frequência ω_L do laser incidente. Devemos ter que em $t > \tau_{\mu}$ já estejam estabelecidos no sistema uma concentração e quasi-temperaturas de portadores tais que este sub-sistema se encontra do lado metálico da transição de Mott e possa ser tratado como um líquido de Fermi de elétrons e buracos.

Para $t > \tau_{\mu}$ os estados macroscópicos dos portadores podem ser descritos instantaneamente por uma função de distribuição de uma única partícula e, é claro, o número de variáveis necessárias para descrever o sub-sistema de portadores é extremamente reduzido em relação ao número de variáveis necessárias no estágio inicial $t_i < t \ll \tau_{\mu}$. É importante ressaltar que uma única distribuição de quasi-partículas é usada para descrever a distribuição de todos os portadores presentes no sistema somente instantaneamente. A evolução no tempo das macrovariáveis que caracterizam o sistema é dada de acordo com as equações de transporte generalizadas propostas no capítulo II e é governada pelas interações dos portadores com os outros sub-sistemas, e o efeito da interação Coulombiana entre portadores é incorporado na descrição do sistema através da aproximação das fases aleatórias. Neste procedimento temos que os estados do sistema resultam descritos por funcionais da função de distribuição de quasi-partículas. Este ponto ficará mais claro no capítulo IV quando os cálculos explícitos para a resolução numérica das equações de evolução serão feitos.

Para $t > \tau_{\mu}$ mas muito próximo de τ_{μ} os fônons óticos ainda não estão termalizados entre si. De fato, como já observado experimental⁽³²⁾ e teoricamente⁽³³⁾ os diferentes modos de fônons alcançam sua termalização interna num processo em que cada um dos modos entra individualmente em equilíbrio com o sistema de portadores. Assim o tempo que os fônons óticos demoram

para se termalizarem está ligado com a taxa de transferência de energia governada pela interação portador-fônons óticos, e define um segundo estágio cinético caracterizado pelo tempo de relaxação $\tau_{ot} > \tau_{\mu}$ (τ_{ot} costuma ser da ordem de alguns pico-segundos (22), (23) dependendo da situação considerada). Portanto para $\tau_{\mu} < t < \tau_{ot}$ teríamos que levar em conta, na descrição dos estados macroscópicos do sistema, variáveis de fônons óticos que dependem de todos os modos de fônons óticos caracterizados pelo vetor de onda $\vec{q}$, com $\vec{q}$ sobre a zona de Brillouin. Entretanto as investigações feitas até agora sobre o assunto (32), (33), (34) mostram que são os fônons óticos com $\vec{q}$ próximo do centro de zona que participam mais efetivamente nos processos de relaxação dos portadores. Baseados nestes resultados faremos o "Ansatz" de que os fônons óticos possam ser descritos por uma única quasi-temperatura mesmo no primeiro estágio cinético $\tau_{\mu} < t \ll \tau_{ot}$. Os resultados baseados nesta hipótese podem não ser muito bons para o primeiro estágio cinético. Mas como estamos interessados (capítulo IV) no estudo dos estados estacionários do PSAE, e estes se estabelecem em tempos $t \gg \tau_{ot}$, esta é sem dúvida uma boa aproximação nos casos a serem tratados nesta tese.

Além da influência dos portadores e dos fônons óticos na determinação de τ_{μ} temos que considerar os efeitos dos outros sub-sistemas (figura 1). Quanto ao sub-sistema de fótons consideraremos que o único processo de relaxação do sistema em que participam é aquele devido à recombinação radiativa espontânea de portadores como já discutido em III.2 e consideraremos que a população de fótons envolvida neste processo é desprezível. Desta maneira as macro-variáveis associadas ao sub-sistema de fótons não serão levadas em conta na descrição dos estados macroscópicos do PSAE. Neste trabalho só vamos considerar intensidades de laser I_L na faixa em que $I_L \ll 1 \text{ MW/cm}^2$ o que implica em

um aquecimento desprezível do sistema de fônons acústicos⁽³⁵⁾, assim seu estado termodinâmico é tomado como estacionário e caracterizado pela temperatura T_B do banho térmico.

Portanto para $t > \tau_\mu$, com as aproximações e considerações feitas acima, escolhemos como conjunto de macrovariáveis de base $\{Q_m(t)\}$ relevante na descrição dos estados macroscópicos do PSAE, em situações em que respostas óticas são obtidas a partir de ELUR (figura 1), as seguintes:

$$\begin{aligned} E_p(t) & \text{ a energia dos portadores tal que } E_p(t) = \langle H_p | t \rangle \\ N_e(t) & \text{ concentração de elétrons tal que } N_e(t) = \langle n_e | t \rangle \\ N_b(t) & \text{ concentração de buracos tal que } N_b(t) = \langle n_b | t \rangle \\ E_{opt}(t) & \text{ energia dos fônons óticos tal que } E_{opt}(t) = \langle H_{opt} | t \rangle, \end{aligned}$$

(III.31)

com P_m , as variáveis dinâmicas associadas ao conjunto $\{Q_m(t)\}$:

H_p , hamiltoniana livre dos portadores

$n_e = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}$, o operador número de elétrons

$n_b = \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}$, o operador número de buracos

H_{opt} , hamiltoniana livre de fônons óticos

(III.32)

e as médias $\langle \dots | t \rangle$ são tomadas tal que a relação $\langle \dots | t \rangle = \langle \dots | t \rangle_q = \text{Tr}(\rho_q(t) \dots)$ seja satisfeita onde $\rho_q(t)$ (expresso formalmente em (II.10)) é o operador estatístico de quasi-equilíbrio que para o caso específico com $\{P_m\}$ dados em (II.32) é obtido pelo formalismo da maximização da entropia estatística (capítulo II), como:

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\phi(t) - F_1(t) H_p - F_2(t) n_e - F_3(t) n_b - F_4(t) H_{ot.} \right\}$$

(III.33)

com

$$\phi(t) = \ln T_h \exp \left\{ - \left(F_1(t) H_p - F_2(t) n_e - F_3(t) n_b - F_4(t) H_{ot.} \right) \right\},$$

(III.34)

e os multiplicadores de Lagrange $\{F_m(t)\}$ estão relacionados com as macrovariáveis $\{Q_m(t)\}$ pela expressão (II.30) podendo ser interpretados como variáveis intensivas termodinamicamente conjugados às variáveis extensivas $\{Q_m(t)\}$ dadas em (III.31) e são:

$$\beta(t) = \frac{1}{k_B T(t)} \quad \text{onde } T(t) \text{ é a quasi-temperatura dos portadores,}$$

$$- \beta(t) \mu_e(t), \text{ sendo } \mu_e(t) \text{ o quasi-potencial químico dos elétrons,}$$

$$- \beta(t) \mu_b(t), \text{ sendo } \mu_b(t) \text{ o quasi-potencial químico dos buracos,}$$

$$\beta_{opt}(t) = \frac{1}{k_B T_{opt}(t)}, \text{ onde } T_{opt}(t) \text{ é a quasi-temperatura dos fônons óticos,}$$

(III.35)

sendo k_B a constante de Boltzmann.

A escolha das variáveis de base, como já assinalamos, não é universal e depende do tipo de sistema que se está es

tudando e do tipo de respostas que podem ser obtidas se um experimento for feito sobre este sistema. Assim o conjunto de variáveis de base (III.31) ou equivalentemente (III.35) é o que é sugerido quando se analisa as experiências feitas com ELUR em PSAE e têm dado boas descrições teóricas^{(22), (23)}. Esta escolha também se mostrou satisfatória quando estudamos evoluções no tempo do PSAE para estados estacionários homogêneos como será feito no capítulo IV.

Entretanto outras variáveis podem ser introduzidas no conjunto (III.31), a título de exemplo: variações espaciais da concentração de portadores. Isto será de fato o que faremos no capítulo VI para estudar a possibilidade de ocorrência de estados estacionários não-homogêneos em plasmas em semicondutores altamente fotoexcitados.

CAPÍTULO IV

ESTADOS ESTACIONÁRIOS HOMOGÊNEOS EM SEMICONDUTORES POLARES

IV.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo estudaremos a evolução transiente e a condição estacionária dos estados macroscópicos de semicondutores polares de gap direto sob iluminação contínua do laser e em contato com um banho térmico. A hamiltoniana deste sistema está dada em (III.2).

Vimos no capítulo III que a possibilidade de estabelecer o conjunto de variáveis de base $\{Q_m(t)\}$, dado em (III.31), que descrevem os estados macroscópicos do PSAE considerado, está essencialmente ligada à relaxação rápida da interação coulombiana. Assim, a contração da distribuição inicial está, neste caso, consoante à hipótese de Peletminkii e Yatsenko⁽¹⁾, conectada à possibilidade de separação na hamiltoniana total do sistema das interações fortes e que, como veremos a seguir, contém certas simetrias. Neste contexto é proveitoso dividir a hamiltoniana H do sistema em:

$$H = \sum_{\gamma} H_{\gamma} + H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)} \quad (IV.1)$$

onde γ se relaciona com os diferentes subsistemas (como referi-

do nas seções III.2 e III.3) e $H_{\text{int}}^{(1)} = H_c$, com H_c a interação entre portadores dada em (III.8) e temos $H_0 = \sum_Y H_Y + H_{\text{int}}^{(1)}$ a chamada parte secular da hamiltoniana por refletir a propriedade de simetria:

$$[P_m, H_0] = 0, \quad (\text{IV.2})$$

obtida por simples manipulação dos comutadores de H_0 com o conjunto $\{P_m\}$ de variáveis dinâmicas associadas com $\{Q_m(t)\}$, $\langle P_m | t \rangle = Q_m(t)$, dados em (III.34).

A evolução temporal do PSAE para tempos $t > \tau_\mu$ (onde τ_μ expressa o tempo de micro-relaxação para este sistema conforme a seção III.3) é governada pela hamiltoniana de interação $H_{\text{int}}^{(2)} = H_1$, com H_1 dado em (III.18). O fato de (IV.2) ser válida para o conjunto $\{P_m\}$ adotado simplifica muito a análise formal da evolução temporal dos estados macroscópicos do sistema. Com efeito, (IV.2) representa um caso particular de (II.76) que, quando satisfeita, implica que as equações cinéticas de evolução das macrovariáveis $Q_m(t)$, deduzidas a partir do formalismo de Zubarev, $dQ_m/dt = \sum_n J_m^{(n)}$ são tais que $J_m^{(n)}$ podem ser escritos na forma (II.84).

Suporemos que as variações das grandezas $\{Q_m(t)\}$, resultantes da hamiltoniana H_1 dada em (III.18), sejam lentas com relação às variações decorrentes de H_0 sofridas por $\{Q_m(t)\}$. Nestas condições a aproximação quasi-linear nos processos de relaxação referida no capítulo II é boa e as equações cinéticas para as variáveis $\{Q_m(t)\}$ são escritas como:

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = J_m^{(0)} + J_m^{(1)} + J_m^{(2)}, \quad (\text{IV.3})$$

$m = 1, \dots, 4$, com os operadores de colisão para cada uma das va-

riáveis dados pelas eqs. (II.84). Para o caso considerado o conjunto de variáveis $\{P_m\}$ obedece (IV.2) e portanto $J_m^{(0)} \equiv 0$, e também comutam entre si, logo $J_m^{(1)} \equiv 0$. De modo que a avaliação de (IV.3) se reduz ao cálculo de $J_m^{(2)}$.

A solução do conjunto de equações de transporte generalizadas (IV.3) (ou equivalentemente a solução do conjunto de equações de transporte generalizadas para as variáveis intensivas, como será visto na seção IV.3) fornece a evolução no tempo das variáveis extensivas $Q_m(t)$ e portanto a evolução no tempo dos estados macroscópicos do sistema aberto sendo considerado. O cálculo explícito das eqs. (IV.3) será feito na próxima seção.

IV.2. EQUAÇÕES DE TRANSPORTE GENERALIZADAS PARA AS VARIÁVEIS EXTENSIVAS

Vamos nesta seção obter as expressões explícitas das equações de transporte generalizadas, conforme enunciado pela forma (IV.3), para as macrovariáveis $\{Q_m(t)\}$ na seguinte ordem: 1º) para a energia dos portadores $E_p(t)$; 2º) para a concentração de elétrons $N_e(t)$; 3º) para a concentração de buracos $N_b(t)$ e 4º) para a energia dos fônons LO, $E_{LO}(t)$ (consideramos só os longitudinais óticos).

Escreveremos a equação cinética para a macro-variável $E_p(t)$, de acordo com (IV.3), como:

$$\frac{dE_p(t)}{dt} = J_p = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle [H_1(t), [H_1, H_p]] | t \rangle_q, \quad (IV.4)$$

onde J_p é o operador de colisão de segunda ordem para a variável dinâmica H_p , hamiltoniana livre dos portadores dada em (III.5),

que será calculado separadamente para cada um dos termos da hamiltoniana de interação H_1 (dada em (III.18)). Analisemos primeiro a contribuição da interação H_{P-LO} dos portadores com os fônons LO dada em (III.19 e 20) para J_P , a qual denominaremos $dE_P/dt)_{P-LO}$ tal que:

$$\left(\frac{dE_P}{dt} \right)_{P-LO} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 \langle [H_{P-LO}(t), [H_{P-LO}, H_P]] | t \rangle_q. \quad (IV.5)$$

O termo $H_{P-LO}(t)$ contém operadores de criação e aniquilação de elétrons, buracos e fônons na representação de Heisenberg. Na avaliação da média estatística $\langle [H_{P-LO}(t), [H_{P-LO}, H_P]] | t \rangle_q$ nos deparamos com médias de quatro operadores do tipo $\langle c_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger, c_{\vec{k}}^\dagger, c_{\vec{k}+\vec{q}}, c_{\vec{k}} | t \rangle_q$. Esta média é então decomposta em produtos de médias de dois operadores como segue:

$$\begin{aligned} \langle c_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger, c_{\vec{k}}^\dagger, c_{\vec{k}+\vec{q}}, c_{\vec{k}} | t \rangle_q &= \langle c_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger, c_{\vec{k}}^\dagger | t \rangle_q \langle c_{\vec{k}+\vec{q}}, c_{\vec{k}} | t \rangle_q \\ &+ \langle c_{\vec{k}}^\dagger, c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger | t \rangle_q \langle c_{\vec{k}'+\vec{q}}, c_{\vec{k}} | t \rangle_q, \quad (IV.6) \end{aligned}$$

ou seja, tomamos todas as possíveis combinações de produtos de médias de dois operadores. Quando procedemos desta maneira estamos desacoplando excitações de diferentes comprimentos de onda. Isto equivale à aproximação R.P.A. ("Random Phase Approximation"), na qual a interação de um dado elétron com um outro elétron é tomada como um campo médio afetado por todos os elétrons do mate-

rial. Agora devemos ter em mente que $\langle \dots | t \rangle_q = \text{Tr}(\dots \rho_q(t))$ e $\rho_q(t)$ dado em (III.33) não inclui interações, logo a relação (IV.6) é, do ponto de vista estatístico, exata. Isto quer dizer que procedemos à hipótese da aproximação R.P.A. anteriormente, quando admitimos que o sistema pode ser descrito instantaneamente por um conjunto de variáveis lentas que são médias de variáveis dinâmicas (obedecendo (IV.2)) sobre um ensemble de quasi-equilíbrio.

As médias de dois operadores como aparecem em (IV.6) vão ser avaliadas de tal maneira que,

$$\langle c_{\vec{k}'}^+ c_{\vec{k}} | t \rangle_q = \langle c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} | t \rangle_q \delta_{\vec{k}', \vec{k}}, \quad (\text{IV.7})$$

e usando (III.33) temos:

$$\langle c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} | t \rangle_q = f_{\vec{k}}^e = \frac{1}{e^{\beta(t)(E_{\vec{k}}^e + E_G - \mu^e(t))} + 1}, \quad (\text{IV.8})$$

a função de distribuição de elétrons e

$$\langle b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} | t \rangle_q = f_{\vec{k}}^b = \frac{1}{e^{A(t)(E_{\vec{k}}^b - \mu^b(t))} + 1}, \quad (\text{IV.9})$$

a função de distribuição de buracos com $\beta(t) = 1/k_B T(t)$, $T(t)$ a quasi-temperatura dos portadores $\mu^e(t)$ e $\mu^b(t)$ os quasi-potenciais químicos de elétrons e buracos e $E_{\vec{k}}^e$ e $E_{\vec{k}}^b$ dados em (III.6.a) e (III.7.a) respectivamente. As expressões (IV.8) e (IV.9) são funções de distribuição de partícula individuais do tipo da distribuição Fermi-Dirac dependente de parâmetros inten-

obtemos (IV.10) dado por:

$$\left. \frac{dE_p(t)}{dt} \right|_{p=LO} = - \sum_{\alpha} |C_{\alpha}^{LO}|^2 \hbar \omega_{LO} \frac{V^2 m_{\alpha}}{4\pi^3 \hbar^5} \left(\gamma^{LO}(\beta(t)) - \gamma^{LO}(\beta_{LO}(t)) \right) \int_0^{\infty} dE \left\{ (f^{\alpha}(E) - f^{\alpha}(E + \hbar \omega_{LO})) \times \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E + \hbar \omega_{LO}}}{-\sqrt{E} + \sqrt{E + \hbar \omega_{LO}}} \right| \right\}, \quad (IV.13)$$

com α sendo e ou b.

O procedimento para encontrarmos a contribuição da interação dos portadores com os fônons acústicos dada em (III.19 e 23) para a integral de colisão J_p em (IV.4) é muito semelhante ao desenvolvido acima. Só que neste cálculo temos $\beta_A = \beta_B$ (fônons A em equilíbrio com o banho) e fizemos a aproximação válida para temperaturas altas (para o caso de semicondutor quando $T \approx 300K$ a aproximação é boa) em que $\hbar s q / k T_B \ll 1$ e temos a distribuição dos fônons acústicos dada por:

$$\gamma^A(\beta) \simeq k_B T / \hbar s q, \quad (IV.14)$$

onde $\hbar s q$ é a relação de dispersão para os fônons A dada em (III.12). Assim a expressão para a contribuição da interação dos fônons A com os portadores para a equação de transporte generalizada da energia dos portadores dada por:

$$\left. \frac{dE_p(t)}{dt} \right|_{p=A} = - \sum_{\alpha} |C_{\alpha}^A|^2 \frac{V^2 \sqrt{2} (m_{\alpha})^{5/2}}{\pi^3 \hbar^5} \left(\frac{\beta_B}{\beta(t)} - 1 \right) \left\{ \int_0^{\infty} dE (E^2 \times f^{\alpha}(E) (1 - f^{\alpha}(E))) \right\}, \quad (IV.15)$$

com $|C_{\alpha}^A|^2$ dado em (III.23).

Na obtenção da contribuição da interação dos portadores com o laser dada em (III.25) avaliamos o número de fótons $N_L = \langle f_{\vec{q}_L}^+ f_{\vec{q}_L} \rangle$ relacionando-o com $\langle |\vec{E}|^2 \rangle$ onde $\vec{E}$ é o campo elétrico associado com a radiação incidente no limite clássico. Ou seja, procuramos a correspondência da energia $\hbar\omega_L N_L$ com a fórmula da energia do campo eletromagnético adotada pela eletrodinâmica clássica. Assim temos:

$$\frac{dE_p(t)}{dt} \Big|_{P\text{-laser}} = I_L \cdot \alpha_1 \left[1 - f_L^e(t) - f_L^b(t) \right], \quad (\text{IV.16})$$

onde foi usado o vetor de Poynting para expressar $\langle E^2 \rangle$ em termos da intensidade do laser I_L ; α_1 é o coeficiente de absorção de um fóton da frequência ω_L , que resulta da integração em $\vec{k}$ e é dado por:

$$\alpha_1 = \sqrt{\epsilon_\infty} \left(\frac{2\pi e^2 E_G}{\epsilon_\infty \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{\hbar\omega_L c} \right) \left(\frac{2m_x (\hbar\omega_L - E_G)}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{IV.17})$$

com os parâmetros ϵ_{00} , ϵ_g , $\hbar\omega_L$ e m_x já definidos anteriormente; as distribuições $f_L^e(t)$ e $f_L^b(t)$ são tais que:

$$f_L^e(t) = \left(\exp \left(\beta(t) \left(\frac{m_x}{m_e} (\hbar\omega_L - E_G) + E_G - \mu^e(t) \right) \right) + 1 \right)^{-1}, \quad (\text{IV.18})$$

$$f_L^b(t) = \left(\exp \left(\beta(t) \left(\frac{m_x}{m_b} (\hbar\omega_L - E_G) - \mu^b(t) \right) \right) + 1 \right)^{-1}. \quad (\text{IV.19})$$

Consideramos ainda na dedução de (IV.16) que $f_L^e f_L^b \ll 1$ e $\vec{k} + \vec{q}_L \approx \vec{k}$.

A contribuição do processo de recombinação, caracterizada pela hamiltoniana (III.28), para a equação cinética da energia dos portadores vem dada por:

$$\left. \frac{dE_p}{dt} \right|_{P-R} = - \frac{\sqrt{2} V e^2 |P_{vc}|^2}{\hbar^5 c^3 m^2 \pi^2} 4 (m_x)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} (E + E_g)^2 f_R^e \left(\frac{m_x}{m_e} E \right) f_R^b \left(\frac{m_x}{m_b} E \right), \quad (\text{IV.20})$$

com $|P_{vc}|^2$ dado em (III.2) e

$$f_R^e \left(\frac{m_x}{m_e} E \right) = \frac{1}{e^{\beta(t) \left(\frac{m_x}{m_e} E + E_g - \mu^e(t) \right)} + 1} \quad (\text{IV.21})$$

e

$$f_R^b \left(\frac{m_x}{m_b} E \right) = \frac{1}{e^{\beta(t) \left(\frac{m_x}{m_b} E - \mu^b(t) \right)} + 1} \quad (\text{IV.22})$$

Na obtenção de (IV.20) consideramos $\vec{k} + \vec{q} \approx \vec{k}$, onde $\vec{q}$ é o vetor de onda do fóton e $\hbar \vec{k}$ o "quasi"-momento dos portadores. Também desconsideramos a população de fótons criada neste processo de recombinação radiativa.

Passaremos agora à dedução das equações cinéticas de evolução para a concentração de portadores $N_b(t) = \langle \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} | t \rangle_q = \langle \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} | t \rangle_q = N_e(t)$ dada formalmente por:

$$\frac{dN_e(t)}{dt} = J_{m_e} = - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \langle [H_1(t), [H_1, \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}]] | t \rangle_q dt. \quad (\text{IV.23})$$

Notamos primeiro que nos processos de espalhamento de portadores com criação ou aniquilação de fônons o número de portadores não se altera e, portanto $\left. \frac{dN^e}{dt} \right|_{LO} = \left. \frac{dN^e}{dt} \right|_A = 0$. A variação do número de portadores pela interação com o laser é obtida por procedimento análogo ao descrito para obtenção de (IV.16) e é dada por:

$$\left. \frac{dN_e}{dt} \right|_{\text{Laser}} = \left\{ I_L \alpha_1 / \hbar \omega_L \right\} \left\{ 1 - f_L^e(t) - f_L^b(t) \right\}. \quad (\text{IV.24})$$

Também por desenvolvimento similar ao utilizado na obtenção de (IV.20), temos:

$$\left. \frac{dN_e}{dt} \right|_R = - \frac{\sqrt{2} V e^2 |P_{vc}|^2 4 (m_x)^{3/2}}{\hbar^5 c^3 m^2 \pi^2} \int_0^\infty dE \left[\sqrt{E} (E + E_G) f_R^e \left(\frac{m_x}{m_e} E \right) + f_R^b \left(\frac{m_x}{m_b} E \right) \right]. \quad (\text{IV.25})$$

Como $N_e(t) = N_b(t)$ (semicondutor intrínseco não dopado) temos que a variação da densidade de buracos $N_b(t)$ com o tempo é tal que $\frac{dN_e(t)}{dt} = \frac{dN_b(t)}{dt}$.

A equação cinética de evolução para a grandeza $E_{LO}(t)$ é dada por:

$$\frac{dE_{LO}(t)}{dt} = J_{LO} = - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} \langle [H_1(t), [H_1, H_{LO}]] | t \rangle_q, \quad (\text{IV.26})$$

com H_{LO} dado em (III.9 e 10). A variação de $E_{LO}(t)$ devida à interação com os portadores é por conservação de energia igual ao termo de variação da energia dos portadores resultante da interação com os fônons LO com o sinal invertido:

$$\left. \frac{dE(t)}{dt} \right]_{LO-P} = - \left. \frac{dE(t)}{dt} \right]_{P-LO} , \quad (IV.27)$$

com $\left. \frac{dE_p}{dt} \right]_{P-LO}$ dado em (IV.13).

O outro possível processo de variação da energia dos fônons LO relaciona-se à interação anarmônica com os fônons acústicos caracterizada pela hamiltoniana (III.30). Como já mencionamos não temos informação microscópica sobre o elemento matriz desta interação e assim trataremos $\left. \frac{dE_{LO}}{dt} \right]_{LO-A}$ fenomenologicamente através da introdução de um tempo de relaxação anarmônico τ_{AN} . Portanto:

$$\left. \frac{dE_{LO}(t)}{dt} \right]_{LO-A} = - \frac{V}{V_{cel}} \hbar \omega_{LO} \left\{ v_{LO}^{LO}(\beta_{LO}(t)) - v_{LO}^{LO}(\beta_B) \right\} / \tau_{AN} , \quad (IV.28)$$

com V_{cel} sendo o volume da célula unitária tal que $V_{cel} = 8\pi^3/V_{ZB}$ onde V_{ZB} é o volume da primeira zona de Brillouin e $v_{LO}(\beta_{LO}(t))$ dado em (IV.11) e $v_{LO}(\beta_B)$ a distribuição de fônons LO à temperatura de equilíbrio com o banho térmico.

Resumindo: obtivemos o conjunto de equações de transporte generalizadas para as variáveis $\{Q_m(t)\} = \{E_p(t), N_e(t), N_b(t), E_{LO}(t)\}$ tal que:

$$\frac{dE_p(t)}{dt} = \left. \frac{dE_p}{dt} \right]_{P-LO} + \left. \frac{dE_p}{dt} \right]_{P-A} + \left. \frac{dE_p}{dt} \right]_{P-Laser} + \left. \frac{dE_p}{dt} \right]_{P-R} = J_p , \quad (IV.29.a)$$

$$\frac{dN_e(t)}{dt} = \left. \frac{dN_e}{dt} \right]_R + \left. \frac{dN_e}{dt} \right]_{Laser} = J_{n_e} , \quad (IV.29.b)$$

$$N_e(t) = N_b(t) , \quad (\text{IV.29.c})$$

$$\frac{dE_{LO}(t)}{dt} = \left. \frac{dE_{LO}(t)}{dt} \right|_{LO-P} + \left. \frac{dE_{LO}(t)}{dt} \right|_{LO-A} = J_{LO} , \quad (\text{IV.29.d})$$

com $\left. \frac{dE_P}{dt} \right|_{P-LO}$ dado em (IV.13), $\left. \frac{dE_P}{dt} \right|_{P-A}$ em (IV.15), $\left. \frac{dE^P}{dt} \right|_{P-Laser}$ em (IV.16), $\left. \frac{dE_P}{dt} \right|_{P-R}$ em (IV.20), $\left. \frac{dN_e}{dt} \right|_{Laser}$ em (IV.24), $\left. \frac{dN_e}{dt} \right|_R$ em (IV.25), $\left. \frac{dE_{LO}}{dt} \right|_{LO-P}$ em (IV.27) e $\left. \frac{dE_{LO}}{dt} \right|_{LO-A}$ em (IV.28). A solução deste conjunto de equações, considerando-se as condições iniciais, proverá o valor das variáveis num dado instante de tempo. Entretanto não resolveremos diretamente estas equações, pois, como veremos na próxima seção, é mais vantajoso trabalhar com o conjunto de equações cinéticas para as variáveis intensivas termodinamicamente conjugadas às extensivas $Q_m(t)$. É interessante notar que no conjunto de equações (IV.29) os termos constituintes são funcionais da função de distribuição de partículas individuais f_K^α , $\alpha = e$ ou b , ou de $v(\beta_{LO}(t))$ e $v(\beta(t))$, como tínhamos discutido na seção III.3. Assim na aproximação quasi-linear temos equações do tipo da equação de Boltzmann para as populações das partículas individuais. Observemos que na nomenclatura de Zwanzig⁽²⁾ obtivemos operadores de colisão instantâneos no tempo. Além disto, devido a condição de que as variáveis dinâmicas de base produzem um operador $J^{(1)}$ nulo, o operador $J^{(2)}$ da Eq. (II.90) contém somente o termo equivalente ao resultante de aplicar a Regra de Ouro da teoria de perturbações dependente do tempo acompanhada de uma média estatística sobre o ensemble de quasi-equilíbrio.

IV.3. EQUAÇÕES DE TRANSPORTE GENERALIZADAS PARA AS VARIÁVEIS INTENSIVAS

É mais interessante trabalharmos com as equações cinéticas para o conjunto de variáveis intensivas $\{F_m(t)\}$ dadas em (III.35) do que com as equações de transporte para as variáveis extensivas $Q_m(t)$, pois o operador estatístico de quasi equilíbrio $\rho_q(t)$ (expressão III.33) e o operador estatístico de não equilíbrio $\rho_e(t)$ (expressão II.20) dependem explicitamente dessas grandezas, e somente implicitamente das macrovariáveis $Q_m(t)$ através das equações de estado de não equilíbrio como a dada em (II.30).

Como vimos em (II.78):

$$\langle \dot{P}_m | t \rangle = \frac{dQ_m(t)}{dt} = - \sum_n C_{m,n}(t) \dot{F}_n,$$

com $C_{nm}(t)$ as funções de correlação dadas em (II.34). Assim usando esta equação e as equações de transporte generalizadas (IV.32) temos o seguinte conjunto de equações para as variáveis $\{\beta(t), \mu_e(t), \mu_b(t), \beta_{LO}(t)\}$:

$$\dot{\beta} = \frac{-J_p + J_{n_e} \left\{ \left[(H_p; n_e | t) / (n_e; n_e | t) \right] + \left[(H_p; n_b | t) / (n_b; n_b | t) \right] \right\}}{\left\{ (H_p; H_p | t) - \left[(H_p; n_e | t)^2 / (n_e; n_e | t) \right] - \left[(H_p; n_b | t)^2 / (n_b; n_b | t) \right] \right\}}, \quad (\text{IV.30.a})$$

$$\dot{\mu}_e = \frac{1}{\beta(n_e; n_e | t)} \left\{ J_{n_e} + \left[(H_p; n_e | t) - (n_e; n_e | t) \mu_e \right] \dot{\beta} \right\}, \quad (\text{IV.30.b})$$

$$\dot{\mu}_b = \frac{1}{\beta(n_b; n_b | t)} \left\{ J_{n_b} + \left[(H_p; n_b | t) - (n_b; n_b | t) \mu_b \right] \dot{\beta} \right\}, \quad (\text{IV.30.c})$$

$$\dot{\beta}_{LO} = - J_{LO} / (H_{LO}; H_{LO} | t), \quad (\text{IV.30.d})$$

com J_p dado em (IV.29.a), $J_{ne} = J_{nh}$ dado em (IV.29.b), J_{LO} em (IV.29.d) e $(P_m; P_n | t)$ são as funções de correlação calculadas usando (II.37) e $\rho_q(t)$ dado em (III.34) de modo que:

$$(H_p; H_p | t) = \frac{V}{2\pi^2} \left\{ \underbrace{\left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} (E+E_G)^2 f^e(E) (1-f^e(E))}_{I_3} + \right. \\ \left. \underbrace{\left(\frac{2m_b}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE E^2 \sqrt{E} f^b(E) (1-f^b(E))}_{I_4} \right\} \quad (IV.31.a)$$

$$(H_p; n_e | t) = (n_e; H_p | t) = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} (E+E_G) f^e(E) (1-f^e(E))}_{I_1}, \quad (IV.31.b)$$

$$(H_p; n_b | t) = (n_b; H_p | t) = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\left(\frac{2m_b}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} \overset{b}{f}(E) (1-\overset{b}{f}(E))}_{I_2}, \quad (IV.31.c)$$

$$(n_e; n_e | t) = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} f^e(E) (1-f^e(E))}_{I_5}, \quad (IV.31.d)$$

$$(n_b; n_b | t) = \frac{V}{2\pi^2} \underbrace{\left(\frac{2m_b}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} f^b(E) (1-f^b(E))}_{I_6}, \quad (IV.31.e)$$

$$(H_{LO}; H_{LO} | t) = (\hbar\omega_{LO})^2 \left(\frac{V}{V_{cel}} \right)^2 \nu_{LO}(\beta_{LO}(t)) (1 + \nu_{LO}(\beta_{LO}(t))), \quad (IV.31.f)$$

todas as outras funções de correlação cruzadas, além das enumeradas em (IV.31.b) e (IV.31.c), são nulas.

Estabelecido o conjunto de equações de transporte generalizadas (IV.30) vamos na próxima seção resolvê-lo numericamente e, então, estudar a evolução no tempo dos estados macroscópicos do PSAE.

IV.4. CÁLCULOS NUMÉRICOS PARA UMA AMOSTRA DE GaAs

IV.4.a. CÁLCULOS NUMÉRICOS

Obtivemos a evolução no tempo das variáveis $\{\beta(t), \mu_e(t), \mu_b(t), \beta_{LO}(t)\}$ para uma amostra de GaAs em contato com banho térmico à temperatura ambiente ($T_B \approx 300K$), e iluminada constantemente por luz de laser de intensidade I_L (a ser variada) e energia de fóton $\hbar\omega_L = 2.4$ eV. Desejamos, como já referido no capítulo III, tratar este PSAE como um líquido de Fermi de duas componentes: elétrons e buracos. Para tanto estimamos o tempo de micro-relaxação τ_μ como sendo o tempo após a aplicação do laser para o qual a concentração de portadores $n(\tau_\mu)$ é de aproximadamente 10^{14} a 10^{15} cm^{-3} tal que,

$$n(\tau_\mu) = \alpha_1 I_L \tau_\mu / \hbar\omega_L, \quad (\text{IV.32})$$

com α_1 coeficiente de absorção de um fóton que para o caso é estimado, usando a Eq. (IV.20), ser da ordem de 10^4 cm^{-1} , o que está de bom acordo com dados experimentais⁽³⁾. Para I_L variando entre 5 e 500 KW cm^{-2} estimamos τ_μ da ordem de 0.5 pseg. O tempo inicial t_0 para o qual a formulação de não-equilíbrio adotada é válida é, de acordo com os argumentos dos capítulos II e III, tal que $t_0 \sim \tau_\mu$. A quasi-temperatura inicial dos portadores $T(t_0)$ é avaliada usando argumentos de conservação de energia como segue: seja $\hbar\omega_L$ a energia ganha pelo sistema quando um fóton de energia $\hbar\omega_L$ é absorvido e é criado um par elétron-buraco, usando o teorema da equipartição de energia temos em $t=0$, instante em que começa a incidência do laser, que:

$$3 \frac{1}{2} k_B T(0) = \hbar\omega_L - E_G, \quad \hbar\omega_L > E_G$$

portanto

$$\beta(0) = 3 / (\hbar \omega_L - E_G) .$$

Em $t = t_0$ seja η o número de fônons LO criados pela transferência da energia dos portadores para os fônons LO. Então por conservação de energia:

$$3 \frac{1}{k_B} T(0) - 3 \frac{1}{k_B} T(t_0) = \eta \hbar \omega_{LO} ,$$

ou seja,

$$\beta(t_0) = \frac{\beta(0)}{1 - \eta \hbar \omega_{LO} \beta(0)} . \quad (IV.33)$$

Para calcular a temperatura inicial dos fônons LO, $T_{LO}(t_0)$ vemos que:

$$n(t_0) V_{cel} 3 k_B (T(0) - T(t_0)) = \hbar \omega_{LO} (\nu_{LO}(\beta_{LO}) - \nu_{LO}(\beta_B)) ,$$

e, assim:

$$\beta_{LO}(t_0) = \frac{1}{\hbar \omega_{LO}} \ln \left(1 + \frac{1}{\eta V_{cel} n(t_0) + \nu_{LO}(\beta_B)} \right) . \quad (VI.34)$$

Os valores iniciais dos quasi-potenciais químicos de elétrons $\mu_e(t_0)$ e de buracos $\mu_b(t_0)$ são obtidos usando $\beta(t_0)$ dado em (IV.33), $n(t_0)$ dado em (IV.32) e as relações:

$$m_e(t_0) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{\left[\exp(\beta(t_0)(E + E_g - \mu_e(t_0))) + 1 \right]} , \quad (\text{IV.35})$$

$$m_b(t_0) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{\left[\exp(\beta(t_0)(E - \mu_b(t_0))) + 1 \right]} , \quad (\text{IV.36})$$

com $n_e(t_0) = n_b(t_0) = n(t_0)$.

Considerando os parâmetros característicos do Arsênio de Gálio dados na tabela 1 e além disso os parâmetros específicos para a situação que desejamos analisar (tabela 2) calculamos as condições iniciais, de acordo com (IV.32, 33, 34, 35 e 36), para o conjunto de equações integro-diferenciais (IV.30). Resolvemos através do método numérico iterativo⁽⁴⁾ este conjunto de equações e o resultado nos permitiu caracterizar a evolução temporal das variáveis $\{F_m(t)\}$ e $\{Q_m(t)\}$. Devido aos vínculos externos adotados os estados macroscópicos destes sistemas evoluem após um tempo transiente, para estados estacionários de não-equilíbrio onde $dQ_m/dt = 0$ e $dF_m/dt = 0$, ou seja, a solução estacionária é aquela em que o lado direito de (IV.29) e (IV.30) são iguais a zero. Os resultados obtidos através do método mencionado estão expressos nas figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

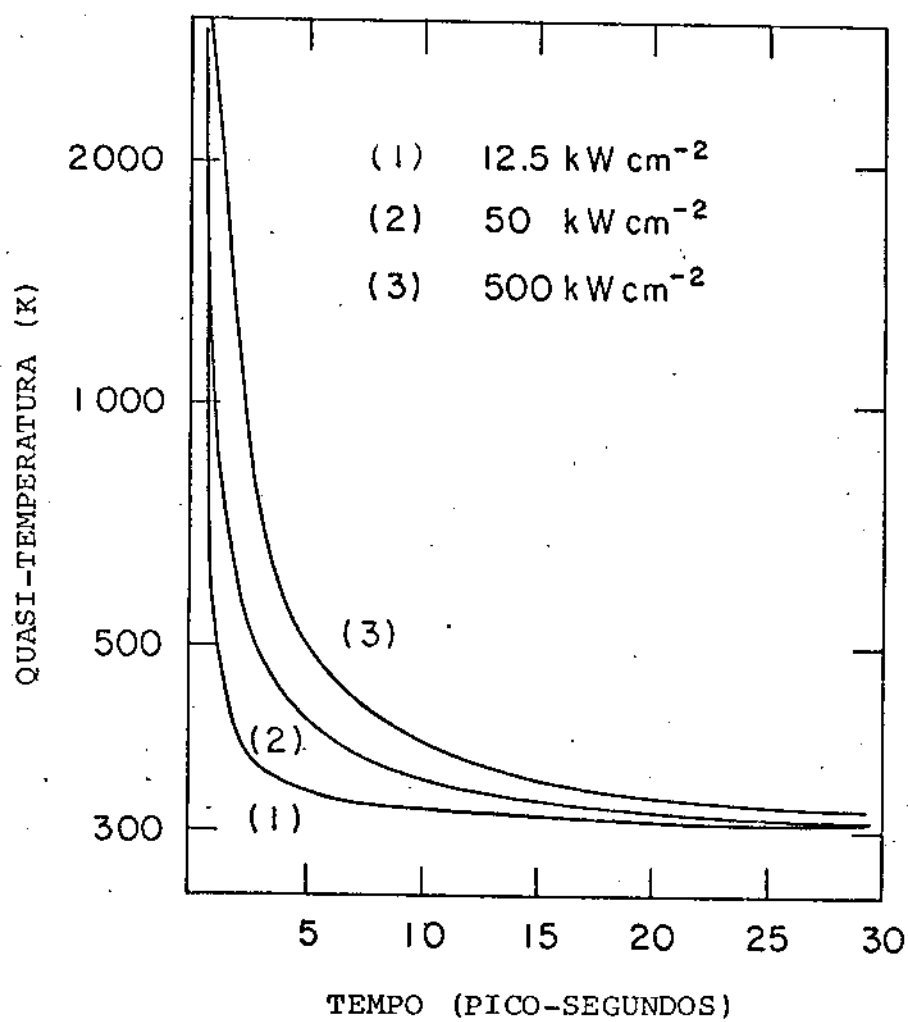


Fig. 1 - Evolução no tempo da quasi-temperatura $T(t)$ dos portadores para três valores de intensidade do laser.

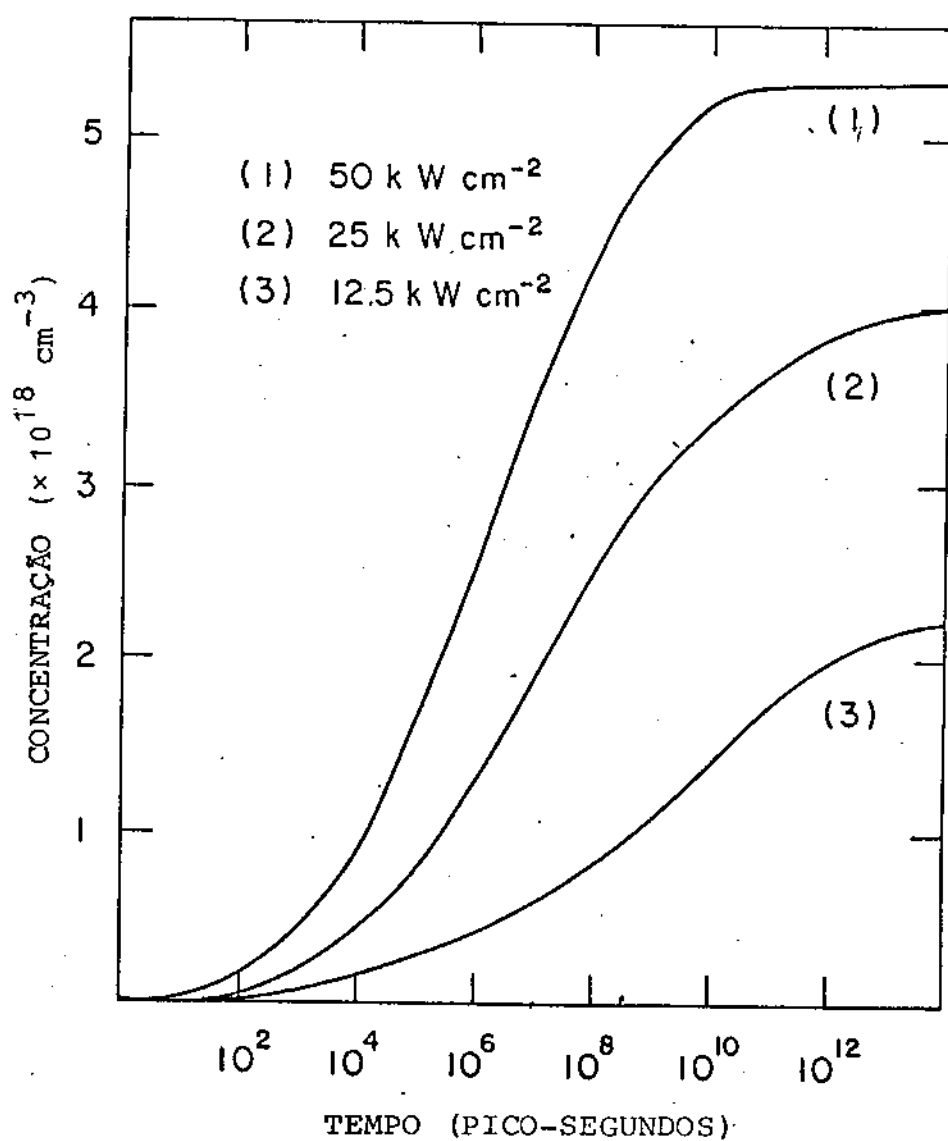


Fig. 2 -- Evolução no tempo da concentração de portadores $n(t)$ para três valores de intensidade do laser.

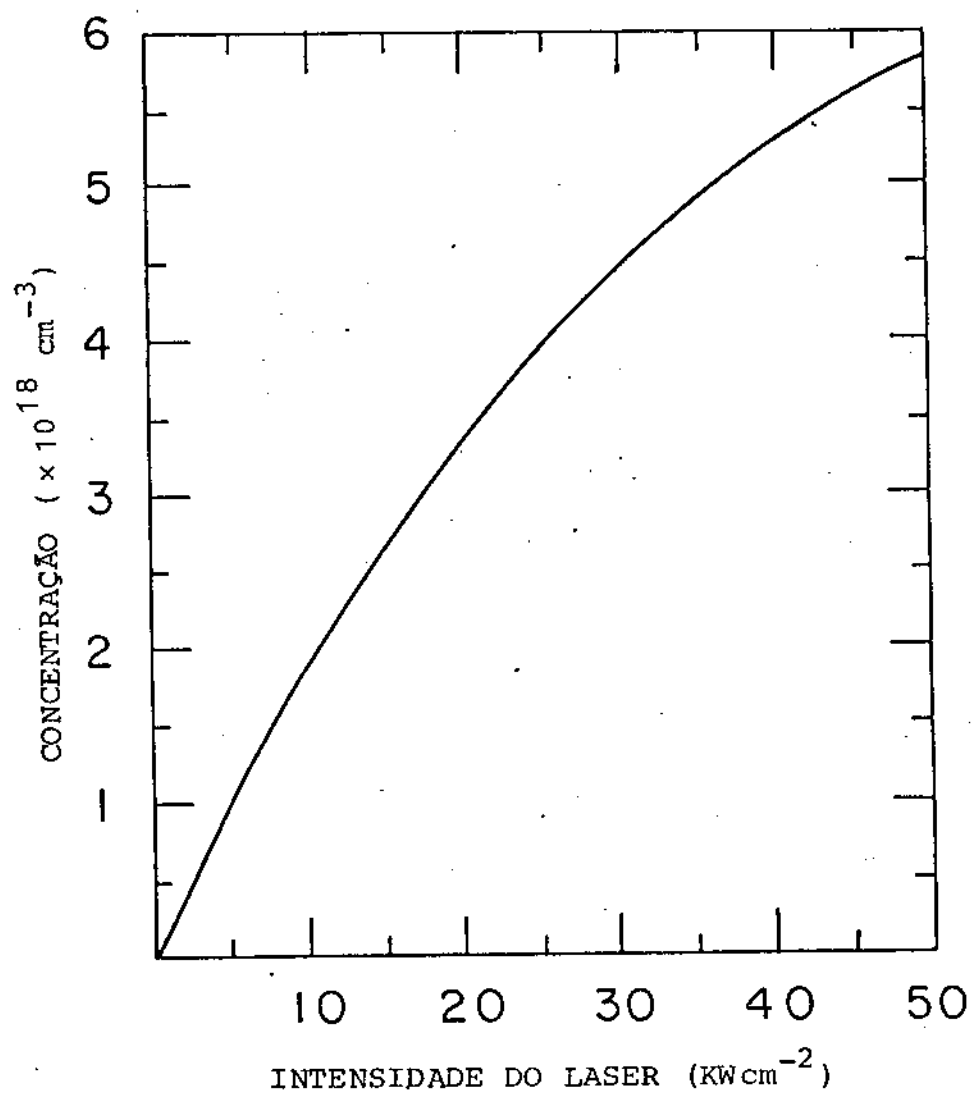


Fig. 3 - Concentração de portadores no estado estacionário n_{est} versus a intensidade do laser.

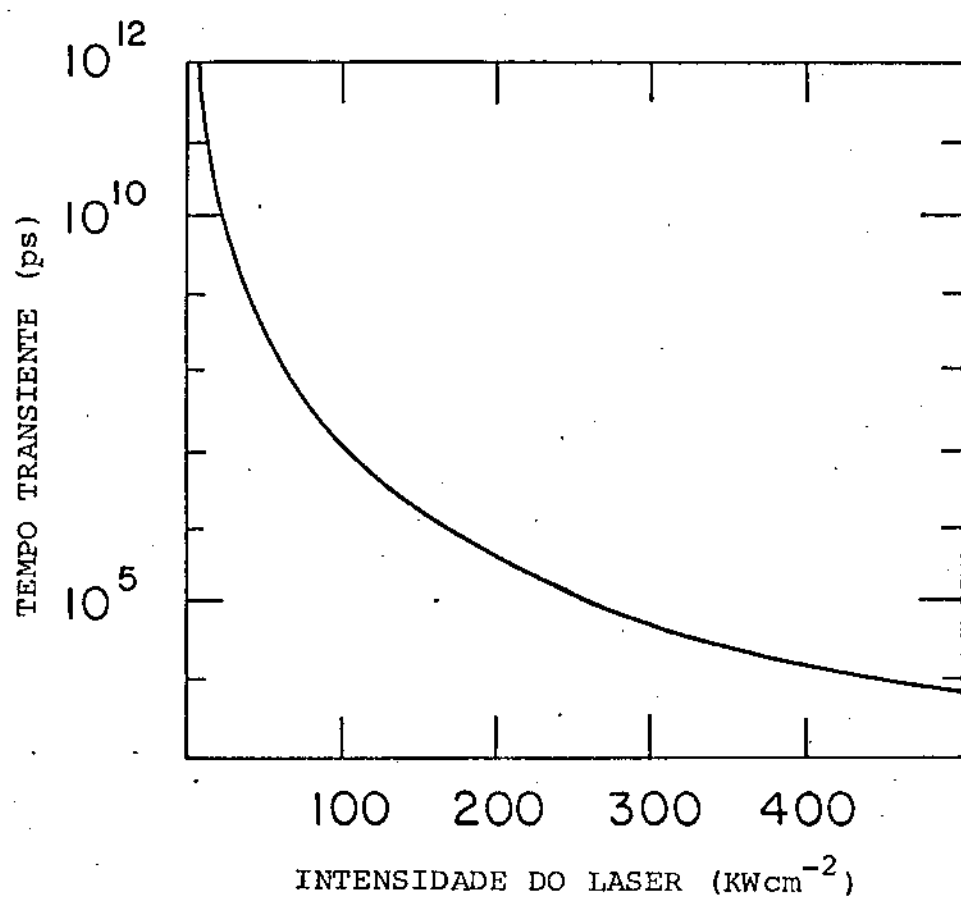


Fig. 4 - Tempo transiente ($\tau_{\text{est-n}}$) versus a intensidade do laser.

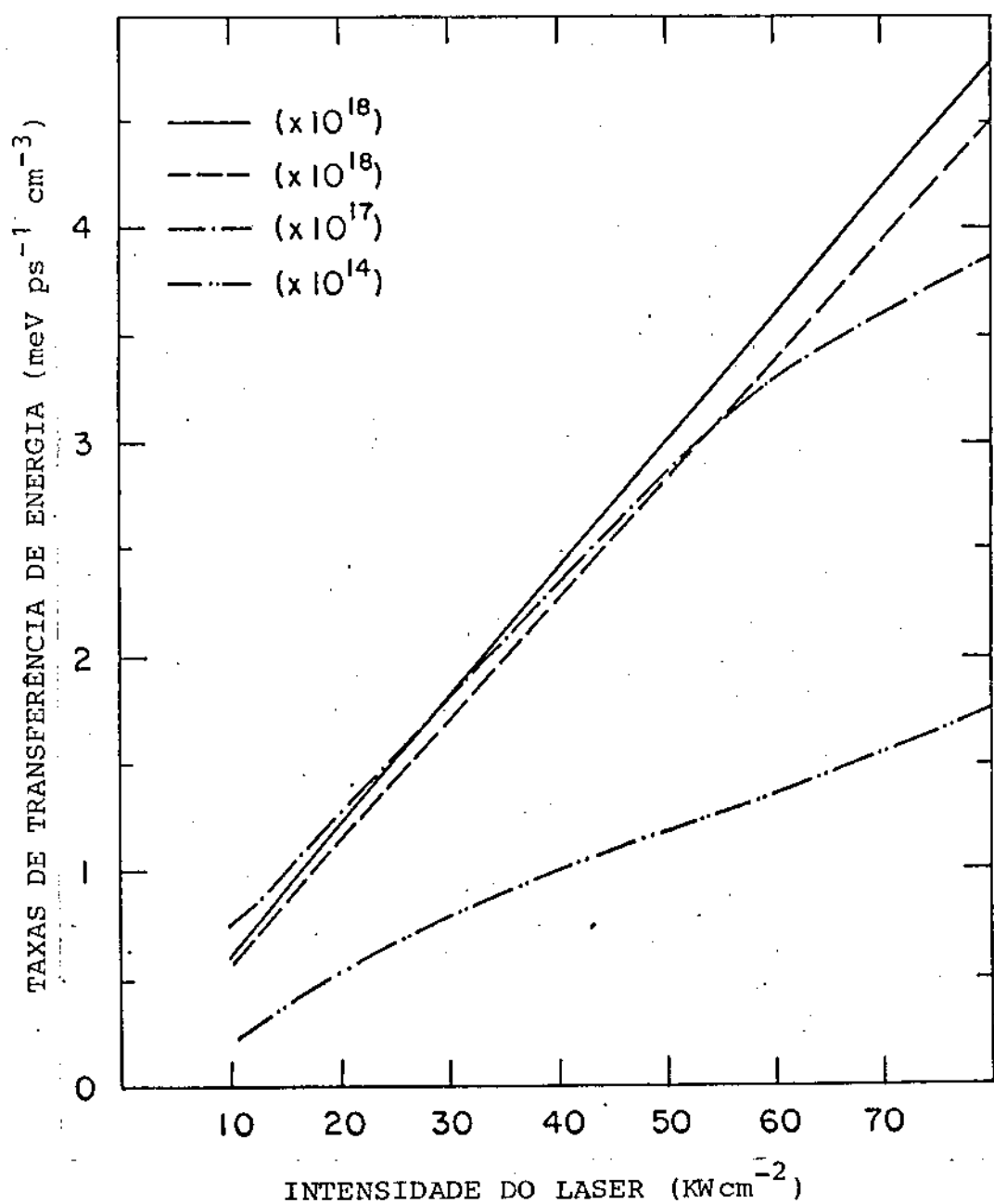


Fig. 5 - Taxas de transferência de energia, no estado estacionário, devidas aos diferentes canais de relaxação: — , portador-laser; — — , recombinação radiativa; — . — , portador-fônon ótico; — . . — , portador-fônon acústico.

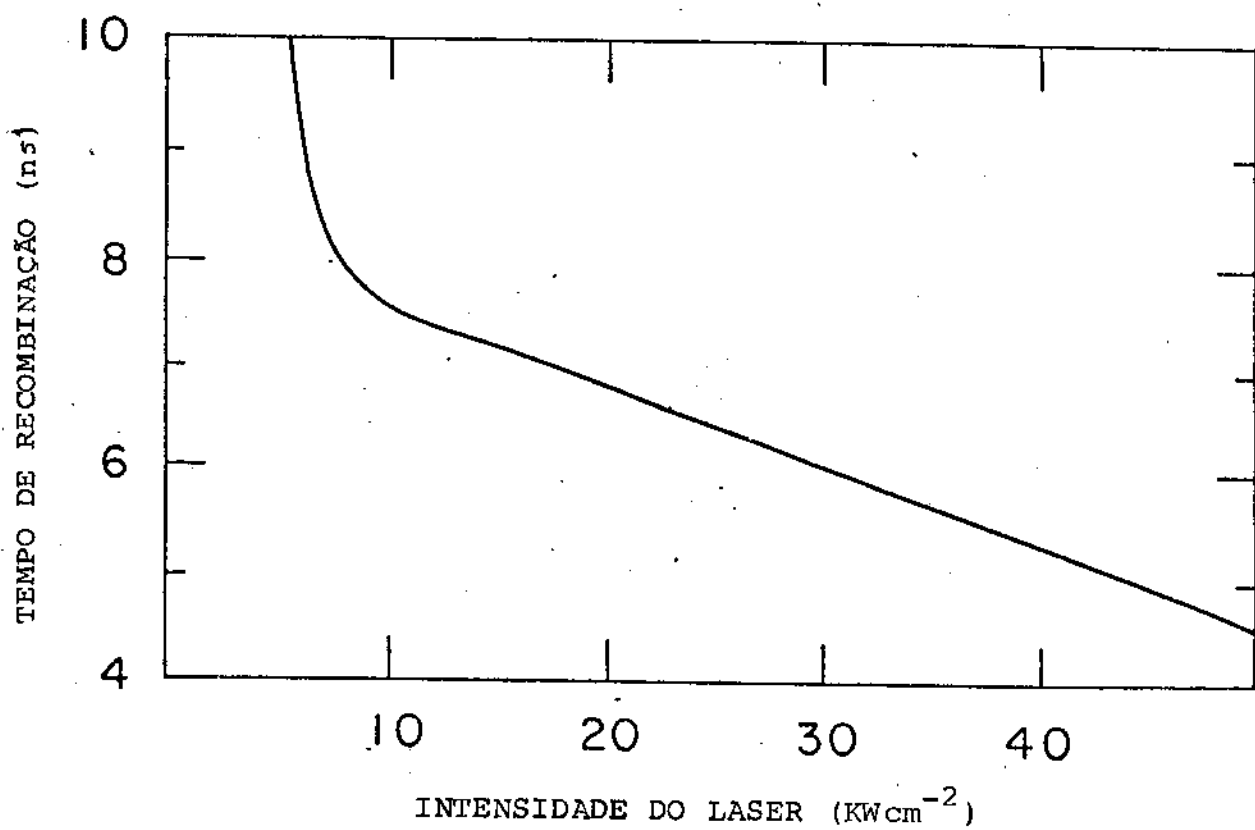


Fig. 6 - Tempo de recombinação, $\tau_R = -n/(dn/dt)_R$ versus intensidade do laser.

Massa efetiva do elétron	$m_e = 0.07 m_0$
Massa efetiva do buraco	$m_b = 0.57 m_0$
Energia do "gap"	$E_G = 1.52 \text{ eV}$
Volume da célula unitária	$V_{\text{cel}} = 1.8 \times 10^{22} \text{ cm}^3$
Energia do fônon LO	$\hbar\omega_{\text{LO}} = 37 \text{ MeV}$
Campo de Fröhlich para o elétron	$C_e = 3.5 \text{ KeV/cm}$
Campo de Fröhlich para o buraco	$C_b = 29.7 \text{ KeV/cm}$
Potencial de deformação para o elétron	$E_{1,e} = 7 \text{ eV}$
Potencial de deformação para o buraco	$E_{1,b} = 3.5 \text{ eV}$
Densidade	$\rho = 5.31 \text{ gcm}^{-3}$
Velocidade do som	$s = 5.2 \times 10^5 \text{ cm/seg.}$

Tabela 1 - Parâmetros característicos do GaAs obtidos da ref. (7).

Energia do fóton incidente	$\hbar\omega_L = 2.4 \text{ eV}$
Coeficiente de absorção	$\alpha_1 = 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Temperatura do banho	$T_B = 300 \text{ K}$
Número de fônons LO produzidos	$\eta = 3$
Tempo de relaxação anarmônico	$\tau_{\text{AN}} = 30 \text{ pseg.}$

Tabela 2 - Condições externas a qual está sujeita a amostra de GaAs e estimativas dos parâmetros: η feita ad hoc por nós⁽⁹⁾ e τ_{AN} é derivada da largura de linhas Raman medidas dadas na referência (9). Como τ_{AN} só depende da distribuição de fônons A e estes estão em equilíbrio com o banho a estimativa feita na ref. (9) continua sendo boa para o nosso caso.

IV.4.b. CONCLUSÕES

Observamos que a quasi-temperatura dos portadores e fônons LO se igualam muito rapidamente e em questão de poucos pico-segundos, como já foi mostrado anteriormente nos estudos teóricos que seguiram experiências de ELUR com PSAE⁽⁷⁾, decresce para perto da temperatura ambiente num lapso de tempo τ_{est-T} da ordem de 20 a 40 pseg após o início da aplicação do laser para I_L numa faixa de 10 a 500 KWcm⁻². A temperatura dos portadores como função do tempo está explicitada no gráfico da figura 1, onde temos $T(t_0) \approx 3000K$ e $T_{LO}(t_0) \approx 300K$ obtidas a partir de (IV.33) e (IV.34), para três diferentes potências de laser: (1) $I_L = 12.5 \text{ KWcm}^{-2}$, cujos potenciais químicos iniciais são dados a partir de (IV.35), (IV.36) e (IV.39) por $\mu^e(t_0) = -1400 \text{ meV}$, $\mu^b(t_0) = -3690 \text{ meV}$; (2) $I_L = 50 \text{ KWcm}^{-2}$ para o qual $\mu^e(t_0) = -1000 \text{ meV}$, $\mu^b(t_0) = -3000 \text{ meV}$; (3) $I_L = 500 \text{ KWcm}^{-2}$ para o qual $\mu^e(t_0) = -428 \text{ meV}$, $\mu^b(t_0) = -2740 \text{ meV}$. Esta última curva com I_L bem mais alto que nos casos (1) e (2) foi desenhada para mostrar a fraca dependência na evolução temporal da quasi-temperatura com a variação da potência do laser. A quasi-temperatura dos fônons LO evolui, quase independentemente de I_L , inicialmente aumentando e decrescendo rapidamente para $T_B = 300K$. Como esta variação é muito pequena em comparação com a sofrida pela quasi-temperatura dos portadores consideramos desnecessário o desenho desta curva na figura 1.

Por outro lado, a concentração de portadores $n(t)$ cresce no tempo e só atinge seus valores estacionários em tempos muitas ordens de magnitude maiores que aqueles que caracterizam o estabelecimento da quasi-temperatura estacionária dos portadores τ_{est-T} . A figura 2 mostra a evolução de $n(t)$ para três diferentes valores de potência de laser: (1) $I_L = 50 \text{ KWcm}^{-2}$ que cor

responde às mesmas condições da curva (3) da figura 1; (2) $I_L = 25 \text{ KWcm}^{-2}$ para o qual $\mu_e(t_0) = -980 \text{ meV}$ e $\mu_b(t_0) = -3400 \text{ meV}$ e (3) $I_L = 12.5 \text{ KWcm}^{-2}$ que corresponde às mesmas condições em que foi obtida a curva (1) da figura 1. O valor de $n(t)$ estacionário n_{est} é obtido quando o processo de recombinação radiativa se iguala ao processo de excitação pelo laser, de acordo com a eq. (IV.32.b). A forte dependência da concentração de portadores estacionária n_{est} com I_L pode ser vista na figura 3. Se definirmos o tempo transiente $\tau_{\text{est-n}}$ como sendo o lapso de tempo transcorrido entre a aplicação do laser e o momento em que n difere 10% de n_{est} , vemos que $\tau_{\text{est-n}}$ depende fortemente da potência do laser I_L de acordo com a figura 4. Sendo $\tau_{\text{est-n}} \gg \tau_{\text{est-T}}$ temos que para tempos t , tais que $\tau_{\text{est-T}} < t$ um novo estágio cinético se estabelece no sistema onde a uma contração no número de variáveis necessárias para descrever o sistema o que vai de encontro com a hipótese da atenuação de correlações de Bogoliubov referida no capítulo II. Esta contração está novamente ligada com a relaxação das interações fortes no sistema, no caso a interação portador-fônon LO que muito intensa para $t < \tau_{\text{est-T}}$ decresce rapidamente. A figura 5 mostra as diversas taxas de variação de energia de portadores pelos diferentes canais considerados, onde podemos observar que a taxa de transferência da interação portador fônon LO no estado estacionário é bem menor que as taxas de recombinação e laser. (Note a diferença de fatores de escala para os diferentes canais na figura 5). Para potências de laser no intervalo de 10 a 50 KWcm^{-2} pode ser observada uma dependência aproximadamente linear das taxas de transferência de energia de portadores para os fônons LO e A, assim como da taxa de transferência da energia bombeada pelo laser. Sendo que a última varia entre 0.1 $\text{mJpseg}^{-1} \text{cm}^{-3}$ (ou 0.14 meV pseg^{-1} por par) e 0.5 $\text{mJpseg}^{-1} \text{cm}^{-3}$ (ou 0.52 meV pseg^{-1} por par) neste intervalo. A

maior parte de energia é transferida via processo de recombinação numa taxa aproximadamente 5% menor que a do bombeamento. Esta diferença é compensada, de modo que a condição estacionária é satisfeita, pela energia transferida aos fônons LO e numa taxa praticamente desprezível para os fônons A.

A taxa de produção de pares de portadores, que não está mostrada aqui, é praticamente linear com a potência do laser e do coeficiente angular nós obtemos o coeficiente de absorção de um fóton α_1 . Na região de interesse a população de portadores foto-excitados não modifica o valor do coeficiente de absorção determinado experimentalmente em condições perto do equilíbrio⁽³⁾. Evidentemente no estado estacionário a taxa de recombinação de pares iguala a taxa de produção de pares e o tempo de recombinação definido como $\tau_R = -n/(dn/dt)_R$, varia de 7.3 nseg para $I_L = 10 \text{ KWcm}^{-2}$ ($n_{\text{est}} \sim 1.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) a 4.6 nseg para $I_L = 50 \text{ KWcm}^{-2}$ ($n_{\text{est}} \sim 5.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) como está mostrado na figura 6.

Os resultados aqui obtidos indicam a existência de estados estacionários homogêneos no Arseneto de Gálio excitado por uma fonte de laser intensa. As soluções estacionárias homogêneas são aquelas em que as variáveis de base são uniformes no espaço e no tempo, ou seja o ramo termodinâmico de soluções⁽⁶⁾ do conjunto de equações cinéticas não lineares. Entretanto, dado que estas equações são não-lineares e o sistema aberto se encontra fora do equilíbrio podemos esperar, segundo a formulação da termodinâmica de processos irreversíveis⁽⁶⁾, bifurcações das soluções estacionárias do problema. Nós mostramos usando análise de estabilidade linear que quando a descrição macroscópica do PSAE é dada em termos das variáveis (III.31) ou (III.35) o ramo termodinâmico obtido é estável. Entretanto se nesta análise aumentarmos

a dimensão do espaço de Gibbs, podemos, então, testar a existência de instabilidades neste estado uniforme do PSAE obtido aqui. Este será o assunto do próximo capítulo.

CAPÍTULO V

O LIMIAR DE FORMAÇÃO DE UMA NOVA ESTRUTURA

V.1. INTRODUÇÃO

O formalismo da termodinâmica dos processos irreversíveis⁽¹⁾, esboçado no capítulo II no escopo do método do OENE, fornece uma descrição unificada para a diversidade de fenômenos de auto-organização que acontecem em sistemas abertos fora do equilíbrio. Uma das conclusões a que se chega, a partir desta formulação, é que existem sistemas que mostram dois tipos de comportamento: a tendência a um estado desordenado sob certas condições e a um comportamento coerente sob outras. De acordo com o teorema da mínima produção de entropia⁽¹⁾, os estados estacionários desordenados são estáveis na vizinhança do equilíbrio termodinâmico, ou seja, no regime estritamente linear. A criação de ordem pode ocorrer longe do equilíbrio desde que o sistema obedeça leis não-lineares. Nesse caso o surgimento espontâneo de ordem é acompanhado pela instabilidade dos estados que demonstram comportamento termodinâmico usual. Por sua vez, a instabilidade se origina nas flutuações das variáveis termodinâmicas do sistema. Assim uma flutuação que normalmente é seguida por uma resposta que leva o sistema de volta ao estado não perturbado pode, ao contrário, ser amplificada a ponto de formar uma nova estrutura.

Essa nova estrutura, criada sob condições de não-equilíbrio e mantida nessas mesmas condições pelo efeito de troca de energia e matéria com o meio exterior, é chamada de estrutura dissipativa⁽²⁾. Dentro da classe das estruturas dissipativas estão muitas das configurações ordenadas a nível macroscópico em fluídos, estudadas na hidrodinâmica, como a formada pelos rolos de convecção da instabilidade Bénard⁽³⁾. Desde que este estudo foi sistematizado pelos pesquisadores da Escola de Bruxelas, as estruturas dissipativas mais estudadas estão ligadas às reações químicas regidas por leis não-lineares como é o exemplo da reação de Belousov-Zabotinski⁽⁴⁾.

Nos últimos dez anos tem-se analisado a possibilidade de ocorrência de fenômenos de auto-organização também em sistemas de estado sólido e em especial em plasmas em semicondutores altamente excitados. Bonch-Bruевич⁽⁵⁾ investigou a possibilidade de ocorrência em um gás de "elétrons quentes" de uma situação similar à que se dá na instabilidade Bénard para fluídos. Para isto considera um gás de elétrons em um semicondutor excitado, por meio de absorção de luz intrabanda, sujeito à ação de um campo elétrico que faz o mesmo papel que o campo gravitacional no caso da convecção de Bénard para fluídos. Estudando o problema dentro da aproximação quasi-hidrodinâmica esse autor determina, a partir de análise linear de estabilidade, as condições para a estabilização de uma distribuição estacionária espacialmente periódica da temperatura eletrônica. Também dentro da aproximação quasi-hidrodinâmica Kerner e Osipov⁽⁶⁾ mostraram as condições sob as quais pode se dar um ordenamento espacial da distribuição de temperatura e densidade de portadores em plasmas em semicondutores altamente (e continuamente) excitados e na presença de centros espalhadores de cargas. Essas condições estão ligadas à relação entre o comprimento L que caracteriza a distribuição espacial de por

tadores e ℓ que caracteriza a distribuição da temperatura efetiva dos portadores. Quando $L > \ell$ pode ocorrer estratificação no plasma, acompanhada da amplificação de uma flutuação local da temperatura que resulta na descrição do sistema através de regiões de dimensões $(L\ell)^{1/2}$ que se alternam: uma quente com densidade de portadores baixa e uma fria com densidade de portadores aumentada em relação à anterior. Os comprimentos L e ℓ são definidos em função dos mecanismos de relaxação no plasma em semicondutor, como considerados no capítulo IV deste trabalho mas tratados localmente. Assim L está relacionado com o tempo de recombinação radiativa τ_r dos portadores excitados e ℓ com o tempo de relaxação da energia dos portadores para a rede. Na maioria dos casos tem-se $\tau_r \gg \tau_e$ (é o que se verifica nos nossos resultados do capítulo IV) de modo que as condições para a ocorrência da organização espacial quase sempre se verificam.

Um outro possível mecanismo de formação espontânea de ordem em plasmas em semicondutores altamente excitados é o proposto por Van Vechten⁽⁷⁾ para explicar o controvertido fenômeno de recozimento nestes sistemas. O fenômeno diz respeito à transição morfológica que podem sofrer alguns tipos de semicondutores quando exposto à excitação de laser intensa (que produza concentrações de portadores da ordem de 10^{22} cm^{-3}). A transição se dá de uma fase cristalina para uma fluída, cuja natureza é exatamente a controversia, mas que apresenta propriedades muito similares com as de fase cristalina. Van Vechten faz a hipótese de que a fase fluída vem como resultado da condensação de portadores excitados em um estado similar ao supercondutor, que estabiliza ligações químicas responsáveis pelo comportamento cristalino observado nesta fase. Os bosons que se condensam seriam plasmons de elétrons e buracos criados pela radiação. Em contraposição ao que sustenta esse autor sobre esta transição há uma segunda in-

interpretação segundo a qual a excitação interna a que o material está sujeito faz com que a energia adquirida pelos portadores se transfira na forma de calor para a rede. O material então derretido recristaliza muito rapidamente no processo de recozimento. Portanto esta hipótese diz que o fenômeno se deve simplesmente a um efeito térmico e a transição de fase que ocorre é de primeira ordem. Experiências feitas com o silício mostram que o processo de recozimento é de caráter térmico, prevalecendo assim a segunda hipótese. Entretanto, como têm argumentado Combescot e Bok⁽⁸⁾, a questão se mantém em aberto para outros materiais. Segundo estes autores as idéias de Van Vechten são muito proveitosas do ponto de vista teórico e podem ser desenvolvidas para explicar efeitos não térmicos deste derretimento em outros materiais.

Neste trabalho consideraremos a possibilidade de ocorrência de organização a nível macroscópico em plasmas em semicondutores polares sob condições de contínua iluminação de laser e descritos pela hamiltoniana (III.2). Usando o método do operador estatístico de Zubarev, vamos analisar a possibilidade dos estados estacionários homogêneos, obtidos no capítulo IV, se tornarem instáveis à medida que a intensidade do laser I_L é incrementada. Com este objetivo consideramos uma pequena flutuação na densidade de cargas dos portadores $n(\vec{Q};t)$. Verificamos sob quais condições esta flutuação pode se amplificar, dando lugar ao desencadeamento de ondas estacionárias macroscópicas de densidade de cargas. Fizemos o "Ansatz" de que o número de onda que caracteriza esta flutuação fosse muito menor que o número de onda médio dos estados eletrônicos. Desta maneira, nesta primeira análise do problema, consideramos somente o limiar de formação de uma nova estrutura. É dentro deste esquema que nas próximas seções deste capítulo estudaremos as condições para existência da

solução estacionária da equação de evolução para $n(\vec{Q};t)$ conjuntamente com as equações de transporte para as variáveis $\{Q_m(t)\}$ dadas em (III.31).

V.2. INTRODUÇÃO DA FLUTUAÇÃO NA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA

Pretendemos nesta seção delinear as condições críticas nas quais pode ocorrer uma bifurcação do ramo termodinâmico de soluções estacionárias obtido no capítulo IV. Para isto consideramos uma modificação no estado uniforme na forma de uma amplitude Fourier da densidade de cargas arbitrária porém infinitesimalmente pequena:

$$n(\vec{Q}; t) = \sum_{\vec{k}} \left[m_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t) + m_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t) \right], \quad (\text{V.1})$$

onde

$$m_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t) = \text{Tr} \left\{ c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}} \rho_\varepsilon(t) \right\} \equiv \text{Tr} \left\{ \hat{m}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \rho_\varepsilon(t) \right\}, \quad (\text{V.2.a})$$

$$m_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t) = \text{Tr} \left\{ b_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger b_{\vec{k}} \rho_\varepsilon(t) \right\} \equiv \text{Tr} \left\{ \hat{m}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \rho_\varepsilon(t) \right\}, \quad (\text{V.2.b})$$

com $\rho_\varepsilon(t)$ dado em (II.23) e complementado por $\rho_q(t)$, para o caso em estudo, dado em (III.33). Vamos investigar sob quais condições a flutuação não homogênea na densidade de portadores dada em (V.1) não regride e os estados estacionários uniformes tornam-se instáveis.

As equações de evolução das variáveis (V.2) são expressas formalmente tornando a média da equação de movimento das variáveis dinâmicas $\hat{n}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e$ e $\hat{n}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b$ sobre o ensemble de não equilíbrio caracterizado por $\rho_\varepsilon(t)$, ou seja:

$$\frac{\partial m_{\vec{k}, \vec{Q}}^{\alpha}(t)}{\partial t} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{m}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{\alpha}, H \right] \left(\rho_{\vec{Q}}(t) + \rho_{\text{irr}}(t) \right) \right\}, \quad (\text{V.3})$$

com $\alpha = e, b$, $H = H_0 + H_1$ dado em (III.2) e $\rho_{\vec{Q}}(t) + \rho_{\text{irr}}(t) = \rho_{\vec{e}}(t)$ de acordo com (II.4), sendo $\rho_{\vec{Q}}(t)$ dado em (III.33) e $\rho_{\text{irr}}(t)$ dado formalmente pela série (II.74). Na avaliação desta equação de evolução vamos, consistentemente com a aproximação feita em (IV.3), tomar só o termo $R_1(t)$ em (II.73.a) o que corresponde a considerar em (V.3) termos de ordem 2 na interação H_1 .

As soluções estacionárias de (V.3) são dadas, usando a aproximação acima indicada, pelas soluções das seguintes equações:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e m_{\vec{k}, \vec{Q}}^e - \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^e m(\vec{Q}) + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{eb} m_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + \\ i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{ee} m_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + i \sum_{\vec{q}, \gamma} \left[A_{1, \vec{k}, \vec{Q}}^{e, \gamma}(\vec{q}) m_{\vec{k} + \vec{q}, \vec{Q}}^e + A_{2, \vec{k}, \vec{Q}}^{e, \gamma}(\vec{q}) m_{\vec{k} - \vec{q}, \vec{Q}}^e \right] = 0, \end{aligned} \quad (\text{V.4.a})$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b m_{\vec{k}, \vec{Q}}^b - \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^b m(\vec{Q}) + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be} m_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + \\ i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb} m_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + i \sum_{\vec{q}, \gamma} \left[A_{1, \vec{k}, \vec{Q}}^{b, \gamma}(\vec{q}) m_{\vec{k} + \vec{q}, \vec{Q}}^b + A_{2, \vec{k}, \vec{Q}}^{b, \gamma}(\vec{q}) m_{\vec{k} - \vec{q}, \vec{Q}}^b \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{V.4.b})$$

O primeiro termo destas equações resulta de $\langle [H_\alpha, \hat{n}_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha] | t \rangle$, onde H_α é o hamiltoniano livre de buracos e de elétrons conforme dado em (III.5) e temos:

$$\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha = E_{\vec{k} + \vec{Q}}^\alpha - E_{\vec{k}}^\alpha,$$

com $E_{\vec{k}}^e$ dado em (III.6.a) e $E_{\vec{k}}^b$ dado em (III.7.a). O segundo termos das equações (V.4) resulta de tratarmos o termo $\langle [H_c, \hat{n}_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha] \rangle$, onde H_c hamiltoniana referente à interação coulombiana entre portadores dada em (III.8), dentro da aproximação Hartree-Fock dependente do tempo. As $f_{\vec{k}}^e$ e $f_{\vec{k}}^b$ são as distribuições de Fermi-Dirac para elétrons e buracos dada em (IV.8) e (IV.9) e

$$\Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha = f_{\vec{k} + \vec{Q}}^\alpha - f_{\vec{k}}^\alpha.$$

Os últimos três termos das Eqs. (V.4) vêm da expansão até segunda ordem em H_1 de $\langle [H_1, \hat{n}_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha] | t \rangle$. Sendo que os coeficientes $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b}$ e $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{b,e}$ no terceiro termo destas equações, engendrados pela parte de H_1 referente a interação dos portadores com o laser ($H_{P-Laser}$ indicado em (III.25)) e no processo de recombinação radiativa (H_{P-R} apontado em (III.26)), vêm dados por:

$$B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be} = \pi \int_{\vec{q}} |G(\vec{q})|^2 \left\{ f_{\vec{k}}^e \delta(E_G + E_{\vec{k}}^x - \hbar \Omega_{\vec{q}}) + f_{\vec{k} + \vec{Q}}^e \delta(E_G + E_{\vec{k} + \vec{Q}}^x - \hbar \Omega_{\vec{q}}) \right\} \\ - \pi |V_L|^2 (1 - f_L^e - f_L^b) \left\{ \delta(E_G + E_{\vec{k}}^x - \hbar \omega_L) + \delta(E_G + E_{\vec{k} + \vec{Q}}^x - \hbar \omega_L) \right\}, \quad (V.5)$$

com

$$|V_L|^2 = \alpha_1 I_L \frac{\hbar}{\sqrt{\pi}} \left/ \left(\frac{2m_x}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega_L - E_G} \hbar\omega_L \right., \quad (V.5.a)$$

e expressão similar para $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{eb}$ trocando os índices $e \leftrightarrow b$; $|G^R|^2$ dado em (III.2), f_L^e em (IV.21), f_L^b em (IV.22), $1/m_x = 1/m_e + 1/m_b$ e E_G é a energia do "gap". Os coeficientes $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be}$ e $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb}$ no quarto termo das Eqs. ., engendrados nas interações dos portadores com o campo de radiação da luz e também na parte de Π_1 relativa à interação dos portadores com os vários ramos de fônon (expressas em (III.19)), são dados por:

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{ee} = B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be} + \sum_{\vec{q}, \gamma} |C_c^\gamma(\vec{q})|^2 & \left\{ \left[\left(\nu_{\vec{q}}^\gamma + 1 \right) \left(1 - f_{\vec{k}+\vec{Q}-\vec{q}}^e \right) + \nu_{\vec{q}}^\gamma f_{\vec{k}+\vec{Q}-\vec{q}}^e \right] \times \right. \\ & \delta(E_{\vec{k}+\vec{Q}-\vec{q}}^e - E_{\vec{k}+\vec{Q}}^e + \hbar\omega_{\vec{q}}^\gamma) + \\ & \left[\left(\nu_{\vec{q}}^\gamma + 1 \right) f_{\vec{k}+\vec{q}}^e + \nu_{\vec{q}}^\gamma \left(1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}^e \right) \right] \delta(E_{\vec{k}}^e - E_{\vec{k}+\vec{q}}^e + \hbar\omega_{\vec{q}}^\gamma) + \\ & \left[\left(\nu_{\vec{q}}^\gamma + 1 \right) f_{\vec{k}+\vec{Q}+\vec{q}}^e + \nu_{\vec{q}}^\gamma f_{\vec{k}+\vec{Q}+\vec{q}}^e \right] \delta(E_{\vec{k}+\vec{q}}^e - E_{\vec{k}+\vec{Q}+\vec{q}}^e - \hbar\omega_{\vec{q}}^\gamma) + \\ & \left. \left[\left(\nu_{\vec{q}}^\gamma + 1 \right) \left(1 - f_{\vec{k}-\vec{q}}^e \right) + \nu_{\vec{q}}^\gamma f_{\vec{k}-\vec{q}}^e \right] \delta(E_{\vec{k}}^e - E_{\vec{k}-\vec{q}}^e - \hbar\omega_{\vec{q}}^\gamma) \right\}, \end{aligned} \quad (V.6)$$

e expressão similar para $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb}$ trocando os índices $e \leftrightarrow b$; γ se estende para os vários ramos de fônons considerados na seção III:

$\gamma = LO, A, TO$; $C_{\alpha}(\vec{q})$ é o elemento da matriz de interação do portador α com o ramo γ sendo dado: para $\gamma = LO$ em (III.20), $\gamma = A$ em (III.23) e $\gamma = TO$ em (III.22); $\omega_{\vec{q}}^{\gamma}$ a frequência do fônon γ e $v_{\vec{q}}^{\gamma}$ a função de distribuição de fônons do ramo γ escritas como em (IV.11).

Finalmente $A_1^{e,(b)\gamma}$ e $A_2^{e,(b)\gamma}$, que são oriundos exclusivamente das interações dos portadores com os fônons (na aproximação que $q_{\text{fôton}} \ll k_{\text{elêtron médio}}$), contribuem com termos irrelevantes no cálculo a ser desenvolvido e portanto não serão explicitados aqui.

Note-se que a obtenção dos termos na Eq. (V.4), a exceção do primeiro termo, foi feita a aproximação das fases aleatórias (R.P.A.) para desacoplar médias de quatro operadores em produtos de médias de dois operadores. Dentro do "Ansatz" de $n_{\vec{k},\vec{Q}}^{\alpha}$ pequeno desprezamos os produtos de médias do tipo: $n_{\vec{k},\vec{Q}}^{\alpha} n_{\vec{k},\vec{Q}'}^{\alpha}$ qualquer que seja $\vec{Q}'$.

Obtendo $n_{\vec{k},\vec{Q}}^e$ e $n_{\vec{k},\vec{Q}}^b$ através das Eqs. (V.4) e posteriormente somando as expressões resultantes sobre $\vec{k}$, temos:

$$\begin{aligned}
 n(\vec{Q};t) = & \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k},\vec{Q}}^e + N_{\vec{k},\vec{Q}}^b \right) D_{\vec{k},\vec{Q}}^{-1} n(\vec{Q};t) + \\
 & i \sum_{\vec{k}} \left[\left[\sum_{\vec{q},\gamma} \left[A_{1,\vec{k},\vec{Q}}^{e,\gamma}(\vec{q}) n_{\vec{k}+\vec{q},\vec{Q}}^e + A_{1,\vec{k},\vec{Q}}^{b,\gamma} n_{\vec{k}+\vec{q},\vec{Q}}^b \right] \right] \left[\Delta E_{\vec{k},\vec{Q}}^b + \right. \right. \\
 & i B_{\vec{k},\vec{Q}}^{bb} + \Delta E_{\vec{k},\vec{Q}}^e + i B_{\vec{k},\vec{Q}}^{ee} \left. \right] D_{\vec{k},\vec{Q}}^{-1} \left. \right] + i \sum_{\vec{k}} \left[\left[\sum_{\vec{q},\gamma} \left[A_{2,\vec{k},\vec{Q}}^{e,\gamma}(\vec{q}) n_{\vec{k}-\vec{q},\vec{Q}}^e + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. A_{2,\vec{k},\vec{Q}}^{b,\gamma} n_{\vec{k}-\vec{q},\vec{Q}}^b \right] \right] \left[\Delta E_{\vec{k},\vec{Q}}^b + i B_{\vec{k},\vec{Q}}^{bb} + \Delta E_{\vec{k},\vec{Q}}^e + i B_{\vec{k},\vec{Q}}^{ee} \right] \right. \\
 & \left. \left. D_{\vec{k},\vec{Q}}^{-1} \right] \right], \quad (V.7)
 \end{aligned}$$

onde:

$$N_{\vec{k}, \vec{Q}}^e = -\Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^e (-\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb}) + i \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^b B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b}, \quad (V.8.a)$$

$$N_{\vec{k}, \vec{Q}}^b = -\Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^b (-\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{ee}) + i \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^e B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{b,e}, \quad (V.8.b)$$

$$D_{\vec{k}, \vec{Q}} = (-\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{ee}) (-\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + i B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb}) + B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{eb} B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be}. \quad (V.8.c)$$

As somas sobre $\vec{q}$ no penúltimo termo de (V.7) contêm as grandezas $n_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{Q}}^e$ e $n_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{Q}}^b$ que podem ser avaliadas escrevendo equações para estas variáveis a partir das equações (V.4). Substituindo as expressões assim adquiridas na expressão (V.7) observamos que as somas em $\vec{q}$ nesta expressão só produzem termos de quarta ordem na interação entre portadores-fônons e portadores-radiação e termos que contribuem como renormalizações de energia. De acordo com o procedimento desenvolvido até agora por nós as equações de evolução só incluem termos até segunda ordem na interação H_1 . Portanto não é necessário considerar termos do tipo $A_1^{e,b(r)}(\vec{q}) n_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{Q}}^{e,b}$ que aparecem na soma em $\vec{q}$ em (V.7) e esta equação pode ser escrita como:

$$n(\vec{Q}; t) \in (\vec{Q}; \omega=0) = 0, \quad (V.9)$$

com,

$$\epsilon(\vec{Q}; \omega=0) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left[N_{\vec{k}, \vec{Q}}^c + N_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right] D_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-1}. \quad (V.10)$$

Notemos que a Eq. (V.9) só admite soluções diferentes da trivial, $n(\vec{Q}; t) = 0$, quando:

$$\epsilon(\vec{Q}; \omega=0) = 0, \quad (V.11)$$

com $\epsilon(\vec{Q}; \omega=0)$ dado em (V.10).

A expressão (V.10) pode ser identificada com a constante dielétrica estática ($\omega = 0$), mas dependente do vetor de onda $\vec{Q}$, do subsistema de portadores no estado estacionário. Se retiramos a fonte de laser e tomamos o limite em que as interações portador-fônon vão a zero os coeficientes $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{\alpha, \alpha'}$ dados em (V.5) e (V.6) se anulam e (V.10) recai na expressão tipo Lindhardt⁽⁹⁾,

$$\epsilon(\vec{Q}; \omega=0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{f_{\vec{k}}^{\alpha} - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^{\alpha}}{E_{\vec{k}+\vec{Q}}^{\alpha} - E_{\vec{k}}^{\alpha}} \quad (V.12)$$

ou seja, a expressão para constante dielétrica estática de um gás de elétrons e buracos (os ions tomados como um "background" positivo uniforme de cargas) na aproximação R.P.A. e dentro do regime da resposta linear. É facilmente verificável que o lado direito de (V.12) precisa uma função positiva da variável $Q = |\vec{Q}|$. Portanto a possibilidade da Eq. (V.9) admitir soluções (diferentes da trivial), expressa pela condição (V.11), está conectada com os vínculos de não-equilíbrio impostos ao sistema traduzidos, aqui, pelos coeficientes B's.

A função dielétrica expressa em (V.10) é uma grandeza complexa, portanto para que (V.12) seja satisfeita tanto a parte real quanto a parte imaginária de (V.10) devem ser iguais a zero:

$$\text{Re } \epsilon(\vec{Q}; \omega=0) =$$

$$1 - \frac{4\pi e^2}{Q\epsilon_0 V} \int_{\vec{k}} \frac{\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^R D_{\vec{k},\vec{Q}}^R + \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^I D_{\vec{k},\vec{Q}}^I}{\left[D_{\vec{k},\vec{Q}}^R\right]^2 + \left[D_{\vec{k},\vec{Q}}^I\right]^2} = 0 \quad (\text{V.13.a})$$

$$\text{Im } \epsilon(\vec{Q}; \omega=0) =$$

$$- \frac{4\pi e^2}{Q\epsilon_0 V} \int_{\vec{k}} \frac{\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^I D_{\vec{k},\vec{Q}}^R - \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^R D_{\vec{k},\vec{Q}}^I}{\left[D_{\vec{k},\vec{Q}}^R\right]^2 + \left[D_{\vec{k},\vec{Q}}^I\right]^2}, \quad (\text{V.13.b})$$

$$\text{onde } \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^R = \text{Re}(\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^e + \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^b), \quad \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^I = \text{Im}(\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^e + \mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^b),$$

$$D_{\vec{k},\vec{Q}}^R = \text{Re}(D_{\vec{k},\vec{Q}}) \quad \text{e} \quad D_{\vec{k},\vec{Q}}^I = \text{Im}(D_{\vec{k},\vec{Q}}),$$

sendo $\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^e$, $\mathcal{N}_{\vec{k},\vec{Q}}^b$ e $D_{\vec{k},\vec{Q}}$ dados nas expressões (V.8) respectivamente. Observamos que (V.13.b) é identicamente nula.

Na avaliação de (V.13.a) levamos em conta resultados

do capítulo IV a respeito das taxas de transferência de energia entre os portadores e os diferentes sub-sistemas considerados na região próxima ao estado estacionário. A partir da figura 5 do capítulo IV podemos notar que a taxa de transferência de energia dos portadores para os fônons é diminuta se comparada à taxa de transferência de energia do laser para os portadores e à perda da energia dos portadores por processo de recombinação radiativa. Assim desprezando as contribuições da interação portador-fônon temos que:

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{ee} &= B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{be} = B_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \\ B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{bb} &= B_{\vec{k}, \vec{Q}}^{eb} = B_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \end{aligned} \quad (V.14)$$

Estamos procurando estudar somente as conseqüências de uma pequena modificação na distribuição de portadores (introduzida pela flutuação dada em (V.1)) no regime estacionário. Portanto a suposição, implícita nas igualdades (V.14), de que a interação portador-fônon não contribui de maneira relevante para a caracterização da modificação acima citada da mesma maneira que não contribui de forma relevante para a descrição dos estados estacionários homogêneos, é boa. Entretanto esta hipótese não seria mais aplicável se tivéssemos considerando também possíveis modificações na distribuição homogênea dos ions.

Substituindo (V.14) em (V.13.a) temos que:

$$\begin{aligned} Re \in (\vec{Q}; \omega=0) = \\ 1 - \frac{4\pi e^2}{Q^2 \epsilon_0 V} \int \frac{\bar{N}_{\vec{k}, \vec{Q}}^R \bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-R} + \bar{N}_{\vec{k}, \vec{Q}}^I \bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-I}}{\left[\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^R \right]^2 + \left[\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^I \right]^2} , \end{aligned} \quad (V.15)$$

com

$$\bar{N}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-R} = \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e, \quad (\text{V.16.a})$$

$$\bar{N}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-I} = \left(\Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^e - \Delta f_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) \left(B_{\vec{k}, \vec{Q}}^e - B_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right), \quad (\text{V.16.b})$$

$$\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-R} = \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b, \quad (\text{V.16.c})$$

$$\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-I} = - \left(\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e B_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + \Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b B_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \right). \quad (\text{V.16.d})$$

Observamos que $B_{\vec{k}, \vec{Q}}^\alpha$ definidos em (V.14) podem ser reavaliados atentando para o fato de que no estado estacionário devemos ter $\frac{df_{\vec{k}}^e}{dt} = 0$ com $f_{\vec{k}}^e = \langle c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} | t \rangle_q$. Calculando esta equação de evolução dentro da aproximação até segunda ordem em H_1 , e novamente desprezando as contribuições advindas da interação portador-fônon, obtemos a relação:

$$|V_L|^2 (1 - f_{\vec{k}}^e - f_{\vec{k}}^b) \delta(E_{\vec{k}}^x + E_G - \hbar \omega_L) = \sum_{\vec{q}} |G(\vec{q})|^2 f_{\vec{k}}^e f_{\vec{k}}^b \delta(E_{\vec{k}}^x + E_G - \hbar \Omega_{\vec{q}}), \quad (\text{V.17})$$

que substituída em (V.8.a) resulta em:

$$B_{\vec{k}, \vec{Q}}^e = -\pi |\lambda|^2 \left\{ f_{\vec{k}}^b \left(\frac{1 - f_{\vec{k}}^e}{1 - f_L^e - f_L^b} \right) (E_{\vec{k}}^x + E_G) + f_{\vec{k}+\vec{Q}}^e \left(\frac{1 - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^b}{1 - f_L^e - f_L^b} \right) (E_{\vec{k}}^x + E_G) \right\}, \quad (\text{V.18})$$

onde

$$|\lambda|^2 = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \varepsilon_\infty} \frac{|P_{vc}|^2}{\hbar^2 c^3},$$

e expressão similar para $B_{\vec{k}, \hat{\sigma}}^b$ trocando o índice e pelo índice b em (V.18).

Usando a equação (V.18), o "Ansatz" de Q pequeno, e fazendo as integrais em (V.15) obtemos:

$$1 + \frac{\varphi(I_L; \omega_L)}{[X(I_L)]^2} \left[1 - A(I_L; \omega_L) \frac{1}{X(I_L)} \operatorname{atan} X(I_L) \right] = 0, \quad (V.19)$$

onde

$$X(I_L) = \tilde{J}(I_L; \omega_L) Q, \quad (V.20)$$

$$\tilde{J}(I_L; \omega_L) = \hbar^2 \sqrt{\frac{2m_x}{\hbar^2}} \frac{\sqrt{\hbar \omega_L - E_G}}{[m_b \Gamma(\hbar \omega_L - E_G)]}, \quad (V.21)$$

$$[m_b \Gamma(\hbar \omega_L - E_G)] = (\hbar \omega_L - E_G) |\lambda|^2 \left\{ m_b f_L^e \left(1 - \frac{f_L^b}{1 - f_L^e - f_L^b} \right) + m_e f_L^b \left(1 - \frac{f_L^e}{1 - f_L^e - f_L^b} \right) \right\}. \quad (V.22)$$

$$A(I_L; \omega_L) \left\{ \frac{m_e m_b}{\pi \hbar^4} \frac{\zeta(I_L; \omega_L)}{M(I_L)} 2 |V_L|^2 \left\{ f_L^e (1 - f_L^b) \left(\frac{1 - f_L^e - f_L^b}{f_L^e} - 1 \right) + \right. \right. \\ \left. \left. f_L^b (1 - f_L^b) \left(\frac{1 - f_L^e - f_L^b}{f_L^b} - 1 \right) \right\} \right\}, \quad (V.23)$$

$$\varphi(I_L; \omega_L) = \frac{\beta 4 \pi e^2}{Q^2 \epsilon_0} M(I_L) [\zeta(I_L; \omega_L)]^2, \quad (V.24)$$

$$M(I_L) = \left(\frac{2 m_x}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \pi^2} \left\{ \left(\frac{m_e}{m_x} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} f^e(E) (1 - f^e(E)) + \right. \\ \left. \left(\frac{m_b}{m_x} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} f^b(E) (1 - f^b(E)) \right\}, \quad (V.25)$$

A equação (V.19) é válida para qualquer semicondutor polar de gap direto sob condições de contínua iluminação por um laser de intensidade I_L e frequência ω_L . O estudo da solução desta equação nos permite determinar a condição crítica para a qual a flutuação $n(\vec{Q})$ não regride e os estados estacionários homogêneos perdem a sua garantia de estabilidade.

Observamos que $\varphi(I_L; \omega_L) > 0$ portanto a equação (V.19) só tem solução se o termo entre colchetes nesta expressão se torna negativo. Como a função $x^{-1} \operatorname{atan} x$ é monotonicamente decrescente de I_L , devemos ter que a primeira solução de (V.19) deve se dar para $x \rightarrow 0^+$.

Expandindo $\operatorname{Re} \epsilon(x; \omega=0)$ expresso pelo lado esquerdo de (V.19) ao redor de $x=0$ obtemos o comportamento qualitativo de $\operatorname{Re} \epsilon(x; \omega=0)$ versus x conforme mostrado na figura 1. Quando $A < 1$ a equação não apresenta solução e $\lim_{x \rightarrow 0^+} \operatorname{Re} \epsilon(x; \omega=0) \rightarrow +\infty$.

Se $A(I_L) = 1$, a equação (V.19) continua sem apresentar solução, como mostra a curva (2), e temos $\lim_{x \rightarrow 0^+} \text{Re} \varepsilon(x; \omega=0) \simeq 1 + \gamma/3$. Agora se $A > 1$ temos que $\lim_{x \rightarrow 0^+} \varepsilon(x; \omega=0) \rightarrow -\infty$ e a equação tem solução $x > 0$. Quando $A \rightarrow 1^+$ temos que $x \rightarrow 0^+$ (curva (3)). Portanto se $A(I_L)$ é uma função de fato crescente com I_L , podendo assumir valores $A(I_L) > 1$, então aumentando I_L existe I_L^C a partir do qual a equação (V.19) passa a ter soluções $x(I_L) > 0$. Para valores de I_L maiores do que I_L^C a função dielétrica estática é negativa no intervalo contínuo de valores de x começando em $x \rightarrow 0^+$ até $x^0(I_L)$ onde $\varepsilon(x^0; \omega=0) = 0$. O comportamento qualitativo de $x^0(I_L)$ como função de I_L é mostrado na figura 2.

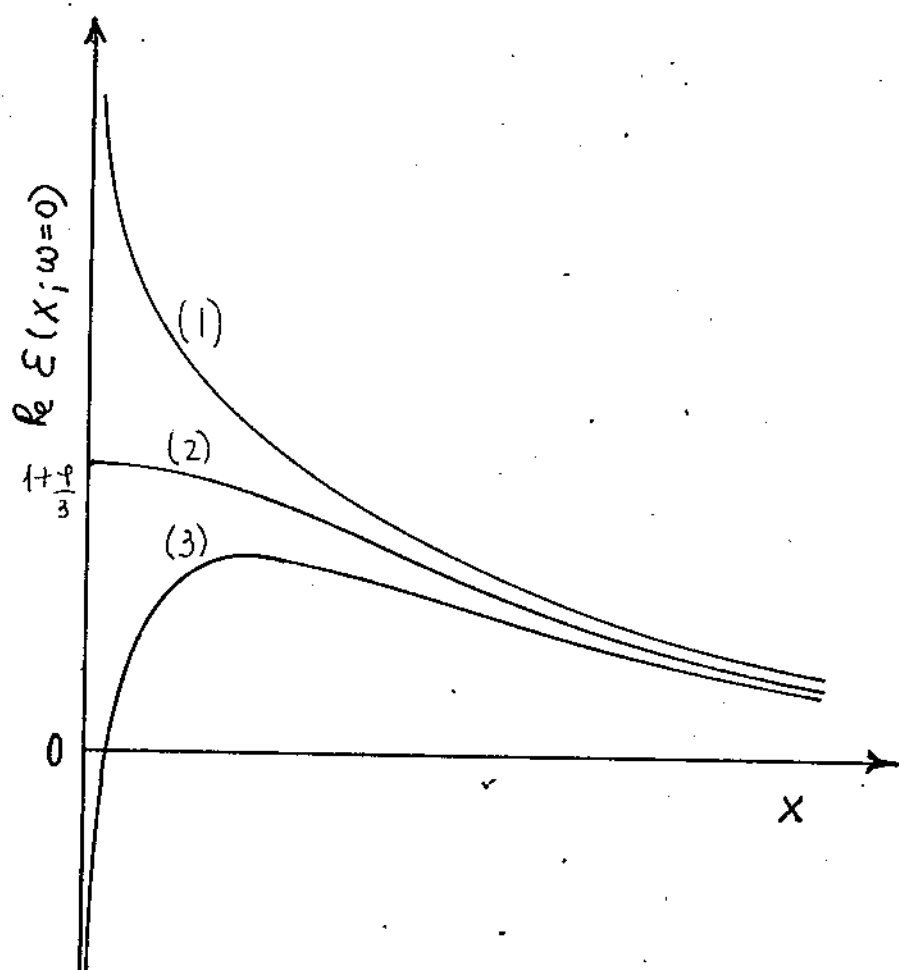


Fig. 1 - Comportamento assintótico de $\text{Re} \varepsilon(x; \omega=0)$ versus x para:
 (1) $A(I_L) \leq 1$, (2) $A(I_L) = 1$ e (3) $A(I_L) \geq 1$.

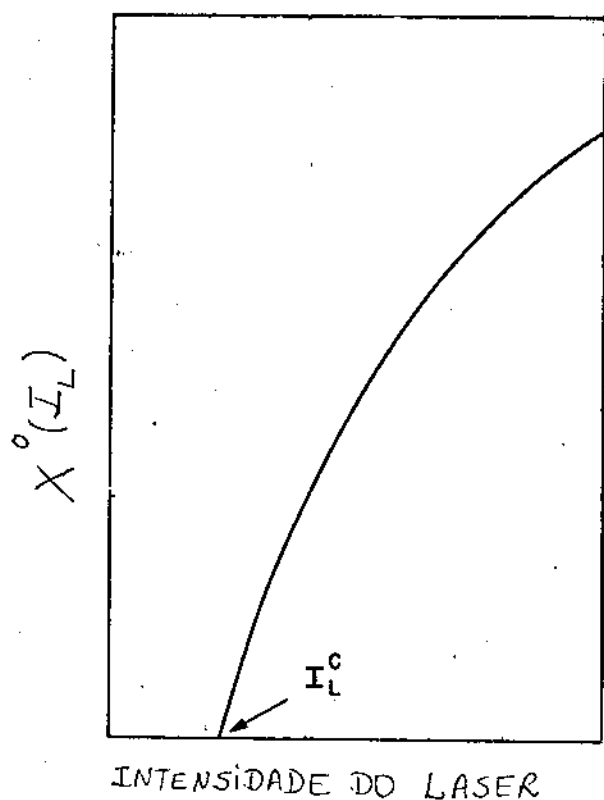


Fig. 2 - Comportamento qualitativo da raiz $x^0(I_L)$ da equação (V.19) versus I_L . Para $I_L > I_L^c$ a equação passa a ter soluções continuamente crescentes com I_L .

Portanto para $I_L > I_L^c$ há possibilidade do sistema de portadores se encontrar em estados estacionários macroscopicamente ordenados no espaço através de ondas estacionárias de densidade de cargas caracterizadas por números de onda $2\pi/Q$ com Q desde $Q \rightarrow 0^+$ até $Q^0(I_L)$. A formação destas ondas estacionárias engendra da ampliação de efeitos coletivos provenientes da interação Coulombiana combinada com as interações entre os portadores e o campo de laser e o processo de recombinação radiativa. De fato como vimos $\epsilon(Q; \omega=0)$ só ganha a possibilidade de se anular

quando os coeficientes B 's resultantes da interação dos portadores com o campo de radiação da luz são diferentes de zero. Baseados neste fato interpretamos qualitativamente o fenômeno em curso como resultante de uma competição local entre a Coulombiana e a interação portador-radiação. A interação Coulombiana resulta numa repulsão entre os elétrons. A interação dos portadores com o campo de radiação produz, então, um efeito contrário compensando localmente a Coulombiana e tornando possível a aglutinação local dos elétrons. Esta não-homogeneidade local caracterizada por $n_{\vec{Q}}$ se estende pelo material através da interação Coulombiana, ou seja $n_{\vec{Q}}$ não regride. Assim a energia que é bombeada pelo laser para o sistema semiconductor, em vez de se dissipar na forma de calor, se "aglutina" para formar a onda estacionária de densidade de carga. Esta onda estacionária macroscópica que é criada e que só sobrevive pela injeção de energia do meio ambiente pertence à classe das estruturas dissipativas ⁽²⁾.

A análise desenvolvida por nós permitiu determinar o limiar de formação de estruturas dissipativas na forma de ondas estacionárias de carga de comprimento de onda $2\pi/Q^0(I_L)$. Entretanto o nosso tratamento não dá a direção de $\vec{Q}$ pois o modelo que estamos trabalhando é isotrópico: fizemos a aproximação de bandas parabólicas para portadores e adotamos o modelo de Debye e Einstein para fônons acústicos e óticos respectivamente. Uma anisotropia é introduzida pela presença do campo de radiação do laser com direção de propagação $\vec{q}_L$. Entretanto esta informação é perdida nos nossos cálculos pois, como já discutido na seção III.2 (capítulo III), $\vec{q}_L$ é tal que $\vec{k} + \vec{q}_L = \vec{k}$ com $\vec{k}$ vetor de onda dos portadores.

V.3. CÁLCULOS NUMÉRICOS E RESULTADOS ESPECÍFICOS PARA UMA AMOSTRA DE GaAs

A equação (V.19) depende dos valores estacionários das variáveis termodinâmicas $\beta(t)$, $-\beta(t)\mu_e^-(t)$, $-\beta(t)\mu_b^-(t)$ e parametricamente da potência do laser I_L e do módulo Q do vetor de onda $\vec{Q}$ da flutuação $n(\vec{Q}, t)$. Fixando I_L podemos recorrer às equações de transporte generalizadas para as variáveis de base que caracterizam o estado estacionário homogêneo (dadas no capítulo IV) para encontrar β^* , μ_e^* e μ_b^* . Substituindo estes valores em (V.19) estamos aptos para encontrar a solução desta equação, i.e., $Q^0(I_L)$.

Os cálculos que serão levados a efeito nesta seção se restringirão ao caso específico de uma amostra de GaAs sob as condições descritas na seção IV.4 do capítulo IV. Como está explicitado na figura 1 do capítulo IV $T^* = T_B$ onde T_B é a temperatura do banho. Os valores de μ_e^* e μ_b^* podem ser obtidos, para um determinado valor de I_L , tomando-se como base a curva $n_{est} \times I_L$ da figura 3 do capítulo IV. Substituídos estes valores nas funções de distribuição de Fermi-Dirac que aparecem na equação (V.19) procuramos Q que satisfaz esta equação para I_L fixo.

No estudo qualitativo da equação (V.19) procedido em V.2 já apontamos a necessidade do exame da função $A(I_L; \omega_L)$ dada em (V.23) para fixar as condições limites em que a equação (V.19) é suscetível de verificação. Na figura 3 evidenciamos a dependência de $A(I_L; \omega_L)$ com I_L para o caso em tela. Comprovamos que para valores de I_L baixos $A < 1$ e então a equação (V.19) é insolúvel. A medida que I_L é aumentado temos que quando I_L atinge o valor I_L^C a função $A(I_L; \omega_L)$ se aproxima do valor um. Para $A(I_L, \omega_L)$ infinitesimalmente maior que um a equação (V.19) passa

a ter solução para Q infinitesimalmente maior que zero, conforme a análise qualitativa feita em V.2. Na figura 4 desenhamos a curva de $\text{Re} \varepsilon(Q; \omega=0)$ versus Q para dois valores de I_L : um imediatamente anterior à transição $I_L = 1.15 \text{ KWcm}^{-2}$ ($A(I_L) \leq 1$) e outro imediatamente posterior $I_L = 1.50 \text{ KWcm}^{-2}$ ($A(I_L) \geq 1$). Assim em $I_L = I_L^C$ ocorre um fenômeno de bifurcação do ramo termodinâmico de solução onde emerge um novo ramos de soluções. A saída matemática fornece a solução crítica Q^C infinitesimalmente pequeno. Convém entretanto, ter em mente que efetuamos nossos cálculos no limite termodinâmico. No caso de sistemas finitos com a presença de camadas de atenuação, o que implica valores nulos da densidade de cargas nos contornos, é de esperar-se um valor mínimo de Q igual a $2\pi/L$, onde L representa a dimensão da amostra ao longo da direção de $\vec{Q}$, que obviamente vai a zero quando $L \rightarrow \infty$.

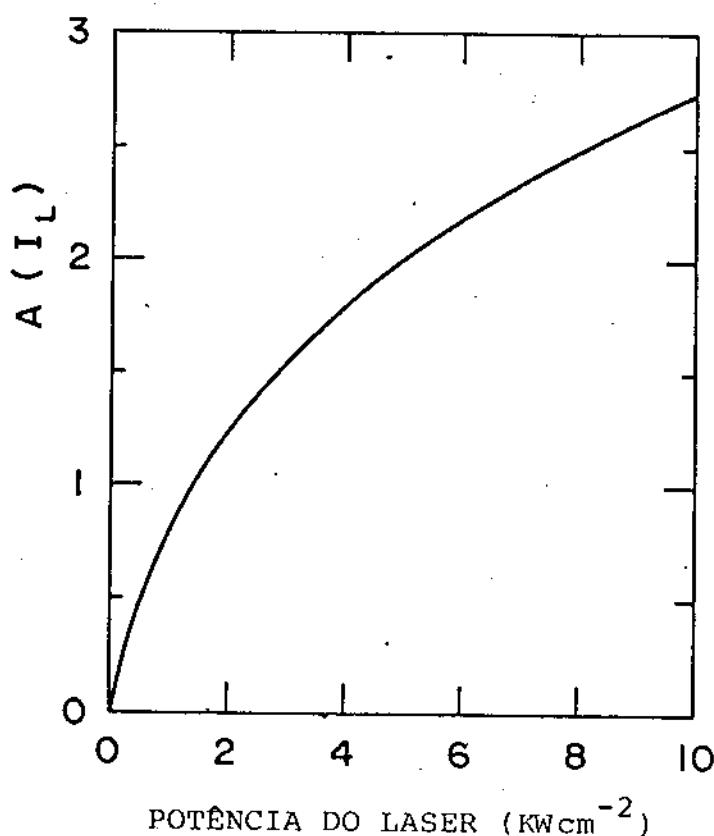


Fig. 3 - Função $A(I_L)$ expressa em (V.23) versus a intensidade do laser I_L .

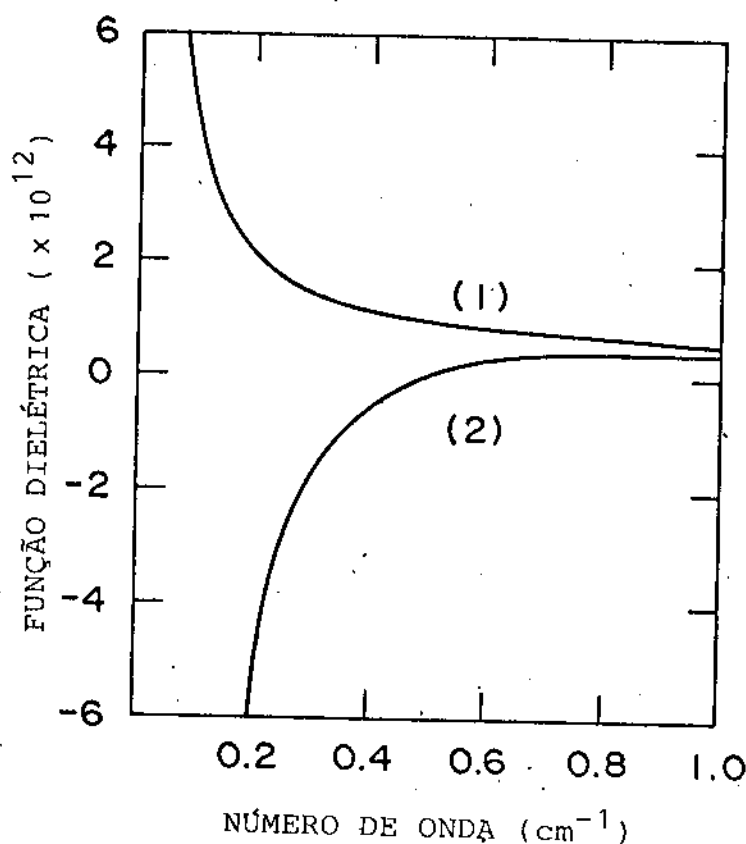


Fig. 4 - Função dielétrica estática $\epsilon(\vec{Q}; \omega=0)$, expressa pelo lado esquerdo da eq. (V.19) versus o número de onda Q para dois valores de intensidade de laser próximos ao valor crítico I_L^c : (1) $I_L = 1.15 \text{ KWcm}^{-2}$ e (2) $I_L = 1.50 \text{ KWcm}^{-2}$.

A medida que aumentamos I_L a partir de I_L^c temos que $A(I_L; \omega_L)$ cresce a partir de $A^c \sim 1$ e a equação (V.19) torna-se suscetível de uma série de soluções para valores não nulos de Q continuamente crescentes como está mostrado para alguns valores de I_L na figura 5. Para um determinado valor de I_L , por exemplo $I_L = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$, para o qual corresponde a curva (1) desta figura, observamos que $\text{Re} \epsilon(Q; \omega=0) < 0$ para $Q \rightarrow 0^+$ até $Q^0(I_L) \approx 1.0 \text{ cm}^{-1}$ onde $\text{Re} \epsilon = 0$. Portanto para $I_L = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$ os estados macroscópicos do sistema são caracterizados pela superposição de ondas de densidade de carga estacionárias com módulo do vetor de onda variando deste $Q \rightarrow 0$ até $Q \approx 1.0 \text{ cm}^{-1}$.

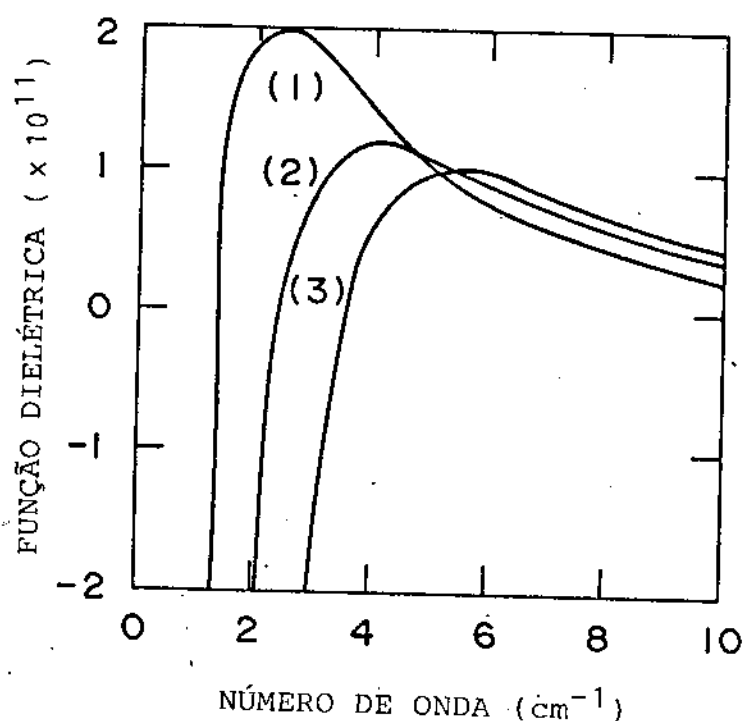


Fig. 5 - Função dielétrica estática $\epsilon(\vec{Q}; \omega=0)$ versus o número de onda Q para três valores de intensidade de laser: (1) $I_L = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$; (2) $I_L = 5.0 \text{ KWcm}^{-2}$ e (3) $I_L = 10.0 \text{ KWcm}^{-2}$.

Concluindo: estabelecemos aqui condições para que efeitos coletivos combinados aos vínculos de não-equilíbrio induzam semicondutores polares de "gap" direto, e em particular o GaAs, a sofrerem uma série de transições do regime desordenado (ramo termodinâmico de soluções) para regimes ordenados caracterizados por estruturas dissipativas ordenadas espacialmente. Cada uma destas últimas é caracterizada por um número de onda $2\pi/Q$ que depende da potência do laser I_L e decresce à medida que I_L é aumentado a partir do valor crítico I_L^C onde ocorre a primeira transição $Q \rightarrow 0^+$. Então para um determinado valor de potência de laser $I_L > I_L^C$ todas as ondas estacionárias de densidade de carga com valores de Q continuamente crescentes $0 < Q \leq Q^0(I_L)$,

onde $Q^0(I_L)$ é tal que $\text{Re} \epsilon(Q; \omega=0) = 0$, estão presentes. O estado caracterizado por comprimento de onda infinito ($Q \rightarrow 0^+$) e os outros estados de comprimento de onda longos ($Q > 0$) podem ser interpretados como estados tipo anti-ferroelétrico. Entretanto este gênero de análise requer um passo além; calcular as amplitudes das ondas estacionárias de carga. Assim deparamo-nos com a necessidade de dilatar o espaço das variáveis de base para incluir as amplitudes Fourier da densidade local de portadores, $n(\vec{Q}; t)$, principalmente aquelas correspondentes a comprimentos de onda longos. Usando este espaço de Gibbs alargado o método do operador estatístico de Zubarev nos permite construir equações de transporte generalizadas para estas novas variáveis e aprofundar a análise do estado estacionário composto pelas ondas estacionárias de densidade de cargas.

CAPÍTULO VI

ESTRUTURAS DISSIPATIVAS AUTO-ORDENADAS ESPACIALMENTE EM SEMICONDUTORES POLARES

VI.1. ANÁLISE QUALITATIVA DA NATUREZA DAS SOLUÇÕES ESTACIONÁRIAS

Estabelecemos no capítulo V as condições críticas nas quais estados estacionários homogêneos em semicondutores polares de "gap"-direto (como descritos nos capítulos III e IV) se tornam instáveis na presença de formação de uma onda de densidade de carga. Verificamos que a condição para esta instabilidade é dada pelos zeros da constante dielétrica estática ($\omega = 0$) mas depende do vetor de onda $\epsilon(Q; \omega=0)$ dada em (V.20). Isto mostra que na instabilidade uma flutuação arbitrária na forma de uma onda estacionária estática de amplitude $n(\vec{Q})$, expressa em (V.1), permanece diferente de zero na ausência de campo eletrostático externo.

Trataremos neste capítulo da natureza dos pontos de bifurcação, indicados no capítulo V, e dos ramos de soluções estacionárias que emergem destes pontos. Com este objetivo vamos aumentar o espaço de variáveis de base (III.31) para incluir as amplitudes Fourier de densidade de cargas dadas em (IV.2):

$$n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t) = \left\langle \kappa_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger \kappa_{\vec{k}} \middle| t \right\rangle,$$

$$n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t) = \left\langle b_{\vec{k}+\vec{Q}}^+ b_{\vec{k}} \mid t \right\rangle,$$

com $\vec{k}$ tomando todos os valores dentro da zona de Brillouin, para um dado $\vec{Q}$ fixo. Denominaremos a variável intensiva termodinamicamente conjugada a $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t)$ e $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t)$ por $F^{e,b}(\vec{k}, \vec{Q}; t)$. Como vimos no capítulo V as várias componentes $\vec{k}$ de $n(\vec{Q})$ se combinam para produzir a estabilização de uma onda de densidade de cargas $n(\vec{Q})$. No âmbito deste esquema levantamos a hipótese de $F^{e,b}(\vec{k}, \vec{Q}; t)$ tal que $F^{e,b}(\vec{k}, \vec{Q}; t) = F(\vec{Q}; t)$ para todos os valores de $\vec{k}$. Assim, se usamos o formalismo da máxima entropia (apresentado no capítulo II), chegamos ao operador de quasi-equilíbrio, que corresponde à presente escolha do conjunto de variáveis de base, dado por:

$$\bar{\rho}_q(t) = \exp \left\{ -S(t) - \delta S(t) \right\}, \quad (\text{VI.1})$$

onde $S(t)$ é o operador entropia tal que $\exp(-S(t)) = \rho_q(t)$ com $\rho_q(t)$ dado em (III.33) e

$$\delta S(t) = \delta \phi(t) + \left\{ \left[F(\vec{Q}; t) \hat{m}(\vec{Q}) \right] + [\text{C.H.}] \right\}, \quad (\text{VI.2})$$

sendo que $\delta \phi(t)$ é tal que somado a $\phi(t)$ dado em (III.34) responde pela normalização de $\bar{\rho}_q(t)$ e $\hat{m}(\vec{Q})$ é tal que:

$$\hat{m}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{k}} \left\{ c_{\vec{k}+\vec{Q}}^+ c_{\vec{k}} + b_{\vec{k}+\vec{Q}}^+ b_{\vec{k}} \right\}, \quad (\text{VI.3})$$

e C.H. denota o conjugado hermitiano do termo entre colchetes de (VI.2).

A média de uma variável dinâmica qualquer A sobre o ensemble de quasi-equilíbrio caracterizado pelo operador $\bar{\rho}_q(t)$ dado em (VI.1) é dada por:

$$\langle A | t \rangle_q = \text{Tr} \left\{ A \bar{\rho}_q(t) \right\}. \quad (\text{VI.4})$$

Para o cálculo destas médias vamos utilizar uma expansão na forma dada por Heims e Jaynes⁽¹⁾ em torno da média que sabemos calcular exatamente,

$$\langle A | t \rangle_q^{(0)} = \text{Tr} \left\{ A \rho_q(t) \right\}, \quad (\text{VI.5})$$

com $\rho_q(t)$ dado em (III.33). Para isto consideraremos um operador auxiliar,

$$\rho_\lambda = \exp \left\{ -S(t) - \lambda \delta S(t) \right\}, \quad (\text{VI.6})$$

de tal modo que,

$$\langle A | t \rangle_q^{(\lambda)} = \text{Tr} \left\{ A \exp \left\{ -S(t) - \lambda \delta S(t) \right\} \right\}. \quad (\text{VI.7})$$

Quando $\lambda = 0$ temos $\langle A | t \rangle^{(\lambda)}$ dado por (VI.5) e quando $\lambda = 1$ $\langle A | t \rangle^{(\lambda)}$ é dado por (VI.4). A expansão de $\langle A | t \rangle^{(\lambda)}$ em série de Taylor ao redor de $\lambda = 0$, conforme a expansão de Heims e Jaynes, nos possibilita o cálculo de (VI.4) até ordem $\underline{n}$, n inteiro ar

bitrário, em $\delta S(t)$. Desta maneira podemos calcular as médias necessárias ao estudo dos estados estacionários caracterizados pelas ondas de amplitude Fourier $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b}$.

Vamos restringir nossa análise das soluções estacionárias à vizinhança do ponto de bifurcação onde pode ocorrer a mudança de um regime estacionário desordenado para um regime ordenado macroscopicamente: nesta região devemos ter que $\langle \delta S(t) | t \rangle_q \ll \langle S | t \rangle_q$. Coerentemente podemos lançar mão da expansão de $\langle A | t \rangle^{(\lambda)}$ em série de Taylor ao redor de $\lambda = 0$ usando a identidade de Kubo dada em (II.35) para avaliar (VI.6) somente até segunda ordem de iteração em $\delta S(t)$, obtendo:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ A \bar{\rho}_q(t) \right\} &\approx \left\langle A | t \right\rangle_q^{(0)} + \left\langle M_1 \Delta A | t \right\rangle_q^{(0)} + \\ &\left\langle M_2 \Delta A | t \right\rangle_q^{(0)} - \left\langle M_1 \Delta A | t \right\rangle_q^{(0)} \left\langle M_1 | t \right\rangle_q^{(0)}, \end{aligned} \quad (\text{VI.8})$$

onde

$$\Delta A = A - \left\langle A | t \right\rangle_q^{(0)}, \quad (\text{VI.9})$$

$$M_1 = \int_0^1 dx \begin{matrix} x S(t) & -x S(t) \\ e & \Delta(t) e \end{matrix}, \quad (\text{VI.10.a})$$

$$M_2 = \int_0^1 dx' \int_0^1 dx \begin{matrix} x S(t) & x(1-x') S(t) & x x' S(t) \\ e & \Delta(t) e & \Delta(t) e \end{matrix}, \quad (\text{VI.10.b})$$

com

$$\Delta(t) = \left\{ \left[F(\vec{Q}; t) \hat{M}(\vec{Q}) \right] + [C.H.] \right\} =$$

$$\delta S(t) - \delta \phi(t). \quad (\text{VI.11})$$

Dominado o método de calcular médias sobre o ensemble de quasi-equilíbrio, que leva em conta $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t)$ e $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t)$ como variáveis de base, cabe agora avaliar as equações de transporte generalizadas para as variáveis $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e(t)$ e $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b(t)$. Estas variáveis obedecem à relação de fechamento (II.76) e portanto as suas equações de transporte subordinam-se à aproximação linear nos processos de relaxação pela soma das integrais de colisão de ordem zero $J_m^{(0)}$ dada em (II.84a), de ordem um $J_m^{(1)}$ dada em (II.84b) e de ordem dois $J_m^{(2)}$ dada em (II.90). Ao desenvolvermos as equações de transporte para $n_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b}(t)$ observamos que $J_m^{(0)}$ é diferente de zero, entretanto $J_m^{(1)}$ é nulo como no caso das variáveis de base (III.34). Assim, o cálculo de $J_m^{(2)}$ se restringe novamente ao cálculo da primeira contribuição em (II.90).

No estado estacionário temos que:

$$\frac{\partial n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e}{\partial t} = 0, \quad (\text{VI.12.a})$$

$$\frac{\partial n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b}{\partial t} = 0, \quad (\text{VI.12.b})$$

e procedendo ao cálculo das equações de transporte, como indica-

do no parágrafo anterior, usando as mesmas aproximações feitas no capítulo V, temos que $n_{\vec{k},\vec{Q}}^e$ e $n_{\vec{k},\vec{Q}}^b$ satisfazem às seguintes equações:

$$\left(E_{\vec{k}}^e - E_{\vec{k}+\vec{Q}}^e \right) n_{\vec{k},\vec{Q}}^e - \phi(\vec{Q}) \left(\bar{f}_{\vec{k}}^e - \bar{f}_{\vec{k}+\vec{Q}}^e \right) n(\vec{Q}) +$$

$$i \bar{B}_{\vec{k},\vec{Q}}^e n_{\vec{k},\vec{Q}}^e = 0, \quad (\text{VI.13.a})$$

$$\left(E_{\vec{k}}^b - E_{\vec{k}+\vec{Q}}^b \right) n_{\vec{k},\vec{Q}}^b - \phi(\vec{Q}) \left(\bar{f}_{\vec{k}}^b - \bar{f}_{\vec{k}+\vec{Q}}^b \right) n(\vec{Q}) +$$

$$i \bar{B}_{\vec{k},\vec{Q}}^b n_{\vec{k},\vec{Q}}^b = 0, \quad (\text{VI.13.b})$$

onde $\phi(Q) = 4\pi e^2 / Q^2 \epsilon_0 V$, e

$$\bar{B}_{\vec{k},\vec{Q}}^e = \pi |V_L|^2 \left[1 - \frac{1 - \bar{f}_L^e - \bar{f}_L^b}{\bar{f}_L^e} \right] \left\{ \delta(E_{\vec{k}}^x + E_G - \hbar\omega_L) + \right. \\ \left. \delta(E_{\vec{k}+\vec{Q}}^x + E_G - \hbar\omega_L) \right\}, \quad (\text{VI.14.a})$$

ou também,

$$\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e = -\frac{V}{2\pi} \frac{\lambda}{k^3 c^3} \left\{ \bar{f}_{\vec{k}}^b \left[1 - \frac{\bar{f}_{\vec{k}}^e}{1 - \bar{f}_L^e - \bar{f}_L^b} \right] \left[E_{\vec{k}}^x + E_G \right] + \right.$$

$$\left. \bar{f}_{\vec{k}+\vec{Q}}^b \left(1 - \frac{\bar{f}_{\vec{k}+\vec{Q}}^e}{1 - \bar{f}_L^e - \bar{f}_L^b} \right) \left(E_{\vec{k}+\vec{Q}}^x + E_G \right) \right\},$$

(VI.14.b)

com $\lambda = 2\pi e^2 \hbar^2 / m^2 V \epsilon_{00} |P_{VC}|^2$, sendo $|P_{VC}|^2$ dado em (III.28), $|V_L|^2$ dado em (V.5.α); $\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b$ expresso em maneira análoga às expressões (VI.14) trocando os índices e por b e

$$\bar{f}_{\vec{k}}^e = \text{Tr} \left\{ \kappa_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} \bar{\rho}_q(t) \right\}, \quad (\text{VI.15.a})$$

$$\bar{f}_{\vec{k}}^b = \text{Tr} \left\{ b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \bar{\rho}_q(t) \right\}, \quad (\text{VI.15.b})$$

com $\bar{\rho}_q(t)$ dado em (VI.1) e

$$\bar{f}_L^e = \bar{f}_{\vec{k}}^e (E_{\vec{k}}^x = \hbar \omega_L), \quad (\text{VI.16.a})$$

$$\bar{f}_L^b = \bar{f}_{\vec{k}}^b \left(E_{\vec{k}}^x = \hbar \omega_L \right). \quad (\text{VI.16.b})$$

As equações (VI.13) têm as soluções:

$$n_{\vec{k}, \vec{Q}}^e = L_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-1} n(\vec{Q}), \quad (\text{VI.17.a})$$

$$n_{\vec{k}, \vec{Q}}^b = L_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-1} n(\vec{Q}), \quad (\text{VI.17.b})$$

onde

$$L_{\vec{k}, \vec{Q}}^e = \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \left(\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + i \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) - i \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e, \quad (\text{VI.18.a})$$

$$L_{\vec{k}, \vec{Q}}^b = \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \left(\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + i \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \right) - i \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b, \quad (\text{VI.18.b})$$

$$\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}} = \left(\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + i \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \right) \left(\Delta E_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + i \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) + \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b. \quad (\text{VI.18.c})$$

onde

$$\Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b} = \bar{f}_{\vec{k}}^{e,b} - \bar{f}_{\vec{k}+\vec{Q}}^{e,b},$$

$$\Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{e,b} = \bar{E}_{\vec{k}}^{e,b} - \bar{E}_{\vec{k}+\vec{Q}}^{e,b}.$$

Somando as equações (VI.17) e a expressão resultante sobre $\vec{k}$ obtemos a seguinte equação:

$$n(\vec{Q}) \left[1 - \sum_{\vec{k}} \left(\bar{L}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + \bar{L}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) \bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}^{-1} \right] = 0, \quad (\text{VI.19})$$

Esta equação tem por um lado a solução trivial $n(\vec{Q}) = 0$ que caracteriza o estado estacionário homogêneo obtido no capítulo IV, e por outro soluções $n(\vec{Q})$ que obedecem à equação:

$$1 - \phi(\vec{Q}) \sum_{\vec{k}} \left\{ \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \left[\Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + \right. \right. \\ \left. \left(\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b - \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \right) \left(\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b + r \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \right) \right] + \Delta \bar{f}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e \left[\Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \Delta \bar{E}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + \right. \\ \left. \left(\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e - \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) \left(\bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^e + r^{-1} \bar{B}_{\vec{k}, \vec{Q}}^b \right) \right] \right\} |\bar{D}_{\vec{k}, \vec{Q}}|^{-2} = 0, \quad (\text{VI.20})$$

onde $r = \frac{m_e}{m_b}$. Na obtenção desta equação usamos o fato de que

as funções (VI.18), que aparecem em (VI.19), são complexas. Assim, separando as partes real e imaginária da expressão entre colchetes em (VI.19), verificamos que a parte imaginária é identicamente nula e a real está expressa no lado direito de (VI.20). A dependência da equação (VI.20) em $F(\vec{Q})$ (o que implica na dependência em $n(\vec{Q})$) fica explícita quando usamos a expansão (VI.8) para avaliar $\bar{f}_{\vec{k},\vec{Q}}^{e,b}$, obtendo:

$$\bar{f}_{\vec{k}}^{e,b} = f_{\vec{k}}^{e,b} \left[1 + \frac{1}{2} |F(\vec{Q})| \left((1 - f_{\vec{k}}^{e,b}) (1 - f_{\vec{k}-\vec{Q}}^{e,b} - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^{e,b}) \right) \right], \quad (\text{VI.21})$$

com $f_{\vec{k}}^{\alpha}$ a distribuição do portador α , $\alpha = e, b$, calculada sobre o estado uniforme mas com seu potencial químico modificado pela presença da densidade não homogênea. Para o cálculo de $f_{\vec{k}}^{\alpha}$ fazemos o "Ansatz":

$$f_{\vec{k}}^{\alpha} = f_{\vec{k}}^{\alpha(0)} + \beta f_{\vec{k}}^{\alpha(0)} (1 - f_{\vec{k}}^{\alpha(0)}) |F(\vec{Q})|^2 C_{\alpha}(\vec{Q}), \quad (\text{VI.22})$$

onde $f_{\vec{k}}^{\alpha(0)}$ é a função de distribuição de partícula individual tipo Fermi-Dirac dada em (IV.8) para $\alpha = e$ e em (IV.9) para $\alpha = b$; $C_{\alpha}(\vec{Q})$ é uma constante determinada pela condição em que para um dado número N de pares elétron-buraco devemos ter:

$$N = \int_{\vec{k}} \bar{f}_{\vec{k}}^{\alpha} = \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\alpha(0)}, \quad (\text{VI.23})$$

o que implica em:

$$C_{\alpha}(\vec{Q}) = - \frac{\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\alpha} (1 - f_{\vec{k}}^{\alpha}) (1 - f_{\vec{k}-\vec{Q}}^{\alpha} - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^{\alpha})}{2\beta \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\alpha} (1 - f_{\vec{k}}^{\alpha})}, \quad (\text{VI.24})$$

onde $\beta = 1/k_B T^*$ e T^* é a quasi-temperatura estacionária do sub-sistema de portadores. Operando com o "Ansatz" de $|\vec{Q}| \ll |\vec{k}|$, $\vec{k}$ vetor de onda do elétron, substituindo os resultados obtidos para $\bar{f}_{\vec{k}}^{\alpha}$ dado em (VI.22) e empregando (IV.12) para avaliar a soma em $\vec{k}$ em (VI.20) atinamos com a solução desta equação:

$$|F(X)|^2 = a(I_L; X), \quad (\text{VI.25})$$

com

$$a(I_L; X) = \frac{X(I_L)^2}{K(I_L)} \left[1 + \frac{\varphi(I_L; \omega_L)}{X(I_L)} \left(1 - \frac{A(I_L; \omega_L)}{X(I_L)} \text{atan} X(I_L) \right) \right] \quad (\text{VI.26})$$

$X(I_L)$ dado em (V.20), $A(I_L; \omega_L)$ em (V.23), $\varphi(I_L; \omega_L)$ em (V.24)

e

$$K(I_L) = \beta \phi(\vec{Q}) (\bar{M}(I_L)) (S(I_L))^2, \quad (\text{VI.27})$$

sendo $\zeta(I_L)$ dada em (V.21) e,

$$\begin{aligned} \overline{M}(I_L) = & \left(\frac{2m_x}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \left(\frac{m_e}{m_x} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} f_e^{(0)}(E) (1 - f_e^{(0)}(E)) \mathcal{F}(f_e^{(0)}(E)) \sqrt{E} dE \right. \\ & \left. + \left(\frac{m_b}{m_x} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} f_b^{(0)}(E) (1 - f_b^{(0)}(E)) \mathcal{F}(f_b^{(0)}(E)) \sqrt{E} dE \right\}, \end{aligned} \quad (\text{VI.28})$$

$$\mathcal{F}(f^{\alpha(0)}(E)) = \left(f^{\alpha(0)}(E) - 1/2 - \beta(1 - f^{\alpha(0)}(E)) \right) C_{\alpha}(\vec{Q}), \quad (\text{VI.29})$$

com $C_{\alpha}(\vec{Q})$ dado em (VI.24) e

$$f_e^{(0)}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E \frac{m_x}{m_e} + E_G - \mu_e^{(0)})} + 1} \quad (\text{VI.30.a})$$

$$f_b^{(0)}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E \frac{m_x}{m_b} - \mu_b^{(0)})} + 1}, \quad (\text{VI.30.b})$$

onde $\mu_e^{(0)}$ e $\mu_b^{(0)}$ são os quasi-potenciais químicos de elétrons e buracos, respectivamente, avaliados sobre o estado estacionário

estritamente uniforme como está explicitado no capítulo IV. A função $K(I_L)$ é negativa qualquer que seja I_L , portanto $|F(x)|^2$ em (VI.25) assume valores reais quando a função entre colchetes em (VI.26) é menor ou igual a zero. Observamos que a expressão entre colchetes em (VI.26) é igual ao lado direito da equação (V.19). Como já apontamos no capítulo V, a partir da equação (V.19) podemos estabelecer as condições críticas para a ocorrência da instabilidade das soluções estacionárias uniformes. Assim, a primeira solução de (V.19) define um ponto de bifurcação sobre o ramo termodinâmico de soluções no qual a intensidade do laser I_L assume o valor crítico I_L^C e cria a condição crítica $A(I_L^C) = 1$ e $x \rightarrow 0^+$ nesta equação. Tomando este limite na expressão (VI.25) obtemos:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} |F|^2 = \frac{-\rho(I_L)}{|K(I_L)|} \left[1 - A(I_L) \right]. \quad (\text{VI.31})$$

Como no primeiro ponto de bifurcação $A(I_L^C) = 1$ então $|F(0^+)|^2$ é igual a zero neste ponto e se $A > 1$, $I_L > I_L^C$, temos que $|F|^2 > 0$. Expandindo (VI.25) ao redor de $I_L = I_L^C$ obtemos:

$$|F(0^+)|^2 \propto \left(\frac{I_L}{I_L^C} - 1 \right), \quad (\text{VI.32})$$

ou seja $|F(x)|^2$ na vizinhança do ponto de bifurcação (definido por $A(I_L^C) = 1$ e $x \rightarrow 0^+$) é proporcional a $I_L - I_L^C$.

A amplitude Fourier $n(\vec{Q})$ está relacionada com $|F(\vec{Q})|$ através da expansão (VI.8) por:

$$n(\vec{Q}) = - F(\vec{Q}) \sum_{\vec{k}, \alpha} f_{\vec{k}}^{\alpha(0)} \left(1 - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^{\alpha(0)} \right). \quad (\text{VI.33})$$

Nossos cálculos conduzem ao conhecimento de $|F(\vec{Q})|^2$ através da expressão (VI.25). Logo $n(\vec{Q})$ em (VI.33) toma a forma:

$$n(\vec{Q}) = \pm |F(\vec{Q})| \left| \sum_{\vec{k}, \alpha} f_{\vec{k}}^{\alpha(0)} \left(1 - f_{\vec{k}+\vec{Q}}^{\alpha(0)} \right) \right|^2 e^{i\theta}, \quad (\text{VI.34})$$

onde θ é uma fase desconhecida no nosso tratamento.

Consideremos agora o potencial $V(|F(\vec{Q})|)$ definido por,

$$V(|F(\vec{Q})|) = b \left\{ \frac{1}{4} |F(\vec{Q})|^4 - \frac{a(I_L; x)}{2} |F(\vec{Q})|^2 \right\} + c, \quad (\text{VI.35})$$

onde b e c são constantes quaisquer e $a(I_L; x)$ é dado em (VI.26). Vemos que as soluções da equação (VI.19) (quando reescrita em termos de $|F(\vec{Q})|$ através de (VI.33)) fornecem os extremos desse potencial, pois a condição

$$\frac{dV(|F(\vec{Q})|)}{d|F(\vec{Q})|} = 0,$$

é equivalente àquela equação. Como pode ser visto a partir de

(VI.25) e (VI.19), a única solução possível para $a(I_L; x) < 0$ é a trivial $|F(\vec{Q})| = 0$. Como neste caso a solução trivial é estável, então $V(|F(\vec{Q})| = 0)$ é um mínimo, o que implica em $b > 0$. Com a condição $b > 0$ vemos que quando $a(I_L; x) > 0$, a solução $|F(\vec{Q})| = 0$ acarreta num máximo local e as soluções não nulas, expressas em (VI.25), fornecem um mínimo local de $V(|F(\vec{Q})|)$. A constante c arbitrária, tomamos igual a zero.

Baseados no comportamento qualitativo do potencial $V(|F(\vec{Q})|)$ mostrado na figura 1 podemos analisar a estabilidade das soluções estacionárias. Se $a(I_L; x) < 0$ somente a solução $|F(\vec{Q})| = 0$ existe e ela é estável (curva (1)). Para $a(I_L; x) > 0$ temos que (VI.35) apresenta dois mínimos correspondentes às soluções $+|F(Q)|$ e $-|F(Q)|$, que satisfazem (VI.25), e $|F(\vec{Q})| = 0$ representa a solução instável onde $V(|F(\vec{Q})|)$ é máximo (curva (2)).

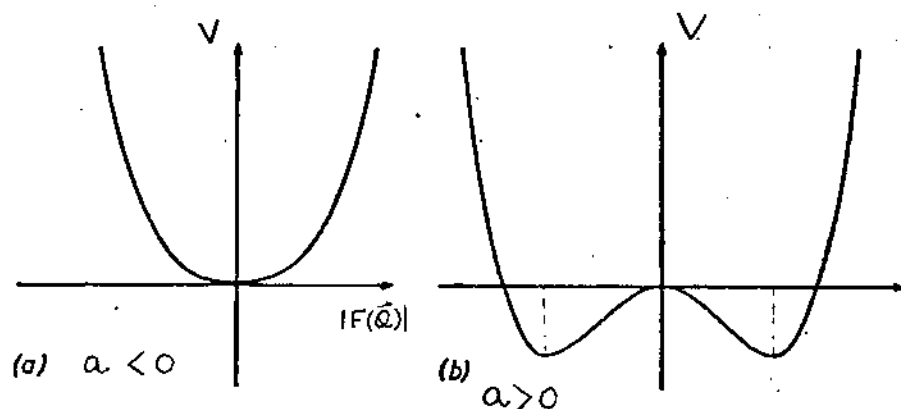


Fig. 1 - Análise do comportamento do potencial $V(|F(\vec{Q})|)$ dado em (VI.35) com $b > 0$ e $c = 0$. Para $a(I_L; x) < 0$ somente a solução $|F| = 0$ existe e é estável ($V'(0) = 0$ e $V''(0) = -a(I_L; x)f$). Se $a(I_L; x) > 0$ duas soluções simétricas com $|F(Q)| \neq 0$ são estáveis e elas são dadas de tal maneira que $|F(Q)|^2 = a(I_L; x)$ como na equação (VI.25).

Portanto $a(I_L^C; x) = 0$ define um ponto crítico a partir do qual surgem soluções $|F(\vec{Q})|$ não nulas e estáveis. Se tomamos a parte real de $n(\vec{Q})$ em (VI.34) iremos detectar nesta equação que este ponto crítico corresponde a uma bifurcação do tipo de forquilha qualitativamente visualizada na figura 2.

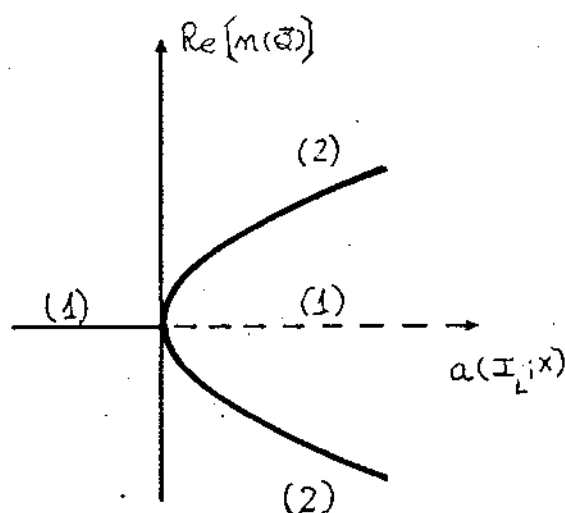


Fig. 2 - No ponto de bifurcação $n(\vec{Q})$ em (VI.34) admite três soluções: uma correspondente ao ramo termodinâmico de soluções ($|F(\vec{Q})| = 0$) que se torna instável para $a(I_L; x) > 0$ (curva (1)). As duas outras simétricas, crescem na base da bifurcação e são estáveis para $a(I_L; x) > 0$.

A análise que fizemos diz respeito ao primeiro ponto de bifurcação onde $A(I_L^C) = 1$ e $x \rightarrow 0^+$ em (VI.25). Para $I_L > I_L^C$ temos em (VI.25) que $a(I_L; x) > 0$ para x desde 0^+ até $x^0(I_L)$ onde $a(I_L; x)$ se anula. Em $a(I_L; x^0)$ ocorre uma bifurcação do tipo de forquilha a partir da qual $a(I_L; x) < 0$ e a solução trivial $n(\vec{Q}) = 0$ surge como a única solução e ela é estável. Desse modo aumentando I_L continuamente a partir de I_L^C temos pon

tos de bifurcação como os da figura 2 que se seguem sucessivamente.

Devemos notar que no nosso tratamento, quando procedemos à aproximação de fases aleatórias para o cálculo das equações (VI.13), desconsideramos, como no capítulo V, termos do tipo $n(\vec{Q})n(\vec{Q}')$, $\forall \vec{Q}'$ neste desacoplamento. Esta aproximação não computa possíveis interferências entre as amplitudes $n(\vec{Q})$. Além disto tomamos as expansões do tipo (VI.8) para o cálculo das médias sobre o ensemble de quasi-equilíbrio caracterizado por $\bar{\rho}_q(t)$ dado em (VI.1). Consequentemente só consideramos correções de ordem de $|F(\vec{Q})|^2$ nos valores médios. Ou seja, procuramos nos ater à vizinhança da transição, que é o fundamental para nosso estudo.

VI.2. CÁLCULOS NUMÉRICOS E RESULTADOS ESPECÍFICOS PARA UMA AMOSTRA DE GaAs

Consideramos uma amostra de GaAs continuamente exposta à iluminação de laser de intensidade I_L e sob as mesmas condições descritas nos capítulos IV e V. Para este caso calculamos computacionalmente $|F(Q)|^2$ e $n(Q)$ dados nas equações (VI.25) e (VI.33) o que nos permitiu a análise das soluções estacionárias na vizinhança dos pontos de bifurcação, que se dão sobre o ramo termodinâmico de soluções, de onde podem emergir soluções estacionárias ordenadas.

Fixo I_L calculamos $|F(\vec{Q})|$ e $n(Q)$ a partir de (VI.25) e (VI.33) usando os valores estacionários, para este valor de I_L , das variáveis termodinâmicas $\{T^*(0), \mu_e^*(0), \mu_b^*(0)\}$ obtidos no capítulo IV. Efetuamos este cálculo para diferentes valores de I_L e obtivemos a dependência de $|F(\vec{Q})|$ e $|n(\vec{Q})|$ como função de I_L , para um dado Q fixo, como demonstramos nas figuras 3 e 4. A primeira bifurcação ocorre para $Q \rightarrow 0$ e $I_L^C \approx 1.25 \text{ KWcm}^{-2}$ como colocamos em evidência no capítulo V. As bifurcações seguintes se sucedem num contínuo para $I_L > I_L^C$, sendo que nestas figuras estão mostrados os resultados para alguns valores de I_L . Fixo Q^0 , o ponto de bifurcação no qual $|F(Q^0)|$ se anula (vindo de valores positivos) ocorre para um dado I_L que denominamos I_L^* . As curvas da figura 4 delineiam o seguinte comportamento para I_L próximo a I_L^* :

$$a) \quad Q \rightarrow 0^+, (x \rightarrow 0^+), \quad I_L^* = I_L^C = 1.25 \text{ KWcm}^{-2},$$

$$|n(\vec{Q})| \approx 7.0 \times 10^{15} \left(\frac{I_L}{I_L^*} - 1 \right)^{\gamma}$$

b) para $Q = 1.35 \text{ cm}^{-1}$, $I_L^* = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$

$$|m(\vec{Q})| \approx 9 \times 10^{15} \left(\frac{I_L}{I_L^*} - 1 \right)^\gamma,$$

c) para $Q = 2.45 \text{ cm}^{-1}$, $I_L^* = 5.0 \text{ KWcm}^{-2}$

$$|m(\vec{Q})| \approx 1 \times 10^{16} \left(\frac{I_L}{I_L^*} - 1 \right)^\gamma,$$

onde o expoente $\gamma \approx 0.5$. Assim vemos que a amplitude $|n(\vec{Q})|$ cresce continuamente a partir do ponto de bifurcação, onde $I_L = I_L^*$, seguindo na vizinhança da bifurcação a lei $\left(\frac{I_L}{I_L^*} - 1 \right)^{0.5}$.

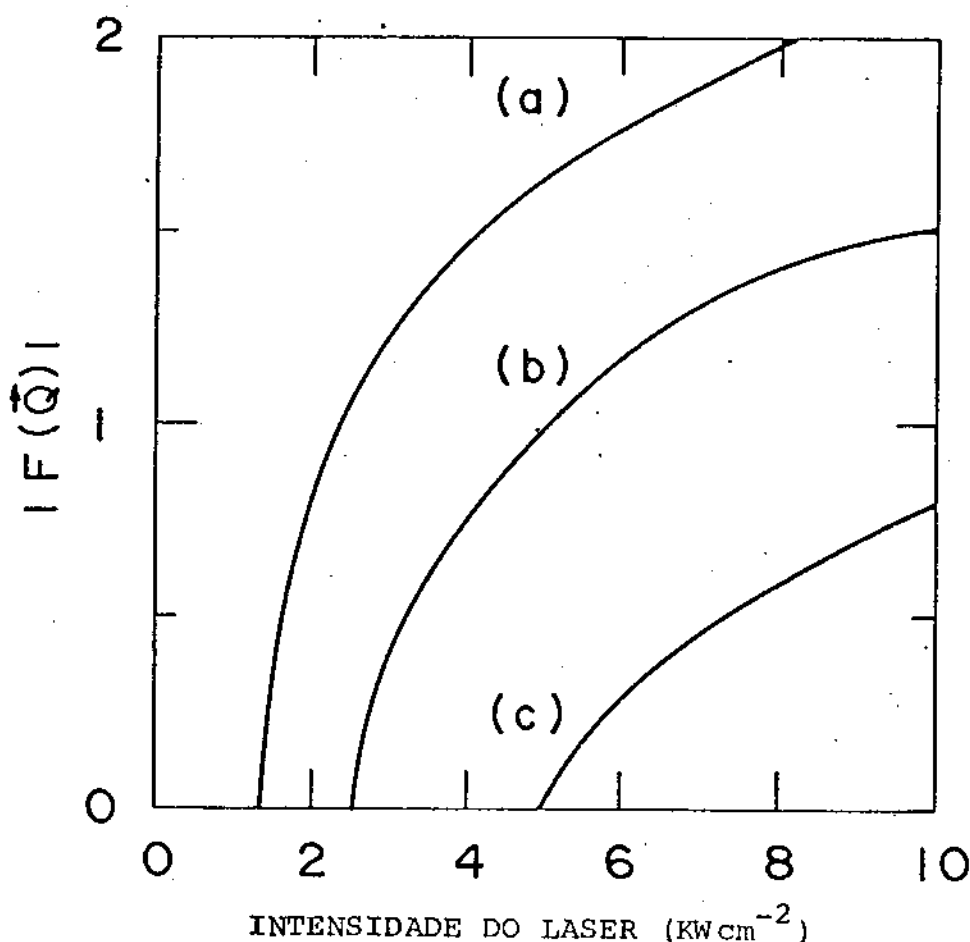


Fig. 3 - Módulo da amplitude $|F(\vec{Q})|$ versus a intensidade do laser I_L em KWcm^{-2} para Q fixo. A curva (a) é para a primeira bifurcação onde $Q \rightarrow 0^+$ e $I_L^c \approx 1.25 \text{ KWcm}^{-2}$; curva (b) para $Q = 1.35 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $Q = 2.45 \text{ cm}^{-1}$.

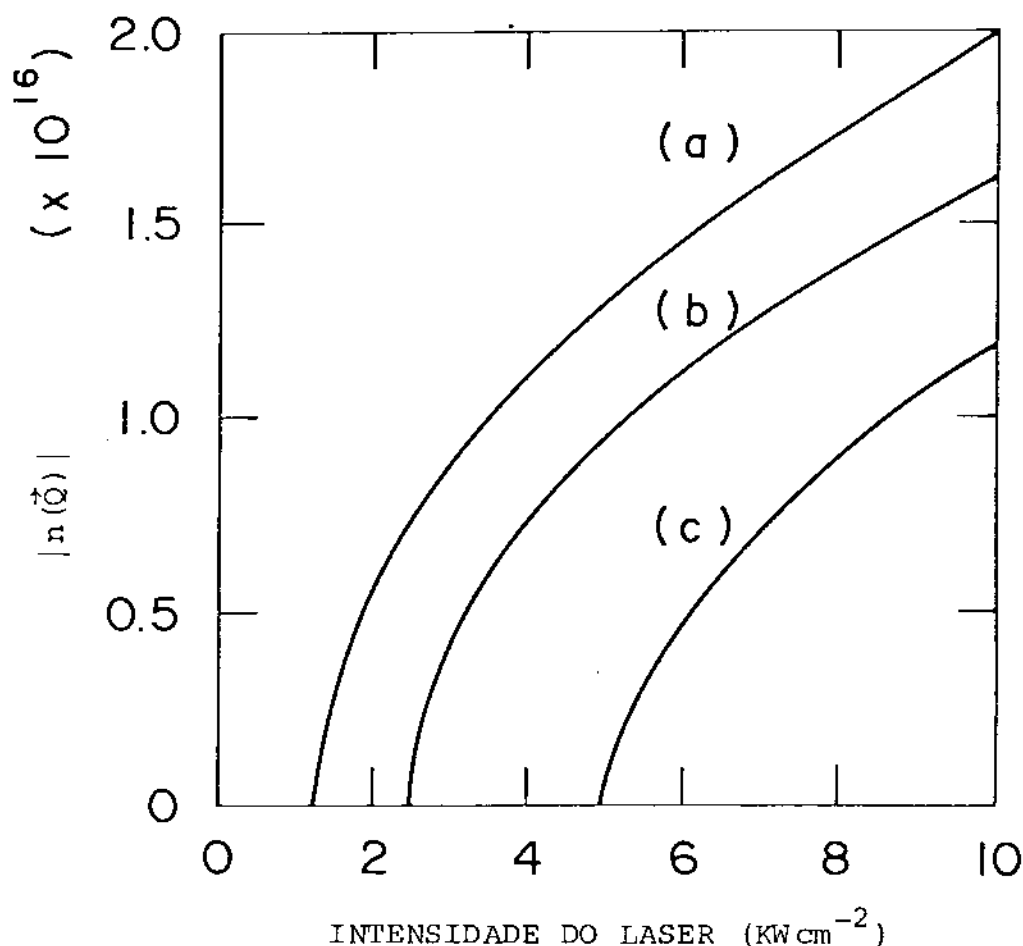


Fig. 4 - Módulo da amplitude de Fourier $|n(\vec{Q})|$ versus a intensidade do laser I_L em (KW cm^{-2}) para Q fixo sendo: (a) $Q \rightarrow 0^+$; (b) $Q = 1.35 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $Q = 2.45 \text{ cm}^{-1}$.

Nas figuras 5 e 6 mostramos a dependência de $|n(\vec{Q})|$ com Q para I_L fixo. As curvas da figura 6 seguem o comportamento para Q próximo de $Q^0(I_L)$:

a) $I_L = 2.5 \text{ KW cm}^{-2}$

$$|n(\vec{Q})| \approx 1 \times 10^{16} \left(1 - Q/Q^0(I_L) \right)^{\gamma},$$

b) $I_L = 5.0 \text{ KWcm}^{-2}$

$$|m(\vec{Q})| \simeq 3 \times 10^{16} \left(1 - Q/Q^0(I_L) \right)^\gamma,$$

c) $I_L = 10.0 \text{ KWcm}^{-2}$

$$|m(\vec{Q})| \simeq 4.6 \times 10^{16} \left(1 - Q/Q^0(I_L) \right)^\gamma,$$

com $\gamma \approx 0.5$.

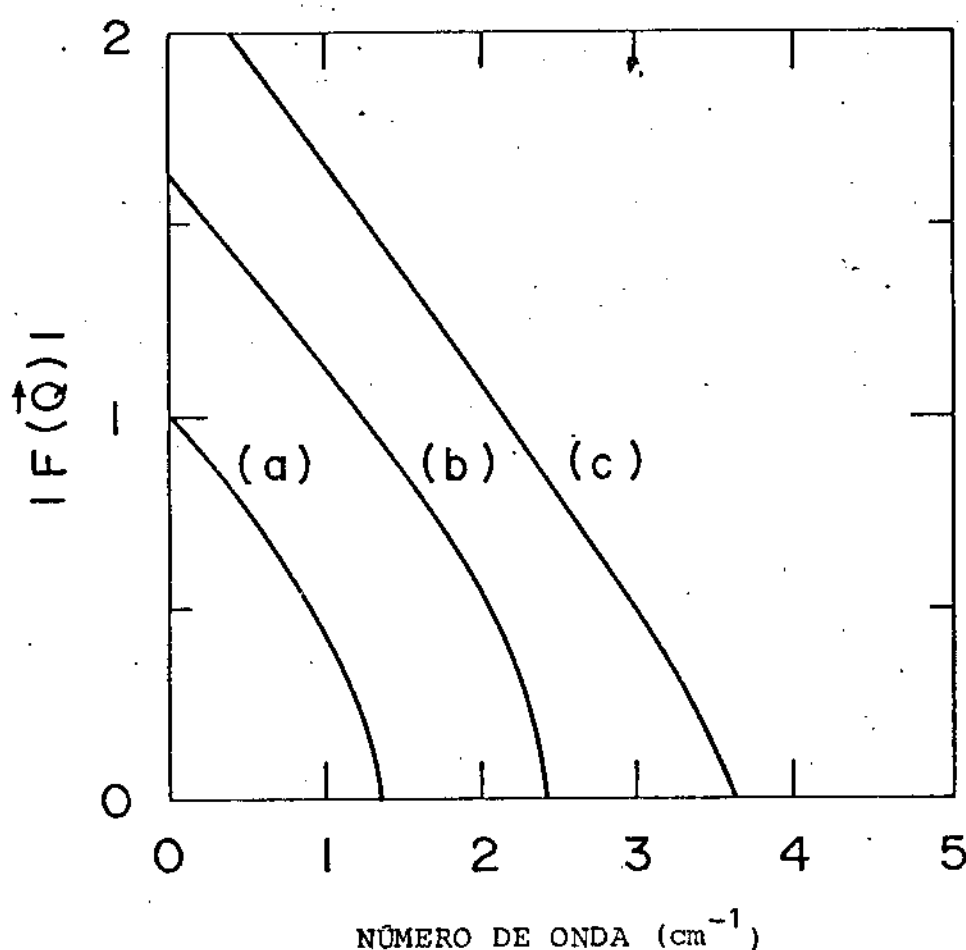


Fig. 5 - Amplitude $|F(\vec{Q})|$ versus Q (cm^{-1}) para I_L fixo sendo:
 (a) $I_L = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$; (b) $I_L = 5.0 \text{ KWcm}^{-2}$ e (c) $I_L = 10.0 \text{ KWcm}^{-2}$.

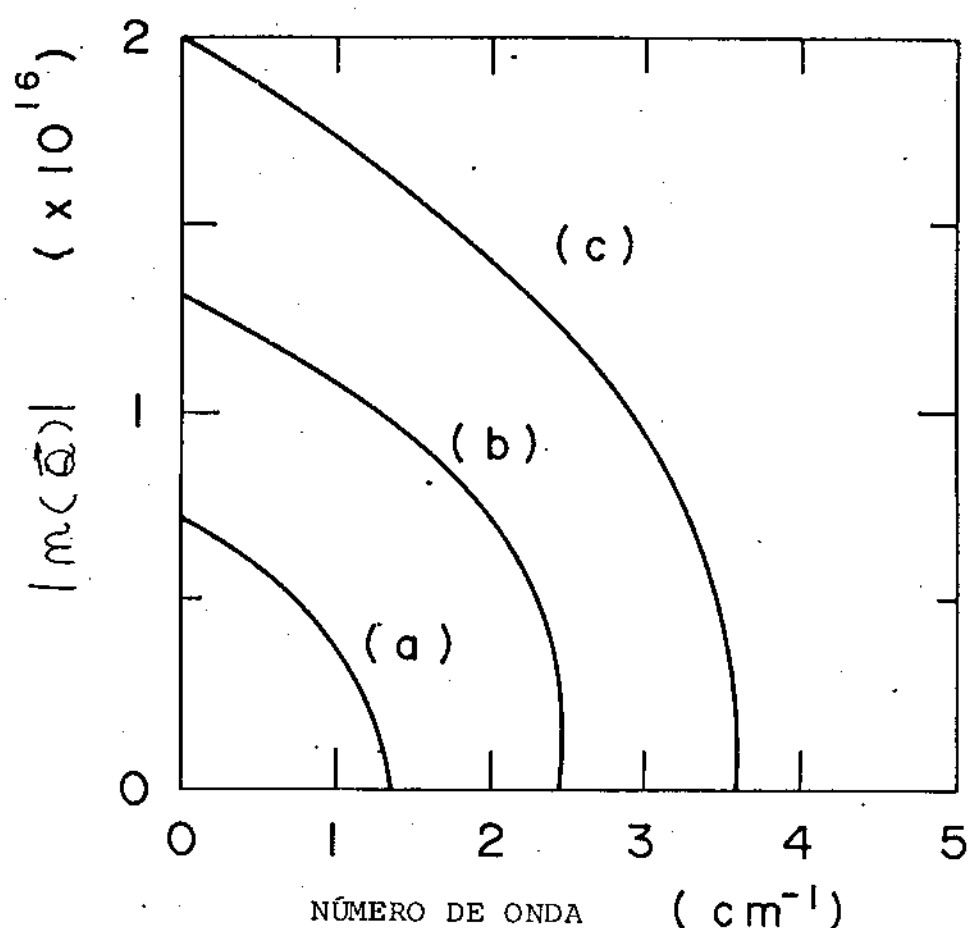


Fig. 6 - Módulo da amplitude Fourier $|n(\vec{Q})|$ versus Q (cm^{-1}) para (a) $I_L = 2.5 \text{ KWcm}^{-2}$; (b) $I_L = 5.0 \text{ KWcm}^{-2}$ e (c) $I_L = 10.0 \text{ KWcm}^{-2}$.

Estes resultados corroboram a tese de que a partir dos pontos de bifurcação sobre o ramo termodinâmico emergem novos ramos de soluções, como já indicado no capítulo V. Estes novos ramos de soluções são caracterizados por ondas de densidade de cargas macroscópicas de amplitude Fourier $n(\vec{Q})$ que, como vimos neste capítulo, se tornam estáveis a partir dos pontos de bifurcação. O estudo qualitativo do potencial $V(|F(\vec{Q})|)$ definido em (VI.35) indica que a solução termodinâmica usual, caracterizada por $|n(\vec{Q})| = 0$ estável para valores de I_L baixos, se tor

na instável a partir de um valor crítico I_L^C onde $a(I_L; x)$ passa de negativa para positiva. Este ponto define o centro da primeira bifurcação de onde soluções estacionárias ordenadas, caracterizadas por uma onda de densidade de cargas de amplitude Fourier $n(\vec{Q})$, surgem e são estáveis. Os resultados desta seção, específicos para uma amostra de GaAs, mostram que o comportamento previsto é suscetível de verificação. Observamos na figura 4-a que $|n(\vec{Q})|$ cresce continuamente a partir de zero para I_L crescendo a partir de I_L^C , segundo a lei $\left(\frac{I_L}{I_L^C} - 1\right)^\gamma$, com o expoente $\gamma \approx 0.5$. Fica patente que o comportamento da amplitude $|n(\vec{Q})|$ nas vizinhanças da bifurcação é análogo ao comportamento exibido pelo parâmetro de ordem no estudo das transições de fase de segunda ordem (em equilíbrio) através da teoria de campo médio. Esta semelhança formal também é notada com relação ao potencial $V(|F(\vec{Q})|)$ definido em (VI.35). De fato a expressão para este potencial é a mesma que se tem na expansão de Landau de um potencial termodinâmico no parâmetro de ordem, para estudo de transições de fase de segunda ordem.

Para $I_L > I_L^C$ se sucedem continuamente bifurcações sobre o ramo termodinâmico de soluções. Neste caso estados estacionários, caracterizados por uma superposição de ondas de densidade de cargas de amplitudes Fourier variando desde $n(Q \rightarrow 0^+)$ até $n(Q^0(I_L))$ (como mostra a figura 6), são estáveis.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

Demonstramos neste trabalho a possível ocorrência de estruturas dissipativas espacialmente auto-ordenadas em semicondutores polares de "gap" direto altamente foto-excitados. O fenômeno de auto-organização verificado evidencia comportamento qualitativo igual ao demonstrado por sistemas físico-químicos regidos por leis não-lineares ⁽¹⁾ quando passam de um estado desordenado para um estado macroscopicamente ordenado. Isto indica que os sistemas obedecem os mesmos princípios básicos da teoria de sistemas dinâmicos ⁽²⁾ e podem ser incluídos na mesma classe de universalidade.

Propusemo-nos e acreditamos ter conseguido estabelecer para o estudo das estruturas dissipativas uma metodologia puramente mecânico-estatístico. Para tanto recorreremos à análise de equações de transporte generalizadas que prescindem de qualquer coeficiente fenomenológico. Na obtenção destas equações de evolução para as variáveis termodinâmicas utilizamos o método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev (capítulo II). Neste formalismo é introduzida ad hoc uma única condição, necessária na obtenção de operadores estatísticos que descrevam corretamente a evolução irreversível dos sistemas fora do equilíbrio,

que vai ao encontro da condição dinâmica de dissipatividade de Prigogine (seção II.1).

Neste enfoque pioneiro da questão, procuramos nos ater ao estudo de sistemas já exaustivamente estudados tanto teórica quanto experimentalmente como são os plasmas em semicondutores altamente foto-excitados (capítulo III). Restringimos os nos cálculos a semicondutores polares de "gap" direto intrínsecos, sob condições de contínua iluminação por uma fonte de laser e em contato com banho térmico. Atentamos para a situação em que a excitação de pares elétron-buraco ocorre por absorção inter-banda a um fóton e o único mecanismo responsável pela diminuição do número de portadores excitados é o que se dá via recombinação radiativa espontânea. Através das análises precedidas no capítulo III este sistema foi considerado como um sistema aberto de portadores e fônons óticos interagindo com reservatórios: a fonte de laser de intensidade I_L e o banho térmico de temperatura T_B , ambos tomados como reservatórios ideais. Desta maneira o operador estatístico que descreve o sistema mais os reservatórios foi tomado como o produto direto do operador dos reservatórios (que é estacionário) pelo operador estatístico $\rho_e(t)$, do sistema aberto, dependente das variáveis de portadores e fônons óticos. Considerando a hamiltoniana H do sistema de interesse e $\rho_e(t)$ construímos equações de transporte generalizadas, dentro da aproximação linear nos processos de relaxação, para os conjuntos de variáveis de base relevantes na descrição dos estados macroscópicos. Todas as aplicações numéricas do nosso trabalho foram feitas para o caso de uma amostra de GaAs sujeita à iluminação contínua de laser de frequência ω_L , tal que $\hbar\omega_L = 2.4$ eV, e em contato com banho térmico à temperatura ambiente.

Partimos do conjunto de variáveis de base constituído da quasi-temperatura dos portadores $T(t)$, quasi-potencial quí-

mico de elétrons $\mu_e(t)$ e de buracos $\mu_b(t)$ e a quasi-temperatura dos fônons óticos $T_{ot}(t)$ (a análise detalhada dessa escolha está descrita no capítulo III). No capítulo IV solucionamos as equações de transporte para estas variáveis usando um método numérico iterativo que resolve um conjunto de equações integro-diferenciais de primeira ordem acopladas. As condições iniciais foram obtidas através de argumentos de conservação de energia, e levando em conta concentrações iniciais de portadores que permitem descrever o sistema de portadores como um líquido de Fermi de duas componentes: elétrons e buracos. Variamos I_L desde 5 KWcm^{-2} até 500 KWcm^{-2} e para cada I_L obtivemos a evolução temporal das variáveis termodinâmicas em direção a estados estacionários uniformes, caracterizados por temperaturas efetivas e densidade de portadores que se distribuem de maneira homogênea no espaço. No estado estacionário as temperaturas efetivas das excitações elementares estão muito próximas à temperatura do banho. Por outro lado, a concentração de portadores no estado estacionário cresce com a intensidade do laser, como era esperado, até aproximadamente 10^{19} cm^{-3} para $I_L = 500 \text{ KWcm}^{-2}$. Os valores estacionários das temperaturas efetivas são alcançados decorridos tempos da ordem de pico-segundos após a aplicação do laser. Este comportamento resulta da rápida relaxação do excesso de energia dos portadores para o sistema de fônons óticos. Diferentemente a evolução no tempo da concentração de portadores mostra um tempo transiente da ordem de nano-segundos que decresce com o aumento da intensidade do laser. Estes resultados estão delineados nas figuras do capítulo IV. Embora os cálculos numéricos tenham sido feitos para o caso do GaAs, esperamos que estes resultados atendam qualitativamente a situação a ser esperada na maioria dos semicondutores polares.

Estas soluções estacionárias homogêneas pertencem ao

ramo termodinâmico de soluções das equações de transporte generalizadas. Usando análise linear de estabilidade verificamos que os estados estacionários do semiconductor descrito pelo conjunto das variáveis de base supra-citado é estável com relação às variações homogêneas ao redor dos valores estacionários destas variáveis. Motivados pela formulação da termodinâmica dos processos irreversíveis, segundo a qual em sistemas abertos fora do equilíbrio regidos por leis não lineares (como é o nosso caso) podem ocorrer fenômenos de auto-organização a nível macroscópico, verificamos a possibilidade dos estados estacionários uniformes se tornarem instáveis à medida que a intensidade do laser é incrementada. Consideramos uma variação não-homogênea na densidade de portadores e testamos a estabilidade dos estados estacionários homogêneos. Expressamos esta flutuação em termos da amplitude Fourier $n(\vec{Q};t)$ de vetor de onda $\vec{Q}$ da densidade de portadores. Tomamos inicialmente esta flutuação como infinitesimal e obtivemos, a partir do operador estatístico de não-equilíbrio, a condição crítica na qual os estados estacionários podem perder a sua garantia de estabilidade. Esta instabilidade é expressa pelos zeros da função dielétrica estática dependente do vetor de onda $\vec{Q}$, $\epsilon(\vec{Q};\omega=0)$, e avaliada com os valores estacionários das variáveis de base. A nossa análise, que qualitativamente foi elaborada genericamente para semicondutores polares de "gap" direto, foi aplicada numericamente para o caso do GaAs sob as condições já mencionadas. Variamos o valor da intensidade do laser I_L e observamos um primeiro ponto de bifurcação sobre o ramo termodinâmico para $I_L^C \approx 1.25 \text{ KWcm}^{-2}$ e para o módulo do vetor de onda $\vec{Q}$ da flutuação infinitesimalmente pequeno. Para $I_L > I_L^C$ a função dielétrica $\epsilon(\vec{Q};\omega=0)$ é negativa no intervalo de valores de Q variando desde 0 até $Q^0(I_L)$ onde esta função se anula. Desta maneira, para $I_L > I_L^C$ se sucedem continuamente pontos de bifur-

cação sobre o ramo termodinâmico de soluções, cada um caracterizado por um valor de Q^0 o qual cresce continuamente com I_L . Estes resultados estão sintetizados nas figuras do capítulo V.

A partir do primeiro ponto de bifurcação emergem soluções que caracterizam estados estacionários auto-ordenados espacialmente na forma de ondas de densidade de cargas macroscópicas estacionárias. O ordenamento resulta dos efeitos conjugados das excitações coletivas, advindos da interação Coulombiana, e dos processos cinéticos no semicondutor longe do equilíbrio. A expressão (V.10) para a função dielétrica $\epsilon(Q; \omega=0)$ explicita a presença dos dois efeitos acima mencionados. A conjugação destes efeitos fica clara quando atentamos para o fato de $\epsilon(\vec{Q}; \omega=0)$ só ganhar a possibilidade de anular (o que implica na instabilidade do estado homogêneo) se os vínculos de não-equilíbrio, caracterizados pela presença do laser, estiverem presentes. Dentro deste contexto podemos dizer que a instabilidade se deve ao aparecimento de um plasmon "mole" e que a partir do ponto de bifurcação uma estrutura ordenada nasce espontaneamente a partir das flutuações. Caracteriza-se pela onda de densidade de cargas estacionárias e constitui um caso particular de estruturas dissipativas que se formam em sistemas semicondutores abertos e podem ser mantidas neste estado de baixa entropia pelo fluxo de energia proveniente do meio exterior.

A nova solução bifurcante, indicando uma transição morfológica, evidencia uma situação onde a descrição do sistema é incompleta e deve ser suplementada ou substituída por outra. No presente caso o conjunto de variáveis de base usado para descrever o estado uniforme do plasma semicondutor deve ser alargado com a introdução de novas variáveis macroscópicas associadas com o comportamento não-homogêneo. Este procedimento, consideramos no capítulo VI, quando levamos em conta no conjunto de variáveis

de base $\{Q_m(t)\}$ as componentes $\vec{k}$ da flutuação $n(\vec{Q})$, $n_{\vec{k},\vec{Q}}^e$ e $n_{\vec{k},\vec{Q}}^b$, com $\vec{k}$ assumindo todos os valores dentro da zona de Brillouin. O comportamento coerente das várias componentes, para a formação de uma onda de densidade de cargas de amplitude $n(\vec{Q})$, nos autorizou a supor que as variáveis intensivas de base $F^{e,b}(\vec{k},\vec{Q};t)$, conjugadas às variáveis $n_{\vec{k},\vec{Q}}^e$ e $n_{\vec{k},\vec{Q}}^b$, fossem determinadas por $F(\vec{Q};t)$ para todos os valores de $\vec{k}$. Usando o formalismo anteriormente desenvolvido obtivemos equações de transporte generalizadas para as novas variáveis. Impondo a condição estacionária nestas equações e manipulando as expressões resultantes nas vizinhanças do ponto de bifurcação obtivemos (VI.19). Apoiando-nos nesta expressão procedemos à análise de estabilidade das soluções estacionárias do conjunto de equações de transporte. Verificamos que as soluções estacionárias ordenadas que emergem do ponto de bifurcação são estáveis para $I_L > I_L^*$, onde I_L^* determina o ponto em que ocorre uma bifurcação caracterizada pelo número de onda $Q^0(I_L^*)$ (tal que $\tilde{\epsilon}(Q^0; \omega=0) = 0$). Verificamos igualmente que o fato da função dielétrica ser negativa no intervalo de valores de Q desde $Q \rightarrow 0^+$ até $Q^0(I_L)$ acarreta no estado ordenado estável ser caracterizado pela superposição de ondas de densidade de cargas de números de onda variando continuamente neste intervalo de valores de Q . As nossas aplicações numéricas foram feitas para o caso já indicado. Determinamos o comportamento do módulo da amplitude $n(\vec{Q})$ fixando Q e variando I_L e também fixando I_L e variando Q . O estudo das amplitudes está demonstrado nas figuras do capítulo VI.

Sumarizamos os nossos resultados:

1) Para intensidades de laser baixas o ramo termodinâmico de soluções é estável. Este ramo é constituído das soluções estacionárias uniformes do conjunto de equações de transporte para as variáveis homogêneas do semiconductor altamente excitado.

2) Numa certa intensidade crítica do laser o estado macroscópico homogêneo deste sistema se torna instável e os portadores se auto-organizam espacialmente para a formação de ondas de densidade de cargas estacionárias macroscópicas.

3) As bifurcações sobre o ramo termodinâmico são dadas pela condição de anulamento da função dielétrica $\epsilon(Q; \omega=0)$.

4) A primeira bifurcação $I_L = I_L^C$ se segue no limite do número de onda Q indo a zero por valores positivos.

5) Para $I_L > I_L^C$ bifurcações se seguem continuamente sobre o ramo termodinâmico de soluções. A partir destes pontos os estados estacionários do sistema são representados por superposição de ondas de densidade de carga de número de onda Q desde 0 até Q^0 onde $\epsilon(Q^0; \omega=0) = 0$.

6) O módulo da amplitude Fourier da onda de densidade de cargas $n(\vec{Q})$ cresce com a intensidade do laser, depois do ponto de bifurcação. O comportamento seguido nas vizinhanças da bifurcação é análogo ao demonstrado pelo parâmetro de ordem no estudo de transições de fase de segunda ordem (em equilíbrio) através da aproximação de campo médio. Este resultado provém de termos tratado os portadores dentro do escopo da teoria de Landau, do líquido de Fermi e termos usado a aproximação das fases aleatórias (R.P.A.).

7) Em vista de termos usado um modelo isotrópico, nosso tratamento determina o módulo de $\vec{Q}$ mas não sua direção. Uma única anisotropia que é introduzida no nosso modelo pela presença do campo de radiação de laser, com direção de propagação $\vec{q}_L$, desaparece na aproximação dipolar feita nos nossos cálculos. Assim consideramos que $\hbar q_L$ é desprezado quando comparado com o momento linear médio dos portadores e que $\vec{q}_L \cdot \vec{Q} = 0$.

8) A solução crítica, Q infinitesimalmente pequeno, interpretamos como resultado de nos nossos cálculos termos usado o limite termodinâmico. No caso de sistemas finitos espera-se um valor mínimo de Q igual a $2\pi/L$, L representando a dimensão da amostra ao longo da direção de $\vec{Q}$.

9) Evidências experimentais deste tipo específico de ordenamento macroscópico espontâneo em semicondutores foram indicadas por A.R.B. de Castro et al. (4). O caminho escolhido pelos pesquisadores foi a excitação de compostos do arseneto de gálio por meio de injeção de corrente. Foi medida a intensidade de luminescência emitida normalmente à junção plana em diodos emissores de luz como função da corrente injetada e da posição. Embora os resultados sejam ainda inconclusivos, apontam para a possibilidade de formação espontânea das ondas de densidade de cargas para uma dada excitação crítica e para um dado comprimento de onda crítico pequeno porém finito. Nossos resultados são compatíveis com este experimento, desde que não esqueçamos que estamos trabalhando dentro do limite termodinâmico e os experimentos são feitos com amostras finitas, que impõem condições de contorno nas fronteiras.

Finalizando apontamos a necessidade do desenvolvimento de uma teoria de flutuações para tratar estados estacionários de não-equilíbrio. Pois na região crítica, onde podem ocorrer os fenômenos de auto-organizações, as flutuações das variáveis termodinâmicas são essenciais na descrição da estabilidade dos estados estacionários. Além disto têm um papel decisivo na compreensão dos mecanismos que levam à formação das estruturas dissipativas. Preliminares investigações no sentido de generalizar a teoria de flutuações de equilíbrio para tratar situações de não-equilíbrio, estão sendo desenvolvidas por nós. Pretendemos pros

seguir estes estudos e estabelecer, a partir da mecânica estatística de não-equilíbrio, critérios gerais para a análise da formação de estruturas dissipativas.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO I

1. R. Kubo, Opening Address, Oji Seminar, in Prog. Theor. Phys. Suppl. 64, 1 (1978).
2. I. Prigogine e I. Stengers, La Nouvelle Alliance (Gallimard, 1979). Trad. para o português: A nova aliança (Editora Universidade de Brasília, 1984).
3. P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics Theory of Structures, Stability and Fluctuations (Wiley, London, 1971).
4. I. Prigogine, From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences (Freeman, San Francisco, 1980).
5. G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).
6. H. Haken, Synergetics (Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1978).
7. H.J. Kreuzer, Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations (Clarendon, Oxford, 1981).
8. I. Prigogine, Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Process (Interscience, New York, 1961).
9. P. Glansdorff and I. Prigogine, Physica 20, 773 (1954).
10. S.R. de Groot, Thermodynamic of Irreversible Processes (North-Holland, Amsterdam, 1952); S.R. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962).

11. a) Ver referências 3, 9, 10 e também b) H.B. Callen, Thermodynamics (Wiley, New York, 1960), onde esta hipótese está desenvolvida nas páginas 283 a 290.
12. S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability (Clarendon, Oxford, 1961).
13. P. Coullet em Nonlinear Phenomena in Physics (Proceedings of the 1984 Latin American School of Physics, Santiago, Chile), F. Claro Ed. (Springer, Berlin-Heidelberg, 1985), p. 16.
14. A. Libchaber, ref. 7, p. 228.
15. Barbara G. Levi, Phys. Today, April, p. 17 (1986).
16. E.g., R.J. Field, American Scientist 73, 142 (1985).
17. D.N. Zubarev, Neravnoversnaia Statisticheskaya Termodinamika (Nauka, Moskba, 1971) [Tradução para o inglês: Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Consultants Bureau, New York, 1974).
18. E.g., A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos, R. Luzzi, A.J. Sampaio, Rev. Bras. Fís. 15, 106 (1985).
19. R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, em Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, R.R. Alfano Ed. (Academic, New York, 1984), Vol. I, p. 135-169.
20. Ref. 17, Vols. I e II.

CAPÍTULO II

1. N.N. Bogoliubov, Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics em Studies in Statistical Mechanics, Vol. 1, J. de Boer and G.E. Uhlenbeck Eds. (North-Holland, Amsterdam, 1962).

2. G.V. Chester, Rep. Progr. Phys. 26, 411 (1963).
3. E.T. Jaynes em Statistical Physics, 1962. Brandeis Summer Institute Lectures in Theoretical Physics Vol. 3, K.W. Ford Ed. (Benjamin, New York, 1963).
4. H.B. Callen and T.A. Welton, Phys. Rev. 83, 34 (1951).
5. a) E.T. Jaynes, Phys. Rev. 106, 620 (1957); b) E.T. Jaynes, Phys. Rev. 108, 171 (1957).
6. E.g., W.T. Grandy, Physics Reports (Phys. Lett. C) 62, 175 (1980).
7. a) Ver referências 3 e 5; b) E.T. Jaynes, Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 579 (1980).
8. R. Zwanzig em Perspectives in Statistical Physics, Studies in Statistical Physics Vol. 9, H.J. Raveché Ed. (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 123.
9. a) D.N. Zubarev, Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Consultants Bureau, New York, 1974); b) D.N. Zubarev, Sov. Phys.-Doklady 6, 776 (1962).
10. B. Robertson, Phys. Rev. 144, 151 (1966).
11. R. Zwanzig, Ann. Rev. of Physical Chemistry 16, 67 (1965).
12. Apêndice II da referência 9.a.
13. J. Seke, Phys. Rev. A21, 2156 (1980).
14. A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos, R. Luzzi, A.J. Sampaio, Rev. Bras. Fís. 15, 106 (1985).
15. E.g., L.S. Garcia-Colin and J.L. del Rio, referência 8, p. 75.
16. N.N. Bogoliubov, Physica 26, 51 (1960) (Proceedings of the International Congress on Many-Particle Problems, Utrecht, 1960).
17. I. Prigogine, Nature 246, 67 (1973).
18. G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).

19. E.g., Phase Transitions and Critical Phenomena, C. Domb and M.F. Green (Academic, London, 1972) Vol. 1.
20. P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics Theory of Structures, Stability and Fluctuations (Wiley, London, 1971).
21. H.B. Callen, Thermodynamics (Wiley, New York, 1960), Capítulo I.
22. E.g., Y.B. Rumer and M.S. Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics (Mir, Moscou, 1980).
23. a) S. Peletminskii and A. Yatsenko, Soviet Phys.-JETP 26, 773 (1968); b) A.I. Akhiezer and S.V. Peletminskii, Methods of Statistical Physics (Pergamon, Oxford, 1981).
24. Referência 23.b .
25. V.P. Kalashnikov, Theor. Math. Phys. (URSS) 34, 263 (1978).
26. D.N. Zubarev and V.P. Kalashnikov, Theor. Mat. Phys. (URSS) 1, 108 (1969).

CAPÍTULO III

1. Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, R.R. Alfano Ed. (Academic, New York, 1984) Vols. 1 e 2.
2. P. Nozières, Interacting Fermi Systems (Benjamin, Reading, MA., 1964); D. Pines and P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids (Benjamin, Reading, MA., 1966) Vol. I .
3. N.H. Cohen em Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course 37; W. Marshall Ed. (Academic, New York, 1967).
4. V. Silin, Soviet Phys.-JETP 6, 387 (1952).
5. A.A. Abrikosov and I.E. Dzialoslinskii, Soviet Phys. - JETP 8, 535 (1959).
6. A.M. de Graaf and R. Luzzi, Nuovo Cimento 61B, 185 (1969); R. Luzzi, Prog. Theor. Phys. 41, 1 (1972).

7. P.M. Platzman and P.A. Wolff, Solid State Physics Suppl. 13 (Academic, New York, 1973).
8. L. Heidin and S. Lundquist, Solid State Physics 23 (Academic, New York, 1969).
9. J. Shah and R.C.C. Leite, Phys. Rev. Lett. 22, 1304 (1969).
10. E.M. Conwell, Solid State Physics Suppl. 9 (Academic, New York, 1967).
11. E.A. Meneses and R.C.C. Leite, Phys. Rev. B11, 2213 (1975).
12. P.A. Wolff em Light Scattering Spectra of Solids, G.B. Wright Ed. (Springer, New York, 1969) p. 273.
13. R.S. Turtelli, A.R.B. de Castro, R.C.C. Leite, Solid State Commun. 16, 969 (1975).
14. A.R. Vasconcellos, R.S. Turtelli and A.R.B. de Castro, Solid State Commun. 22, 97 (1977).
15. E.g., R. Miranda and R. Luzzi, Phys. Reports (Phys. Lett. C) 43, 423 (1978).
16. E.g., referências 11 e 15.
17. a) A. Elci, M.O. Scully, A.L. Smirl, J.C. Matter, Phys. Rev. B16, 191 (1977); b) C.V. Shank and D.H. Auston, Phys. Rev. Lett. 34, 479 (1975); c) S. Shapiro em Ultrafast Optical Pulses (Springer, New York, 1977).
18. T. Daly and H. Mahr, Solid State Commun. 25, 323 (1978).
19. C.V. Shank, D.H. Auston, E.P. Ippen and O. Teschke, Solid State Commun. 26, 567 (1978).
20. R.F. Leheny, J. Shah, R.L. Fork, C.V. Shank and A. Migus, Solid State Commun. 31, 809 (1979).
21. D. Von der Linde and R. Lambrich, Phys. Rev. Lett. 42, 1090 (1979).
22. A.J.C. Sampaio and R. Luzzi, J. Phys. Chem. Solids 44, 479 (1984); A.J.C. Sampaio, tese de doutoramento (UNICAMP, 1983).

23. A.C. Algarte and R. Luzzi, Phys. Rev. B27, 7563 (1983); A.C. Algarte, tese de doutoramento (UNICAMP, 1983).
24. D.N. Zubarev, Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Consultants Bureau, New York, 1974).
25. F. Stern em Solid State Physics 15, p. 300-394, F. Seitz and D. Turnbull Eds. (Academic, New York, 1963).
26. J.M. Ziman, Electrons and Phonons (Clarendon, Oxford, 1960).
27. Referências 10 e 26.
28. a) N.G. Basov, A.Z. Grosyuk, I.G. Zubarev, V.A. Katulin and O.N. Krokhin, Soviet Phys. - JETP 23, 366 (1966); b) Referências 17.a e 25.
29. G. Lasher and F. Stern, Phys. Rev. 133, A553 (1964).
30. Referência 17.a .
31. C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido (Guanabara Dois, R.J., 1978); Referência 17.a .
32. H.M. van Driel, Phys. Rev. B19, 5928 (1979).
33. A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Phys. Rev. B22, 6355 (1980).
34. A.C. Algarte e R. Luzzi (em andamento).
35. A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Phys. Stat. Sol. (b) 126, 63 (1984).

CAPÍTULO IV

1. S. Peletminskii and A. Yatsenko, Soviet Phys. - JETP, 26 (1968).
2. R. Zwanzig em Perspectives in Statistical Physics, Studies in Statistical Physics Vol. 9, H.J. Raveché Ed. (North-Holland, Amsterdam, 1981).
3. H.C. Casey and F. Stern, J. Appl. Phys. 47, 831 (1976).
4. O método numérico iterativo se baseia na subrotina O.D.E. cedida ao nosso grupo pelo Prof. Paulo Sakanaka.

5. A.C. Algarte and R. Luzzi, Phys. Rev. B27, 7563 (1983).
6. P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics Theory of Structures, Stability and Fluctuations (Wiley, London, 1971).
7. Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, R.R. Alfano Ed. (Academic, New York, 1984) Vol. 1, p. 149.
8. Cálculos feitos com diferentes estimativas para η na referência 5 mostram que o valor deste parâmetro não é relevante na descrição dos fenômenos considerados.
9. C.V. Shank, D.H. Auston, E.P. Ippen and O. Teschke, Solid State Commun. 26, 567 (1978); R.J. Chang, J.M. Ralston and D.E. Keating em Light Scattering Spectra of Solids I, G.B. Wright Ed. (Springer, New York, 1969) p. 369.

CAPÍTULO V

1. G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).
2. P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics Theory of Structures, Stability and Fluctuations (Wiley, London, 1971).
3. H.J. Kreuzer, Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations (Clarendon, Oxford, 1981).
4. E.g., R.J. Field, American Scientist 73, 142 (1985).
5. V.L. Bonch-Bruевич, Soviet Phys. - JETP 40, 1093 (1974).
6. B.S. Kerner and V.V. Osipov, Sov. Phys. - JETP 44, 807 (1976).
7. J.A. Van Vechten, Journal de Physique - Colloque CA, suppl. au nº 5, 41, C4-15 (1980); J.A. Van Vechten and A.D. Compaan, Solid State Commun. 39, 867 (1981).
8. M. Combescot and J. Bok em Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, R.R. Alfano Ed. (Academic, London, 1984) Vol. 1, p. 14.

9. E.g., D. Pines, Elementary Excitations in Solids (Benjamin, New York, 1964).

CAPÍTULO VI

1. S.P. Heims and E.T. Jaynes, Rev. Modern Phys. 34, 143 (1962).

CAPÍTULO VII

1. G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).
2. R. Rosen, Dynamical System Theory in Biology (Wiley, New York, 1970) Vol. I.
3. J. Seke, Phys. Rev. A21, 2156 (1980).
4. G.L. Borba, F.C. Prince, N. Patel and A.R.B. de Castro, Solid State Commun. 55, 321 (1985).