

Este exemplar corresponde à redação final da
tese de Doutorado defendida pelo aluno Sergio
Alejandro Hassan e aprovada pela Comissão
Julgadora



roberto luzzi

**TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA DE
SISTEMAS DISSIPATIVOS: Aspectos Gerais e
Aplicação em Plasma Fotoinjetado em
Semicondutores**

Sergio Alejandro Hassan

Instituto de Física *Gleb Wataghin*, UNICAMP

**Tese a ser apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin*, IFGW, Universidade
Estadual de Campinas, UNICAMP, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Física.**

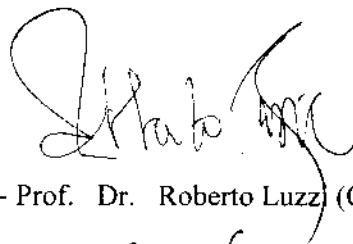
**Orientadores: Prof. Dr. Roberto Luzzi
Profª. Dra. Aurea R. Vasconcellos**

Grupo de Mecânica Estatística de Sistemas Dissipativos

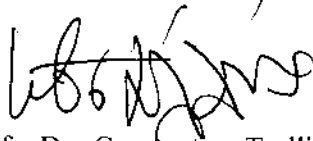
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
SÉRGIO ALEJANDRO HASSAN

DATA : 16 / 12 / 97

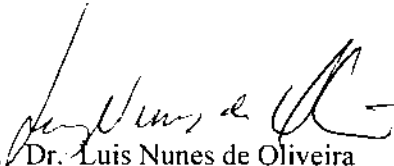
BANCA EXAMINADORA:



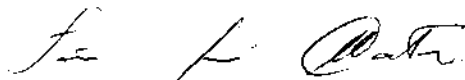
- Prof. Dr. Roberto Luzz (Orientador do Candidato)



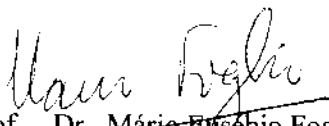
- Prof. Dr. Constantino Tsallis



- Prof. Dr. Luis Nunes de Oliveira



- Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro



- Prof. Dr. Mário Eusebio Foglio

à Paula

*Tired of lying in the sunshine staying home to watch the rain
You are young and life is long and there is time to kill today
And then one day you find ten years have got behind you
No one told you when to run, you missed the starting gun*

*And you run and you run to catch up with the sun, but it's sinking
And racing around to come up behind you again
The sun is the same in a relative way, but you're older
Shorter of breath and one day closer to death*

Time, Pink Floyd, 1974
The Dark Side of the Moon

Agradecimentos

Quero agradecer ao professor R. Luzzi pela orientação e apoio ao longo destes anos e à professora A.R. Vasconcellos pelas constantes e fundamentais discussões ao longo de toda a tese. Um reconhecimento muito especial ao professor J.G. Ramos pela sua hospitalidade e ao Dr. M.V. Mesquita pela ajuda em questões computacionais. Quero agradecer também ao professor J.A. Brum por breves e proveitosas discussões relacionadas aos fundamentos teóricos dos sistemas quasi-unidimensionais estudados no Capítulo 6. Agradeço o apoio financeiro da FAPESP.

O objetivo principal do trabalho desenvolvido nesta tese consiste no estudo de alguns aspectos da Termodinâmica de sistemas abertos (dissipativos). Muitos sistemas mantidos longe do equilíbrio termodinâmico são governados por leis cinéticas não lineares, uma condição fundamental para o comportamento dito complexo surgir. A este grupo pertence a maioria dos sistemas nas ciências naturais especialmente na Física, na Química e na Biologia. Recorremos ao uso da emergente Termodinâmica Estatística Informacional (TEI), que está baseada no formalismo de ensemble de não equilíbrio conhecido como o Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE). Este método oferece bases microscópicas (mecano-estatísticas) para a construção de uma teoria cinética quântica não-linear. Desenvolvemos estudos adicionais da TEI baseada no MOENE, o que consistiu principalmente na determinação do espectro de autovalores do Operador de Entropia Estatística Informacional, uma quantidade que joga um papel central no MOENE. Consideramos sistemas descritos em termos de operadores de partículas individuais e obtivemos uma forma generalizada para a Entropia Informacional do sistema. Deduzimos expressões para a matriz dinâmica de Wigner-Landau e, em particular, para as funções de distribuição de não equilíbrio de quasi-partículas. Como uma aplicação do método a sistemas de grande interesse em física do estado sólido, temos desenvolvido e estudado em detalhe a termodinâmica irreversível e as propriedades ópticas de semicondutores polares sob a ação contínua de radiação eletromagnética na região do ultravioleta. O MOENE nos permitiu estudar, ao nível estatístico microscópico, os processos dissipativos no sistema e obter as equações quânticas de transporte para as quantidades relevantes. Consideramos o caso de materiais em volume (tridimensional) e fios quânticos (quasi-unidimensional). Na versão da teoria para sistemas homogêneos estudamos a termodinâmica dos estados estacionários e fizemos uso da generalização (na TEI) do critério de evolução de Glansdorff-Prigogine para determinar o comportamento temporal assintótico da densidade de partículas e energia no semicondutor. Estudamos os mecanismos de relaxação e excitação envolvidos, mostrando a relevância da interação de Fröhlich no processo de dissipação de energia. Mostramos que os estados estacionários são estáveis sob qualquer condição de não equilíbrio e que, neste caso, o teorema de mínima produção de entropia informacional é válido ainda fora do regime linear perto do equilíbrio. Fazendo uso da versão mais geral da teoria, que permite tratar sistemas não-homogêneos, estudamos o comportamento temporal e espacial da densidade de carga no sistema de

portadores. Obtivemos equações de transporte para a matriz de Wigner-Landau e uma expressão geral da função dielétrica de não-equilíbrio que contém, em particular, a interação entre os portadores e os fônons longitudinais ópticos. O estudo da seção eficaz de espalhamento Raman eletrônico nos permitiu identificar o conjunto de excitações elementares presentes no sistema em condições de não equilíbrio. Caracterizamos dois modos coletivos de oscilação, identificados como os *plasmons óptico* e *acústico*, e duas bandas características das excitações de partículas individuais (de elétrons e buracos). Mostramos que a função dielétrica estática se pode anular a altas intensidades de radiação, o que está relacionado a uma instabilidade do estado espacialmente homogêneo de densidade de carga. Nesta instabilidade (ou bifurcação das soluções estacionárias) surge, no sistema, uma estrutura espacial de densidade estacionária de carga devido a um processo de auto-organização do sistema de elétrons assistido pela interação Coulombiana. Cálculos numéricos mostram, não obstante, que esta transição não pode ser observada experimentalmente devido à alta intensidade de radiação requerida. No estudo de semicondutores quasi-unidimensionais, estudamos os estados homogêneos e não homogêneos obtendo uma expressão para a densidade fotoinjetada como função da intensidade do campo de radiação. Foi determinada a dependência da densidade com a temperatura e o diâmetro do fio. A análise numérica do espectro Raman eletrônico nos permitiu identificar as excitações elementares no sistema. Como no caso tridimensional, foram encontrados dois modos coletivos de oscilação, um de mais alta frequência que chamamos *plasmon superior* (a versão em não equilíbrio do conhecido plasmon intrasubbanda) e outro, menor em frequência, o *plasmon inferior* (uma espécie de modo acústico). A mais, foram identificados também duas bandas características dos contínuos de excitações individuais, a de elétrons e a de buracos. Obtivemos expressões analíticas para a relação de dispersão do plasmon superior e estudamos seu comportamento com a intensidade: A baixos níveis de radiação, a frequência do plasmon superior aumenta monotonicamente com a intensidade entanto que a altas intensidades a frequência atinge um máximo e começa diminuir até se anular numa intensidade crítica; além desta intensidade a frequência se torna imaginária. Este fenômeno está relacionado a uma mudança no regime do movimento do plasmon, que vai de oscilatório amortecido a super-amortecido.

Abstract

The main objective of the work performed for this thesis consists in the study of some aspects of the Thermodynamics of open non-equilibrium (dissipative) systems. Many systems maintained far away from equilibrium are governed by nonlinear kinetic laws, a fundamental condition for complex behavior to arise. To this area belongs most systems in natural sciences especially in physics, chemistry and biology. We have resorted to the use of the emerging Informational Statistical Thermodynamics (IST), which is based on the non-equilibrium ensemble formalism consisting in what is known as the Non-Equilibrium Statistical Operator Method (NESOM). This method provides microscopic (statistical-mechanical) basis for the construction of a nonlinear quantum kinetic theory of a large scope. We have performed further studies of NESOM-based IST, mainly the determination of the eigenvalue spectrum of the so-called Informational Statistical Entropy Operator which plays a fundamental role in the theory. We consider systems describable in terms of single-quasi-particles obtaining a generalized form of the Informational Entropy. Moreover, expressions for the Wigner-Landau single-particle density matrix and, in particular, for distribution functions of quasi-particles are also derived. An application of large interest in solid state physics is developed and presented in detail. It consists in the study of the irreversible thermodynamics and the optical properties of a direct-gap polar semiconductor under the constant action of electromagnetic radiation in the UV-band. NESOM allows us to study, at the statistical microscopic level, the dissipative processes in the system and to obtain the quantum transport equations for the relevant quantities which describe the evolution of the macrostate of the system. We consider the cases of bulk (three-dimensional) matter and (quasi-one-dimensional) quantum wires. In the version of the theory used to deal with homogeneous systems we study the thermodynamics of the steady states and resort to a generalization of the Glansdorff-Prigogine criterion of evolution in order to determine the asymptotic temporal behavior of the densities of energy and particles in the semiconductor. We study the excitation and relaxation mechanisms involved showing the relevance of Fröhlich interaction in the energy-dissipation processes. We show that the stationary states are stable whatever the non-equilibrium conditions and that the theorem of minimum informational entropy production is valid even for situations far away from the linear regime near equilibrium. With the most general version of the theory, which allows to deal with non-homogeneous systems, we study the spatial and temporal behavior of the charge density in

the carrier system in the semiconductor. Non-linear transport equations for the Wigner-Landau single-particle densitymatrix and a general expression for the non-equilibrium dielectric function including, in particular, the interaction between carriers and longitudinal optical phonons, are obtained. The study of the electronic Raman scattering cross section permits us to identify the elementary excitations in the system in non-equilibrium conditions. We can characterize two collective modes of charge density oscillation, identified as optical and acoustic plasmons, and two peaks characteristic of single-particle excitations (of electrons and of holes). We show that the static dielectric function becomes null for a sufficiently high radiation intensity, what is related to an instability of the spatially homogeneous state. At this instability (or bifurcation of the stationary solutions) a charge density structure, due to a self-organization process in the electronic system assisted by the long-range Coulomb interaction, is established. Numerical calculations show, however, that this instability could be of difficult experimental observation because of the high radiation intensity required. In the case of the quasi-one-dimensional semiconductor we study both homogeneous and non-homogeneous states, obtaining the photoinjected carrier density as function of the radiation intensity. The dependence of the carrier density on both the diameter of the wire and carrier quasi-temperature is also studied. Numerical analysis of the electronic Raman spectrum allows us to identify the elementary excitations in this system. Like in bulk matter two collective modes are found: One higher in frequency, which we call an *upper-plasmon* and another one, of lower frequency, a *lower-plasmon* (a kind of acoustic collective mode). Moreover two continua of single-particle excitations are also identified. We obtain expressions for the frequency-dispersion relation of both collective modes and present an analysis of the behavior of the upper-plasmon with the intensity: At low radiation levels, the frequency of the upper-plasmon increases monotonically with the intensity, whereas in the high radiation regime the frequency starts to decrease and might, eventually, become null. This effect is thought to be related to a change of regime in the motion of the upper-plasmon, going from damped undulatory motion to an overdamped one.

Índice

1	Introdução	4
2	Teoria Microscópica e Termodinâmica Irreversível	13
2.1	Operador Estatístico de Não-Equilíbrio	13
2.2	Termodinâmica Irreversível	19
2.3	O Operador Entropia Estatística Informacional	24
2.4	Resumo dos Resultados do Capítulo 2	30
3	Aplicação a Semicondutores	31
3.1	Modelo e Estados Estacionários Homogêneos: Dinâmica e Termodinâmica.	31
3.2	Equações de Transporte	34
3.3	Estados Estacionários	44
3.4	Termodinâmica Irreversível e Evolução Assintótica	47
3.5	Resumo dos resultados do Capítulo 3	55
4	Estados Estacionários Não-Homogêneos	57
4.1	Definições Preliminares	57
4.2	Teoria Cinética	61

4.3	Função Dielétrica e Oscilações de Plasma	65
4.4	Função Dielétrica em Condições de Não-Equilíbrio	72
4.5	Resumo dos resultados do Capítulo 4	74
5	Propriedades Ópticas e Possível Transição Morfológica.	76
5.1	Os Termos de Interação $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}$ e $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h$	79
5.2	Propriedades Ópticas	80
5.3	Transição Morfológica	85
5.4	Resumo dos resultados do Capítulo 5	91
6	Sistemas Quânticos com Confinamento: Fios Semicondutores	93
6.1	Funções de Onda e Níveis de Energias	94
6.2	Elementos de Matriz	97
6.3	Estados Homogêneos	98
6.4	Modos Coletivos de Oscilação	102
6.5	Propriedades Ópticas	109
6.6	Resumo dos Resultados do Capítulo 6	113
7	Conclusões e Comentários	116
Apêndice A: Informational-Statistical-Entropy Operator in		
	a Nonequilibrium Ensemble Formalism (Ref.[49])	140
Apêndice B: Informational-Statistical Thermodynamics of		
	a Dissipative System in a Steady-State (Ref.[50])	141

Apêndice C: Nonlinear-Driven Instability of Dynamical Plasma	
in Solids: Emergence of Spatially Self-Organized	
Order and Chaotic-like Behavior (Ref.[51])	142
Apêndice D: Production and Optical Properties of Steady-State	
Photoinjected Plasmas in Quantum Wires (Ref.[52])	143
Apêndice E: Cálculo dos Termos $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(m)}$ e $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(m)}$ ($m = 0, 1, 2$):	
Dedução das equações (4.22), (4.23), (4.26)-(4.28).	144
Apêndice F: Função Dielétrica do Sistema de Portadores em	
Condições de Não-Equilíbrio: Equações (4.40) e (4.42)	151
Apêndice G: Relação de Dispersão do <i>Plasmon Superior</i> : Equação (6.22)	157

Capítulo 1

Introdução

O objetivo fundamental da mecânica estatística de sistemas afastados do equilíbrio é determinar as propriedades termodinâmicas e a evolução temporal de quantidades macroscópicas, em termos das leis dinâmicas que governam o movimento das partículas que formam o sistema. Neste sentido o estudo dos estados macroscópicos de sistemas em condições de não-equilíbrio tem que enfrentar dificuldades muito mais sérias do que aquelas presentes no caso de sistemas em equilíbrio. O fato de ter que considerar a evolução temporal implica ter que reconciliar a reversibilidade das leis da mecânica microscópica, com a irreversibilidade observada na natureza. As equações de transporte obtidas de uma teoria microscópica devem refletir esta irreversibilidade e devem explicar, em particular, a evolução para o estado de equilíbrio em sistemas naturais isolados. A necessidade de descrever a evolução temporal e espacial do sistema requer um estudo muito mais detalhado que em situações de equilíbrio, onde a maioria dos problemas podem ser descritos por meio de uma função de estado conveniente de acordo com os vínculos aos quais o sistema está submetido. Na maior parte dos problemas irreversíveis não se tem controle preciso sobre o sistema e, exceto em algumas situações estacionárias, não é possível

descrever o fenómeno com um potencial termodinâmico de não-equilíbrio.

Pode-se dizer que a mecânica estatística de não-equilíbrio teve sua origem no século passado com os trabalhos de Boltzmann que desenvolveu as bases de uma teoria cinética de gases válida para sistemas suficientemente diluídos. Estes trabalhos levaram, entre outras coisas, ao desenvolvimento de uma teoria de transporte cujo resultado mais importante é a conhecida equação de Boltzmann. O teorema $\mathcal{H}$ foi outro dos primeiros e muito importantes resultados na área, mostrando pela primeira vez como uma teoria cinética permite descrever a evolução para o equilíbrio. A extensão da teoria a sistemas não-diluídos (densos) foi desenvolvida por vários autores e seguiu basicamente duas direções: i) uma generalização da teoria cinética de gases que conduz às equações da hierarquia BBGKY (a equação de Boltzmann é a aproximação na mais baixa ordem) e ii) uma generalização da teoria do movimento Browniano, na qual as complicadas equações de tipo Langevin que surgem das leis da mecânica microscópica são tratadas por meio de hipóteses estatísticas apropriadas (este enfoque leva ao formalismo das *funções de correlação* de Mori e ao método da *equação mestra*).

Uma aproximação diferente para o desenvolvimento de uma mecânica estatística de sistemas arbitrariamente afastados do equilíbrio baseia-se no formalismo dos *ensembles* de Gibbs. Como pode-se justificar sua aplicação e qual é o seu significado físico em situações de equilíbrio são perguntas ainda sem resposta satisfatória, embora seu sucesso motive estender sua aplicação a sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio. A extensão a estes sistemas tem ainda associada uma questão fundamental: qual é o ensemble adequado para uma dada situação de não-equilíbrio?

O Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE) é uma técnica baseada no

formalismo dos ensembles de Gibbs [1]. Existem vários enfoques para este método e tem sido mostrado que todas elas podem ser unificadas sob um único princípio variacional [2]. Este *princípio* (que conduz a uma construção apropriada do ensemble de não-equilíbrio) consiste na maximização de uma particular função definida sobre o sistema a cada instante de tempo. Esta função é chamada *Entropia de Informação* (ou Entropia Estatística de Gibbs) e sua maximização deve-se fazer levando em conta as restrições impostas pela informação relevante que temos do sistema. Desta forma, o MOENE baseado nesta técnica de maximização da entropia de informação será chamado MaxEnt-MOENE. O método oferece um critério para a escolha do ensemble adequado para uma dada situação de não-equilíbrio, respondendo, desta forma, à pergunta fundamental do parágrafo anterior. A validade desta escolha num particular problema de não-equilíbrio (e implicitamente a validade do princípio variacional), só poderá ser verificada *a posteriori* comparando os resultados teóricos com os resultados experimentais. O MaxEnt-MOENE permite obter equações de transporte não-lineares e não-locais no tempo e no espaço, i.e., tem incorporado efeitos de memória e correlações espaciais.

Da mesma forma que a mecânica estatística de equilíbrio oferece fundamentos microscópicos à termodinâmica de equilíbrio ou termostática, a mecânica estatística de sistemas irreversíveis deve dar base a uma termodinâmica de não-equilíbrio. Não obstante, o estudo tradicional da termodinâmica irreversível tem seguido caminhos independentes ao enfoque microscópico e tem sido baseado essencialmente em hipóteses fenomenológicas. Da mesma forma que a mecânica estatística, a termodinâmica de não-equilíbrio é uma área que está atualmente em desenvolvimento e envolve serias dificuldades conceituais e de manipulação matemática. Dentre os enfoques fenomenológicos para a termodinâmica de não-equilíbrio pode-se citar i) a *Termod-*

inâmica Irreversível Clássica (TIC), ii) a *Termodinâmica Racional* (TR) e iii) a *Termodinâmica Irreversível Estendida* (TIE). A TIC [3] está baseada essencialmente na hipótese de equilíbrio local, com o qual se estendem várias relações da termostática como sendo válidas, em cada instante de tempo t , em pequenos elementos de volume $\Delta V(\mathbf{r})$ do sistema, na posição $\mathbf{r}$. Para fechar a teoria incluem-se as chamadas relações constitutivas que ligam os fluxos com as variáveis termodinâmicas básicas (como por exemplo as leis de Fick e Fourier). As limitações e dificuldades mais sérias da TIC tem a ver com a hipótese de equilíbrio local e com o caráter matemático das equações constitutivas que descrevem propagações de perturbações com velocidade infinita (já que levam às equações de difusão de massa e calor, matematicamente ditas de tipo parabólico).

Tanto a TR como a TIE foram desenvolvidas para tratar sistemas arbitrariamente fora de equilíbrio, estendendo assim o domínio da TIC. A Termodinâmica Racional [4] abandona o conceito de equilíbrio local e trabalha com *funcionais resposta*, que descrevem o sistema ao tempo t , como determinado pelos valores das variáveis termodinâmicas ao longo de toda sua evolução previa, introduzindo assim o conceito de *memória*.

A Termodinâmica Irreversível Estendida [5] é o enfoque mais completo e aceito na atualidade e permite tratar em forma razoavelmente satisfatória uma ampla variedade de problemas. A TIE generaliza a TIC em vários aspectos: vai além da hipótese de equilíbrio local, tenta obter melhor acordo com o experimento e uma melhor relação com a mecânica estatística de não-equilíbrio e, por meio de um formalismo mais rigoroso, elimina as dificuldades conceituais de velocidade de propagação infinita que produz a TIC (as equações de movimento de massa e calor passam a ser do tipo ondulatório, matematicamente ditas de tipo hiperbólico).

O método do operador estatístico tem permitido desenvolver uma teoria termodinâmica com bases microscópicas. A termodinâmica associada ao MaxEnt-MOENE é chamada Termodinâmica Estatística Informacional [6] e tem sido mostrado uma estreita relação entre esta termodinâmica estatística e as termodinâmicas fenomenológicas descritas acima [7].

Neste trabalho estudaremos tanto a mecânica estatística como a termodinâmica irreversível de um sistema de muitas partículas arbitrariamente afastado do equilíbrio. Após considerações e estudos particulares referentes a esta Termodinâmica Estatística, fazemos uma extensa aplicação a sistemas físicos de relevância tanto ao nível teórico como experimental e tecnológico. Em particular, estudaremos um semicondutor polar de *gap* direto, em contato com um banho térmico, mantido longe do equilíbrio termodinâmico por meio de uma excitação contínua com uma fonte externa de radiação electromagnética de espectro amplo (a situação particular, e muito importante, de excitação com fonte laser se obtém como um caso limite no qual o espectro de frequências é modelado por uma função tipo delta, centrada na frequência dos fótons do laser). Na situação descrita, os elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução por absorção de um fóton da radiação incidente. Na representação elétron-buraco se tem, então, dois fluidos de quasi-partículas quânticas que dissipam seu excesso de energia por meio de dois mecanismos de relaxação: i) recombinação *elétron-buraco*, com a emissão de energia eletromagnética, e ii) transferência de energia para a rede cristalina por meio da interação *elétron-fonon*. É, então, neste jogo de excitação e relaxação que o sistema é levado e mantido fora de equilíbrio podendo, eventualmente, atingir um estado estacionário após os transitórios terem acontecido. Neste trabalho o interesse estará centrado essencialmente no estudo destes estados e não na sua evolução temporal (com exceção do estudo dinâmico feito no Capítulo

3, onde estudamos a evolução temporal a tempos longos, quando o sistema evolui ao estado estacionário final). É nesta situação onde acontecem (e podem se observar) os fenômenos que nos interessam estudar nesta tese, em particular, a influência das características termodinâmicas de não-equilíbrio com os concomitantes efeitos dissipativos sobre as propriedades ópticas, assim como a possibilidade de emergência de comportamento dito complexo, consistente na formação de estruturas espaciais em semicondutores sob intensa radiação electromagnética. Na situação descrita acima, então, se tem diferentes subsistemas interagentes, compostos de um grande número de quasi-partículas: elétrons, buracos, fótons (da radiação externa e do produto da recombinação), fônons ópticos (longitudinais e transversais) e fônons acústicos. Assim, o problema descrito tem os ingredientes ideais para fazermos um estudo detalhado ao nível estatístico microscópico e termodinâmico dos processos dissipativos (irreversíveis) num sistema físico particular de muita importância teórica e experimental.

A física de semicondutores apresenta-se como um campo ideal para testar as idéias e métodos da mecânica estatística de não-equilíbrio devido à possibilidade de realização experimental em condições de forte desequilíbrio e à existência de muito avançados e precisos métodos de medição. O formalismo microscópico baseado no MOENE tem sido aplicado extensamente nesta área de semicondutores e obtido muito bom acordo com resultados experimentais [8-14]. Outras áreas de aplicação da teoria (em que está se trabalhando atualmente) é na biofísica, em particular em sistemas quasi-unidimensionais como proteínas, biopolímeros, etc [15].

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

Capítulo 2: Após uma breve descrição dos fundamentos do formalismo estatístico e termodinâmico, estudamos o espectro de autovalores do Operador Entropia de Informação, uma

quantidade que joga um papel central na teoria do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio. Obtemos uma expressão generalizada (válida para gases quânticos arbitrariamente fora do equilíbrio) para a Entropia de Informação. Derivamos expressões explícitas para a matriz dinâmica e, em particular, para as populações de partículas (no espaço original e naquele que diagonaliza o operador de entropia) em sistemas dissipativos não-homogeneos.

Capítulo 3: Fazemos um estudo detalhado da termodinâmica irreversível e da evolução temporal assintótica, de um semiconductor polar de gap direto, sob a ação contínua de radiação laser na banda do ultravioleta, perto dos estados estacionários. Neste estágio do trabalho não se tem interesse nos detalhes espaciais dentro do sistema, mas na análise de quantidades globais (energia *total* dentro da amostra, numero *total* de partículas fotoinjetadas dentro da amostra, etc). Desta forma fazemos uso da versão mais simples da teoria, i.e., na sua versão para o tratamento de sistemas homogêneos, obtendo as equações de transporte para a densidade de energia e para a densidade de partículas fotoinjetadas, em sistemas intrínsecos e extrínsecos (tipo n e tipo p).

Capítulo 4: Aqui estudamos a versão geral da teoria, i.e., na sua versão para o tratamento de sistemas não-homogeneos. Isto permite estudar os detalhes espaciais das quantidades relevantes no sistema, em particular a dependência espacial da densidade de carga dos portadores fotoinjetados. Esta análise é de fundamental importância para o estudo das propriedades ópticas (função dielétrica, espectro Raman, espectro de absorção, etc) do semiconductor fotoexcitado, que fazemos nos Capítulos 5 e 6. A análise microscópica nos permite obter uma expressão geral para a função dielétrica de não-equilíbrio levando em conta os processos irreversíveis relevantes no sistema, em particular a interação dos elétrons com os modos de vibração da rede.

Capítulo 5: Fazemos um estudo numérico detalhado das propriedades ópticas do semicondutor, estudando a função dielétrica e a seção de espalhamento Raman sob condições de não-equilíbrio. Estudamos as excitações elementares do sistema de portadores, obtendo as relações de dispersão para os modos de oscilação coletivos e das excitações de quasi-partículas individuais (de elétrons e buracos). O estudo da densidade local de partículas permite também analisar a possibilidade de formação de uma estrutura espacial na forma de uma densidade estacionária de carga, que surge como consequência da auto-organização do sistema eletrônico no semicondutor. Estudamos as condições sob as quais pode surgir uma transição morfológica no sistema. Nesta transição, o estado espacialmente homogêneo de densidade de carga se faz instável para um valor crítico da intensidade da fonte, dando lugar a novos estados estáveis não-homogeneos, i.e., à emergência do que pode ser descrito como comportamento complexo.

Capítulo 6: Neste capítulo estudamos o comportamento de um semicondutor quasi-unidimensional, o chamado *fio quântico*, sob radiação eletromagnética na banda do ultravioleta. Após descrever a teoria básica fazemos um estudo da termodinâmica irreversível dos estados estacionários, o que nos permite obter a dependência da densidade fotoinjetada com a intensidade da radiação incidente. Análogamente ao feito no Capítulo 5, fazemos um estudo completo das propriedades ópticas estudando a função dielétrica e o espectro Raman caracterizando os tipos de excitações elementares presentes no sistema de portadores. Derivamos uma expressão da relação de dispersão do plasmon intrasubbanda e analisamos a sua dependência com a intensidade da radiação externa.

Capítulo 7: Neste último capítulo apresentamos um sumário e as conclusões dos resultados obtidos na tese e discutimos e comentamos as possibilidades de trabalho que ela abre.

Finalmente, nos Apêndices, se apresentam os detalhes do desenvolvimento matemático dos resultados mais importantes e alguns *preprints* e *reprints*.

Capítulo 2

Teoria Microscópica e Termodinâmica Irreversível

2.1 Operador Estatístico de Não-Equilíbrio

Dado um particular sistema físico afastado do equilíbrio estamos interessados no comportamento temporal e espacial de certas quantidades $\{Q_1(\mathbf{r}, t), Q_2(\mathbf{r}, t), \dots Q_n(\mathbf{r}, t)\}$ as quais chamaremos *macrovariáveis* (embora nem sempre descrevam quantidades macroscópicas no sentido usual); podem ser, por exemplo, número de partículas, energia, magnetização, fluxos de partículas, fluxos de energia, etc. O objetivo central é obter as equações de evolução para estas quantidades. Este conjunto de macrovariáveis tem associado um conjunto de operadores Hermitianos $\{P_1(\mathbf{r}), P_2(\mathbf{r}), \dots P_n(\mathbf{r})\}$ que, na representação de Schroedinger, não dependem do tempo mas podem depender da posição, i.e., são as densidades locais das grandezas P_j . Estes operadores podem ser Hamiltonianos, operadores densidade espacial de partículas, operadores número de partículas, etc.. Chamaremos a estas quantidades *variáveis dinâmicas de base*. A relação entre

as macrovariáveis e as variáveis dinâmicas de base está dada na forma usual por

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = \text{Tr} \{ P_j(\mathbf{r}) \rho(t) \}, \quad (2.1)$$

$j = 1, 2, \dots, n$, onde $\rho(t)$ designa o Operador Estatístico de Não-Equilíbrio definido sobre o espaço de Hilbert $\mathcal{H}$ dos estados quânticos do sistema e $\text{Tr} \{ R \}$ é o traço do operador R em $\mathcal{H}$ (no limite clássico, ρ é uma função real definida no espaço de fase Γ do sistema e $\text{Tr} \{ R \}$ deve-se interpretar como uma integral da função R sobre Γ).

O Hamiltoniano do sistema escreve-se na forma

$$H = H_0 + H' \quad (2.2)$$

onde H_0 é chamado *parte relevante* composta das energia cinéticas das partículas do sistema e a parte das interações suficientemente fortes como para dar lugar a efeitos de relaxação rápidos, i.e., com tempos de relaxação muito menores que o tempo característico Δt no experimento (usualmente a resolução temporal do instrumento de medida). Por outro lado H' contém o resto do Hamiltoniano do sistema, ou seja as interações que produzem efeitos de relaxação lentos, i.e., com tempos de relaxação suficientemente longos ($> \Delta t$). Este procedimento de separação é fundamental e está baseado no princípio de Bogoliubov sobre os tempos de decaimento de correlações [16], o que permite definir uma hierarquia de tempos de relaxação no sistema dissipativo sob consideração.

Uma das questões fundamentais da teoria é a escolha apropriada das variáveis de base. É obvio que o conjunto $\{Q_j\}$ deve conter, em particular, todas as quantidades que estamos

interessados em descrever. Não obstante não existe um critério geral que permita obter o conjunto completo de variáveis de base para descrever adequadamente um determinado problema. Existe, porém, um critério que pode ajudar na escolha destas variáveis; este critério, chamado condição de fechamento de Zubarev-Peletninskii estabelece (ver por exemplo Ref.[1])

$$[P_j(\mathbf{r}), H_0] = \sum_{k=1}^n \alpha_{jk} P_k(\mathbf{r}) , \quad (2.3)$$

$j = 1, 2, \dots, n$, onde α_{jk} são em geral números reais, ou eventualmente funções da posição $\mathbf{r}$ ou operadores diferenciais. Esta condição estabelece que para uma adequada descrição do sistema devemos considerar todas as variáveis de base que satisfazem as n relações dadas pela Eq.(2.3). De alguma forma oferece uma condição de *necessidade* (mas não de *suficiência*) para a escolha das macrovariáveis, i.e., a definição do espaço de estados macroscópico (termodinâmico) do sistema.

Uma vez escolhidas as variáveis de base devemos obter uma expressão para o operador estatístico ρ . Os detalhes do procedimento para a construção deste operador podem-se encontrar na extensa bibliografia sobre o tema [1,2,17] e não nos deteremos aqui nesta questão; é suficiente dizer que a construção deste operador está baseado no critério de Jaynes [6,18] (por sua vez com base nas idéias de Shannon sobre a teoria matemática da informação) de maximização da entropia de Gibbs, i.e., $S_G = -Tr \{ \rho \log \rho \}$, com os vínculos que impõe o conhecimento parcial que se tem sobre o sistema (informação ao nível macroscópico imposta pelas condições num dado experimento), a todo instante t' , no intervalo $t_0 \leq t' \leq t$, entre o instante inicial de preparação do sistema, t_0 , e o instante final, t , no qual se faz a medida num dado experimento.

O Operador Estatístico de Não-Equilíbrio $\rho(t)$, na versão devida a D. N. Zubarev, está dado

por

$$\rho(t) = \exp \left\{ \log \bar{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \log \bar{\rho}(t', t'-t) dt' \right\}, \quad (2.4)$$

onde o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ tem a forma geral

$$\bar{\rho}(t, 0) = \exp \left\{ -\phi(t) - \sum_{j=1}^n \int F_j(\mathbf{r}, t) P_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\}, \quad (2.5)$$

e

$$\bar{\rho}(t', t'-t) = \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (t-t') H \right\} \bar{\rho}(t, 0) \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} (t-t') H \right\}.$$

O parametro ε na equação (2.4) é uma quantidade positiva infinitesimal que vai para zero após os cálculos dos traços foram efetuados¹. Na equação (2.5), $\phi(t)$ e o conjunto $\{F_j(\mathbf{r}, t)\}$ são os multiplicadores de Lagrange que o método de maximização da entropia de Gibbs introduz. Em particular, $\phi(t)$ garante a normalização de $\rho(t)$, i.e., $Tr \{\rho(t)\} = 1$, para todo t , i.e.,

$$\phi(t) = \log Tr \left\{ \exp \left[- \sum_{j=1}^n \int F_j(\mathbf{r}, t) P_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right] \right\}. \quad (2.6)$$

Da Eq.(2.4) vemos que o operador estatístico pode-se separar em dois termos,

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t, 0) + \rho'(t), \quad (2.7)$$

¹Este processo de limite está relacionado com a quebra de simetria temporal na equação de Liouville o que permite seleccionar só as soluções retardadas garantindo, desta forma, a irreversibilidade das equações de evolução e portanto, uma correta descrição do processo dissipativo, que é, insistimos, uma hipótese *ad hoc*.

onde o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ tem a propriedade

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = Tr \{ P_j(\mathbf{r}) \rho(t) \} = Tr \{ P_j(\mathbf{r}) \bar{\rho}(t, 0) \}, \quad (2.8)$$

ou seja dá o valor instantâneo no tempo das macrovariáveis e não contém os efeitos de relaxação. Por outro lado, $\rho'(t)$ é o responsável pela descrição da evolução irreversível do sistema e portanto esta incluído no cálculo da derivada temporal de $Q_j(\mathbf{r}, t)$ [1,2].

A expressão de $\rho'(t)$ que se deriva da Eq.(2.4) é de muito pouca utilidade na prática devido à dificuldade de manipulação matemática. Nas aplicações trabalhamos com um desenvolvimento em série de potências nas interações contidas em H' na forma que se descreve em continuação.

Derivando no tempo a equação (2.1) obtemos as equações de transporte para as macrovariáveis $Q_j(\mathbf{r}, t)$, que podem-se pôr na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_j(\mathbf{r}, t) \cong J_j^{(0)}(\mathbf{r}, t) + J_j^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \Im_j(\mathbf{r}, t), \quad (2.9)$$

onde

$$J_j^{(0)}(\mathbf{r}, t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [P_j(\mathbf{r}), H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = \sum_{k=1}^n \alpha_{jk} Q_k(\mathbf{r}, t). \quad (2.10)$$

$$J_j^{(1)}(\mathbf{r}, t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [P_j(\mathbf{r}), H'] \bar{\rho}(t, 0) \right\}, \quad (2.11)$$

$$\Im_j(\mathbf{r}, t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [P_j(\mathbf{r}), H'] \rho'(t, 0) \right\}. \quad (2.12)$$

Os termos $J_j^{(0)}$ e $J_j^{(1)}$ estão associados ao operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ que, como dito anteriormente, determinam o valor instantâneo das macrovariáveis. O termo $\Im_j$ está relacionado com $\rho'(t)$ e

é o responsável pela evolução irreversível do sistema. Uma teoria perturbativa completa que permite calcular o termo $\mathfrak{S}_j$ na ordem na interação H' desejada foi obtida por Lauck et al. [19]: Formalmente este termo pode-se escrever na forma

$$\mathfrak{S}_j(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=2}^{\infty} J_j^{(n)}(\mathbf{r}, t) , \quad (2.13)$$

onde o índice (n) indica a ordem das interações presente em cada termo (pensando em termos de um gás de moléculas corresponderia à contribuição resultante da colisão de n partículas em uma teoria cinética tradicional). Aqui vamos apresentar só os resultados do limite Markoviano (interação fraca) [19] que consiste num desenvolvimento até a segunda ordem nas interações, que está dado pelo termo $J_j^{(2)}$, i.e., [1,2,19]

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_j(\mathbf{r}, t) \cong J_j^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \text{Tr} \{ [H'(t'-t)_0, [H', P_j(\mathbf{r})]] \bar{\rho}(t, 0) \} dt' + \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \sum_{k=1}^n \frac{\delta J_j^{(1)}(\mathbf{r}, t')}{\delta Q_k(\mathbf{r}, t')} \text{Tr} \{ [H'(t'-t)_0, P_k(\mathbf{r})] \bar{\rho}(t, 0) \} dt'. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Esta aproximação será usada ao longo de toda a tese e descreve muito satisfatoriamente grande parte dos resultados experimentais na área de semicondutores e sistemas biológicos afastados de equilíbrio. Na Eq.(2.14), δ indica derivada funcional e a dependência temporal explícita em H' está dada por

$$H'(t' - t)_0 = \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (t' - t) H_0 \right\} H' \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} (t' - t) H_0 \right\} , \quad (2.15)$$

ou seja o Hamiltoniano está na representação de interação. As Eq.(2.9)-(2.11) e (2.14) são as

equações fundamentais da teoria do OENE na aproximação considerada.

Pode-se demonstrar que a evolução temporal das macrovariáveis está relacionada à dos multiplicadores de Lagrange F_j já que

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_j(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^n \frac{\delta Q_j(\mathbf{r}, t)}{\delta F_k(\mathbf{r}, t)} \frac{\partial}{\partial t} F_k(\mathbf{r}, t) ; \quad (2.16)$$

assim, conhecendo as equações de transporte para as macrovariáveis de base podemos obter as equações de evolução para os multiplicadores de Lagrange (que tem o papel de variáveis termodinâmicas intensivas, as quais descrevem completamente o estado termodinâmico de não equilíbrio do sistema, assim como o fazem as macrovariáveis $Q_j(\mathbf{r}, t)$).

2.2 Termodinâmica Irreversível

A conexão entre a mecânica estatística de não equilíbrio brevemente resumida na seção anterior e a termodinâmica irreversível associada (Termodinâmica Estatística Informacional) se faz de forma similar que em equilíbrio. Definamos primeiro a *Entropia Estatística Informacional* na forma²

$$\bar{S}(t) = -Tr \{ \rho(t) \log \bar{\rho}(t, 0) \} . \quad (2.17)$$

Esta entropia de informação tem a característica importante que, no limite de equilíbrio, tende à entropia termodinâmica. É possível mostrar também que esta definição de entropia permite relacionar a termodinâmica estatística informacional com as termodinâmicas fenomenológicas

²Lembremos que a entropia de Gibbs, S_G , definida na seção anterior não pode representar uma entropia termodinâmica devido a que é constante no tempo e não atinge um máximo quando o sistema aproxima-se ao equilíbrio.

descritas na Introdução.

Usando a expressão do operador auxiliar dada pela Eq.(2.5) se tem

$$\bar{S}(t) = \phi(t) + \sum_{j=1}^n \int F_j(\mathbf{r}, t) Q_j(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} , \quad (2.18)$$

e por tanto as variáveis F_j são ditas de termodinamicamente conjugadas às Q_j , no sentido que se verificam as relações fundamentais

$$F_j(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta \bar{S}(t)}{\delta Q_j(\mathbf{r}, t)} , \quad (2.19)$$

e

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta \phi(t)}{\delta F_j(\mathbf{r}, t)} , \quad (2.20)$$

onde, relembramos, δ indica derivada funcional.

Da Eq.(2.17) vemos que a entropia estatística informacional corresponde ao valor médio (no *ensemble* de não-equilíbrio) do operador Hermitiano

$$\hat{\bar{S}}(t) = -\log \bar{\rho}(t, 0) , \quad (2.21)$$

que chamaremos *Operador Entropia Estatística Informacional*. Uma quantidade de importância fundamental no estudo da termodinâmica de sistemas dissipativos está dada pela derivada temporal de $\bar{S}(t)$, i.e.,

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{d}{dt} \bar{S}(t) = \text{Tr} \left\{ i \mathcal{L} \hat{\bar{S}}(t) \rho(t) \right\} , \quad (2.22)$$

que chamaremos *Produção de Entropia Estatística Informacional* ($\mathcal{L}$ é o operador de Liouville³).

Da última equação vemos que esta quantidade corresponde ao valor médio do operador

$$\hat{\sigma}(t) = i\mathcal{L}\hat{S}(t) , \quad (2.23)$$

que chamaremos *Operador Produção de Entropia Estatística Informacional*. Algumas das propriedades matemáticas dos operadores definidos nas Eqs.(2.21) e (2.23) podem-se encontrar em várias referências (ver por exemplo Ref.[20]); nesta tese temos estudado, em particular, o espectro de autovalores de $\hat{S}$ e algumas questões matemáticas relacionadas. O estudo detalhado está apresentado na seção 2.3.

Em qualquer sistema afastado do equilíbrio podemos sempre identificar um subsistema particular que chamaremos *sistema interno* (a escolha deste sistema depende, em princípio, do nosso interesse particular). Desta forma sempre podemos escrever a produção de entropia informacional como soma de dois termos [21]

$$\bar{\sigma}(t) = \bar{\sigma}_i(t) + \bar{\sigma}_e(t) , \quad (2.24)$$

onde $\bar{\sigma}_i$ é a chamada *produção interna de entropia informacional* (associada só aos processos que acontecem dentro do sistema interno) e $\bar{\sigma}_e$, *produção externa de entropia informacional* (que, por exclusão, está relacionada com todos os processos que *não* são considerados internos, ou seja, os relacionados com a interação do sistema com o meio circundante).

É importante aclarar que no estudo de sistemas abertos, o operador estatístico $\rho(t)$ dado

³Este operador está definido, no caso quântico, por $i\mathcal{L}\rho = [\rho, H]/i\hbar$ e, no caso clássico, por $i\mathcal{L}\rho = \{\rho, H\}$, onde H é o Hamiltoniano do sistema, [...] é o comutador e {...} é o parêntese de Poisson.

pela Eq.(2.4) está definido apenas sobre o *sistema completo* isolado composto pelo sistema sob consideração mais o meio circundante. Na pratica o meio externo é considerado um reservatório ideal (de massa e energia) que pode ser descrito por um operador estatístico $\rho_r = \text{cte}$, independente do tempo. Se denotarmos com $\bar{\rho}_s(t, 0)$ o operador estatístico auxiliar do sistema sob consideração, então, com boa aproximação, $\bar{\rho}(t, 0) = \bar{\rho}_s(t, 0) \times \rho_r$, onde $\bar{\rho}(t, 0)$ é o operador auxiliar total (sistema mais reservatório).

A produção de entropia estatística informacional $\bar{\sigma}(t)$, definida na equação (2.22) tem varias propriedades muito importantes. Primeiro notamos que, após derivar no tempo a Eq.(2.18) com $\phi(t)$ definido na Eq.(2.6), $\bar{\sigma}(t)$ está dado por

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_{j=1}^n \int F_j(\mathbf{r}, t) \frac{\partial Q_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3\mathbf{r} \quad (2.25)$$

e portanto a sua derivada temporal pode-se escrever como soma de duas contribuições na forma

$$\frac{d}{dt}\bar{\sigma}(t) = \frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}(t) + \frac{d_Q}{dt}\bar{\sigma}(t) , \quad (2.26)$$

onde o termo associado à variação temporal dos multiplicadores de Lagrange F_j está dada por

$$\frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}(t) = \sum_{j=1}^n \int \frac{\partial F_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3\mathbf{r} , \quad (2.27)$$

e o termo associado à variação temporal das macrovariáveis Q_j por

$$\frac{d_Q}{dt}\bar{\sigma}(t) = \sum_{j=1}^n \int F_j(r, t) \frac{\partial^2 Q_j(r, t)}{\partial t^2} d^3\mathbf{r} . \quad (2.28)$$

Pode ser demonstrado [7] que a quantidade definida pela Eq.(2.27) é negativa *em todo instante de tempo ao longo da evolução irreversível do sistema*, i.e.,

$$\frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}(t) < 0 , \quad (2.29)$$

sendo zero só no estado estacionário. Se estivermos interessados numa descrição perto de um estado estacionário ou de equilíbrio (tempos suficientemente longos), pode-se considerar que os fluxos que entram no sistema através de suas fronteiras são suficientemente pequenos como para negligenciar a mudança da produção externa de entropia devida à taxa de variação das variáveis F_j na Eq.(2.27) e por tanto, das Eqs.(2.24) e (2.29)

$$\frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}_i(t) \leq 0, \quad (2.30)$$

ao longo da evolução irreversível do sistema (sendo nula só no estado estacionário). O critério dado pela Eq.(2.30) foi estabelecido pela primeira vez por Prigogine e colaboradores nos seus trabalhos sobre a cinética química [22] em sistemas abertos (onde, neste caso, $\bar{\sigma}(t)$ é a produção de entropia da termodinâmica clássica generalizada) e se conhece como *Critério Termodinâmico de Evolução de Glansdorff-Prigogine*.

Dentro do formalismo do OENE é possível também demonstrar [2,7] a generalização do *Teorema de Mínima Produção de Entropia*, outro dos resultados obtidos por Prigogine nos seus estudos sobre o desenvolvimento da termodinâmica clássica estendida (ao domínio não-linear). Perto do estado de equilíbrio termodinâmico, no chamado *regime linear* ou de Onsager, pode-se

mostrar que

$$\frac{d_Q}{dt}\bar{\sigma}_i(t) = \frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}_i(t) \cong \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\bar{\sigma}_i(t) , \quad (2.31)$$

e portanto, em virtude do critério anterior, o sistema evolui no tempo até atingir assintoticamente o estado de menor produção interna de entropia, i.e.,

$$\frac{d}{dt}\bar{\sigma}_i(t) \leq 0 , \quad (2.32)$$

sendo zero só no estado estacionário. Lembramos que este resultado é válido apenas no regime linear no qual o sistema não está muito afastado do equilíbrio. O critério de evolução e o teorema de mínima produção de entropia são, junto com o critério de (in)estabilidade, os únicos resultados gerais obtidos até o presente, no estudo da termodinâmica irreversível.

2.3 O Operador Entropia Estatística Informacional

Consideremos o Operador Entropia Estatística Informacional, $\widehat{S}(t)$, definido na Eq.(2.21). Este operador é Hermitiano e, portanto, diagonalizável. Porém não comuta com o Hamiltoniano do sistema H , exceto em equilíbrio, o que está relacionado com o fato do sistema estar fora do equilíbrio. Como estabelece a Eq.(2.22), a produção de entropia informacional é proporcional ao valor médio (sobre o *ensemble* de não equilíbrio), do comutador $[\widehat{S}(t), H]$; em equilíbrio este comutador é nulo e não se tem produção de entropia, o que de fato diferencia uma situação de equilíbrio da de uma situação estacionária.

Vamos então estudar as consequências de uma diagonalização do operador $\widehat{S}(t)$ a todo tempo

t ao longo da evolução irreversível do sistema. Consideremos as variáveis de base da forma

$$P_j(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})P_j\psi(\mathbf{r}) , \quad (2.33)$$

ou seja, assumimos que o sistema pode ser descrito em termos de operadores de partículas individuais. É importante salientar aqui que esta situação se apresenta frequentemente em grande parte dos problemas na área de física da matéria condensada e, como se verá ao longo desta tese, permite descrever satisfatoriamente os processos irreversíveis em sistemas semicondutores.

Levando em conta que

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k \chi_k(\mathbf{r})a_k ; \quad \psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_k \chi_k^*(\mathbf{r})a_k^\dagger , \quad (2.34)$$

onde $a_k^\dagger$, a_k são operadores de criação e destruição de partículas (bosons ou fermions) no estado k , podemos expressar o operador de entropia definido na Eq.(2.21) (com o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ dado na Eq.(2.5)) como

$$\hat{\bar{S}}(t) = \phi(t)\hat{I} + \sum_{kk'} A_{kk'}(t)a_k^\dagger a_{k'} + \frac{1}{2}B_{kk'}(t)a_k a_{k'} + \frac{1}{2}B_{kk'}^*(t)a_k^\dagger a_{k'}^\dagger , \quad (2.35)$$

que é uma forma bilinear nos operadores $a_k^\dagger$, a_k . Os coeficientes A e B nesta equação são funções dos multiplicadores de Lagrange (ver Eqs.(A.4) e (A.5) no Apêndice A). Um operador da forma dada na equação (2.35) pode-se diagonalizar por meio de uma transformação linear dos operadores $a_k^\dagger$, a_k em novos operadores $\eta_m^\dagger$, η_m dependentes de cada instante de tempo ao longo da evolução irreversível do sistema. Esta transformação, no caso geral, esta dada por

(ver Ref.[35] no Apêndice A)

$$\eta_m(t) = \sum_k U_{mk}(t)a_k + V_{mk}(t)a_k^\dagger, \quad (2.36)$$

$$\eta_m^\dagger(t) = \sum_k U_{mk}^*(t)a_k^\dagger + V_{mk}^*(t)a_k, \quad (2.37)$$

onde os operadores $\eta_m^\dagger$, η_m devem satisfazer as mesmas regras de comutação que os operadores $a_k^\dagger$, a_k . Esta condição impõe uma determinada relação entre os coeficientes U , V da transformação, que é diferente para cada tipo de partícula.

Vemos então que se a transformação definida nas Eqs.(2.36) e (2.37) diagonaliza o operador entropia dado na Eq.(2.35), então este operador pode-se escrever na forma

$$\widehat{S}(t) = \phi(t)\widehat{I} + \sum_m \lambda_m(t)\eta_m^\dagger(t)\eta_m(t), \quad (2.38)$$

onde $\{\lambda_m(t) + \phi(t)\}$ é o conjunto de autovalores do operador entropia estatística informacional.

O valor medio do operador entropia dá a entropia informacional do sistema [cf.Eq.(2.17)] que pode-se expressar como

$$\overline{S}(t) = \phi(t) + \sum_m \lambda_m(t)Tr \{ \eta_m^\dagger(t)\eta_m(t)\overline{\rho}(t,0) \}. \quad (2.39)$$

Devido a que $\overline{\rho}(t,0)$ é diagonal nos operadores $\eta_m^\dagger$, η_m , o traço na Eq.(2.38) é igual à população $\tilde{f}_m(t)$ das partículas descritas por estes operadores, i.e. [cf.Eq.(22) no Apêndice A],

$$\tilde{f}_m(t) = Tr \{ \eta_m^\dagger(t)\eta_m(t)\overline{\rho}(t,0) \} = [\exp \lambda_m(t) \pm 1]^{-1}. \quad (2.40)$$

onde o sinal superior corresponde ao caso de fermions e o inferior a bosons. Assim, a partir das Eqs.(2.39) e (2.40) podemos expresar a entropia $\bar{S}(t)$ só em termos das populações $\tilde{f}_m(t)$, resultando na expressão universal [cf.Eq.(25) no Apêndice A]

$$\bar{S}(t) = \mp \sum_m \left\{ \left[1 \mp \tilde{f}_m(t) \right] \log \left[1 \mp \tilde{f}_m(t) \right] \pm \tilde{f}_m(t) \log \tilde{f}_m(t) \right\} , \quad (2.41)$$

adquirindo, assim, uma forma que lembra a entropia termodinâmica de equilíbrio para gases quânticos. A Eq.(2.41) é uma ampla generalização a sistemas arbitrariamente afastados do equilíbrio, com as populações das quasi-partículas descritas pelos operadores η dependentes do tempo ao longo da evolução do sistema. No limite de equilíbrio estas populações transformam-se nas de equilíbrio (tipo Bose-Einstein ou Fermi-Dirac dependendo das regras de comutação dos operadores $\eta_m^\dagger, \eta_m$) e, portanto, a entropia informacional adquire a forma da entropia termodinâmica em equilíbrio, um resultado esperado, claro, desde que a definição de entropia dada na Eq.(2.17) tem esta propriedade. A população de não-equilíbrio das partículas no estado k , $f_k(t) = Tr \left\{ a_k^\dagger, a_k \rho(t) \right\}$, é uma combinação linear das populações $\tilde{f}_m(t)$ [cf.Eq.(35) no Apêndice A].

Vemos então que $\bar{S}(t)$, $f_k(t)$ e $\tilde{f}_m(t)$ podem ser escritos em termos do espectro de autovalores do operador de entropia, $\{\lambda_m(t) + \phi(t)\}$ cuja expressão explícita em termos dos multiplicadores de Lagrange vamos deduzir a seguir.

Para achar uma expressão dos autovalores devemos diagonalizar a forma bilinear dada na Eq.(2.35). O método de diagonalização é similar ao desenvolvido para diagonalizar Hamiltonianos quadráticos (ver por exemplo Ref.[35] no Apêndice A). Devido a que o operador entropia é um operador Hermitiano, a matriz $A(t)$ (associada à parte do operador que conserva o número

de partículas) também é Hermitiana. Por outro lado, a matriz $B(t)$ (associada com a parte do operador que não conserva o número de partículas) é simétrica ou anti-simétrica dependendo do tipo de partículas, fermions ou bósons, respectivamente.

Com o intuito de simplificar o cálculo vamos considerar só sistemas normais, que conservam o número de partículas, isto é, vamos tomar $B(t) = 0$, na equação (2.35). Os sistemas chamados não-normais, presentes por exemplo nas teorias de supercondutividade ou superfluidez, para os quais $B(t) \neq 0$, não serão considerados aqui (a sua inclusão no tratamento é imediata seguindo a metodologia de diagonalização).

Para sistemas normais, então, sistemas de férmions e bósons podem ser considerados juntos e o problema matemático se reduz à diagonalização da matriz $A(t)$. Vamos denotar por $\varphi_k(t)$ os elementos da diagonal desta matriz e por $\psi_{kk'}(t)$ ($k \neq k'$) os seus elementos não diagonais. É suposto um determinado ordenamento dos índices quânticos. Quando o sistema está num estado espacialmente homogêneo, as quantidades fora da diagonal são nulas, isto é, $\psi_{kk'}(t) = 0$. Se o sistema estiver fracamente afastado do estado homogêneo estas quantidades são pequenas, o que sugere descrever os autovalores numa série de potências⁴ em $\psi_{kk'}(t)$. Os detalhes do procedimento podem-se encontrar no Apêndice A e, portanto, aqui apresentaremos só os resultados obtidos.

Como as quantidades $\lambda_m(t)$ são reais, a menor contribuição nos elementos fora da diagonal deve ser quadrática em $\psi_{kk'}(t)$ (que são, em geral, números complexos). Estas variáveis estão

⁴Notemos aqui a impossibilidade de uma diagonalização exata desta matriz ainda no caso simplificado que estamos considerando. Na prática, a dimensão da matriz $A(t)$ é, geralmente, da ordem do número de estados na primeira zona de Brillouin, entanto que os seus elementos são funções dos multiplicadores de Lagrange cujos significados físico, propriedades de simetria e valores numéricos se desconhecem *a priori* o que não permite fazer hipóteses apropriadas sobre esta matriz ou fazer um estudo numérico. A única propriedade geral é que, no estado homogêneo, os elementos fora da diagonal são nulos e é a única propriedade sobre a que basearemos o cálculo.

dados por

$$\lambda_k(t) = \varphi_k(t) + \sum_{k' \neq k} \frac{|\psi_{kk'}(t)|^2}{\varphi_k(t) - \varphi_{k'}(t)} + o(|\psi_{kk'}(t)|^4) . \quad (2.42)$$

Com este resultado, as populações $f_k(t)$ e $\tilde{f}_m(t)$ estão dadas, respectivamente, por

$$f_k(t) \simeq f_k^{(d)}(t) + \sum_{k' \neq k} \left\{ \frac{f_k^{(d)}(t) (1 \mp f_k^{(d)}(t))}{(\varphi_{k'}(t) - \varphi_k(t))} + \frac{(f_{k'}^{(d)}(t) - f_k^{(d)}(t))}{(\varphi_{k'}(t) - \varphi_k(t))^2} \right\} |\psi_{kk'}(t)|^2 , \quad (2.43)$$

$$\tilde{f}_k(t) \simeq f_k^{(d)}(t) + f_k^{(d)}(t) (1 \mp f_k^{(d)}(t)) \sum_{k'} \frac{|\psi_{kk'}(t)|^2}{\varphi_{k'}(t) - \varphi_k(t)} , \quad (2.44)$$

onde

$$f_k^{(d)}(t) = [\exp \varphi_k(t) \pm 1]^{-1} \quad (2.45)$$

correspondem às populações nos estados homogêneos. A contribuição de mais baixa ordem dos elementos $\psi_{kk'}(t)$ na matriz de Wigner-Landau, cujos elementos diagonais são as populações $f_k(t)$, que tem elementos $n_{kk'}(t)$ definidos por

$$n_{kk'}(t) = Tr \left\{ a_k^\dagger a_{k'} \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \text{ para } k \neq k' , \quad (2.46)$$

está dada por

$$n_{kk'}(t) \simeq \frac{f_{k'}^{(d)}(t) - f_k^{(d)}(t)}{\varphi_{k'}(t) - \varphi_k(t)} \psi_{kk'}(t) . \quad (2.47)$$

Antes de encerrar este capítulo vamos comentar os limites de equilíbrio, de estado estacionário e estado homogêneo. O caso mais geral de desequilíbrio corresponde a $\varphi_k(t) \neq 0$ e $\psi_{kk'}(t) \neq 0$ que, no limite $t \rightarrow \infty$ convergem aos valores estacionários (indicados pelos sub-índices ss) $\varphi_{k,ss} \neq 0$ e $\psi_{kk',ss} \neq 0$. Em particular se este estado é homogêneo, se tem $\varphi_{k,ss} \neq 0$

e $\psi_{kk',ss} = 0$ e a matriz A é diagonal. Neste caso, os elementos da diagonal, adquirem a forma simples $\varphi_{k,ss} = (\epsilon_k - \mu_{ss}) / k_B T_{ss}^*$ onde k_B é a constante de Boltzmann, μ_{ss} e T_{ss}^* correspondem aos denominados quasi-potencial químico e quasi-temperatura nos estados estacionários, respectivamente. Se, em particular, o estado estacionário corresponde a um estado de equilíbrio com o meio, então $\varphi_{k,eq} = (\epsilon_k - \mu) / k_B T$, onde μ e T são o potencial químico e a temperatura de equilíbrio do sistema.

2.4 Resumo dos Resultados do Capítulo 2

i) Estudamos o espectro de autovalores $\{\lambda_m(t) + \phi(t)\}$ do Operador de Entropia Estatística Informacional $\widehat{S}(t)$ no caso de sistemas descritos em termos de operadores de partículas individuais;

ii) Obtivemos uma expressão generalizada da Entropia Estatística Informacional $\overline{S}(t)$ de sistemas de partículas (fermions ou bosons) arbitrariamente afastados do equilíbrio;

iii) Obtivemos expressões explícitas dos autovalores do operador $\widehat{S}(t)$ em sistemas quase homogêneos ($|\psi| \ll |\psi|^2$);

iv) Com a expressão obtida para os autovalores calculamos as populações $f_k(t)$ das partículas no espaço original e as populações $\tilde{f}_k(t)$ das partículas no espaço que diagonaliza o operador entropia. Calculamos também os elementos da matriz de Wigner-Landau $n_{kk'}(t)$ (cujos elementos diagonais são as populações $f_k(t)$).

Capítulo 3

Aplicação a Semicondutores

3.1 Modelo e Estados Estacionários Homogêneos: Dinâmica e Termodinâmica.

Consideremos um semicondutor polar, de gap direto e banda invertida, sob iluminação contínua de uma fonte laser caracterizada por uma intensidade I_L e fótons de energia $\hbar\omega_L$ (dois parâmetros externos de controle). O semicondutor está em contato com um banho térmico a temperatura T_B . A figura 3.1 mostra a situação física descrita. Os elétrons na banda de valência são excitados, pela radiação externa, à banda de condução (*transição direta* interbandas), criando pares elétron-buraco que serão chamados *portadores* de aqui para frente. Estas partículas fotoinjectadas relaxam sua energia em excesso do equilíbrio por meio da recombinação radiativa, i.e., a recombinação entre um elétron e um buraco com a consequente emissão de radiação electromagnética, e a dissipação se dá por meio da interação com os modos normais de vibração da rede cristalina, i.e., via interação portador-fônon. Os portadores interagem

com os modos longitudinais ópticos (LO) da rede via a interação de Fröhlich, e com os modos transversais ópticos (TO) e acústicos (A), por meio do potencial de deformação.

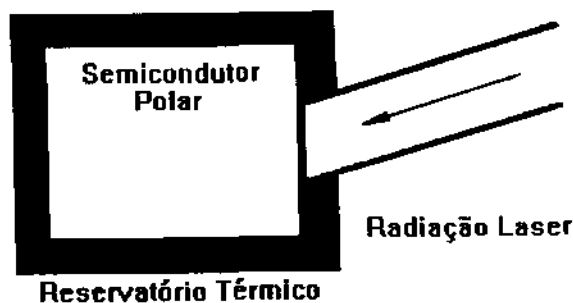


Figura 3.1: Semicondutor polar em condições de não-equilíbrio.

A interação anarmônica entre os fônons ópticos e acústicos é a responsável pela transferência de energia entre estes dois subsistemas enquanto que a energia da rede é transferida para o banho térmico, via os fônons acústicos, por um mecanismo de difusão de calor. Os subsistemas de portadores interagem entre eles por meio da interação Coulombiana. A figura 3.2 mostra esquematicamente o modelo que descreve os processos descritos. Ao longo deste trabalho não serão considerados outros processos tais como recombinação não-radiativa, efeito Auger, autoabsorção, interação radiação-fonons, etc, por serem processos de segunda ordem, que resultam em contribuições negligenciáveis perante as principais sendo consideradas. Este modelo tem sido aplicado com sucesso em vários trabalhos anteriores [14], descrevendo corretamente os resultados experimentais na área de semicondutores altamente fotoexcitados e pode-se considerar como um modelo adequado para o tipo de situação que estamos tratando aqui.

No caso de um semicondutor intrínseco, a densidade de elétrons, n_e , e de buracos, n_h ,

coincidem, sendo iguais à densidade de partículas fotoinjetadas, n . No caso de sistema tipo n (com dopagem n_0) as densidades de elétrons e buracos serão respectivamente, $n_e = n_0 + n$ e $n_h = n$, enquanto que no semiconductor tipo p, $n_e = n$ e $n_h = n_0 + n$. A densidade de partículas fotoinjetadas dependem dos parâmetros externos de controle, e tal dependência será estudada mais adiante.

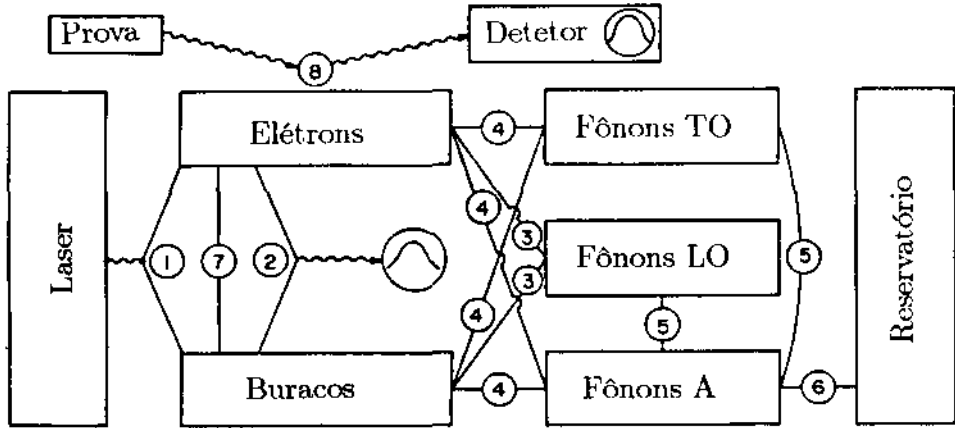


Figura 3.2: Representação esquemática dos processos dissipativos no sistema: 1 produção de pares; 2 recombinação; 3 interação de Fröhlich; 4 potencial de deformação; 5 interação anarmônica; 6 difusão de calor; 7 recombinação não radiativa; 8 acoplamento a prova e detector.

Como estamos interessados num semiconductor polar, a interação de Fröhlich (entre a carga dos portadores e o momento dipolar elétrico induzido no modo longitudinal óptico da rede) é muito mais forte que o potencial de deformação e assim podemos negligenciar esta última interação em todo o que segue. Esta simplificação não é fundamental, claro, e a teoria usada permite incluí-la no formalismo sem dificuldades. Por outro lado, se assume que a densidade de portadores fotoinjetada é suficientemente alta como para considerar que os elétrons e buracos formam um líquido de Fermi de duas componentes e não um gás de excitons (quasi-partículas

formadas por estados ligados de um elétron e um buraco em mútua interação Coulombiana), i.e., estaremos trabalhando na fase metálica do sistema, além da transição de Mott [23] (vale a pena mencionar que, tipicamente, tal situação se dá para concentrações da ordem ou maior a 10^{16} cm^{-3}).

3.2 Equações de Transporte

Estamos interessados na descrição dos estados estacionários, o que acontece depois dos transitórios terem acontecido, i.e., para regimes de tempos suficientemente longos (nas situações a serem consideradas, tipicamente após nano- ou, ao máximo, mili-segundos). Desta forma é possível descrever o estado macroscópico do semiconductor por meio de um número reduzido de variáveis. Neste estudo particular consideraremos o caso do subsistema dos portadores que possa ser descrito com só duas variáveis macroscópicas, i.e., a densidade de partículas fotoinjectadas, $n(t)$, e a energia, $E_c(t)$. Esta descrição reduzida está justificada só devido ao nosso interesse nos estados estacionários que é atingido em tempos suficientemente longos. Em tempos curtos, da ordem de algumas centenas de femtosegundos, os elétrons termalizam a uma quasitemperatura única $T_e(t)$, e os buracos a uma quasitemperatura $T_h(t)$, devido a interação Coulombiana [14,24]. Estas duas temperaturas não são necessariamente iguais mas, após poucos picosegundos, os dois subsistemas termalizam mutuamente à quasitemperatura única $T_c^*(t)$ [25,26]. A partir desta situação o sistema evolui no tempo até atingir assintoticamente a quasitemperatura do estado estacionário T_c^* ; neste capítulo estamos interessados na descrição deste último estágio na evolução irreversível do sistema. Vamos agora obter as equações de transporte para as quantidades $n(t)$ e $T_c^*(t)$ que tem a forma geral dada pela equação (2.9), com operadores de

colisão J dados pelas equações (2.10), (2.11) e (2.14)

O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito na forma

$$H = H_0 + H', \quad (3.1)$$

onde H_0 esta composto pelos Hamiltonianos dos *subsistemas livres*, i.e.,

$$H_0 = H_c + H_{LO} + H_A + H_L + H_R, \quad (3.2)$$

onde H_c é o Hamiltoniano dos portadores, H_{LO} o dos fónons longitudinais ópticos, H_L o correspondente ao feixe de fótons da fonte laser e H_R o do gás de fótons provenientes da recombinação radiativa. As energias dos portadores estão dadas na aproximação de banda parabólica na forma $\varepsilon_{\mathbf{k}}^e = E_G + \hbar^2 k^2 / 2m_e$ e $\varepsilon_{\mathbf{k}}^h = \hbar^2 k^2 / 2m_h$ (com $k \equiv |\mathbf{k}|$), onde $m_{e(h)}$ são as massas efetivas de elétrons (buracos) e E_G é a energia do *gap*. A interação Coulombiana é tratada na descrição de Hartree-Fock dentro da aproximação de fases aleatórias (RPA) e, portanto, está implícita no cálculo das energias de banda (e nos valores das massas efetivas). A frequência dos fónons LO é tomada constante (sem dispersão) no interior da primeira zona de Brillouin, i.e., $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_0$.

As diferentes contribuições na Eq.(3.2) estão dadas explicitamente por

$$H_c = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}^e c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}^h h_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger h_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (3.3)$$

$$H_{LO} = \sum_{\mathbf{q}} \left(\hbar \omega_0 + \frac{1}{2} \right) b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}, \quad (3.4)$$

$$H_A = \sum_{\mathbf{q}} \left(\hbar \omega_{\mathbf{q}}^A + \frac{1}{2} \right) d_{\mathbf{q}}^{\dagger} d_{\mathbf{q}}, \quad (3.5)$$

$$H_L = \sum_{\mathbf{p}} \left(\hbar \Omega_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \right) a_{L,\mathbf{p}}^{\dagger} a_{L,\mathbf{p}}, \quad (3.6)$$

$$H_R = \sum_{\mathbf{p}} \left(\hbar \Omega_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \right) a_{R,\mathbf{p}}^{\dagger} a_{R,\mathbf{p}}, \quad (3.7)$$

onde $c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}(c_{\mathbf{k},\sigma})$ e $h_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}(h_{\mathbf{k},\sigma})$ são operadores de criação (destruição) de elétrons e buracos no estado caracterizado pelo vetor de onda $\mathbf{k}$, e spin σ ; $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}(b_{\mathbf{q}})$ e $d_{\mathbf{q}}^{\dagger}(d_{\mathbf{q}})$ correspondem a operadores de criação (destruição) de fónons longitudinais ópticos e acústicos, respectivamente, com vetor de onda $\mathbf{q}$; $a_{L(R),\mathbf{p}}^{\dagger}(a_{L(R),\mathbf{p}})$ são os operadores correspondentes aos fótons da radiação externa (L) e de recombinação (R), com momento $\hbar \mathbf{p}$. Devido a que os processos envolvidos no problema conservam o spin, este índice será omitido em todo o que segue e pode-se considerar que está implícito no índice $\mathbf{k}$. Tem que se notar que os vetores $\mathbf{k}$ e $\mathbf{q}$ estão dentro da primeira zona de Brillouin já que trabalharemos na representação de banda reduzida. Por outro lado, a frequência $\Omega_{\mathbf{p}}$ nas Eqs.(3.6) e (3.7) tem significados diferentes: No Hamiltoniano H_L a relação de dispersão depende das características da fonte e, para o caso de uma fonte laser como a que estamos considerando aqui, está dada por $\Omega_{\mathbf{p}} = \Omega_L \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}_L}$, onde Ω_L é a frequência e $\mathbf{p}_L$ o vetor de onda dos fótons do feixe produzido pelo laser, enquanto que no Hamiltoniano H_R , a relação de dispersão é da forma $\Omega_{\mathbf{p}} = c |\mathbf{p}| / \epsilon_{\infty}^{1/2}$, onde ϵ_{∞} é a constante dielétrica dita óptica, já que os fótons produzidos no processo de recombinação formam um gás isótropo dentro da amostra.

Por outro lado, H' contém todas as interações entre os diferentes subsistemas. Devido às

hipóteses feitas para o modelo considerado aqui, este termo está dado por

$$H' = H_{c-L} + H_{c-R} + H_{c-LO}, \quad (3.8)$$

onde H_{c-L} corresponde à interação portadores-radiação da fonte; H_{c-R} é o Hamiltoniano que descreve o processo de recombinação elétron-buraco e H_{c-LO} é a interação de Fröhlich entre os portadores e os fónons longitudinais ópticos. Estes termos estão dados por

$$H_{c-L} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} G^{(L)}(\mathbf{p}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^\dagger h_{-\mathbf{k}}^\dagger a_{L, \mathbf{p}} + H.C., \quad (3.9)$$

$$H_{c-R} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} G^{(R)}(\mathbf{p}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^\dagger h_{-\mathbf{k}}^\dagger a_{R, \mathbf{p}} + H.C., \quad (3.10)$$

$$H_{c-LO} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_e(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^\dagger) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_h(\mathbf{q}) h_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger h_{-\mathbf{k}}^\dagger (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^\dagger), \quad (3.11)$$

onde $G^{L(R)}(\mathbf{p})$ é o elemento de matriz da interação portador-radiação externa (portador-campo de luminiscência) e $V_{e(h)}(\mathbf{q})$ o elemento de matriz da interação de Fröhlich portador-fónon LO (ver Eqs.(13) e (18) no Apêndice B). $H.C.$ denota o termo Hermitiano conjugado.

Desta forma temos definido o modelo Hamiltoniano que usaremos na descrição do problema. Passamos agora à descrição mecânica do sistema considerando como variáveis termodinâmicas de não equilíbrio (que caraterizam o estado macroscópico do sistema) o conjunto

$$\{E_c(t), n_e(t), n_h(t), E_{LO}(t), E_A(t)\}, \quad (3.12)$$

ou seja, a energia dos portadores, $E_c(t)$, a densidade de elétrons, $n_e(t)$, a densidade de buracos,

$n_h(t)$, e a energia de fônons ópticos longitudinais, E_{LO} , e acústicos, E_A . Como descrito no capítulo anterior, estas quantidades tem suas correspondentes variáveis dinâmicas associadas,

$$\{H_c, N_c, N_h, H_{LO}, H_A\} \quad , \quad (3.13)$$

cujos valores medios sobre o ensemble de não equilíbrio, i.e., [cf.Eqs.(2.8)]

$$E_c(t) = Tr \{H_c \bar{\rho}(t, 0)\} \quad ,$$

$$n_e(t) = Tr \left\{ \frac{N_e}{V} \bar{\rho}(t, 0) \right\} \quad ,$$

$$n_h(t) = Tr \left\{ \frac{N_h}{V} \bar{\rho}(t, 0) \right\} \quad ,$$

$$E_{LO}(t) = Tr \{H_{LO} \bar{\rho}(t, 0)\} \quad ,$$

$$E_A(t) = Tr \{H_A \bar{\rho}(t, 0)\} \quad .$$

O operador estatístico auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ depende das quantidades da Eq.(3.13) acima, que, notemos, satisfazem a condição de fechamento de Zubarev-Peletninskii [cf.Eq.(2.3)], já que todas comutam com $H_0 = H_c + H_{LO} + H_A$. Como descrito na Seção 2.1, neste caso particular, o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ está dado por [cf.Eq.(2.5)]

$$\bar{\rho}(t, 0) = \exp \{ -\phi(t) - \beta_c(t) [H_c - \mu_e(t)N_e - \mu_h(t)N_h] - \beta_{LO}H_{LO} - \beta_0 H_A \} \quad , \quad (3.14)$$

onde temos usado a notação $\beta_c, \beta_c \mu_e, \beta_c \mu_h, \beta_{LO}$ e β_0 para os correspondentes multiplicadores de Lagrange que introduz o método. Podemos usar uma notação alternativa, por analogia

com o caso de equilíbrio, na qual $\beta_c = 1/kT_c^*$, $\beta_{LO} = 1/kT_{LO}^*$, $\beta_0 = 1/kT_A^*$, onde T^* pode-se interpretar como a quasi-temperatura dos diferentes subsistemas e μ como quasi-potenciais químicos. Lembremos que no nosso modelo, a temperatura dos fónons ópticos, T_{LO}^* , se mantém constante em todo o processo e igual à temperatura dos fónons acústicos, T_A^* , que por sua vez estão em equilíbrio com o banho térmico a temperatura T_0 ; desta forma pode-se pôr $\beta_{LO} = \beta_0 = 1/kT_0$.

As equações de evolução para as variáveis macroscópicas escolhidas para descrever o sistema de portadores, ou seja, a densidade de energia $E_c(t)$ e a densidade de partículas fotoinjectadas $n(t)$ são obtidas das Eqs.(2.9)-(2.11) e (2.14). As contribuições de $J^{(0)}$ e $J^{(1)}$ são identicamente nulas e a contribuição dada por $J^{(2)}$ relembramos, contém a segunda ordem de interação em H' , como descrito na Seção 2.1. Depois de alguns cálculos, a equação de transporte para a densidade de energia dos portadores pode-se pôr na forma

$$\frac{d}{dt}E_c(t) = \dot{E}_c^{(1)} + \dot{E}_c^{(2)} + \dot{E}_c^{(3)}, \quad (3.15)$$

onde $\dot{E}_c^{(1)}$ é a taxa de variação da energia dos portadores devido à interação com a fonte externa

$$\dot{E}_c^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} |G^{(L)}(\mathbf{p})|^2 (\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h) [1 - f_{\mathbf{k}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n_{\mathbf{p}}^L \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar\Omega_{\mathbf{p}}), \quad (3.16)$$

onde $n_{\mathbf{p}}^L$ é a população de fótons; $f_{\mathbf{k}}^{e(h)}(t)$ são as populações de elétrons (buracos) que, quando calculadas com a distribuição da Eq.(3.14) está dada por

$$f_{\mathbf{k}}^{e(h)}(t) = \left[\exp \left\{ \beta_c(t) \left[\epsilon_{\mathbf{k}}^{e(h)} - \mu_{e(h)}(t) \right] \right\} + 1 \right]^{-1}, \quad (3.17)$$

expressão que lembra por sua forma a uma distribuição de Fermi-Dirac, mas com variáveis termodinâmicas dependentes do tempo. No cálculo da Eq.(3.16) foi usado que $n_{\mathbf{p}}^L \gg 1$ já que o número de fótons emitidos pela fonte de radiação electromagnética é muito maior do que 1. Para o caso de radiação monocromática de uma fonte laser, a Eq.(3.16) pode ser escrita como

$$\dot{E}_c^{(1)} = \alpha(\omega_L) [1 - f^e(t) - f^h(t)] I_L, \quad (3.18)$$

onde as populações $f^{\epsilon(h)}(t)$ [cf. Eq.(3.17)] estão avaliadas nas energias $\epsilon^{\epsilon(h)} = (m_x/m_{e(h)}) (\hbar\omega_L - E_G)$ sendo m_x a massa excitonica dada por $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, e $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção a um fóton (dependente da frequência) do semiconductor.

A segunda contribuição na Eq.(3.15) é devida aos efeitos de recombinação, e está dada por

$$\dot{E}_c^{(2)} = -\frac{2\pi}{\hbar V} p |G^{(R)}(\mathbf{p})|^2 (\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h) f_{\mathbf{k}}^e(t) f_{\mathbf{k}}^h(t) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar\Omega_{\mathbf{p}}), \quad (3.19)$$

onde levamos em conta somente o termo de recombinação espontânea e negligenciamos a induzida (como dito também desconsideramos a autoabsorção, o efeito Auger, e outros processos de ordem superior, por não terem contribuição relevante). Por último, o termo $\dot{E}_c^{(3)}$ é a contribuição devido à interação com os fónons ópticos longitudinais dada por

$$\begin{aligned} \dot{E}_c^{(3)} &= -\frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \alpha} |V_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha}) \\ &\quad \times \{ \nu_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}}^{\alpha}(t) [1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}(t)] - (1 + \nu_{\mathbf{q}}) [1 - f_{\mathbf{k}}^{\alpha}(t)] f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}(t) \} \\ &\quad \times \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde

$$\nu_{\mathbf{q}} = [\exp(\beta_0 \hbar \omega_0) - 1]^{-1} \quad (3.21)$$

é a população de fónons LO que será denotada por ν_0 de aqui para frente (lembramos que estamos considerando uma única frequência ω_0 para os modos ópticos). Na Eq.(3.20), $\alpha = e$ para elétrons e $\alpha = h$ para buracos.

A equação de transporte para a densidade de partículas fotoinjetadas, está dada por

$$\frac{d}{dt}n(t) = \dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)}, \quad (3.22)$$

onde o primeiro termo da direita é a contribuição da fonte externa dado por

$$\dot{n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} |G^{(L)}(\mathbf{p})|^2 [1 - f_{\mathbf{k}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n_{\mathbf{p}}^L \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar \Omega_{\mathbf{p}}), \quad (3.23)$$

e que, para o caso da fonte laser de frequência única ω_L , pode-se pôr na forma

$$\dot{n}^{(1)} = \frac{\dot{E}_c^{(1)}}{\hbar \omega_L}. \quad (3.24)$$

O termo correspondente à interação responsável pela recombinação está dado por

$$\dot{n}^{(2)} = -\frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |G^{(R)}(\mathbf{q})|^2 f_{\mathbf{k}}^e(t) f_{\mathbf{k}}^h(t) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar \Omega_{\mathbf{q}}), \quad (3.25)$$

correspondendo, como dito, ao processo de recombinação espontânea. A interação com os modos normais da rede não muda o número de partículas fotoinjetadas e por isto não se tem a

contribuição correspondente na Eq.(3.22). Devido a que o subsistema de fónons LO se mantém à temperatura do banho em todo momento, a sua energia não muda no tempo, i.e.,

$$\frac{d}{dt}E_{LO}(t) = \dot{E}_{LO,c} + \dot{E}_{LO,D} = 0, \quad (3.26)$$

onde $\dot{E}_{LO,c} = -\dot{E}_c^{(3)}$ é a variação de energia dos fónons devido à sua interação com os portadores enquanto $\dot{E}_{LO,D}$ é devido à difusão de energia para o banho térmico, via os fónons acústicos.

Antes de estudar os estados estacionários do sistema devemos obter expressões explícitas para as diferentes contribuições das Eqs.(3.15) e (3.22). Depois de passar ao contínuo ($V \rightarrow \infty$) podemos substituir as somas por integrais na forma

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V d^3\mathbf{k}. \quad (3.27)$$

Devido a que estaremos trabalhando a temperatura ambiente, $T_B \sim 300$ K, a exponencial na Eq.(3.17) é muito maior que 1 e as distribuições $f_{\mathbf{k}}^{e(h)}$ adquirem uma forma similar a distribuições de Maxwell-Boltzmann (com parametros dependentes do tempo) se as densidades de partículas fotoinjetadas não forem muito grandes. Este será, efetivamente, o caso, já que embora consideraremos intensidades da radiação externa suficientemente altas para manter os portadores no estado de plasma fotoinjetado, serão sempre inferiores aos $\sim 10 \text{ KW cm}^{-2}$; para intensidades maiores que estas, deveríamos, em principio, alterar a hipótese de difusão ideal de calor e considerar um tempo não nulo de relaxação de energia dos fónons ópticos/acústicos com o reservatório térmico ou, o que é equivalente, introduzir um coeficiente de difusão não infinito

[27]. Desta forma podemos escrever

$$f_{\mathbf{k}}^{e(h)}(t) \cong \exp \left\{ -\beta_c(t) \left[\epsilon_{\mathbf{k}}^{e(h)} - \mu_{e(h)}(t) \right] \right\} = n_{e(h)} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{e(h)}k_B T_c^*(t)} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\beta_c(t) \epsilon_{\mathbf{k}}^{e(h)} \right\}. \quad (3.28)$$

Após alguns cálculos se obtém as expressões explícitas para as equações de transporte: As diferentes contribuições estão dadas por

$$\dot{E}_c^{(1)} = \frac{4\sqrt{2}m_x^{3/2}e^2\mathbf{P}_{vc}^2}{\hbar^3m_0^2c} \frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_G}}{\eta(\omega_L)\omega_L} I_L \equiv \alpha(\omega_L) I_L, \quad (3.29)$$

$$\dot{E}_c^{(2)} = -\frac{8\sqrt{2}\pi e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty\hbar}{m_0^2c^3M^{3/2}}\beta_c^{3/2}n_en_h \left[\frac{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)}{\beta_c^2} + 2E_G\frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\beta_c} + E_G^2\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right], \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \dot{E}_c^{(3)} = & -2\sqrt{\frac{2}{\pi}}e\hbar\omega_0 \exp\left(\frac{1}{2}\beta_c\hbar\omega_0\right) [(1+\nu_0)\exp(-\beta_c\hbar\omega_0) - \nu_0] \\ & \times \beta_c^{1/2}K_0\left(\frac{1}{2}\beta_c\hbar\omega_0\right) \left[n_e\frac{E_{0e}}{m_e^{1/2}} + n_h\frac{E_{0h}}{m_h^{1/2}} \right], \end{aligned} \quad (3.31)$$

onde, como nas condições consideradas f^e e f^h são muito menores que 1, foram negligenciados na Eq.(3.29); $M = m_e + m_h$; Γ é a função gamma; K_0 é a função de Bessel de segunda espécie e η_∞ é o índice de refração dito óptico (seu valor quase que constante na região de frequências ópticas). As contribuições na Eq.(3.22) estão dadas por

$$\dot{n}^{(1)} = \frac{2\sqrt{2}m_x^{3/2}e^2\mathbf{P}_{vc}^2}{\hbar^3m_0^2c} \frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_G}}{\eta(\omega_L)\hbar\omega_L^2} I_L \equiv \frac{\alpha(\omega_L)}{\hbar\omega_L} I_L, \quad (3.32)$$

$$\dot{n}^{(2)} = -\frac{8\sqrt{2}\pi e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty\hbar}{m_0^2c^3M^{3/2}}\beta_c^{3/2}n_en_h \left[\frac{1}{\beta_c}\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) + E_G\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right]. \quad (3.33)$$

Desta forma temos obtido as expressões finais que nos permitirão, na próxima seção, fazer um estudo detalhado da termodinâmica irreversível do sistema dissipativo que estamos considerando.

3.3 Estados Estacionários

Para estudar os estados estacionários do sistema temos que igualar a zero os membros à direita das Eqs.(3.15) e (3.22), obtendo, desta forma, duas equações transcendentais acopladas

$$\dot{E}_c^{(1)} + \dot{E}_c^{(2)} + \dot{E}_c^{(3)} = 0, \quad (3.34)$$

$$\dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)} = 0. \quad (3.35)$$

Destas duas equações podemos obter os valores da quasitemperatura T_c^* e a densidade n nos estados estacionários. Para os cálculos numéricos usamos uma radiação monocromática na região do ultravioleta com energia $\hbar\omega_L = 2.4$ eV, temperatura do banho $T_B = 300$ K e parâmetros característicos do GaAs; a mais foi considerado¹ o valor experimental do coeficiente de absorção $\alpha(\omega_L)$ nas equações (3.29) e (3.32).

A Figura 3.3 mostra a dependência da densidade de partículas fotoinjetadas com a intensidade do laser. Foi considerado o caso de um semiconductor intrínseco (curva superior) e tipo n e p (curvas inferiores), com dopagens $n_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Vemos que as curvas para o semiconductor

¹ Como excitaremos o sistema com energia $\hbar\omega = 2.4 \text{ eV}$ a aproximação de massas efetivas que foi usada na dedução das Eqs.(3.29) e (3.32) não é estritamente válida devido à influência dos vales laterais na banda real. Por este motivo, para os cálculos numéricos, preferimos tomar o valor experimental do coeficiente de absorção; este valor foi obtido da Ref.[28].

dopado são quase coincidentes, porém pode-se mostrar que, devido às diferenças de massas efetivas, a densidade para o sistema tipo p é ligeiramente maior que no tipo n. Estas curvas podem-se ajustar razoavelmente bem por dependências do tipo $\sim \sqrt{I_L}$.

Na figura 3.4 se apresentam as curvas de quasitemperatura no regime estacionário, para os três tipos de materiais². Vemos que quanto maior a diferença entre as populações de elétrons e buracos, tanto maior a quasitemperatura do sistema de portadores.

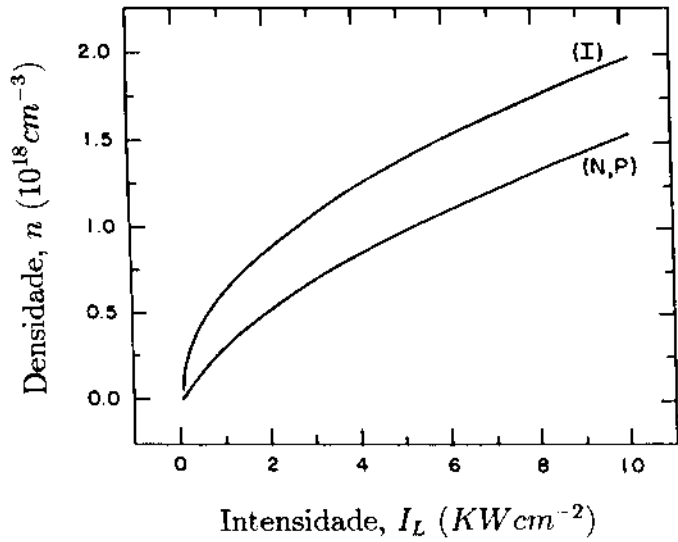


Figura 3.3: Densidade de partículas fotoinjetadas versus a intensidade do laser nos estados estacionários.

Novamente, a diferença entre o sistema n e p tem origem nas diferenças de massas efetivas: como se espera, as partículas mais inerciais tem associadas temperaturas menores. Observa-se também que o aumento de temperatura é inferior a 0.5% devido ao eficiente mecanismo de relaxação de energia com os fónons *LO*, i.e., à interação de Fröhlich nestes semicondutores

²É possível mostrar que as curvas de densidade de partículas fotoinjetadas e de quasi-temperatura não apresentam mudanças significativas se o sistema é excitado com radiação de espectro amplo numa região de frequências na qual o valor medio do coeficiente de absorção seja próximo ao valor do coeficiente usado nestes cálculos. Neste caso, a intensidade I_L deve-se interpretar como a intensidade total (integrada sobre todas as frequências) que incide sobre a amostra.

polares, e a hipótese de bom contato térmico com o reservatório. Para semicondutores não polares (por exemplo Ge ou Si) ou baixas temperaturas do banho, espera-se que esta situação mude levando a uma maior diferença entre a temperatura do banho e a quasitemperatura estacionária dos portadores.

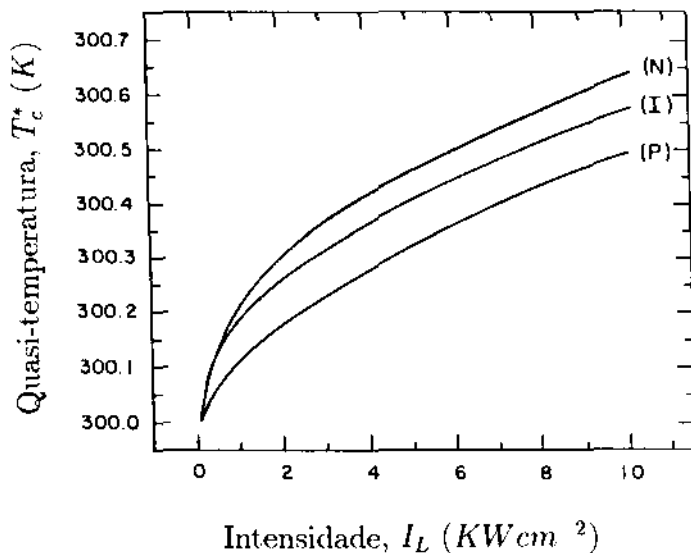


Figura 3.4: Quasi-temperatura estacionária dos portadores versus a intensidade do laser.

Encerrando esta seção, estudamos os diferentes mecanismos de excitação e relaxação do sistema de portadores no estado estacionário. A Figura 3.5 mostra as três contribuições da Eq.(3.15), como função da intensidade do laser. Observamos que tanto o mecanismo de excitação (L) como os dois de relaxação (LO) e (R) são igualmente eficientes nas trocas de energias, neste tipo de semicondutores. Em particular isto demonstra que os fônons ópticos longitudinais jogam um papel importante no estudo dos estados estacionários homogêneos. O cálculo foi feito para um sistema intrínseco mas as conclusões são válidas também para um sistema

dopado. Vemos que por cada 1cm^3 de volume na amostra, o sistema de portadores, no estado estacionário, absorve/relaxa sua energia a um ritmo da ordem de 10^3erg cada picosegundo para intensidades da ordem de 1KWcm^{-2} .

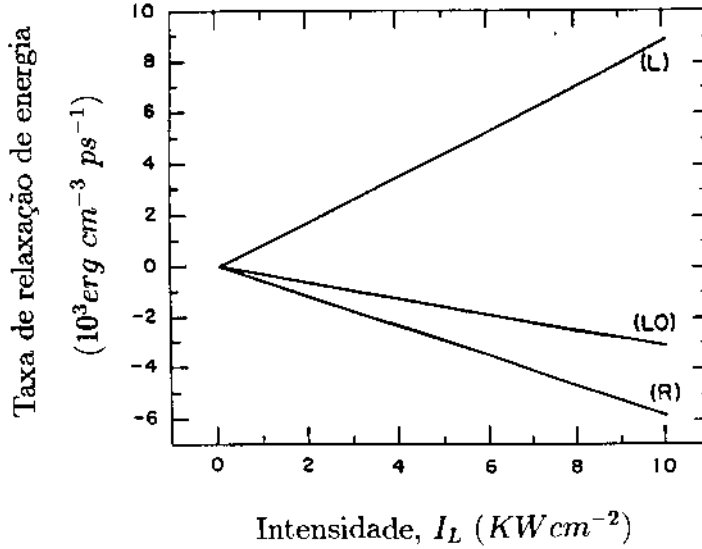


Figura 3.5: Contribuições à taxa de variação de energia dos portadores versus a intensidade da radiação externa.

3.4 Termodinâmica Irreversível e Evolução Assintótica

Nesta seção vamos estudar a dinâmica do sistema de portadores ao redor dos estados estacionários. Isto nos permitirá, por um lado, estudar a sua estabilidade e por outro, com a ajuda da termodinâmica de não equilíbrio, avaliar as trajetórias permitidas sem necessidade de resolver as equações de evolução completas, i.e., obter informação qualitativa relevante sobre como deve esperar-se seja o comportamento dinâmico do sistema.

Consideremos primeiro a estabilidade [29] dos estados estacionários, caracterizados por uma densidade n_{ss} e a recíproca da quasitemperatura β_{ss} . Vamos considerar afastamentos arbitrários

porém pequenos destes valores, $\delta n(t)$ e $\delta\beta(t)$ ($\ll n_{ss}$ e $\ll \beta_{ss}$ respectivamente), i.e., escrevemos e estudamos as equações de evolução linearizadas para a densidade de partículas e recíproca da quasitemperatura, dadas pelas equações

$$n(t) = n_{ss} + \delta n(t) , \quad (3.36)$$

$$\beta_c(t) = \beta_{ss} + \delta\beta(t) . \quad (3.37)$$

A linearização das Eqs.(3.15) e (3.22) conduzem a equações para os afastamentos, dadas por

$$\frac{d}{dt}\delta n(t) = -A_1\delta n(t) - A_2\delta\beta(t) , \quad (3.38)$$

$$\frac{d}{dt}\delta E_c(t) = -B_1\delta n(t) - B_2\delta\beta(t) , \quad (3.39)$$

onde temos definido $\delta E_c(t) = E_c(t) - E_{c,ss}$, sendo $E_{c,ss}$ a energia dos portadores no estado estacionário. Por outro lado, a relação entre as equações de evolução das macrovariáveis e dos multiplicadores de Lagrange [cf.Eqs.(2.16)], nos permite obter uma relação entre δE_c e $\delta\beta$, na forma

$$\frac{d}{dt}\delta E_c(t) = \phi_0 \frac{d}{dt}\delta n(t) + \xi_0 \frac{d}{dt}\delta\beta(t) , \quad (3.40)$$

onde os seis coeficientes nestas equações estão dados no Apêndice B [cf.p.363]. A solução deste sistema de equações pode ser obtido analiticamente resultando

$$\delta n(t) = ae^{\gamma_+ t} + be^{\gamma_- t} , \quad (3.41)$$

$$\delta\beta(t) = -a \left[(A_1 + \gamma_+) / A_2 \right] e^{\gamma_+ t} - b \left[(A_1 + \gamma_-) / A_2 \right] e^{\gamma_- t}, \quad (3.42)$$

onde a e b são constantes de integração determinadas pelas condições iniciais e os coeficientes γ_+ e γ_- estão dados nas Eqs.(A.5)-(A.7) do Apêndice B. Estes coeficientes de Lyapunov determinam a estabilidade (ou instabilidade) do estado estacionário e dependem só das quantidades n_{ss} e β_{ss} . Pode-se mostrar que ambos coeficientes são sempre reais e negativos independentemente da intensidade da fonte. Desta forma os estados estacionários são estáveis independentemente da situação de afastamento do equilíbrio do sistema. Como se verá no Capítulo 5, a estabilidade obtida neste caso, de situação homogênea, não garante a estabilidade frente a uma transição morfológica, onde os detalhes espaciais da densidade de carga dentro da amostra jogam o papel central. Efetivamente, na versão homogênea perde-se informação ao *nível local* da densidade de carga mostrando estabilidade só ao *nível global* dentro da amostra. Até aqui pode-se afirmar que, no que se refere às quantidades densidade *total* de partículas e densidade *total* de energia, os estados estacionários são estáveis. Uma eventual transição morfológica deveria ainda manter estável estas quantidades dentro do sistema.

A Figura 3.6 mostra as trajetórias no espaço $\delta\beta$ vs δn obtidas das Eqs.(3.41) e (3.42) para afastamentos iniciais arbitrários numa amostra intrínseca de GaAs. Pode-se ver que, no limite assintótico, as trajetórias atingem o estado estacionário ao longo de uma linha reta de pendente positiva determinada pela intensidade do laser (ver Eq.(31) no Apêndice B)

Para fazer um estudo termodinâmico devemos fazer um cálculo da produção de entropia informacional do sistema, devido a que as relações termodinâmicas mais importantes (o critério de evolução e o teorema de mínima produção de entropia) estão dadas em termos desta quantidade. Consideremos então a produção de entropia $\bar{\sigma}$ dada pela Eq.(2.24). No estado estacionário

esta quantidade é nula e a produção interna de entropia, $\bar{\sigma}_i$ é igual à bombeada para o meio externo, $\bar{\sigma}_e$. No estudo que estamos fazendo aqui definimos como *sistema interno* ao conjunto formado pelo subsistema de portadores e o subsistema dos fônons *LO*, e *sistema externo* ao resto dos subsistemas considerados no modelo, i.e., fótons de recombinação, fótons do laser e banho térmico.

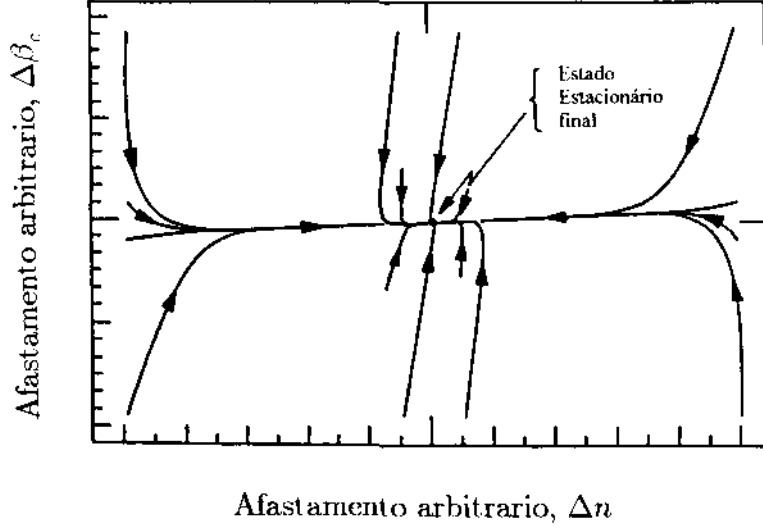


Figura 3.6: Trajetórias dos estados termodinâmicos de não-equilíbrio após terem sido dados afastamentos arbitrários dos estados estacionários.

Vamos concentrar a atenção na produção interna de entropia informacional. Usando a equação (2.25) encontramos que, para este modelo particular, $\bar{\sigma}_i$ está dada por

$$\bar{\sigma}_i(t) = \beta_c \dot{E}_c^{(3)} + \beta_{LO} \dot{E}_{LO,c} = (\beta_c - \beta_{LO}) \dot{E}_c^{(3)}, \quad (3.43)$$

já que $\dot{E}_{LO,c} = -\dot{E}_c^{(3)}$, entanto a produção externa está dada por

$$\bar{\sigma}_e(t) = \beta_c [\dot{E}_c^{(1)} + \dot{E}_c^{(2)}] - \beta_c (\mu_e + \mu_h) (\dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)}) + \beta_{LO} \dot{E}_{LO,D}. \quad (3.44)$$

A Figura 3.7 mostra a dependência de $\bar{\sigma}_i$ com a intensidade do laser, no estado estacionário. Deve-se notar que as Eqs.(3.43) e (3.44) são válidas para todo tempo e que o valor do estado estacionário se obtém, idealmente, para tempos arbitrariamente longos (no limite $t \rightarrow \infty$), porém, claro, na prática segue-se após transcorrido curtos transitórios. Vemos na figura que esta quantidade é sempre positiva (a produção externa deve ser numericamente igual e de sinal negativo devido a que no estado estacionário a produção total de entropia é zero) o que mostra que, como esperado, o sistema interno está gerando entropia constantemente (esta propriedade pode-se considerar como uma propriedade dos estados estacionários, a diferença dos estados de equilíbrio, onde $\bar{\sigma}_i$ é nula). Pode-se notar que a diferença de massas efetivas introduz, também aqui, uma assimetria entre os dois tipos de portadores (quanto maior o número de partículas leves com respeito às pesadas tanto maior é a produção de entropia gerada pelo sistema interno).

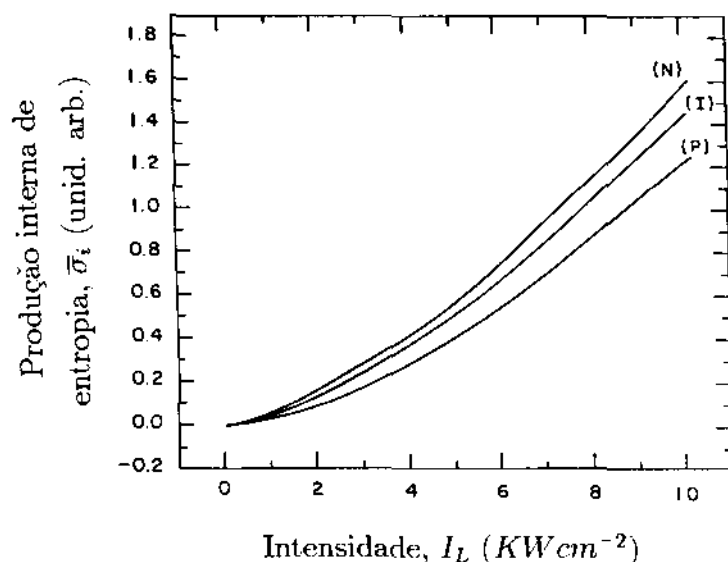


Figura 3.7: Produção interna de entropia informacional como função da intensidade do laser, nos estados estacionários do sistema.

A termodinâmica irreversível impõe limites à cinética macroscópica do sistema, isto quer

dizer que nem todas as trajetórias mostradas na Figura 3.6 estão permitidas. O critério de evolução de Glansdorff-Prigogine nos permite encontrar regiões no espaço $\delta\beta_c(t)$ vs $\delta n(t)$ dentro do qual o sistema pode evoluir.

Como estamos interessados em tempos longos, é possível considerar o caso onde as condições de borde no sistema interno são independentes do tempo³. Neste caso, como mostrado na Seção 2.1, o critério estabelece que ao longo da trajetória real (irreversível) do sistema se satisfaz

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) < 0 , \quad (3.45)$$

onde lembramos que o subíndice F indica que a derivada temporal está associada à variação dos multiplicadores de Lagrange, neste caso a recíproca da quasitemperatura, β_c ; da Eq.(3.43) temos

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = \frac{d}{dt} [\beta_c(t) - \beta_{LO}] \dot{E}_c^{(3)}(t) , \quad (3.46)$$

que, no domínio linear perto do estado estacionário toma a forma

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = \kappa_1 \frac{d}{dt} [\beta_c(t) - \beta_{ss}] , \quad (3.47)$$

onde κ_1 corresponde ao valor de $\dot{E}_c^{(3)}$ no estado estacionário. A outra contribuição à derivada temporal da produção interna de entropia está associada à variação das macrovariáveis. Para

³Foi explicitamente mostrado, num estudo complementar, que esta hipótese se satisfaz no limite temporal assintótico que estamos considerando, i.e., trabalhar com a forma geral dada pela Eq.(2.29) não introduz diferenças qualitativas nos resultados apresentados nesta seção.

o modelo que estamos considerando aqui vemos, da Eq.(3.43), que

$$\frac{d_Q}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = [\beta_c(t) - \beta_{Lo}] \frac{d}{dt} E_r^{(3)}(t) . \quad (3.48)$$

Impondo a condição dada pela Eq.(3.45) ao lado direito da Eq.(3.47) obtemos a região dentro da qual se produz a aproximação ao estado estacionário.

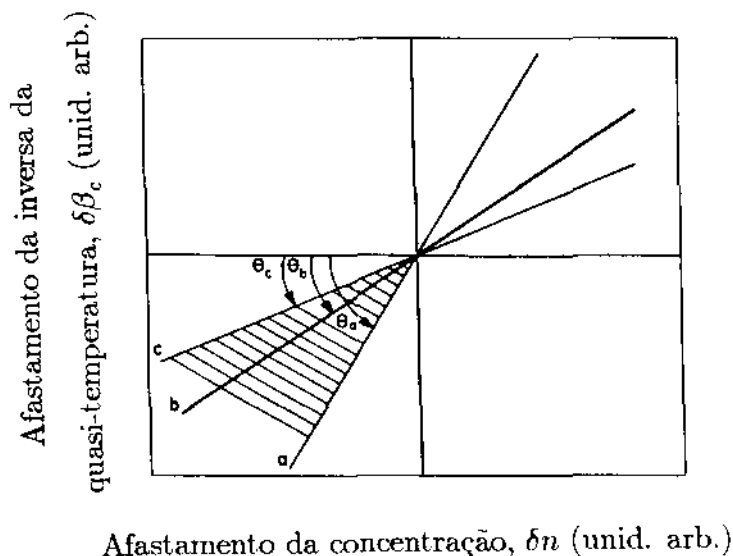


Figura 3.8: Região do espaço termodinâmico dentro da qual o sistema pode evoluir (cone tracejado). O critério de evolução de Glansdorff-Prigogine impõe um limite à evolução macroscópica do sistema.

A Figura 3.8 mostra esta região que está limitada por duas retas, *a* e *c*, cujas pendentes estão dadas nas Eqs.(35) e (36) do Apêndice B. A reta *b* corresponde à evolução assintótica e, como esperado, está dentro do cone limitado por *a* e *c*. Desta forma, usando só o critério de evolução foi possível estabelecer fronteiras para a complicada dinâmica macroscópica do sistema. Vemos que no limite de evolução assintótica, antes de atingir o estado estacionário, a concentração aumenta monotonicamente enquanto a quasitemperatura apresenta um *overshoot* no qual atinge valores maiores que o do estado estacionário final.

Um cálculo direto mostra que perto dos estados estacionários, a Eq.(3.48) toma a forma

$$\frac{d_Q}{dt}\bar{\sigma}_i(t) = (\beta_{ss} - \beta_{LO}) \left[\kappa_2 \frac{d}{dt}n(t) + \kappa_3 \frac{d}{dt}\beta_c(t) \right], \quad (3.49)$$

onde os coeficientes estão definidos no Apêndice B [cf.p.365]. Pode-se mostrar numericamente que, dentro da região permitida definida pelo critério de evolução, esta quantidade também é negativa e desta forma

$$\frac{d}{dt}\bar{\sigma}_i(t) = \frac{d_F}{dt}\bar{\sigma}_i(t) + \frac{d_Q}{dt}\bar{\sigma}_i(t) \leq 0, \quad (3.50)$$

na trajetória irreversível do sistema. Isto mostra que a produção interna de entropia pode-se considerar uma espécie de potencial termodinâmico de não-equilíbrio associado a um princípio variacional, no sentido de que o estado estacionário será aquele de mínima produção interna de entropia. Isto é uma manifestação do teorema de mínima produção de entropia introduzido no começo deste capítulo. Aqui se mostra que, para nosso modelo particular, o teorema é válido em condições arbitrárias de não-equilíbrio, e não apenas no domínio linear ao redor do equilíbrio (como requerido para a demonstração do teorema). Desta forma se reforça a conclusão anterior, obtida numa análise linear, de estabilidade da solução homogênea.

Completamos assim o estudo dos estados estacionários homogêneos do semicondutor polar em condições de não-equilíbrio.

Na próxima seção apresenta-se um resumo dos resultados obtidos neste capítulo.

3.5 Resumo dos resultados do Capítulo 3

Neste capítulo estudamos a termodinâmica irreversível de um semicondutor polar de *gap* direto submetido à ação constante de radiação eletromagnética, assim como a evolução assintótica do estado macroscópico na direção de um estado estacionário final.

- i) Obtivemos as equações não-lineares de transporte para a densidade de partículas, n , e densidade de energia, E_c , para semicondutores intrínsecos e extrínsecos;
- ii) Aachamos, numericamente, os estados estacionários do sistema determinando as taxas de excitação e relaxação de energia dos portadores. Notamos que tanto a interação de Fröhlich entre os elétrons e os fônons longitudinais ópticos como a recombinação radiativa entre elétrons e buracos são igualmente eficientes na dissipação de energia;
- iii) Obtivemos, numericamente, a densidade de partículas fotoinjectadas em função da intensidade da radiação incidente, I_L , achando uma dependência de tipo $n \propto \sqrt{I_L}$;
- iv) Mostramos que, no estado estacionário, a diferença entre a quasitemperatura dos portadores, T_c^* , e a temperatura do banho, T_B , é inferior a 0.5% para $T_B = 300$;
- v) Calculamos a produção interna de entropia informacional, σ_i , mostrando que é uma função monotonicamente crescente com a intensidade da fonte, e sempre positiva indicando que o sistema externo bombeia constantemente entropia ao sistema interno;
- vi) Fizemos uma análise de estabilidade dos estados estacionários obtendo, analiticamente, os expoentes de Lyapounov. Mostramos que estas quantidades são sempre negativas indepen-

dentemente da intensidade da fonte, o que demonstra que os estados estacionários são sempre estáveis frente a afastamentos arbitrários de n e β ;

vii) Impondo a condição dada pelo critério de evolução de Glansdorff-Prigogine nos levou a determinar a evolução temporal assintótica para os estados estacionários, mostrando que o sistema evolúe sempre apresentando um *overshoot* da quasitemperatura dos portadores. Por outro lado, a densidade de partículas fotoinjetadas evolue monotonicamente para o estado estacionário final;

viii) Mostramos que, para nosso modelo particular, o teorema de mínima produção de entropia é válido além do regime linear perto do equilíbrio, o que é a manifestação da estabilidade do sistema homogêneo mostrada por outro caminho.

Capítulo 4

Estados Estacionários

Não-Homogêneos

4.1 Definições Preliminares

Com o objetivo de estudar o comportamento espacial do sistema de portadores devemos trabalhar com uma versão mais geral da teoria, apropriada para a descrição de sistemas *não-homogeneos*. As equações obtidas neste capítulo serão fundamentais em todo o trabalho posterior e permitirá estudar tanto as propriedades ópticas de semicondutores como eventuais transições morfológicas.

Estamos interessados em descrever o mesmo sistema físico apresentado no capítulo anterior, i.e., um semicondutor polar, de *gap* direto e banda invertida, em contato ideal com um banho térmico; o sistema é mantido fora do equilíbrio por meio de uma fonte externa de radiação electromagnética na região ultravioleta. A diferença do problema homogêneo, onde estávamos interessados em quantidades globais dentro da amostra, aqui estamos interessados na descrição

da densidade de portadores $n(\mathbf{r}, t)$ na posição $\mathbf{r}$ ao tempo t .

Como foi descrito no Capítulo 2 devemos definir o conjunto de macrovariáveis que julgamos mais adequadas para uma correta descrição do problema. Como nosso objetivo é descrever a densidade local de partículas temos obviamente que considerar o operador densidade de partículas, $\hat{n}(\mathbf{r})$, entre as variáveis de base. Este operador está dado por

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) , \quad (4.1)$$

onde $\psi^\dagger$ e ψ são os operadores de criação e destruição de uma partícula na posição $\mathbf{r}$, respectivamente. A densidade local de partículas se escreve¹ (usando a Eq.(2.9))

$$n(\mathbf{r}, t) = Tr \{ \hat{n}(\mathbf{r})\rho(t) \} = Tr \{ \hat{n}(\mathbf{r})\bar{\rho}(t, 0) \} = Tr \{ \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\bar{\rho}(t, 0) \} , \quad (4.2)$$

e o número total de partículas, $N(t)$, dentro do sistema está dado, então, por

$$N(t) = Vn(t) = \int n(\mathbf{r}, t)d^3\mathbf{r} , \quad (4.3)$$

onde V é o volume da amostra e $n(t)$ é a densidade total de portadores e corresponde à quantidade estudada na versão homogênea do Capítulo 3. Desta forma devemos incluir, entre as variáveis de base que descrevem o sistema, o conjunto de operadores Hermitianos $\{ \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \}$.

Para fins práticos, não obstante, é mais conveniente trabalhar no espaço recíproco. Sejam $a_{\mathbf{k},\sigma}^{c\dagger}(a_{\mathbf{k},\sigma}^c)$ e $a_{\mathbf{k},\sigma}^{v\dagger}(a_{\mathbf{k},\sigma}^v)$ operadores de criação (destruição) de elétrons na banda de condução e

¹Às vezes falaremos de densidade de carga devido a que $\eta(\mathbf{r}, t) = en(\mathbf{r}, t)$, onde e denota a carga eletrônica, descreve a densidade local de carga dentro do semiconductor.

valência, respectivamente (de aqui para frente omitiremos o índice de spin). Se os operadores de campo, neste modelo de duas bandas, estão dados por

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{v*}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}^{v\dagger} + \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}^{c\dagger} , \quad (4.4)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}^v + \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}^c , \quad (4.5)$$

onde $\chi_{\mathbf{k}}^{v(c)}(\mathbf{r})$ são as funções de Bloch dos elétrons na banda de valência (condução) podemos escrever

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \chi_{\mathbf{k}}^{v*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}'}^v(\mathbf{r}) Tr \left\{ a_{\mathbf{k}}^{v\dagger} a_{\mathbf{k}'}^v \bar{\rho}(t, 0) \right\} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \chi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}) Tr \left\{ a_{\mathbf{k}}^{c\dagger} a_{\mathbf{k}'}^c \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \quad (4.6)$$

onde temos feito $Tr \left\{ a_{\mathbf{k}}^{v\dagger} a_{\mathbf{k}'}^c \bar{\rho}(t, 0) \right\} = Tr \left\{ a_{\mathbf{k}}^{c\dagger} a_{\mathbf{k}'}^v \bar{\rho}(t, 0) \right\} = 0$ já que, como se verá posteriormente, em razão da forma do operador auxiliar $\bar{\rho}$ que usaremos estas quantidades são nulas.

Agora passamos à representação elétron-buraco definindo como é usual

$$a_{\mathbf{k}}^{c*} \Longleftrightarrow c_{\mathbf{k}}^\dagger , \quad (4.7)$$

$$a_{\mathbf{k}}^v \Longleftrightarrow h_{\mathbf{k}}^\dagger , \quad (4.8)$$

onde $c^\dagger(c)$ e $h^\dagger(h)$ são os operadores de criação (destruição) de elétrons e buracos, respectivamente. Escrevendo $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$ e levando em conta que as somas estão definidas na primeira

zona de Brillouin, podemos escrever a Eq.(4.6) na forma

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{v*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) Tr \left\{ h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}^+ \bar{\rho}(t, 0) \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{c*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) Tr \left\{ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \bar{\rho}(t, 0) \right\} . \quad (4.9)$$

Vemos então que, trabalhando no espaço recíproco, podemos descrever o problema por meio do conjunto de operadores

$$\left\{ \hat{n}_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^e \equiv c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}; \quad \hat{n}_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^h \equiv h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}^+ \right\} . \quad (4.10)$$

Os operadores $\hat{n}_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^{e(h)}$ são chamados *Operadores Dinâmicos de Wigner-Landau*. Para completar a descrição do sistema vamos incluir, entre as variáveis de base, os Hamiltonianos dos subsistemas livres definidos nas Eqs.(3.3)-(3.7).

Aos fins de definir quantidades que serão úteis posteriormente notamos que, na aproximação de ondas planas, a equação (4.9) pode ser escrita como

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{Q}} n(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) , \quad (4.11)$$

onde a transformada de Fourier da densidade local de partículas está dada por

$$n(\mathbf{Q}, t) = Tr \left\{ \hat{n}(\mathbf{Q}) \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \quad (4.12)$$

e temos introduzido o operador

$$\hat{n}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k}} (\hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e + \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h) . \quad (4.13)$$

Da Eq.(4.9) vemos que o comportamento espacial e temporal do sistema de portadores está completamente descrito pelas equações de evolução das macrovariáveis

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t) = Tr \left\{ \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)} \bar{\rho}(t, 0) \right\} ; \quad (4.14)$$

na próxima seção obteremos as equações cinéticas que descrevem a evolução temporal destas quantidades.

4.2 Teoria Cinética

Antes de obter as equações de transporte para as macrovariáveis $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$, vamos definir o modelo Hamiltoniano que usaremos aqui. A parte relevante do Hamiltoniano do sistema, H_0 , está dado pela Eq.(3.2) onde a interação Coulombiana entre portadores foi tratada dentro do formalismo de Hartree-Fock em RPA. A Hamiltoniana de interação Coulombiana entre os portadores está dada por

$$H_{e-e} = H_{e-e} + H_{e-h} + H_{h-h} , \quad (4.15)$$

onde cada uma das contribuições nesta equação correspondem [30] à interação elétron-elétron,

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \mathcal{V}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} , \quad (4.16)$$

à interação elétron-buraco,

$$H_{e-h} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \mathcal{V}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} h_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} h_{\mathbf{k}'} \quad (4.17)$$

e à interação buraco-buraco

$$H_{h-h} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \mathcal{V}(\mathbf{q}) h_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} h_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} h_{\mathbf{k}'} h_{\mathbf{k}} \quad (4.18)$$

nas somas estão implícitos os índices de spin para as duas partículas interagentes (a interação Coulombiana conserva o spin). Por outro lado, a Hamiltoniana H' está dada pela Eq.(3.8).

De acordo à equação (2.5), o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ tem, neste caso, a forma

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(t, 0) = \exp \{ & -\phi(t) - \beta_c(t) [H_c - \mu_e(t)N_e - \mu_h(t)N_h] - \beta_{LO}H_{LO} - \beta_0H_A - \\ & - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q} \neq 0} F_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^e(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q} \neq 0} F_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^h(t) h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^{\dagger} h_{-\mathbf{k}} \} \quad (4.19) \end{aligned}$$

onde $F_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}^{e(h)}$ são as transformadas Fourier dos multiplicadores de Lagrange. Na equação (4.19) temos separado a contribuição homogênea correspondente a $\mathbf{Q} = 0$ que dá origem aos termos N_e e N_h , e temos definido $F_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}=0}^{e(h)} = -\beta_c(t)\mu_{e(h)}(t)$ para todo $\mathbf{k}$, i.e., temos as contribuições do capítulo anterior mais os termos que dão conta da inhomogeneidade do sistema, ou seja, aqueles com $\mathbf{Q} \neq 0$. Da definição dada pela Eq.(2.21) vemos que, nesta descrição para sistemas não-homogeneos, o operador de entropia informacional é soma de duas formas bilineares nos operadores de partículas individuais, uma correspondente a bosons (fonons ópticos e acústicos) e outra a férmions (elétrons e buracos). Cada uma de estas contribuições pode ser diagonal-

izada por separado como foi descrito na Seção 2.3 (lembramos que a técnica de diagonalização é diferente para cada tipo de partícula) e trabalhar, então, com um operador auxiliar diagonal. O problema adquire assim um aspecto formalmente analogo ao caso homogêneo estudado no Capítulo 3. Neste capítulo seguiremos um caminho diferente e trabalharemos com o operador auxiliar na forma não-diagonal dada pela Eq.(4.19). As equações de transporte para as macrovariáveis $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ se obtém das Eqs.(2.9)-(2.11) e (2.14). Vamos denotar com $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(m)}$ ao m -ésimo termo J correspondente à variável de base $\hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}$ e com $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(m)}$ ao m -ésimo termo J de $\hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h$. Desta forma as equações de transporte se escrevem

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = \sum_{m=0}^2 J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(m)}, \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) = \sum_{m=0}^2 J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(m)}. \quad (4.21)$$

A diferença do caso homogêneo estudado no Capítulo 3, os termos $J^{(0)}$ não são nulos; como se mostra no Apêndice F estão dados por

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(0)}(t) = -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon}) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t)] n(\mathbf{Q}, t), \quad (4.22)$$

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) - \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n(\mathbf{Q}, t), \quad (4.23)$$

onde $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}$ são as energias de elétrons (buracos) e $f_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}$ são populações de elétrons (buracos) definidas por

$$f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t) = Tr \left\{ c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \bar{\rho}(t) \right\}, \quad (4.24)$$

$$f_{\mathbf{k}}^h(t) = \text{Tr} \left\{ h_{\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}} \bar{\rho}(t) \right\} . \quad (4.25)$$

Deve-se notar que estas populações não tem a forma de distribuições do tipo de Fermi-Dirac como as obtidas no capítulo anterior, devido a que o operador estatístico auxiliar da Eq.(4.19) não é diagonal nos operadores $c^\dagger c$ e $h^\dagger h$. Na Seção 2.3 foi mostrado que estas populações são combinações lineares de distribuições do tipo de Fermi-Dirac para novas quasi-partículas definidas no sistema (descritas pelos operadores $\eta^\dagger(t)$, $\eta(t)$), correspondendo à representação em que o operador entropia informacional da Eq.(2.21) é diagonal. Por outro lado, como se mostra no Apêndice E,

$$J_{\mathbf{kQ}}^{\epsilon(1)}(t) = J_{\mathbf{kQ}}^{h(1)}(t) = 0 . \quad (4.26)$$

Finalmente, as equações para $J^{(2)}$ estão dadas por [cf.Apêndice E]

$$\begin{aligned} J_{\mathbf{kQ}}^{\epsilon(2)}(t) = & \left[-A_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) + B_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) \right] n_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) + A_{\mathbf{kQ}}^h(t) n_{\mathbf{kQ}}^h(t) + \\ & + \left[f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\epsilon(t) - f_{\mathbf{k}}^\epsilon(t) \right] \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{qQ}}^\epsilon(t) n_{\mathbf{qQ}}^\epsilon(t) + \left[f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t) \right] \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{qQ}}^\epsilon(t) n_{\mathbf{qQ}}^h(t) + \\ & + \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{kqQ}}^\epsilon(t) n_{\mathbf{k}+\mathbf{qQ}}^\epsilon(t) + \mathcal{R}_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) + \mathcal{N}_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) , \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} J_{\mathbf{kQ}}^{h(2)}(t) = & \left[-A_{\mathbf{kQ}}^h(t) + B_{\mathbf{kQ}}^h(t) \right] n_{\mathbf{kQ}}^h(t) + A_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) n_{\mathbf{kQ}}^\epsilon(t) + \\ & + \left[f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t) \right] \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{qQ}}^h(t) n_{\mathbf{qQ}}^h(t) + \left[f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\epsilon(t) - f_{\mathbf{k}}^\epsilon(t) \right] \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{qQ}}^h(t) n_{\mathbf{qQ}}^\epsilon(t) + \\ & + \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{kqQ}}^h(t) n_{\mathbf{k}+\mathbf{qQ}}^h(t) + \mathcal{R}_{\mathbf{kQ}}^h(t) + \mathcal{N}_{\mathbf{kQ}}^h(t) , \end{aligned} \quad (4.28)$$

onde os coeficientes estão definidos no Apêndice E. Os termos $\mathcal{R}$ contém as partes principais que

surgem no processo de limite $\varepsilon \rightarrow 0^+$ ao final do cálculo dos traços e $\mathcal{N}$ contém termos bilineares nas macrovariáveis (essencialmente produtos da forma $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\varepsilon(h)} n_{\mathbf{k}'\mathbf{Q}'}^{\varepsilon(h)}$). É suficiente dizer aqui que os termos $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\varepsilon(h)}(t)$ estão relacionados à radiação (da fonte e de luminiscência) sendo quadráticos nos elementos de matriz da interação portador-radiação, e os termos $B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\varepsilon(h)}(t)$, $C_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\varepsilon(h)}(t)$, $D_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\varepsilon(h)}(t)$ e $E_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^h(t)$ contém as interações com os fônons ópticos, sendo quadráticos nos elementos de matriz da interação de Fröhlich; estes termos podem ser negligenciados em situações nas quais os efeitos dos fônons sobre as propriedades do sistema de portadores são pequenos frente a outras contribuições. Este será, efetivamente, o caso no estudo das propriedades ópticas que faremos nos Capítulos 5 e 6, onde estabeleceremos as condições de validade desta aproximação.

As equações (4.20)-(4.23) junto às (4.26)-(4.28) formam o núcleo central deste trabalho e todas as propriedades macroscópicas do sistema podem-se obter da solução destas equações. Não obstante, uma solução exata do problema requer resolver um sistema de $2N$ equações diferenciais, não lineares, acopladas, onde N é o número de estados na primeira zona de Brillouin fazendo impossível qualquer tratamento matemático rigoroso do problema. Na Seção 4.4 faremos um estudo da solução deste sistema de equações em condições simplificadas, obtendo uma expressão geral para a função dielétrica de não-equilíbrio. Primeiro faremos alguns comentários sobre as propriedades ópticas do sistemas que estamos estudando.

4.3 Função Dielétrica e Oscilações de Plasma

De um ponto de vista geral pode-se dizer que estamos interessados na descrição do comportamento espacial e temporal de um líquido quântico (um fluido de férmions normal, i.e., não superfluido) afastado do equilíbrio [31,32]. Neste sentido, o sistema de partículas dentro do

semicondutor pode ser considerado um plasma fotoinjetado duplo, de elétrons e buracos. É considerado que a teoria de líquidos quânticos teve sua origem na década de 1940 com os trabalhos de Landau sobre o ^4He , quem desenvolveu uma teoria semi-fenomenológica para descrever o comportamento macroscópico de líquidos de Fermi não superfluidos, a baixas temperaturas e baixas densidades [33,34]. Embora seja uma teoria bastante restritiva, tem dado base e motivado os posteriores trabalhos na área e ainda consegue explicar satisfatoriamente uma grande quantidade de resultados experimentais. Ao longo dos últimos cinquenta anos foram muitos os trabalhos que tentaram uma generalização para sistemas densos e temperaturas finitas, dando origem a um desenvolvimento de diferentes tratamentos [33]. Técnicas de teoria de campos tem sido amplamente usada especialmente para dar base a uma generalização nos estudos de sistemas de muitas partículas em matéria condensada.

Como se sabe, a função dielétrica joga um papel central na teoria de líquidos quânticos [32]. O estudo experimental das propriedades ópticas (espectro Raman, coeficiente de absorção, etc) e das excitações elementares (de quasi-partículas individuais e oscilações coletivas) está baseado essencialmente na função dielétrica. Os trabalhos experimentais nesta área limitam-se geralmente² a situações em que o sistema está numa condição inicial de preparação em equilíbrio e a *teoria da função resposta linear* foi desenvolvida para sistemas nestas condições. Qualquer teoria de processos dissipativos, seja microscópica ou macroscópica, deve descrever, em particular, os resultados obtidos em situações de equilíbrio. O formalismo microscópico que estamos usando nos permite desenvolver uma *teoria da função dielétrica de não-equilíbrio* que, nos limites apropriados, recupera a função dielétrica do tipo de Lindhard a temperatura

²Exeto nos estudos de espectroscopia ultrarápida onde interessa o estudo das propriedades ópticas após um pulso laser de curta duração (pico- ou femto-segundos) afastar o sistema do equilíbrio.

finita [35] e, portanto, os resultados das propriedades ópticas associadas a esta função dielétrica.

Desta forma, os resultados que descreveremos nos próximos capítulos generalizam os resultados obtidos em sistemas em equilíbrio.

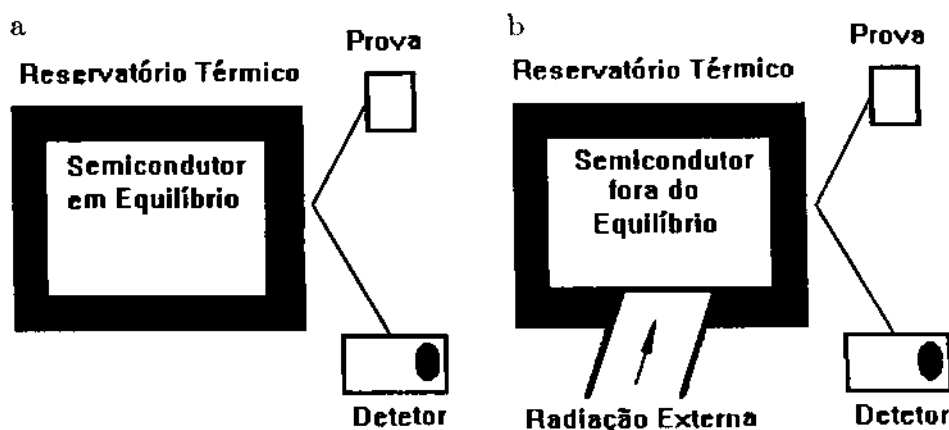


Figura 4.1: Representação esquemática da situação experimental sob consideração. Nos experimentos típicos de luminescência (a) o sistema está em equilíbrio (ou afastado do equilíbrio por um curto pulso laser) com o meio; na situação considerada aqui (b) o sistema permanece continuamente afastado do equilíbrio por meio de um bombeamento externo de energia.

A Figura 4.1 mostra a situação experimental que queremos descrever; nos experimentos tradicionais o sistema está em equilíbrio termodinâmico com o meio e, nessa situação, perturbamos *fracamente* o sistema e medimos a sua resposta frente a esta perturbação externa (a). A descrição teórica desta situação experimental leva ao desenvolvimento da teoria da função resposta linear e, em particular, à função dielétrica de equilíbrio. Lembramos que esta teoria contém o importante resultado do teorema de flutuação-dissipação que relaciona as propriedades de *equilíbrio* do sistema, com a resposta frente a uma perturbação *fraca*. A situação que queremos descrever aqui está mostrada na parte (b) da figura: o sistema está afastado do equilíbrio (e pode estar muito afastado se a interação com o meio for suficientemente forte) e

nessa situação o perturbamos *fracamente* e medimos a sua resposta frente a esta perturbação externa. Salientamos que esta perturbação ainda é fraca embora o sistema esteja muito longe do equilíbrio, i.e., se quer estudar os efeitos dissipativos no meio desequilibrado, de forma que a prova externa não deve alterar sensivelmente tal situação. É importante ter sempre presente este ponto que é fundamental para dar uma correta interpretação aos resultados apresentados no resto da tese.

Antes de estudar a função dielétrica de não-equilíbrio notemos primeiro que, no sistema semiconductor que estamos estudando, os estados estacionários estão mais próximos do equilíbrio quanto menor é a intensidade da fonte externa. No limite em que a intensidade se anula, o sistema deve estar em equilíbrio termodinâmico com o meio. Como nesta situação a densidade de partículas fotoinjetadas é zero para um sistema intrínseco, não se tem qualquer fluído quântico no interior da amostra e obviamente o sistema não pode apresentar qualquer resposta frente a uma perturbação externa³. A situação muda se o semiconductor for dopado tipo n ou p quando, embora o semiconductor não tenha partículas fotoinjetadas, terá uma resposta devido ao acoplamento com os elétrons (tipo n) ou buracos (tipo p). Para estes semicondutores extrínsecos, no limite de intensidade nula, devemos recuperar os resultados da função resposta conhecida, em particular as propriedades ópticas (função dielétrica do tipo de Lindhard) e as propriedades das usuais excitações elementares neste fluído de somente elétrons (ou buracos) provenientes da dopagem. Na situação de não-equilíbrio que estamos considerando aqui teremos sempre uma resposta frente a uma perturbação externa, tanto no sistema intrínseco como dopado. Reiteramos que na situação de equilíbrio pode-se ter só um dos líquidos quânticos (de

³É suposto ao longo deste trabalho que a interação entre a perturbação externa e o sistema está dada através do subsistema de portadores.

elétrons ou de buracos) já que um plasma duplo é possível só em situações de fotoexcitação.

Vamos primeiro mostrar como se recupera das nossas equações a frequência de plasma, ω_{pl} , para o plasma duplo. Ignorando, para fins de ilustração, os termos proporcionais às interações ($J^{(2)} = 0$), as equações (4.20) e (4.21) podem-se escrever na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e(t) = -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e(t) + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e) n(\mathbf{Q}, t), \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) = \frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) - \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h) n(\mathbf{Q}, t), \quad (4.30)$$

que estão acopladas pelo termo $n(\mathbf{Q}, t)$ [cf. Eq.(4.12)]. Note-se que as populações já não dependem do tempo e recuperam aqui sua forma de distribuições do tipo de Fermi-Dirac⁴. A homogeneidade espacial é destruída pela perturbação externa e, como estamos interessados nas oscilações da densidade de carga, procuramos soluções da forma harmonica (a solução geral estará dada por uma combinação linear destas soluções particulares), i.e.,

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t) = n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(0) \exp(i\omega t), \quad (4.31)$$

e a solução (implícita) das Eqs.(4.29) e (4.30) esta dada então por

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e(t) = -\mathcal{V}(\mathbf{Q}) \left[\frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \varepsilon_{\mathbf{k}}^e)} \right] n(\mathbf{Q}, t), \quad (4.32)$$

⁴Num estado estacionario as variáveis tomam um valor constante que é determinado pelo valor dos parametros externos de control. Em particular a transformada Fourier dos multiplicadores de Lagrange $F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}$ ($\mathbf{Q} \neq 0$) tomam um valor estacionario que, no sistema estudado aqui, depende da temperatura, a intensidade da fonte e da energia dos fótons incidentes. Quando o estado estacionario corresponde, em particular, ao estado de equilibrio com o meio, os $F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}$ são nulos, e o multiplicador correspondente a $\mathbf{Q} = 0$ toma o valor estacionario $-\mu\beta$, i.e., ao produto da inversa da temperatura do banho pelo potencial químico de equilibrio. Desta forma o operador $\rho = \bar{\rho} + \rho'$ adquire a forma esperada de uma distribuição canônica.

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) = \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \left[\frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h}{\hbar\omega + (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h)} \right] n(\mathbf{Q}, t). \quad (4.33)$$

Somando as equações (4.32) e (4.33) e somando sobre todos os estados $\mathbf{k}$ na primeira zona de Brillouin, temos que

$$n(\mathbf{Q}, t) \{1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q})\chi(\mathbf{Q}, \omega)\} = 0, \quad (4.34)$$

onde

$$\chi(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h}{\hbar\omega + (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h)} - \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e}{\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \varepsilon_{\mathbf{k}}^e)} \right\} \quad (4.35)$$

é chamada *função de polarizabilidade* e

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q})\chi(\mathbf{Q}, \omega) \quad (4.36)$$

é a *função dielétrica* do sistema na aproximação de fase aleatória (RPA) (ver por exemplo, Ref.[32]). Vemos que esta quantidade corresponde à função dielétrica do tipo de Lindhard de temperatura finita para um plasma duplo e que χ pode-se expressar como soma de uma polarizabilidade para cada componente do plasma, independentemente. Como se verá na próxima seção, os termos de interação introduzem uma mistura entre estes dois plasmas e χ já não se pode escrever como soma das duas componentes individuais, como era de se esperar.

Vamos agora determinar a frequência de plasma (oscilação coletiva) deste sistema duplo idealizado. Queremos encontrar um valor de ω (para cada valor fixo de $\mathbf{Q}$) que anule a função dielétrica, de tal forma de satisfazer a Eq.(4.34). Vamos procurar a relação de dispersão para grandes comprimentos de onda, e definindo $\gamma_{e(h)}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \left(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{e(h)} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{e(h)} \right) / \hbar\omega$, assumiremos

que

$$\lim_{\mathbf{Q} \rightarrow 0} \gamma_{\varepsilon(h)}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = 0 ; \quad (4.37)$$

como se comprovará posteriormente, a solução obtida satisfaz esta hipótese⁵. Desta forma podemos fazer uma expansão a primeira ordem em $\gamma_{\varepsilon(h)}$ em cada termo da soma da Eq.(4.35).

Um pouco de álgebra mostra que a relação de dispersão está dada por

$$\omega^2(\mathbf{Q}) \cong \omega_{pl}^2 + o(Q^2), \quad (4.38)$$

onde ω_{pl} é a *frequência de plasma* do sistema de portadores dada por

$$\omega_{pl}^2 = -\nu(\mathbf{Q})Q^2 \sum_{\mathbf{k}} \{ \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^e \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^e + \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^h \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^h \}, \quad (4.39)$$

que é uma quantidade positiva e independente⁶ do vetor de onda Q devido a que o potencial Coulombiano é da forma $\propto 1/Q^2$. Na próxima seção apresentaremos uma expressão formal para a função dielétrica nas condições de não-equilíbrio que estamos considerando, da qual recupera-se, como caso particular, a função dielétrica dada na Eq.(4.36) com o χ definido na Eq.(4.35).

⁵No Capítulo 6 faremos um cálculo similar para obter a relação de dispersão do plasmon superior levando em conta, a diferença do cálculo feito aqui, as interações presentes no sistema (ver Apêndice G).

⁶Como se verá no Capítulo 6 quando tratemos o caso de um sistema quasi-unidimensional, devido ao confinamento quântico, o potencial Coulombiano muda e ω_{pl} não é independente do vetor Q e o modo de plasma, chamado neste caso plasmon intrasubbanda, anula-se no limite $Q \rightarrow 0$.

4.4 Função Dielétrica em Condições de Não-Equilíbrio

Para resolver o sistema de equações diferenciais dada pelas Eqs.(4.20) e (4.21) devemos fazer algumas simplificações. Os termos $\mathcal{P}$ nas equações (4.27) e (4.28) são termos proporcionais às partes principais que representam renormalizações de energias das quasi-partículas [37]. Por outra parte, os termos bilineares $\mathcal{N}$ deveriam, a princípio, ser considerados no cálculo geral que queremos fazer. Aqui vamos trabalhar numa aproximação que consiste em negligenciar estas contribuições não-lineares. Vemos que isto pode-se fazer se os termos $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}$ (para $\mathbf{Q} \neq 0$) são suficientemente pequenos o que significa que estaremos considerando perturbações pequenas dos estados espacialmente homogêneos (onde estas quantidades são estritamente nulas). Como se verá ao longo do próximo capítulo [cf.Seção 5.2], o estado homogêneo é estável para todas as intensidades de radiação acessíveis experimentalmente. Isto quer dizer que para todas as situações experimentais num semiconductor sob radiação constante (inclusive com intensa radiação de luz síncrotron) a função dielétrica de não-equilíbrio que acharemos nesta seção descreve completamente bem a resposta do sistema.

Como se mostra no Apêndice F a função dielétrica de um semiconductor polar sob radiação contínua têm a forma

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \hat{e} \cdot (\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1} \cdot \mathbf{g} , \quad (4.40)$$

onde $\hat{e} = (1, 1, 1, \dots, 1)$ denota uma matriz fila de $2N$ componente iguais a um, onde N é o número de estados na primeira zona de Brillouin; $\mathbf{g}$ é uma matriz coluna de $2N$ componentes [cf.Eq.(F.4)]; $\mathfrak{L}$ e $\mathfrak{M}$ são duas matrizes $2N \times 2N$. As componentes da matriz $\mathfrak{L}$ contem informação apenas sobre as interações entre os portadores e o campo de radiação (de luminescência

e da fonte), entanto que a matriz $\mathfrak{M}$ está relacionada só com a interação portador-fonon LO (ver Apêndice F). As populações $f_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}$ correspondem às do estado estacionário.

Observamos primeiramente que se a situação é tal que podemos negligenciar a interação portador-fônon em comparação com a contribuição devido à interação portador-radiação (no próximo capítulo mostraremos que esta aproximação é válida para vetores de onda Q não muito perto do centro de zona) podemos pôr $\mathfrak{M} \cong 0$ na Eq.(4.40) e a função dielétrica está dada por

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) \cong 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathfrak{L}^{-1} \cdot \mathbf{g} . \quad (4.41)$$

Devido à aproximação dipolar considerada, a matriz $\mathfrak{L}$ é diagonal em blocos de 2×2 e pode-se diagonalizar exatamente. Desta forma recuperamos a função dielétrica de não-equilíbrio estudada na Ref.[37].

Retornando à expressão completa dada pela Eq.(4.40), o problema fundamental que surge com a matriz $\mathfrak{M}$ é que mistura todos os modos e, desta forma, tem que se trabalhar com a matriz completa; porém, devido ao grande número de estados, não pode ser diagonalizada exatamente. A inversa da matriz $\mathfrak{L} + \mathfrak{M}$ pode-se calcular na aproximação que estamos usando na teoria, i.e., na ordem quadrática nas interações. Efetivamente, como se mostra no Apêndice F, na aproximação linear na teoria de relaxação a função dielétrica está dada por

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)}{\mathcal{D}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (4.42)$$

onde $\mathcal{D}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)$ e $B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)$ estão definidas, respectivamente, nas Eqs.(F.14) e (F.15).

A função dielétrica dada pela equação (4.42) é a mais geral que pode-se obter dentro das

aproximações consideradas, descrevendo um plasma de duas componentes arbitrariamente fora de equilíbrio e levando em conta todas as interações relevantes na descrição do problema: i) recombinação radiativa, ii) interação portador-radiação externa e iii) interação de Fröhlich. Um estudo detalhado e completo desta função dielétrica requer resolver numericamente as somas (integrais no limite contínuo) sobre os estados na primeira zona de Brillouin.

No próximo capítulo se fará um estudo numérico completo da resposta óptica destes sistemas no limite em que a interação com os fônons possa ser negligenciada. Em continuação apresentamos um resumo dos resultados obtidos neste capítulo.

4.5 Resumo dos resultados do Capítulo 4

Neste capítulo estudamos a versão da teoria do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio apropriada ao estudo do estado não-homogêneo em fluídos de quasi-partículas individuais. Os resultados obtidos aqui são relevantes para todo o trabalho desenvolvido nos capítulos seguintes.

i) Obtivemos as equações de transporte para as quantidades $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e$ e $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h$, que tem papel fundamental para todo o trabalho da tese a seguir. Estas quantidades são médias, sobre o *ensemble* de não-equilíbrio, dos operadores dinâmicos de Wigner-Landau;

ii) Obtivemos uma expressão formal da função dielétrica de não-equilíbrio para um plasma duplo a temperatura finita, que contém tanto os efeitos de excitação (criação de pares) como o de recombinação e interação elétron-fônon;

iii) Trabalhando a segunda ordem nas interações obtivemos uma expressão aproximada e de

utilidade prática da função dielétrica do semicondutor, levando em conta todas as interações consideradas relevantes no problema: i) recombinação radiativa; ii) interação entre os portadores e a radiação externa e iii) interação de Fröhlich entre os portadores e os modos normais de vibração da rede. Mostramos que a expressão obtida é uma generalização da função dielétrica do tipo de Lindhard e dos resultados estudados na Ref.[37].

Capítulo 5

Propriedades Ópticas e Possível Transição Morfológica.

Neste capítulo vamos estudar as propriedades ópticas e a possível emergência de fenômenos de auto-organização do sistema eletrônico no semicondutor que estamos considerando. Nos concentraremos essencialmente no estudo numérico da parte real e imaginária da função dielétrica, em dadas condições de não equilíbrio, por conter toda a informação relevante da resposta óptica do sistema [32] e proporcionar excelente teste para a análise dos processos irreversíveis que se desenvolvem no sistema.

Um estudo numérico da Eq.(4.42) mostra que a interação entre os portadores e os modos normais da rede não contribui significativamente ao comportamento óptico nestes semicondutores, exceto para valores de Q perto do centro de zona. Por exemplo, em amostras de GaAs, foi estimado que a influência do efeito de acoplamento portador-fônon sobre os valores da função dielétrica pode ser desconsiderada para $Q \gtrsim 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Isto permite que o estudo que faremos a continuação represente muito satisfatoriamente os resultados experimentais típicos

de luminescência no intervalo $10^2 \text{cm}^{-1} \lesssim Q \lesssim 10^6 \text{cm}^{-1}$. Por tal razão vamos nos concentrar no caso em que a interação portador-fônon é negligenciável e assim conservaremos só os termos que contém as interações com a radiação nas equações (4.27) e (4.28), i.e., os termos $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^\epsilon$ e $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h$.

As partes *real* e *imaginária* da função dielétrica [cf.Eq.(4.42)] sob esta aproximação estão dadas, respectivamente, por

$$\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) + j_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{j_3^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) + j_4^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} \right\} , \quad (5.1)$$

$$\text{Im } \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = -\mathcal{V}(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{j_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) - j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{j_3^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) + j_4^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} \right\} , \quad (5.2)$$

onde os termos j são dados pelas expressões

$$j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = g_{\epsilon\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) + g_{h\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}^\epsilon(\mathbf{Q}) , \quad (5.3)$$

$$j_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = -(g_{\epsilon\mathbf{k}} + g_{h\mathbf{k}}) (A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^\epsilon + A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h) , \quad (5.4)$$

$$j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \eta_{\mathbf{k}}^\epsilon(\mathbf{Q})\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) , \quad (5.5)$$

$$j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = -\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q})A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^\epsilon - \eta_{\mathbf{k}}^\epsilon(\mathbf{Q})A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h , \quad (5.6)$$

com $g_{\epsilon(h)\mathbf{k}}$ e $\eta_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}$ estão definidos nas Eqs.(F.5) e (F.9), respectivamente. Os termos $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^\epsilon$ e $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h$ estão dados nas Eqs.(5.7) e (5.8) a seguir (estas expressões se obtém da Eq.(F.18) no Apêndice E após calcular as integrais na passagem ao contínuo).

Não é possível fazer um estudo analítico completo das Eqs.(5.1) e (5.2) exceto em certos

limites de grandes comprimentos de onda, por exemplo¹[37]. Por este motivo faremos aqui um estudo numérico destas equações, como função de $\mathbf{Q}$ e de ω . Depois de passar ao contínuo, as somas nas Eqs.(5.1) e (5.2) transformam-se em integrais sobre a primeira zona de Brillouin. Pode-se mostrar que o denominador do integrando não se anula para nenhum estado dentro desta primeira zona (os termos de interação eliminam a divergência que, por outro lado, está presente na função dielétrica do tipo de Lindhard da Eq.(4.36), e que tem origem nos zeros de j_3). Não obstante, quando estamos trabalhando com parâmetros característicos de semicondutores, os integrandos das Eqs.(5.1) e (5.2) apresentam picos muito agudos para os valores de $\mathbf{k}$ que anulam o termo j_3 . A posição e o número destes picos dentro da zona de integração depende tanto da frequência ω como do vetor de onda $\mathbf{Q}$. Para valores característicos do GaAs, estes picos usualmente correspondem a incrementos de varias ordens de magnitude numa muito estreita região do dominio de integração. Como a maior contribuição ao valor final da integral vem destas regiões, teve-se que trabalhar com especial cuidado para evitar erros numéricos que possam ter consequências na interpretação dos resultados físicos obtidos. Para evitar este problema, os integrandos foram tratados por meio de adequadas transformações lineares ao redor dos estados que anulam j_3 o que permitiu transformar os agudos picos em curvas suaves e de fácil integração pelos métodos conhecidos.

¹Para ser consistente, neste limite de Q pequenos deve-se trabalhar com a função dielétrica completa devido a que, como dito no texto, os efeitos da interação com os modos da rede começam ser significativo.

5.1 Os Termos de Interação $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e$ e $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h$

Antes de descrever em detalhe os resultados da resposta óptica do sistema, faremos alguns comentários sobre os termos de interação com a radiação. As quantidades $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e$ e $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h$, que aparecem nas equações (5.4) e (5.6), estão dadas por

$$A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e = s_R (\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h) f_{\mathbf{k}}^e + s_F \frac{g(\hbar\omega_{\mathbf{k}})}{(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h)^2} + (\text{o mesmo com } \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}) . \quad (5.7)$$

$$A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h = A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e (e \longleftrightarrow h) , \quad (5.8)$$

onde $g(\hbar\omega_{\mathbf{k}})$ é a densidade espectral da fonte² à frequência $\omega_{\mathbf{k}} = (\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h)/\hbar$, e as constantes s_R e s_F estão definidas na Eq.(19) no Apêndice C. Nos cálculos feitos aqui a fonte foi modelada com uma densidade espectral da forma

$$g(\hbar\omega) = g_0 \theta(\hbar\omega - E_m) \theta(E_M - \hbar\omega) , \quad (5.9)$$

onde g_0 é um parâmetro considerado constante para todas as frequências do espectro da fonte. E_m e E_M ($> E_m$) definem um *cut-off* inferior e superior, respectivamente, no espectro de energia radiada pela fonte; θ é a função degrau de Heaviside. Para poder excitar o sistema a energia E_M deve ser maior que a energia E_G do *gap* do semiconductor (na banda de ultravioleta) e, portanto, o intervalo de energias, ΔE , onde se pode dar a absorção é $\Delta E = E_M - E_m$. Trabalharemos aqui com $E_m < E_G$, e portanto $\Delta E = E_M - E_G$. Como a intensidade que recebe a amostra é a soma das intensidades de todos os modos, e se denotarmos por I_f a esta intensidade total,

²A intensidade, $dI_F(E)$, da radiação da fonte externa, no intervalo de energias entre E e $E + dE$ está dado por $dI_F(E) = g(E)dE$.

então

$$g_0 = I_f / \Delta E. \quad (5.10)$$

Ao longo deste capítulo foram usados os parâmetros característicos do GaAs, porém os resultados são suficientemente gerais como para descrever o comportamento esperado de qualquer semicondutor polar sob radiação eletromagnética. Como estaremos trabalhando a temperatura ambiente e com intensidades I_f menores que $\sim 10 \text{KW cm}^{-2}$ usaremos as distribuições de não-equilíbrio $f_k^{e(h)}$ como dadas pela Eq.(3.28); o valor de E_M foi fixado em 1.71eV e, portanto, o intervalo efetivo de absorção é $\Delta E = 0.2 \text{eV}$ (lembramos que $E_m < E_G$).

5.2 Propriedades Ópticas

Pode-se demonstrar analítica e numericamente que as partes real e imaginária da função dielétrica dadas nas Eqs.(5.1) e (5.2) tem paridade definida: A parte real é par em ω enquanto que a parte imaginária é ímpar em ω , assim verificando o conhecido resultado da eletrodinâmica de meios materiais.

A figura 5.1 mostra a parte real e imaginária da função dielétrica $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ vs a frequência ω , para diferentes comprimentos de onda. Para os semicondutores que estamos considerando, o radio da primeira zona de Brillouin está aproximadamente em $Q \sim 5 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$. Vemos que para valores de $\mathbf{Q}$ perto do borde de zona, a parte real da função dielétrica apresenta quatro raízes. A medida que Q diminui, as duas raízes menores juntam-se e desaparecem, restando só duas que permanecem para todos os valores de Q até o centro de zona. Como ficará claro no estudo do espectro Raman, a maior destas raízes caracteriza uma das oscilações coletivas

da densidade de carga que, neste caso, corresponde a um plasmon dito óptico com frequência dependente da intensidade da radiação externa. Para valores de Q perto do centro de zona ($Q \lesssim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), a menor das raízes vai assintoticamente para zero enquanto que a maior tem um limite finito positivo. Este valor limite é o análogo à frequência de plasma óptica, ω_{pl} , dada pela equação (4.39) e, por este motivo, seguiremos denotando-lo com ω_{pl} . No problema que estamos estudando aqui ω_{pl} é, como já mencionado, dependente da intensidade da fonte. Por outro lado vemos da Figura 5.1 que a parte imaginária da função dielétrica apresenta duas bandas na região de vetores de onda perto do borde de zona. A medida que Q diminui estas duas bandas juntam-se numa banda única, o qual permanece quando $Q \rightarrow 0$.

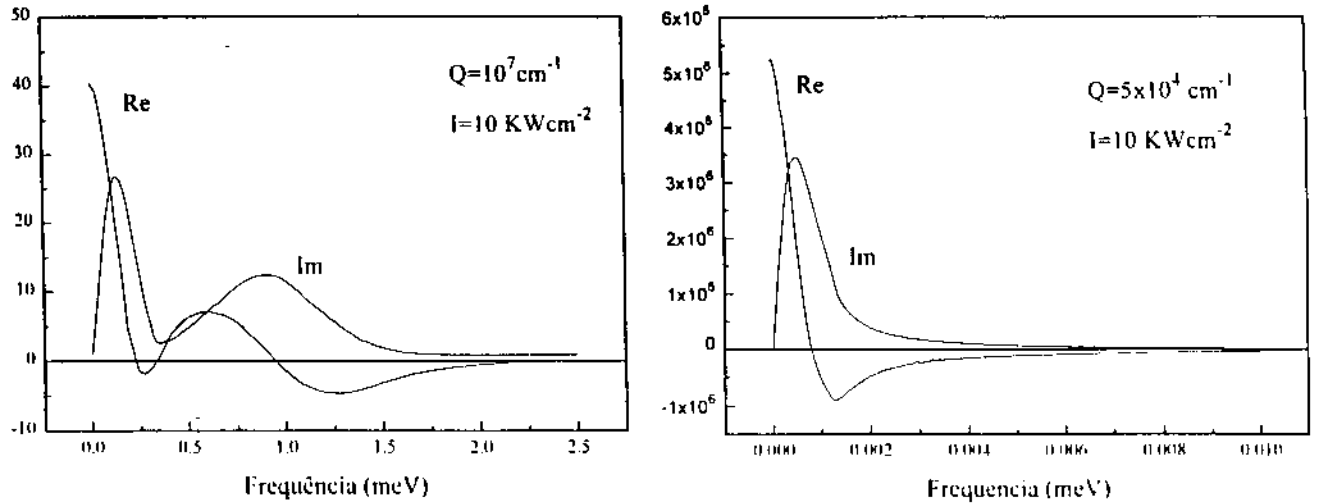


Figura 5.1: Parte real (Re) e imaginária (Im) da função dielétrica nas dadas condições de não equilíbrio.

A mais, independentemente do comprimento de onda e da intensidade da fonte, a parte real da função dielétrica satisfaz os limites de alta frequência

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re } \epsilon(Q, \omega) = 1 \quad (5.11)$$

e a parte imaginária

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Im } \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0 \quad (5.12)$$

como se espera do comportamento assintótico da função dielétrica, ainda em situações de excitação contínua.

Podemos mostrar que o comportamento qualitativo da parte real e imaginária da função dielétrica mostrado na Figura 5.1 é totalmente similar para as diferentes intensidade I_f da fonte e do intervalo efetivo de absorção ΔE .

As primeiras observações de espalhamento de luz por plasma em estado sólido datam de meados da década de 1960 [38] e desde então tem sido um campo ativo de estudos teóricos e experimentais. É bem conhecido que o espectro Raman é rico em informações sobre as excitações elementares no sistema, sejam modos de oscilação coletivos ou de partículas individuais. A seção diferencial eficaz $d^2\sigma(\mathbf{Q}, \omega)$ de espalhamento inelástico de luz, por intervalo de frequência $d\omega$ e intervalo de ângulo sólido $d\Omega$, está dada por

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \mathcal{A} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)} \right]. \quad (5.13)$$

A constante $\mathcal{A}$ depende tanto do processo de absorção (intrabanda ou interbanda; no nosso caso é o segundo) como do protocolo experimental (como ângulo entre feixe incidente e espalhado, polarização, etc), e a forma do espectro é indicativa de todas as possíveis excitações coletivas no sistema. Lembramos que na Eq.(5.13), $\hbar\omega$ é a energia transferida e $\hbar\mathbf{Q}$ a transferência de momento no processo de espalhamento.

A Figura 5.2 mostra o espectro Raman do semiconductor para diferentes comprimentos de

onda e uma intensidade total de radiação $I_f = 10 \text{ KW cm}^{-2}$. A temperatura do banho foi fixada em $T_B = 300 \text{ K}$.

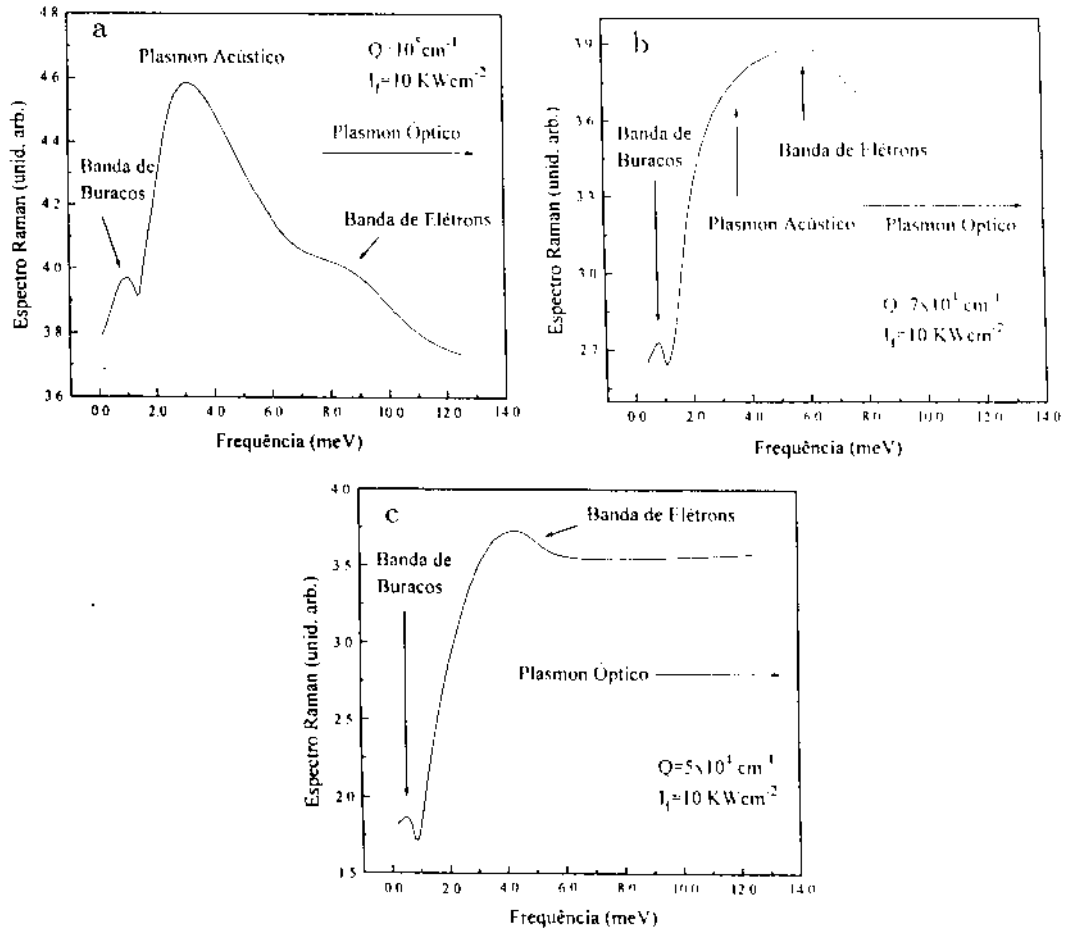


Figura 5.2: Seção eficaz de espalhamento Raman eletrônico do semiconductor em *bulk*.

A Figura 5.2a, correspondente a $Q = 10^5 \text{ cm}^{-1}$, mostra três bandas com picos claramente diferenciados. Um quarto pico de alta frequência, identificado como o plasmon óptico, não é apresentado nas figuras. O pico mais intenso, centrado aproximadamente em $\hbar\omega \sim 3 \text{ meV}$, corresponde a um modo coletivo de oscilação identificado como plasmon acústico. Este modo coletivo foi observado pela primeira vez por Pinczuk et al. na Ref.[36] porém, relembramos, as condições experimentais foram diferentes às nossas condições neste estudo teórico. Os dois picos

menores estão associados aos contínuos de excitações individuais, um de elétrons, centrado em $\hbar\omega \sim 8meV$ e outro de buracos, centrado em $\hbar\omega \sim 1meV$

A medida que Q se aproxima ao centro de zona, os três picos deslocam-se para frequências menores. O mesmo acontece para o modo óptico, embora seu comportamento seja diferente que os correspondentes ao plasmon acústico e aos contínuos, como ficará claro em breve. A Figura 5.2b mostra como o pico correspondente ao plasmon acústico vai mergulhando no contínuo de elétrons, até ficar virtualmente oculto para $Q \lesssim 5 \times 10^4 cm^{-1}$ como se mostra na Figura 5.2c.

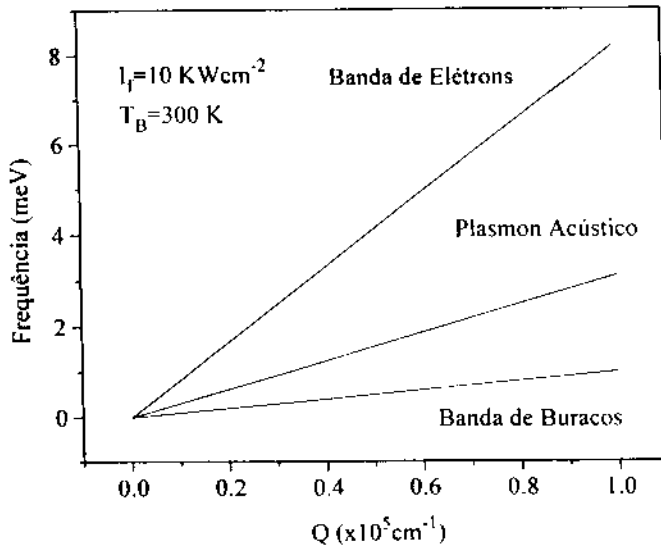


Figura 5.3: Posição dos picos do espectro Raman como função do vetor de onda Q (relação de dispersão nas dadas condições de não-equilíbrio).

Na figura 5.3 se apresenta a posição dos picos do espectro Raman, em função do número de onda Q , para uma intensidade $I_f = 10KWcm^{-2}$. Podemos observar que a relação de dispersão do modo de plasma óptico não é linear, como esperado, mas segue uma dependência do tipo mostrado na Eq.(4.38), onde a frequência de plasma ω_{pl} depende da intensidade da fonte. É possível mostrar numericamente que a frequência de plasma tem uma dependência simples

com a intensidade da radiação incidente, do tipo $\omega_{pl} \propto I_f^{1/4}$, dentro da região de intensidades estudadas.

Por outro lado, a relação de dispersão do plasmon acústico é linear no vetor de onda, i.e., $\omega_A = v_A Q$, com uma velocidade v_A dependente da intensidade. O mesmo tipo de relação de dispersão linear é visto para os contínuos de excitações individuais de elétrons e buracos. Um estudo detalhado da dependência destas excitações com a intensidade da fonte é parte de um trabalho que está atualmente em desenvolvimento.

5.3 Transição Morfológica

Um dos aspectos mais significativos dos sistemas complexos é a sua capacidade para se auto-organizar [20,39]. A auto-organização se manifesta em sistemas abertos mantidos fora do equilíbrio termodinâmico pela troca de fluxos de matéria e/ou energia com fontes externas. Neste tipo de fenômenos, diferentes partes do sistema total organizam-se cooperativamente o que muitas vezes pode levar a um estado crítico. Um caso especial de auto-organização pode, por outro lado, levar à formação de uma estrutura (dissipativa) no sistema, i.e., à *emergência de padrões ordenados (espaciais ou temporais) em escala macroscópica*. Nesta seção vamos estudar a possibilidade de emergência de uma estrutura espacial no sistema de portadores que estamos estudando. Como mostramos no Capítulo 3, independentemente da intensidade da fonte, os estados estacionários do sistema *homogêneo* são estáveis. Isto significa que os valores da densidade *total* fotoinjetada e a quasitemperatura estacionária, não apresentam qualquer instabilidade ou bifurcação como função dos valores dos parâmetros externos de control. Na versão homogênea estudada, como dito anteriormente, não é possível observar qualquer detal-

he local da densidade de carga; a densidade total de portadores fotoinjectados, n , dada pela Eq.(4.3) tem um comportamento monótono com a intensidade [cf. Figura 3.1]. Para estudar o surgimento de estruturas espaciais devemos considerar o comportamento espacial da densidade local $n(\mathbf{r}, t)$. Como mostraremos posteriormente, o sistema efetivamente apresenta, em função da intensidade da fonte, uma instabilidade dos estados espacialmente homogêneos em relação a uma distribuição senoidal estática de carga dentro da amostra. A possibilidade de emergência desta instabilidade foi sugerida na Ref.[40] e nosso objetivo aquí é fazer um estudo detalhado deste problema.

O estado *estacionário* espacialmente homogêneo corresponde a uma distribuição espacial de carga constante, $n(\mathbf{r}) = n$ e, por tanto, a sua transformada de Fourier [cf.Eq.(4.12)] é nula exceto para $\mathbf{Q} = 0$, i.e.,

$$n(\mathbf{Q}) = n\delta_{\mathbf{Q},0} . \quad (5.14)$$

Se procuramos uma instabilidade frente a uma distribuição de carga não homogênea, então devemos procurar as condições sob as quais o estado espacialmente homogêneo se desestabiliza dando lugar a um estado estável caracterizado por $n(\mathbf{Q}) \neq 0$ para algum $\mathbf{Q}$ não nulo: Neste caso será estabelecido no sistema uma distribuição senoidal de densidade de carga com comprimento de onda $\lambda = 2\pi/Q$.

Seguindo os métodos usuais vamos recorrer à teoria de estabilidade linear para os estados homogêneos, caracterizados por $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)} = 0$. Variamos estas soluções estacionárias nulas com perturbações do tipo

$$n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t) = n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(0) e^{\lambda t}, \quad (5.15)$$

onde $\lambda = \gamma + i\omega$, e $Q \neq 0$. O sinal de γ define a estabilidade do estado homogêneo. Como este estado é estável em equilíbrio e no regime linear perto do equilíbrio (pelo teorema de mínima produção de entropia e regressão de flutuações), o sinal de γ deve ser negativo para baixas intensidades da radiação. Se o sistema apresentar alguma instabilidade, então para alguma intensidade crítica I_c , a quantidade γ deve-se anular. Para valores maiores que esta intensidade crítica, o estado homogêneo é instável ($\gamma > 0$) e um novo estado estacionário deve surgir correspondendo a uma distribuição senoidal de carga. Desta forma, o problema fundamental aqui é encontrar as condições para γ se anular.

Derivando no tempo as Eqs.(5.15) e igualando-as à parte direita das Eqs.(4.20) e (4.21) (desconsiderando em $J^{(2)}$ os termos de interação com os fonons³), obtemos, depois de fixar $\gamma = 0$, uma equação que determina as soluções estacionárias para a intensidade crítica, ou equação característica, dada por

$$n(\mathbf{Q})\epsilon(\mathbf{Q},\omega) = n(\mathbf{Q}) \{1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q})\chi(\mathbf{Q},\omega)\} = 0, \quad (5.16)$$

onde $\epsilon(\mathbf{Q},\omega)$ é a função dielétrica do sistema como dada na Eq.(4.42). A equação (5.16) admite dois tipos de soluções, uma com $n(\mathbf{Q}) = 0$, que corresponde ao estado homogêneo do sistema, e outra $n(\mathbf{Q}) \neq 0$ (transição morfológica) que é possível se a função dielétrica se anula. Como $\epsilon(\mathbf{Q},\omega)$ é uma função complexa (de argumentos reais $\mathbf{Q}$ e ω) isto requer anular simultaneamente tanto a sua parte real como a sua parte imaginária [cf.Eqs.(5.1) e (5.2)]. Os cálculos numéricos mostram que, se $\omega \neq 0$, não existem raízes simultâneas de $\text{Re } \epsilon$ e $\text{Im } \epsilon$. Isto quer dizer que

³Veremos posteriormente que esta hipótese é consistente com o resultado obtido devido a que a primeira bifurcação aparece para um vetor de onda perto do extremo da primeira zona de Brillouin, onde a interação elétron-fônon não tem efeitos relevantes.

devemos procurar soluções estáticas, ou seja, soluções com $\omega = 0$ na Eq.(5.15). Assim devemos estabelecer as condições que anulam a função dielétrica *estática*, ou seja,

$$\epsilon(\mathbf{Q}, 0) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q})\chi(\mathbf{Q}, 0) = 0. \quad (5.17)$$

A parte imaginária de $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ é automaticamente nula devido a que $\text{Im } \epsilon$ é uma função ímpar na frequência [cf.Seção 5.2]. Desta forma devemos procurar apenas as condições que anulam $\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ (que se obtém da Eq.(5.1) fixando $\omega = 0$). Devemos notar que fora dos estados estacionários (em estados de equilíbrio ou inclusive na evolução temporal para o equilíbrio) esta quantidade é sempre maior do que 1. A possibilidade de $\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ se anular está intimamente relacionada ao fato do sistema estar continuamente mantido fora do equilíbrio por meio do campo externo de radiação e, de fato, suficientemente longe do equilíbrio, já que no regime linear ao redor do equilíbrio, como já enfatizado previamente, o teorema de mínima produção de entropia proíbe a formação de estruturas organizadas.

O estudo das condições sob as quais se anula a parte real da função dielétrica estática dada na Eq.(5.1) (com $\omega = 0$) foi feito numericamente e em continuação resumizamos os resultados obtidos (ver também Apêndice C):

i) Demonstrou-se, a partir do cálculo numérico, que a parte real da função dielétrica efetivamente se anula para uma intensidade de radiação crítica I_c (mantendo constante a largura do intervalo efetivo de absorção ΔE) e para um número de onda Q_c perto do extremo de zona. Isto estabelece que as eventuais estruturas espaciais correspondem a ondas de densidade estática de carga de pequeno comprimento de onda, da ordem de $\lambda \sim 50\text{\AA}$ em semicondutores (ou seja uns

dez parâmetros de rede);

ii) A raiz de $\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ (que assinala o ponto de bifurcação) se obtém *sómente* para semicondutores dopados tipo p. Para um semicondutor tipo n ou intrínseco, a função dielétrica estática é sempre maior que 1, independentemente dos valores dos parâmetros externos de controle;

iii) Para uma intensidade I' maior que I_c , a função $\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ apresenta duas raízes, uma em $Q_m < Q_c$, e outra em $Q_M > Q_c$. A posição destas duas raízes dependem da intensidade da fonte de excitação, e são iguais para o valor crítico I_c , i.e., $Q_m = Q_c = Q_M$. Para a intensidade I' a parte real da função dielétrica estática é negativa para todos os valores de Q no intervalo $Q_m < Q < Q_M$. É esperável então que o estado espacialmente homogêneo seja instável para todos os números de onda neste intervalo;

iv) Quanto maior é a intensidade da fonte (além de I_c), maior é Q_M (deslocando-se para o bordo de zona) e menor é Q_m , i.e., aumenta o número de modos estáveis no sistema e, portanto, o número de componentes permitidas na transformada de Fourier de $n(\mathbf{r})$. Este aumento do número de modos permitidos dentro da amostra leva o sistema a apresentar estruturas cada vez mais intrincadas;

v) Obteve-se o mesmo comportamento qualitativo para valores diferentes do intervalo efetivo de absorção ΔE . No limite de radiação monocromática (laser), não obstante, a intensidade crítica é muito maior que no caso de radiação de espectro amplo (embora a bifurcação também se observa neste caso).

Como é discutido no Apêndice C, os resultados descritos acima sugerem que, na medida que

a intensidade aumenta, o incremento no número de componentes permitidas na transformada de Fourier de $n(\mathbf{r})$ levaria o sistema a apresentar um excesso de modos de tal forma que poderia surgir um comportamento do tipo caótico, segundo Prigogine [ver Ref.[13] no Apêndice C].

Até aqui foi realizado um estudo estritamente matemático do problema, demonstrando que efetivamente *as equações de transporte não lineares que descrevem o comportamento não-homogêneo do sistema ao nível macroscópico apresentam uma bifurcação indicando instabilidade para um estado macroscópico ordenado com distribuição espacial de carga (transição morfológica).*

Para valores característicos dos parâmetros em semicondutores polares típicos avaliamos o valor da intensidade crítica mostrando que $I_c \sim 10^9 \text{ KW cm}^{-2}$. A alta intensidade crítica requerida está relacionada com a relativa pouca eficiência na absorção de radiação electromagnética pelos elétrons no sistema. Em vista dos resultados obtidos aqui, pode-se concluir que *para semicondutores polares de gap direto e mecanismo de excitação por absorção de radiação electromagnética, a transição para um estado ordenado ao nível macroscópico, é inatingível.* Não obstante, estes resultados não estabelecem definitivamente a impossibilidade de uma determinação experimental de uma bifurcação em sistemas fotoexcitados. Ela poderia acontecer ainda em sistemas nos quais a excitação seja assistida por mecanismos do tipo químico, por exemplo. Estes sistemas poderiam ser biopolímeros ou proteínas nos quais a interação química entre o sistema e o medio circundante joga um papel importante. Uma aplicação da termodinâmica estatística (baseada no MOENE) a estes sistemas biofísicos requer um estudo detalhado dos mecanismo de excitação e relaxação envolvidos.

5.4 Resumo dos resultados do Capítulo 5

Foi desenvolvido um estudo numérico completo das propriedades ópticas e de estabilidade em sistemas eletrônicos altamente fotocitados em semicondutores.

i) Estudou-se a parte real e imaginária da função dielétrica em dadas condições de não equilíbrio. Mostrou-se que a influência dos fônons nas propriedades ópticas é significativa para valores extremamente perto do centro de zona, estimativamente para $Q \lesssim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ em GaAs;

ii) Calculou-se o espectro Raman do sistema, evidenciando quatro picos caraterísticos das excitações elementares: Duas bandas correspondentes a modos de oscilação coletivos, um plasmon óptico e um plasmon acústico, e duas caraterísticas das excitações de partículas individuais, uma de elétrons e outra de buracos;

iii) Se obteve as relações de dispersão das excitações elementares, mostrando-se que, no limite de pequenos números de onda Q (típicamente $Q \lesssim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), a correspondente ao modo acústico é uma relação linear, cuja velocidade é dependente da intensidade. Esta mesma dependência linear se obteve para a posição dos picos nas bandas que definem as excitações de partículas individuais. A relação de dispersão do plasmon óptico apresenta uma dependência do mesmo tipo que a mostrada no Eq.(4.38) onde, no nosso caso, a frequência de plasma depende da intensidade da fonte na forma $\omega_{pl} \propto I_f^{1/4}$;

iv) Temos também mostrado que o estado de densidade de carga espacialmente homogêneo e estacionário, que é estável a baixas intensidades de radiação, pode apresentar uma instabilidade para um estado espacialmente ordenado. Este fenômeno pode surgir somente em semicondu-

tores tipo p, e a estrutura espacial formada consiste numa onda senoidal estática de carga de pequeno comprimento de onda (da ordem de $\lambda \sim 50\text{\AA}$ em GaAs). Na medida que a intensidade aumenta (além da intensidade crítica) um maior número de componentes de Fourier da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ surge no sistema, fato que levaria, como discutido no Apêndice C, para um estado dito de caos turbulento (ou químico) segundo Prigogine.

Capítulo 6

Sistemas Quânticos com Confinamento: Fios Semicondutores

É um fato estabelecido que sistemas de partículas quase-unidimensionais podem apresentar um comportamento muito peculiar e de características novas em relação ao caso de sistemas tridimensionais [41]. Em particular, o fato da densidade de estados ter uma dependência com a energia na forma $1/\sqrt{E}$, leva a uma singularidade (a $T = 0$) ou a um pico muito agudo (a $T \neq 0$) da função de polarizabilidade estática $\chi(\mathbf{Q}, 0)$ em $Q = 2k_F$ (onde k_F denota o vetor de onda de Fermi) o que está relacionado, em particular, com a chamada instabilidade de Peierls (transição que leva a uma mudança da simetria translacional da rede para temperaturas menores que a temperatura de transição, fenômeno observado em polímeros, por exemplo). Desde meados da década de 1970 vem-se desenvolvendo técnicas experimentais que permitem estudar sistemas que podem-se considerar quasi-unidimensionais do ponto de vista do transporte eletrônico, fato que deu origem a um grande volume de trabalhos teóricos e experimentais nesta área [42]. Na prática, usualmente estas estruturas fabricam-se sobre sistemas de alta mobilidade eletrônica

em duas dimensões (fabricados com a técnica de Molecular Beam Epitaxy, MBE) e impondo um confinamento adicional numa das direções de movimento livre, usando técnicas de litografia ultrafina. Com estas técnicas é possível na atualidade obter amostras de larguras compreendidas entre $\sim 300 \text{ \AA}$ e $1000 \text{ \AA}$.

Além da sua importancia tecnológica, estes sistemas eletrônicos oferecem uma muito boa oportunidade para testar tanto métodos experimentais como teóricos em matéria condensada, em particular na teoria de transporte eletrônico. A mecânica estatística de sistemas longe do equilíbrio tem um papel fundamental a jogar nesta área.

Neste capítulo vamos estudar a influência da radiação ultravioleta sobre as propriedades macroscópicas de ffs quânticos. Como vimos nos capítulos anteriores, o tratamento microscópico nos permitirá fazer um estudo detalhado da termodinâmica irreversível e das propriedades ópticas em situações de não-equilíbrio.

6.1 Funções de Onda e Níveis de Energias

No tratamento usual de sistemas eletrônicos quasi-unidimensionais se trabalha na chamada *aproximação de massas efetivas* [43], isto é, primeiro se resolve o problema sem confinamento, i.e. em *bulk*, correspondendo, na representação de elétrons e buracos, a dois fluídos de partículas com massas efetivas m_e e m_h , respectivamente. Posteriormente se confina estas partículas na estrutura quasi-unidimensional em consideração. Neste capítulo usaremos um confinamento cilíndrico já que se espera que os resultados que apresentaremos não sejam muito sensíveis à geometria do problema.

Para definir o sistema que vamos estudar, consideremos um cilindro de raio R ao longo da

direção z , de comprimento L (nos cálculos teóricos é considerado usualmente o limite $L \rightarrow \infty$), e construído com um material semicondutor polar, de *gap* direto e banda invertida (GaAs, por exemplo, que será o material considerado nos cálculos numéricos). A equação de Schrödinger para cada tipo de partícula (elétrons e buracos) no interior do cilindro está dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\epsilon(h)}} \nabla^2 \psi_{\epsilon(h)}(\mathbf{r}) + V_c \psi_{\epsilon(h)}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\epsilon(h)} \psi_{\epsilon(h)}(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

onde V_c é o *potencial de confinamento* definido por

$$V_c = V_{\text{inf}} \theta \left(\sqrt{x^2 + y^2} - R \right), \quad (6.2)$$

sendo θ a função degrau de Heaviside e V_{inf} uma barreira de potencial infinito¹. As soluções da equação 6.1 estão dadas por funções de onda da forma

$$\psi_{n,l,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikz) \phi_{n,l}(x, y). \quad (6.3)$$

Nesta equação a função ϕ está dada por

$$\phi_{n,l}(x, y) = \frac{1}{(\pi R^2)^{1/2}} \frac{1}{J_{n+1}(\beta_{n,l})} J_n(\beta_{n,l} r / R) \exp(\pm i n \theta), \quad (6.4)$$

no interior do cilindro e $\phi_{n,l}(x, y) = 0$ no exterior (temos usado coordenadas cilíndricas $(r, \theta$,

¹Em modelos mais realísticos, se tem uma estrutura de um dado material (GaAs, por exemplo), submerso numa matriz de um outro material ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, por exemplo). Isto faz que o potencial de confinamento não seja um potencial de barreiras infinitas na borda do cilindro, mas um potencial finito relacionado às diferenças dos *gaps* de cada material (por exemplo o *gap* de GaAs, nas estruturas chamadas do Tipo I, está contido dentro do *gap* de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

z)). Os números quânticos $n = 0, 1, 2, \dots$ e $l = 1, 2, 3, \dots$ determinam a estrutura das subbandas no sistema, enquanto que o índice k é o vetor de onda dos elétrons na direção sem confinamento (o índice quântico de spin σ é suposto estar sempre presente); J_n são as funções de Bessel de ordem n e $\beta_{n,l}$ denota o l -ésimo zero de J_n .

Os autovalores da Eq.(6.1) estão dados por

$$\epsilon_{n,l,k}^e = E_G + \epsilon_k^e + \epsilon_{n,l}^e, \quad (6.5)$$

para os elétrons e por

$$\epsilon_{n,l,k}^h = \epsilon_k^h + \epsilon_{n,l}^h, \quad (6.6)$$

para os buracos, onde

$$\epsilon_k^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}} k_z^2, \quad (6.7)$$

denota a energia cinética na subbanda e

$$\epsilon_{n,l}^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}} \left(\frac{\beta_{n,l}}{R} \right)^2, \quad (6.8)$$

denota as energias dos níveis confinados.

Como é usual falaremos de transições *intrasubbanda* para transições que conservam os índices quânticos n e l ; enquanto que falaremos de transições *intersubbandas* para aquelas que se produzem entre diferentes n e l .

6.2 Elementos de Matriz

Consideremos agora que o sistema apresentado na seção anterior está em contato com um banho térmico a temperatura T_B , e iluminado continuamente com luz monocromática ultravioleta. O modelo Hamiltoniano que usaremos é o mesmo que o estudado no caso tridimensional porém os elementos de matriz dos termos de interação são, evidentemente, diferentes. Devido ao confinamento quântico os elementos de matriz do potencial Coulombiano dependem explicitamente dos índices n e l . O cálculo teórico destes elementos depende tanto do modelo considerado para a seção transversal do fio (devido às modificações nas funções de onda da Eq.(6.4)) como das aproximações feitas nos cálculos das integrais [44]. Independentemente destas aproximações, a forma assintótica no limite $QR \ll 1$ (onde Q é o vetor de onda na direção sem confinamento, z no nosso modelo) dos elementos de matriz que usaremos ao longo deste capítulo, está dada por²

$$\mathcal{V}(Q) \cong \frac{2e^2}{\epsilon_\infty L} K_0(QR) \cong \frac{2e^2}{\epsilon_\infty L} |\log(QR)| \quad (QR \ll 1), \quad (6.9)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica óptica. Vemos que a diferença do caso tridimensional, a divergência do potencial é logarítmica; esta dependência terá importante influência sobre os resultados que apresentaremos posteriormente.

²Formalmente os elementos de matriz da interação Coulombiana entre elétrons está dada por

$$V_{ijrs}(Q) = \int \int d^2r d^2r' \phi_i^*(r) \phi_j(r) V(r, r', Q) \phi_r^*(r') \phi_s(r')$$

onde r, r' são vetores no plano $x-y$, e é suposto que já foi feita a integral ao longo do fio na direção z , e os índices i, j, r e s denotam as diferentes subbandas. Para a subbanda de menor energia, por exemplo, caracterizada por $n = 0, l = 1$, encontramos um elemento de matriz V_{1111} da forma assintótica mostrada na Eq.(6.9) (onde temos introduzido $\mathcal{V}(Q) \equiv V_{1111}(Q)$). Se considerarmos as duas subbandas de menor energia (denotadas respectivamente por 1 e 2) apenas quatro elementos são independentes e diferentes de zero: $V_{1111}, V_{2222}, V_{1221}$ e V_{1122} (além de ser $V_{1122} = V_{2211}$ e $V_{1221} = V_{2112} = V_{1212} = V_{2121}$). No limite assintótico $QR \ll 1$, todos os elementos divergem na forma $\log(QR)$, exceto V_{1221} que se faz constante. Para o interesse fundamental neste capítulo, no qual estudaremos as excitações coletivas intrasubbanda, só o elemento V_{1111} terá relevância.

Pode-se mostrar que, na aproximação dipolar, os elementos de matriz do potencial de interação elétron-radiação tem a mesma forma que a usada nos capítulos anteriores [cf. Eq.(13) no Apêndice B]. O cálculo deste elemento de matriz mostra também que, na absorção de um fóton, conservam-se os índices quânticos n e l , e por tanto a radiação só produz transições intrasubbandas. É importante lembrar aqui que estamos interessados no estudo das propriedades ópticas e dos modos de oscilação coletivos *longitudinais*, processos para os quais só as transições intrasubbandas são relevantes.

6.3 Estados Homogêneos

Vamos agora obter a densidade linear de partículas fotoinjetadas no fio quântico nos estados estacionários. Como se mostrou no Capítulo 3, o valor estacionário da quasi-temperatura pode-se considerar praticamente a mesma que a temperatura T_B do banho térmico, independentemente do valor da intensidade da radiação incidente. Espera-se que isto também aconteça em sistemas quasi-unidimensionais e por tanto usaremos como hipótese que $T_c^* \cong T_B$. Embora isto tenha sido demonstrado numericamente no Capítulo 3 para $T_B = 300$ K, vamos considerar válida esta hipótese também a baixas temperaturas³; a consequência mais importante desta hipótese é que nos permite obter uma expressão analítica para a dependência da densidade fotoinjetada, n (em unidades cm^{-1}) com a intensidade do laser, I_L , nos estados estacionários. Efetivamente, neste caso podemos considerar só a equação de evolução para a densidade de

³Os resultados que apresentaremos neste capítulo não são modificados *qualitativamente* se a quasi-temperatura estacionária dos portadores for maior que a do banho térmico. Para um cálculo *quantitativo* rigoroso deve-se considerar explicitamente a interação elétron-fônon o que permitiria obter o valor da quasi-temperatura estacionária como foi feito no Capítulo 3.

partículas fotoinjetadas [cf.Eq.(3.22)], i.e.,

$$\frac{d}{dt}n(t) = \dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)}, \quad (6.10)$$

onde as duas contribuições da direita são calculadas da mesma forma que no Capítulo 3.

Para um sistema de fermions confinado como o que estamos considerando aqui a população sobre estados (definidos pelos índices n, l, k) está dada por

$$f_{n,l,k}^{\epsilon(h)}(t) = \left[\exp \beta_c(t) \left(\epsilon_k^{\epsilon(h)} + \epsilon_{n,l}^{\epsilon(h)} - \mu_{e(h)}(t) \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (6.11)$$

onde $\mu_{e(h)}(t)$ é o quasi-potencial químico dos elétrons (e) e buracos (h). Vemos que, para cada nível confinado (determinado por n e l), a distribuição estatística de partículas sobre os estados k adquire a forma de uma distribuição do tipo de Fermi-Dirac com quasi-potencial químico dado por $\mu_{e(h)}(t) - \epsilon_{n,l}^{\epsilon(h)}$. Similarmente ao caso de sistema volumétrico estudado no Capítulo 4, as populações $f_{n,l,k}^{\epsilon(h)}(t)$ podem ser aproximadas por distribuições que lembram aquelas do tipo de Maxwell-Boltzmann na forma

$$\begin{aligned} f_{n,l,k}^{\epsilon(h)}(t) &\cong \exp \beta_c(t) \left(\epsilon_k^{\epsilon(h)} + \epsilon_{n,l}^{\epsilon(h)} - \mu_{e(h)}(t) \right) = \\ &= n_{e(h)} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{e(h)}k_B T_c^*} \right)^{1/2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta_c(t)\epsilon_{n,l}^{\epsilon(h)}} \right]^{-1} \exp \beta_c(t) \left(\epsilon_k^{\epsilon(h)} + \epsilon_{n,l}^{\epsilon(h)} \right). \end{aligned} \quad (6.12)$$

Vamos agora calcular as contribuições $\dot{n}^{(1)}$ e $\dot{n}^{(2)}$ na Eq.(6.10). Usamos aqui também o valor experimental do coeficiente de absorção dependente da frequência⁴, $\alpha(\omega)$, e portanto a primeira

⁴ Este valor foi considerado como sendo o mesmo que o do material em *bulk* com a diferença de que as energias estão deslocadas devido ao confinamento quântico. Os valores experimentais foram obtidos da Ref.[28].

contribuição está dada por

$$\dot{n}^{(1)} = \alpha(\omega) \frac{a}{\hbar\omega} I_L, \quad (6.13)$$

onde a denota a área da seção transversal do fio, no nosso caso $a = \pi R^2$. A segunda contribuição está dado pela Eq.(3.25) com L no lugar do volume V (lembramos a mais que os números quânticos (k_x, k_y, k_z) que determinam os estados dos elétrons no material em *bulk*, são agora substituídos por (n, l, k)). Depois de passar ao contínuo a soma em k ($L \rightarrow \infty$), e usando a forma dada na Eq.(6.12) para as populações, obtemos uma expressão análoga à Eq.(3.33), i.e.,

$$\dot{n}^{(2)} = -\frac{\sqrt{2\pi}e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty}{m_0^2c^3M^{1/2}\hbar}\beta^{1/2}n_en_h\mathcal{Z}^{-1}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\left(E_G + \frac{1}{2\beta} + \epsilon_{n,l}\right)e^{-\beta\epsilon_{n,l}}, \quad (6.14)$$

onde temos definido

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}e^{-\beta\epsilon_{n,l}^e}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}e^{-\beta\epsilon_{n,l}^h}, \quad (6.15)$$

e

$$\epsilon_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_x}\left(\frac{\beta_{nl}}{R}\right)^2. \quad (6.16)$$

Na equação (6.12) n_e e n_h são as densidades lineares de elétrons e buracos respectivamente; o elemento de matriz $\mathbf{P}_{vc}^2$ (do momento linear dos elétrons entre as bandas de condução e valência) não depende dos números n, l ; $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ é a massa excitônica. Igualando a zero o membro na direita da Eq.(6.10), com $\dot{n}^{(1)}$ e $\dot{n}^{(2)}$ dados respectivamente nas Eqs.(6.13) e (6.14), obtemos a densidade fotoinjetada n nos estados estacionários, na forma

$$n = -\frac{n_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{n_0}{2}\right)^2 + S^2 I_L}, \quad (6.17)$$

onde n_0 é a densidade de dopagem no semiconductor extrínseco. Lembramos que para semicondutores tipo n as densidades lineares de elétrons e buracos são $n_e = n + n_0$ e $n_h = n$, enquanto que para semicondutores tipo p são $n_e = n$ e $n_h = n + n_0$. Para um semiconductor intrínseco se tem $n_0 = 0$. A quantidade S dependente, evidentemente, da temperatura, T_B , e do raio do fio, R . Da equação (6.17) vemos que a densidade fotoinjetada é a mesma para semicondutores tipo n e tipo p. Este resultado é similar ao obtido no caso volumétrico (*bulk*) [cf.Figura 3.3]. Vemos também que a dependência com a intensidade é da forma $n \sim \sqrt{I_L}$, outro dos resultados obtidos numericamente no Capítulo 3.

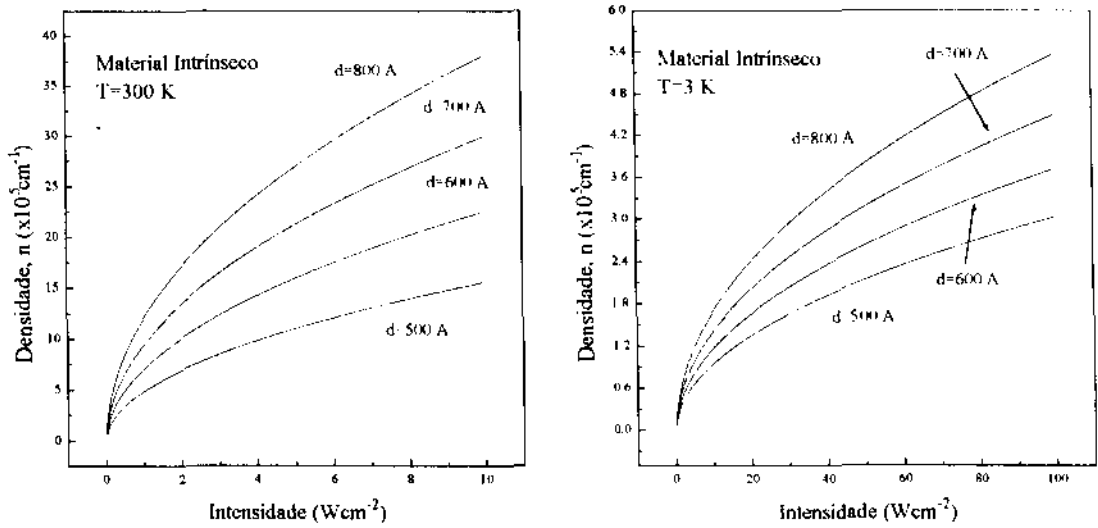


Figura 6.1: Densidade de portadores fotoinjetados no fio quântico vs a intensidade do laser.

A Figura 6.1 mostra n vs I_L dado pela Eq.(6.17), para vários diâmetros $d = 2R$ do fio, para um semiconductor intrínseco de GaAs e para diferentes temperaturas do banho térmico. Vemos que, quanto maior é o diâmetro tanto maior a densidade fotoinjetada, para uma dada intensidade da radiação externa (por exemplo, para fotoinjetar uma densidade linear da ordem

de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a $T_B = 3 \text{ K}$, precisa-se uma intensidade de $\sim 10^2 \text{ W cm}^{-2}$ em fios com larguras de $800 \text{ \AA}$, enquanto que a mesma densidade é obtida para intensidades muito maiores, da ordem de $\sim 10^3 \text{ W cm}^{-2}$, em fios de $d \sim 100 \text{ \AA}$).

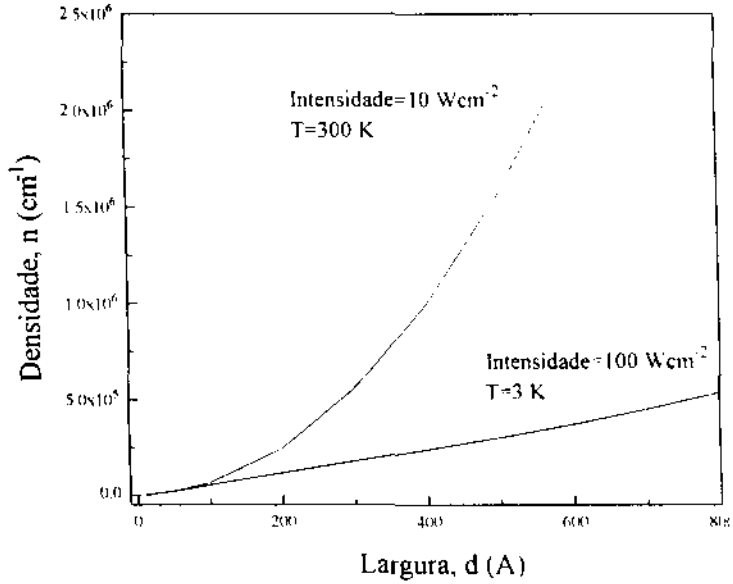


Figura 6.2: Dependência da densidade fotoinjetada com a largura d do fio, para duas intensidade da fonte e duas temperaturas do reservatório térmico).

A Figura 6.2 mostra, para duas intensidades da fonte e duas temperaturas do banho, a dependência da densidade n , com a largura d . No intervalo de larguras estudado, compreendido entre $d = 10 \text{ \AA}$ e $d = 800 \text{ \AA}$, esta dependência pode-se ajustar razoavelmente bem com um polinomio quadrático em d , independentemente da intensidade e da temperatura.

6.4 Modos Coletivos de Oscilação

Pode-se demonstrar que as equações de transporte para as macrovariáveis [cf. Eqs. (4.20) e (4.21)] não apresentam modificações em relação às obtidas no estudo do sistema volumétrico (*bulk*): Os termos J estão dados pelas equações (4.22), (4.23), (4.26)-(4.28), onde os elementos de matriz

nos termos de interação devem ser modificados convenientemente de acordo ao confinamento do sistema; a mais, os operadores dinâmicos da Eq.(4.10), neste caso estão dados por

$$\left\{ \hat{n}_{n,l,k;Q}^e \equiv c_{n,l,k+Q}^\dagger c_{n,l,k} ; \quad \hat{n}_{n,l,k;Q}^h \equiv h_{n,l,-k-Q} h_{n,l,-k}^+ \right\} . \quad (6.18)$$

Neste capítulo consideraremos situações tais que a subbanda de menor energia ($n = 0, l = 1$) tem uma população muito maior que as subbandas de energias maiores. Esta situação se dá quando a densidade de partículas fotoinjetadas seja da ordem ou menor que $n \sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (o que impõe um limite superior à intensidade da radiação), e se $k_B T \lesssim \Delta\epsilon$, onde $\Delta\epsilon$ é a diferença de energia entre a primeira e a segunda subbanda. Esta última condição requer que a relação entre a temperatura do reservatório e a largura do fio seja $T_B d^2 \lesssim 2 \times 10^6 \text{ K \AA}^2$, o que impõe trabalhar, à temperatura ambiente, com sistemas de largura menor que $d \sim 80 \text{ \AA}$, ou trabalhar com sistemas de largura da ordem de $d \sim 500 \text{ \AA}$ a baixas temperaturas⁵, i.e., $T \lesssim 8 \text{ K}$. Para estender nossos resultados a altas intensidades de radiação devem-se incluir subbandas de maior energia já que, neste caso, não pode-se garantir que a população da subbanda com $n = 0, l = 1$ seja muito menor que as populações das subbandas superiores.

Sob esta aproximação as equações de evolução para as variáveis $n_{kQ}^{e(h)}(t)$ (onde os índices $n = 0, l = 1$ tem sido omitidos por brevidade) estão dadas pelas Eqs.(4.20) e (4.21) especificadas para o sistema quasi-unidimensional. Neste caso, estas equações adquirem a forma

⁵O número de eletrons (buracos) na subbanda de menor energia ($n = 0, l = 1$) está dado por $N_{01}^{e(h)} = \frac{L}{2\pi} \int f_{k01}^{e(h)}(t) dk$, enquanto que a população da seguinte subbanda está dada por $N_{11}^{e(h)} = \frac{L}{2\pi} \int f_{k11}^{e(h)}(t) dk$. Sob as condições experimentais descritas, é possível mostrar que $N_{01}^{e(h)} \ll N_{11}^{e(h)}$.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = & -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon}) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t)] n(\mathbf{Q}, t) + \\
& + [-A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t)] n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) + \\
& + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t)] \sum_q C_{q\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{q\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] \sum_q E_{q\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{q\mathbf{Q}}^h(t) + \\
& + \sum_q D_{\mathbf{k}q\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) , \tag{6.19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) = & \frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) - \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n(\mathbf{Q}, t) + \\
& + [-A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) + B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t)] n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) + A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \\
& + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] \sum_q C_{q\mathbf{Q}}^h(t) n_{q\mathbf{Q}}^h(t) + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t)] \sum_q E_{q\mathbf{Q}}^h(t) n_{q\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \\
& + \sum_q D_{\mathbf{k}q\mathbf{Q}}^h(t) n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{Q}}^h(t) , \tag{6.20}
\end{aligned}$$

onde os termos $R_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ e $N_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ já foram negligenciados.

De forma completamente análoga ao cálculo feito na Seção 4.4 podemos deduzir uma expressão para a função dielétrica $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ do fio quântico na aproximação considerada (i.e. levando em conta somente a subbanda $n = 0, l = 1$). Esta função está dada na Eq.(13) do Apêndice D e, como veremos em continuação, permite estudar as propriedades ópticas e os modos coletivos do sistema de portadores.

Vamos primeiro estudar os modos coletivos de oscilação nas dadas condições de não equilíbrio. O método de cálculo é, em princípio, o mesmo desenvolvido na Seção 4.3 para deduzir a relação de dispersão do plasmon óptico [cf.Eq.(4.38)]. Não obstante aqui faremos um cálculo rig-

oroso da relação de dispersão dos modos coletivos do sistema, levando em conta explicitamente todos os termos de interação que são relevantes para a descrição do problema: recombinação radiativa, interação portador-radiação externa e interação de Fröhlich. Como se mostra no Apêndice G, podemos obter a frequência ω_u de um dos modos coletivos do sistema de portadores que denominamos *plasmon superior* (por ser de maior energia que um outro modo coletivo do sistema que se fará evidente posteriormente no estudo do espectro Raman). A relação de dispersão está dada, no limite $QR \ll 1$, por⁶ [cf.Eq.(G.32)]

$$\omega_u^2 = \xi(I_f, T_B, R, n_e, n_h) Q^2 |\log(QR)| + o(Q^2) \quad (6.21)$$

onde o coeficiente ξ , como evidenciado na equação anterior, depende explicitamente da intensidade da radiação, I_f , da temperatura do reservatório, T_B , do raio do fio, R , e das densidades de elétrons, n_e e buracos, n_h . Este coeficiente, no caso geral está dado por (ver Eq.(G.33) no Apêndice G)

$$\xi(I_f, T_B, R, n_e, n_h) = C \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^e}{dk} \right) \left(\alpha_e \frac{dc_k^e}{dk} - \alpha_h \frac{dc_k^h}{dk} \right), \quad (6.22)$$

onde $C = e^2/\pi\epsilon_\infty\hbar^2L$ e as quantidades α 's contém os termos de interação e estão dadas por [cf.Eq.(G.26)]

$$\alpha_e = \frac{A_{k0}^e}{(A_{k0}^h + A_{k0}^e)}; \quad \alpha_h = \frac{A_{k0}^h}{(A_{k0}^h + A_{k0}^e)}, \quad (6.23)$$

⁶Pode-se observar que a relação de dispersão definida na equação (6.21) é consequência direta da forma do potencial Coulombiano em sistemas quasi-unidimensionais (ver Eq.(6.9)), i.e., o que em três dimensões corresponde a um modo de plasma óptico, em uma dimensão é um modo de oscilação cuja frequência se anula no limite de grandes comprimentos de onda; este resultado se deve a que o fator Q^2 cancela a singularidade logarítmica na origem.

onde $A_{k0}^{(h)}$ estão definidos nas equações (5.7) e (5.8) especificados numa dimensão e avaliados em $Q = 0$. Na equação (6.22) $f_k^{(h)}$ são as populações⁷ $f_{0,1,k}^{(h)}$ [cf. Eq.(6.12)] nos estados estacionários do sistema, e os termos $\epsilon_k^{(h)}$ denotam as energias $\epsilon_{0,1,k}^{(h)}$ [cf. Eqs.(6.5) e (6.6)].

Da equação (6.22) podemos obter uma expressão aproximada para ξ no regime de baixas e altas intensidades de radiação. Efetivamente, como se mostra no Apêndice G, a baixas intensidades, onde a contribuição do termo de interação portador-radiação externa pode ser desconsiderado nos termos $A_{k0}^{(h)}$ [cf. Seção 5.1], a constante ξ adquire a forma

$$\xi(I_F, T_B, R, n_e, n_h) \cong C \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^e}{dk} \right) \left(\frac{f_k^e}{f_k^e + f_k^h} \frac{d\epsilon_k^e}{dk} - \frac{f_k^h}{f_k^e + f_k^h} \frac{d\epsilon_k^h}{dk} \right), \quad (6.24)$$

enquanto que, no limite de altas intensidades onde é a contribuição do termo de recombinação que pode ser negligenciado em $A_{k0}^{(h)}$, obtemos

$$\xi(I_F, T_B, R, n_e, n_h) \cong \frac{C}{2} \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^e}{dk} \right) \left(\frac{d\epsilon_k^e}{dk} - \frac{d\epsilon_k^h}{dk} \right). \quad (6.25)$$

Pode-se demonstrar que o lado direito da equação (6.24) é sempre positivo, um resultado esperado já que descreve uma situação no regime linear perto do equilíbrio, onde o modo coletivo de oscilação espera-se que esteja bem definido. Não obstante, o lado direito da equação (6.25) pode-se fazer negativo sob adequadas condições. Efetivamente, usando as distribuições para as funções f_k^e e f_k^h como dadas nas Eq.(6.12) para estados estacionários das populações $f_{0,1,k}^{(h)}$, podemos fazer a integração na Eq.(6.25) e obter uma expressão para ξ neste limite de altas

⁷Notemos que, na aproximação que estamos considerando, o fator $\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\beta_c(t)\epsilon_n^{(h)l}}$ na equação (6.12) pode ser aproximado pelo primeiro termo $e^{-\beta_c(t)\epsilon_{0,1}^{(h)}}$.

intensidades⁸ na forma

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\pi \epsilon_\infty} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) (n_e - n_h) . \quad (6.26)$$

Vemos que se o sistema for tipo p, esta quantidade é negativa e, portanto, além de uma determinada intensidade crítica I_c a frequência ω definida na Eq.(6.21) se faz complexa. Este resultado analítico foi comprovado também numericamente: A baixas intensidades de radiação (e para cada valor de Q) a frequência do modo intrasubbanda tem uma dependência com I_f na forma $\omega \propto I_f^{1/4}$, enquanto que a altas intensidades ω atinge um máximo para depois diminuir com a intensidade até se fazer negativo passando por $\omega = 0$ na intensidade crítica. Observamos desta forma que, para cada número de onda Q fixo, um aumento de I_f para baixas intensidades de radiação gera um aumento na frequência de vibração do plasmon; por outro lado, quando a radiação é suficientemente intensa, um aumento de I_f , gera uma diminuição desta frequência de vibração (o plasmon “amolece” com o aumento da intensidade do campo). O fato da frequência se fazer negativa sugere a possibilidade de uma mudança de regime de *ondulatório amortecido* a *super amortecido*, em forma análoga ao caso estudado em sistemas com extensão volumétrica na Ref.[46].

Devido à similaridade formal entre a frequência de plasma ω_{pl} e a quantidade ξ , podemos especular, embora não seja possível demonstra-lo analiticamente no caso de sistemas de portadores em *bulk*, que a mudança de regime discutida acima possa acontecer ainda no movimento do plasmon óptico (de tal forma que, no limite de alta intensidade, a frequência de plasma, ω_{pl} , se torne imaginária).

⁸Pode-se mostrar que este resultado é independente da forma das distribuições, mantendo-se também no limite degenerado.

Finalmente, antes de passar ao estudo das propriedades ópticas do sistema, notemos que o plasmon superior obtido por nós neste capítulo tem a mesma relação de dispersão [cf. Eq.(6.21)] que o conhecido *plasmon intrasubbanda* discutido teóricamente na Ref.[45] e observado experimentalmente pela primeira vez por Goñi et al. na Ref.[47].

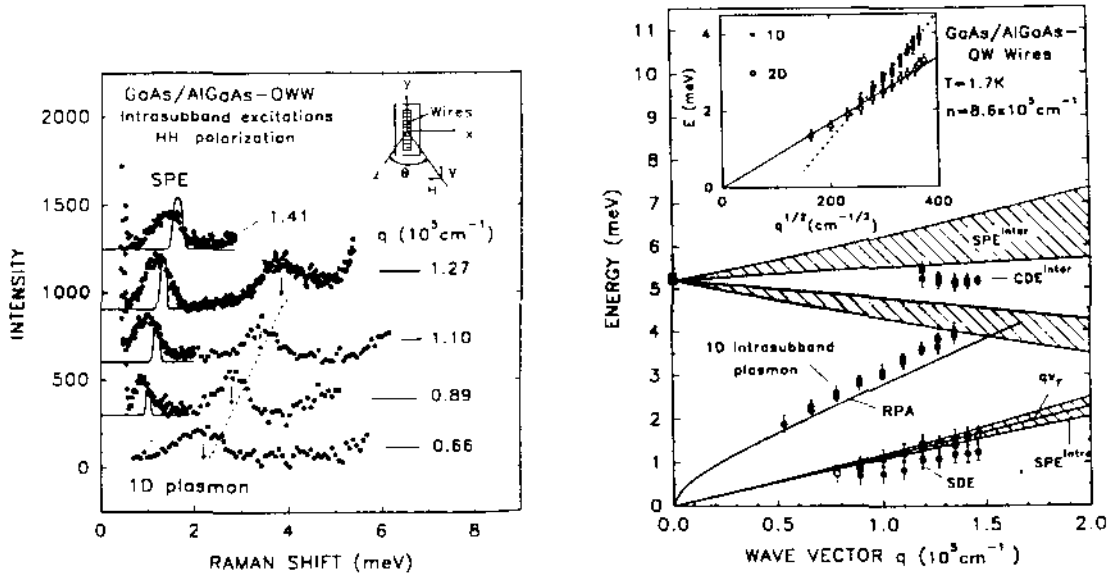


Figura 6.3: Espectro Raman eletrônico e relação de dispersão do plasmon intrasubbanda como medido por Goñi et al. na Ref.[47].

A diferença do plasmon superior, o coeficiente ξ da relação de dispersão do plasmon intrasubbanda não depende, claro, das condições de não equilíbrio do sistema e a sua expressão é completamente diferente à obtida por nós na Eq.(6.22); não obstante a dependência de ω com Q é a mesma em ambos casos. No estudo desenvolvido na Ref.[49] o sistema está em equilíbrio e só se tem um tipo de portadores devido a que a amostra é dopada. Na Figura 6.3 apresentamos, para fins de comparação, a curva experimental da Ref.[49], que mostra a relação de dispersão do plasmon intrasubbanda como assim também o espectro Raman experimental (para comparar com os nossos resultados teóricos obtidos na próxima seção).

Na próxima seção vamos estudar as propriedades ópticas do sistema, essencialmente através de uma análise da seção eficaz de espalhamento Raman dos portadores, e observaremos outro modo coletivo no sistema que tem sido chamado de *plasmon inferior* (uma espécie de plasmon acústico nas dadas condições de não-equilíbrio).

6.5 Propriedades Ópticas

Nesta seção vamos estudar as propriedades ópticas do sistema de portadores quasi-unidimensional que estamos considerando. Centraremos nosso trabalho no estudo numérico das partes real e imaginária da função dielétrica de não-equilíbrio dada na Eq.(13) do Apêndice D. Para os cálculos numéricos foram usados os parâmetros do GaAs intrínseco, com uma intensidade de radiação $I_f = 100 W cm^{-2}$ e uma largura efetiva de absorção de radiação $\Delta E = 0.2 eV$. A quasi-temperatura dos portadores foi fixada em $T_c^* = T_B = 3 K$, e o diâmetro do fio em $d = 500 \text{ \AA}$. Com estes valores experimentais podemos garantir (como foi discutido na Seção 6.4) que a população da subbanda de menor energia é muito maior que as das subbandas de maior energia. Lembramos mais uma vez que para uma correta descrição das propriedades destes sistemas a muito altas intensidades, é necessário incorporar subbandas superiores.

A Figura 6.4 mostra o comportamento típico das partes real e imaginária da função dielétrica de não equilíbrio no semiconductor. A parte real não apresenta raízes para vetores de onda perto do limite de zona. A medida que Q diminui, aparecem duas raízes que caracterizam duas excitações elementares do sistema. A maior das raízes da parte real, como ficará claro da análise do espectro Raman, define a frequência do plasmon intrasubbanda, como foi derivado

pela Eq.(6.21)⁹. Por outro lado, a parte imaginária apresenta dois picos bem definidos que, no limite de $Q \rightarrow 0$, se superpõem num pico único, da mesma forma que no caso tridimensional. Aquí também comprovou-se que, no limite de altas frequências, a parte real da função dielétrica vai assintoticamente a 1, enquanto que a parte imaginária vai para zero. A mais, a parte real é par em ω e a imaginária é ímpar.

Na Figura 6.5 se apresenta a seção eficaz de espalhamento Raman eletrônico do sistema, para diferentes valores de Q . O espectro mostra quatro picos associados às excitações elementares no sistema em condições de não-equilíbrio.

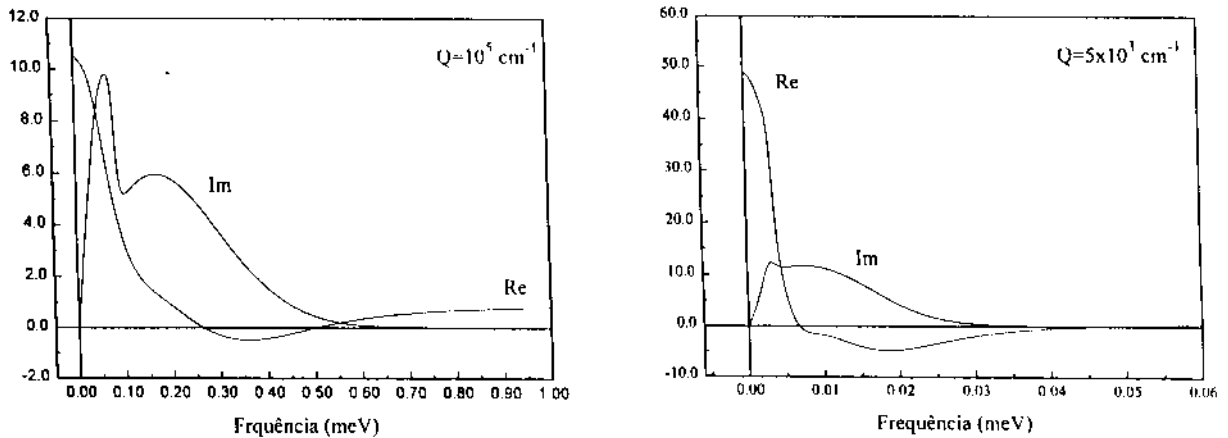


Figura 6.4: Partes real (Re) e imaginária (Im) da função dielétrica nas dadas condições de não equilíbrio, para o fio quântico.

A banda com o pico de maior intensidade que aparece a altas frequências corresponde ao plasmon superior discutido na seção anterior. Como dito acima, este pico está associado à maior das raízes da parte real da função dielétrica (a parte imaginária da função dielétrica é

⁹Um estudo numérico mostra que, efetivamente, a posição desta raiz tem uma dependência funcional com Q da forma dada pela Eq.(6.21).

praticamente nula para esta frequência e por isto a banda correspondente no espectro Raman apresenta-se estreita e mostra uma grande amplitude).

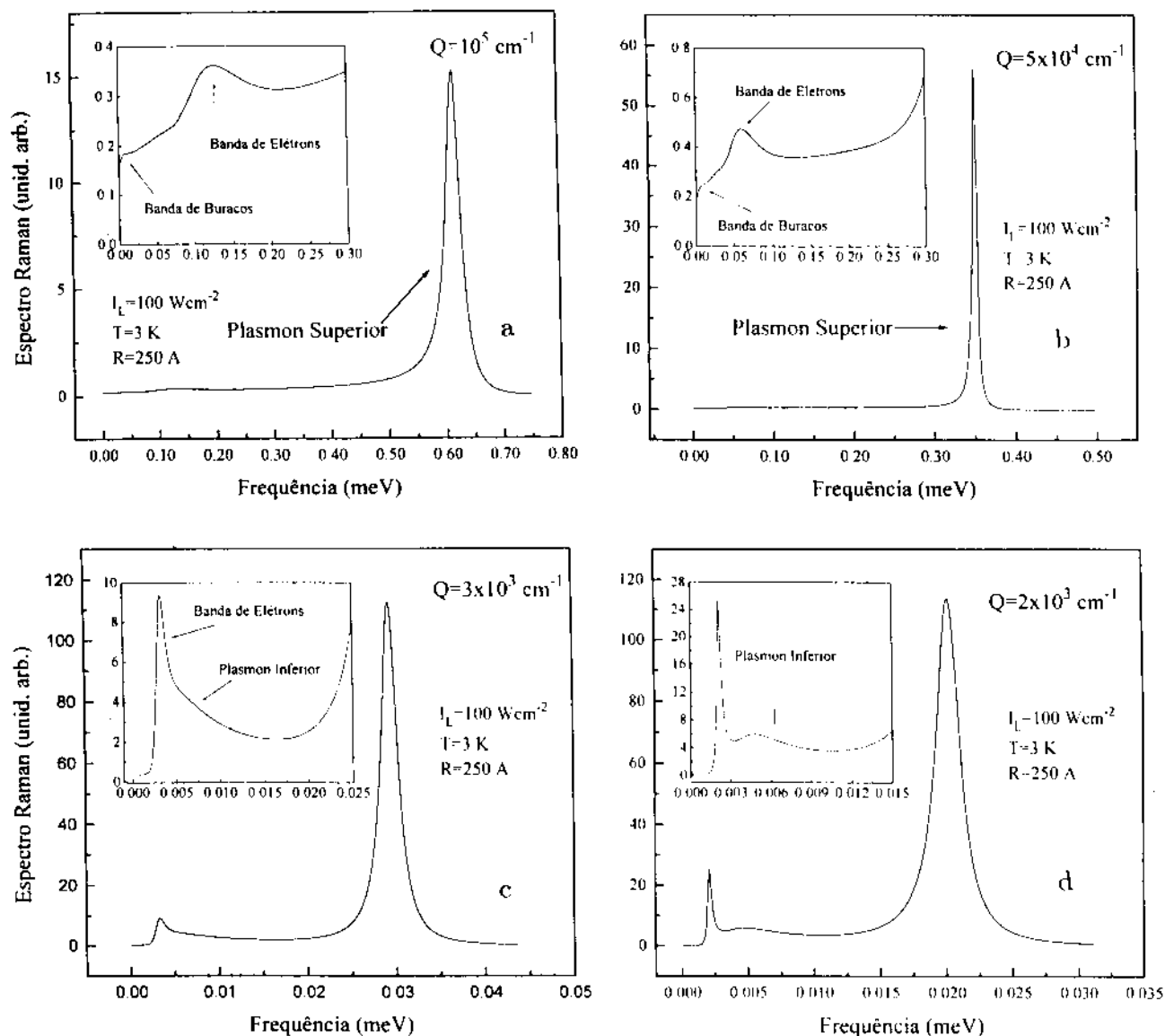


Figura 6.5: Espectro Raman eletrônico do sistema.

A mais baixas energias o espectro mostra três bandas com picos de muita menor intensidade (esta região de baixas frequências está mostrada nos quadros interiores nas figuras), identificados como os contínuos de excitações de partículas individuais (de elétrons e buracos) e uma oscilação

coletiva que está submersa no contínuo de elétrons nas Figuras 6.5a-c, mas que aparece bem definido na Figura 6.5d. Esta oscilação coletiva do sistema foi identificada como um plasmon do tipo acústico que chamamos *plasmon inferior*.

Na Figura 6.6 apresentamos a posição dos picos no espectro Raman como função do vetor de onda Q . Associando estes valores com uma relação de dispersão (em não-equilíbrio) do plasmon superior podemos ver que é do tipo $\omega_u = \sqrt{\xi}Q\sqrt{|\log(QR)|}$ como esperado da Eq.(6.21).

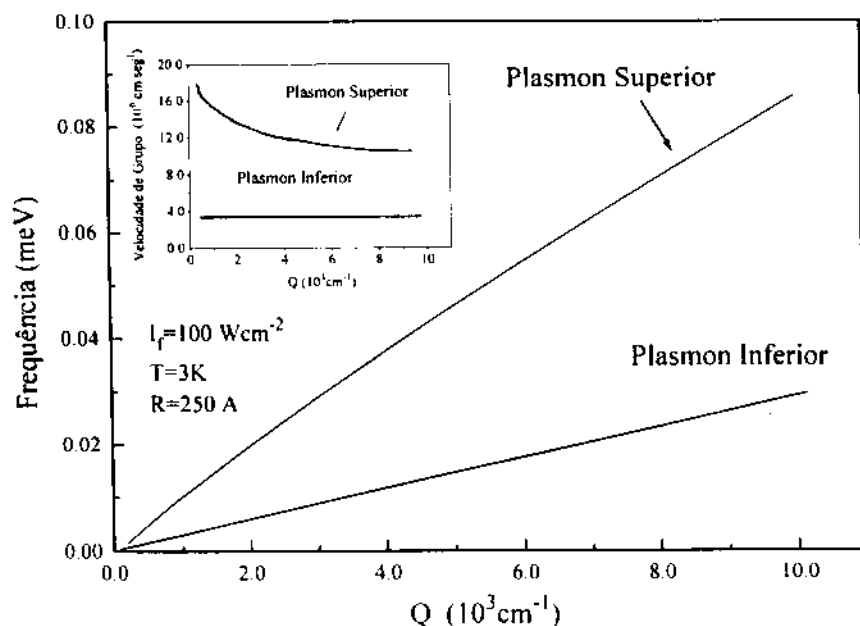


Figura 6.6: Posição dos picos do espectro Raman como função do vetor de onda Q .

As relações de dispersão associadas às outras excitações do sistema tem dependências lineares com Q . Especificamente o plasmon inferior tem uma relação de dispersão na forma $\omega_l = v_l Q$, onde a velocidade v_l (analogamente a ξ) depende, em particular, da intensidade da radiação. A diferença do caso em *bulk*, onde o pico do modo acústico estava compreendido entre os dois picos correspondentes às excitações de partículas individuais independentemente da intensidade da fonte, aqui o plasmon inferior tem frequência maior que as dos dois contínuos. Um estudo

numérico detalhado para diferentes situações de não equilíbrio mostra que sua posição relativa depende da intensidade da fonte, e pode estar compreendida entre os picos dos contínuos ou ser maior do que eles (como na situação descrita na Figura 6.5). No quadro interior da Figura 6.6 apresentamos a velocidade de grupo (definida como $d\omega/dQ$) dos dois modos coletivos no sistema. Aqui se faz evidente uma singularidade na velocidade de grupo do plasmon superior no limite homogêneo $Q \rightarrow 0$.

Temos completado assim a aplicação da teoria do operador estatístico de não-equilíbrio ao estudo óptico do plasma fotoinjetado em sistemas quânticos confinados (fios semicondutores). A continuação apresentamos um resumo dos resultados obtidos neste capítulo.

6.6 Resumo dos Resultados do Capítulo 6

Neste capítulo estudamos as propriedades ópticas de um sistema de portadores quasi-unidimensional (com confinamento quântico) submetido à ação contínua de radiação eletromagnética na região do ultravioleta.

- i) Obtivemos uma expressão para a densidade de partículas fotoinjetadas, n , com a intensidade da fonte laser, I_L , para um semicondutor intrínseco e extrínseco. Mostramos que, para uma intensidade fixa, quanto maior é o diâmetro, d , do fio, tanto maior é a densidade fotoinjetada. Mostramos numericamente que a dependência entre n e d pode-se ajustar razoavelmente bem com um polinômio quadrático em d , independentemente dos parâmetros externos de control;
- ii) Estudamos numericamente a parte real e imaginária da função dielétrica, o que nos permitiu obter o espectro Raman do sistema de portadores e, por tanto, uma descrição completa

das excitações elementares no semicondutor;

iii) Nas bandas no espectro Raman identificamos as correspondentes a um plasmon de maior energia, chamado aqui *plasmon superior* (uma espécie de plasmon intrasubbanda nas dadas condições de não-equilíbrio) e um de menor energia, uma espécie de plasmon acústico que temos chamado *plasmon inferior*. Identificamos também duas bandas que caracterizam os dois contínuos de excitações de partículas individuais, o de elétrons e o de buracos;

iv) A partir da posição dos picos nas bandas do espectro calculado numericamente, derivamos o equivalente às relações de dispersão das excitações elementares no sistema, mostrando que a correspondente ao plasmon inferior é da forma linear $\omega_l \cong v_l Q$, enquanto que a correspondente ao plasmon superior tem a forma $\omega_u \cong \sqrt{\xi} Q \sqrt{|\log(QR)|}$. A posição dos picos das excitações de partículas individuais também tem uma dependência linear com Q ;

v) Num outro enfoque, igualando a zero a parte real da função dielétrica, obtivemos uma expressão analítica (no limite $QR \ll 1$) para a relação de dispersão do plasmon superior na forma $\omega_u \cong \sqrt{\xi} Q \sqrt{|\log(QR)|}$ (i.e., precisamente aquela do item iv) e determinamos a dependência do coeficiente ξ com a intensidade da radiação;

vi) Mostramos que a quantidade ξ é positiva no regime de baixas intensidades e apresenta uma dependência simples na forma $\xi \propto I_f^{1/2}$. Por outro lado, se o semicondutor for dopado tipo p, o coeficiente ξ atinge um máximo a altas intensidades para finalmente decrescer até se anular numa dada intensidade crítica, I_c . Além desta intensidade a frequência de oscilação, ω_u , se faz complexa, fato que se presume esta relacionado a uma mudança de regime no movimento do

plasmon superior, passando de ser oscilatorio amortecido a super amortecido.

Capítulo 7

Conclusões e Comentários

Nesta tese temos desenvolvido um estudo de alguns aspectos da termodinâmica estatística irreversível, isto é, a termodinâmica de não-equilíbrio associada a um formalismo estatístico microscópico, de sistemas abertos (dissipativos). Baseamos nosso estudo no Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE) o que nos permitiu obter as equações de transporte para as quantidades relevantes que caracterizam o estado macroscópico do sistema fora do equilíbrio. O MOENE está baseado numa generalização, a situações de não-equilíbrio, do algoritmo do *ensemble* de Gibbs e nas ideias de Boltzmann, e se apresenta como o formalismo mais efetivo para tratar com processos de transporte quântico não-lineares em sistemas abertos. Embora tem sido propostas várias aproximações para o método, nosso estudo está baseado na aproximação devida a Zubarev. Temos desenvolvido estudos adicionais sobre a chamada Termodinâmica Estatística Informacional (TEI), consistindo, principalmente, na determinação do espectro de autovalores do Operador Entropia Estatística Informacional, uma quantidade que joga um papel central na teoria do MOENE. Nos últimos anos, o método tem sido aplicado com sucesso numa grande variedade de situações experimentais, em particular na

área de plasma fotoinjetado em semicondutores. Como aplicação do formalismo temos estudado as propriedades ópticas de semicondutores polares, de gap direto, sob a ação constante de radiação eletromagnética na região do ultravioleta.

No Capítulo 2, após uma descrição dos fundamentos da teoria, temos desenvolvido um estudo relacionado a aspectos formais da teoria do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio. Temos estudado o espectro de autovalores do *Operador (Hermitiano) de Entropia de Informação*, $\hat{S}(t)$, uma quantidade que joga um papel central na teoria do OENE devido a que está relacionado ao operador auxiliar através da relação $\bar{\rho}(t) = \exp\left(-\hat{S}(t)\right)$. Como descrito na Seção 2.2 o valor medio do operador de entropia informacional sobre o ensemble de não equilíbrio produz a Entropia Estatística Informacional, $\bar{S}(t)$, do sistema.

Em física da matéria condensada por regra geral o operador de entropia pode-se escrever como uma forma bilinear nos operadores de partículas individuais $a_k^\dagger$ e a_k . Nesta tese também temos trabalhado com uma forma quadrática para o operador de entropia, introduzida no Capítulo 4 [o argumento da exponencial na Eq.(4.19)], e vimos que as equações obtidas permitiram-nos fazer um estudo completo das propriedades macroscópicas do sistema, em termos dos processos microscópicos envolvidos. A diagonalização de $\hat{S}$ permite uma análise matemática diferente do problema encarado nesta tese. Efetivamente, podemos trabalhar com um operador $\bar{\rho}$ diagonal transformando o problema geral não-homogêneo (descrito pela Eq.(4.19)) ao mais simples do tipo estudado no Capítulo 3 [cf.Eq.(3.14)]. O motivo mais importante deste estudo, não obstante, tem a ver com um dos problemas fundamentais (e ainda abertos) da teoria do OENE, i.e., a interpretação física dos multiplicadores de Lagrange que introduz o processo de maximização. Uma interpretação física destes multiplicadores pode-se

dar em situações de equilíbrio e perto do equilíbrio só em casos muito específicos (por exemplo, a definição de quasi-temperatura ou quasi-potencial químico está baseada nas propriedades dos multiplicadores de Lagrange associados quando o sistema atinge o estado de equilíbrio: a quasi-temperatura converge à temperatura de equilíbrio do sistema e os quasi-potenciais químicos convergem aos potenciais químicos de equilíbrio). As equações obtidas neste trabalho [em especial as Eqs.(2.42)-(2.44) e (2.47)] oferecem um bom ponto de partida para uma possível interpretação física em condições mais gerais.

Como dito acima, a diagonalização do operador de entropia dado na equação (2.35) nos permite escrever o operador estatístico como uma exponencial da Eq.(2.38) que é formalmente igual ao operador definido no Capítulo 3 [cf.Eq.(3.14)]. Os novos operadores de partículas individuais, $\eta_k^\dagger$ e η_k são combinações lineares dos operadores $a_k^\dagger$ e a_k , mas dependem do tempo (estes novos operadores estão dados na representação de Schrödinger e a sua dependência temporal tem origem na evolução irreversível do sistema através dos coeficientes da transformação, $U_{kk'}(t)$).

Uma vez diagonalizado o operador $\hat{S}$ podemos obter uma expressão para a entropia informacional do sistema, $\bar{S}$, como dada na equação (2.41). Vemos que as populações, $\tilde{f}_k$, das partículas descritas pelos operadores $\eta_k^\dagger$ e η_k , tem a forma de distribuições de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein dependentes do tempo. A entropia informacional adquire uma forma universal com um aspecto similar à entropia termodinâmica para gases quânticos em equilíbrio. Podemos dizer, então, que a forma da entropia dada na Eq.(2.41) é uma generalização (uma extensão de equilíbrio), válida para líquidos quânticos sob qualquer condição porém em quanto podem ser descritos numa representação de partículas individuais. Até aqui os resultados são com-

pletamente gerais e notamos que todas as quantidades estão dadas em termos do espectro de autovalores $\{\lambda_k(t) + \phi(t)\}$ do operador $\widehat{S}$, cuja expressão, em termos dos multiplicadores de Lagrange, deve ser especificada. O resto do trabalho tem consistido em obter expressões explícitas dos autovalores em termos dos multiplicadores de Lagrange e, desta forma, fazer a conexão entre as variáveis extensivas (macrovariáveis) e as intensivas (multiplicadores de Lagrange).

Com o fim de simplificar o cálculo consideramos só sistemas normais ($B = 0$, na Eq.(2.35)) o que significa considerar apenas processos que conservam o número de partículas (no nosso análise não consideramos processos como os que aparecem na teoria da supercondutividade ou superfluidez, por exemplo, onde $B \neq 0$). Não obstante, nosso trabalho é suficientemente geral desde o ponto de vista físico (notemos que o operador entropia considerado nesta tese também está dentro desta classe) e pode-se estender sem dificuldades ao caso dos sistemas não-normais, seguindo as linhas descritas no Apêndice A.

O processo de diagonalização, no caso geral, é diferente para Fermions e Bósons; no caso de sistemas normais, não obstante, os dois tipos de partículas podem-se considerar conjuntamente. As equações (2.36) e (2.37) definem a transformação de operadores de partículas individuais $(a_k^\dagger, a_k \iff \eta_k^\dagger, \eta_k)$ que diagonaliza $\widehat{S}$.

Os elementos fora da diagonal, $\psi(t)$, da matriz $A(t)$ da forma bilinear, são nulos para sistemas homogêneos, entanto que para sistemas quase homogêneos são quantidades muito pequenas. Os autovalores λ_k da matriz A (lembramos que os autovalores do operador entropia informacional são $\lambda_k + \phi$) podem ser obtidos, então, como uma serie em potencias de ψ . Na Seção 2.3 obtivemos uma expressão dos autovalores até a ordem quadrática nestas variáveis [cf. Eq. (2.42)]. Neste ponto do cálculo foi possível expressar as populações de partículas (tanto

na representação definida por $a_k^\dagger, a_k$ como por $\eta_k^\dagger, \eta_k$) e a entropia estatística informacional, em termos das variáveis intensivas. As equações (2.43) e (2.44) mostram as populações de partículas em ambas representações até segunda ordem em ψ . Além mais, a equação (2.47) relaciona as medias dos operadores de Wigner-Landau com as variáveis intensivas até primeira ordem nas inhomogeneidades.

Os resultados obtidos na Seção 2.3 da tese podem ser aplicados numa análise da hidrodinâmica de um sistema de Fermions em contato com um banho de Bósons. Isto está apresentado no Apêndice A, onde se mostra em detalhe a transformação das quantidades $n_{kk'}$ (caso geral das $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}$ introduzidas no Capítulo 4) e as variáveis macroscópicas (densidades de partículas e energia, fluxos de partículas e energias, fluxos de fluxos, etc). Esta conexão é fundamental para fazer um estudo da hidrodinâmica quântica (a associada ao formalismo microscópico do OENE) de sistemas de muitos corpos afastados do equilíbrio.

No Capítulo 3 temos estudado a termodinâmica irreversível dos estados estacionários e a evolução temporal assintótica de um semicondutor em amostra volumétrica (*bulk*), quando submetido a ação contínua de radiação laser na região do ultravioleta. O estudo feito neste capítulo é de particular relevância porque mostra uma metodologia geral que pode-se aplicar, em principio, a qualquer outro sistema dissipativo descrito com o formalismo microscópico do OENE.

No modelo do semicondutor que consideramos aqui, os elétrons na banda de valência absorvem radiação eletromagnética e são excitados à banda de condução. Trabalhamos na representação elétron-buraco considerando cada um destes subsistemas como um líquido quântico em interação mútua e com o meio, movimentando-se no substrato de carga positiva formado

pelos íons da rede cristalina. Este plasma duplo relaxa sua energia em excesso (com respeito ao equilíbrio) por meio de dois mecanismos: recombinação radiativa e interação com os modos de vibração da rede. Como nosso interesse esteve centrado no estudo de semicondutores polares, desconsideramos as interações entre os elétrons e os fônons acústicos e transversais ópticos, em comparação com a interação de Fröhlich entre os elétrons e os fônons ópticos longitudinais. Neste estudo negligenciamos processos de ordem superior como recombinação não-radiativa, efeito Auger, interação radiação-fônon, autoabsorção, etc.

Neste primeiro enfoque do problema não estávamos interessados nos detalhes espaciais da densidade de carga no semicondutor e, por tanto, fizemos uso da versão mais simples da teoria, isto é, a versão que permite estudar sistemas espacialmente homogêneos. Desta forma obtivemos as equações de evolução da densidade *total* de energia e densidade *total* de partículas fotoinjetadas no sistema. As expressões explícitas para estas equações estão dadas, respectivamente, pelas Eqs.(3.15) e (3.22). O termo $\dot{E}_c^{(1)}$ corresponde à taxa de variação de energia dos portadores devido à sua interação com o campo externo; o termo $\dot{E}_c^{(2)}$ está relacionado à relaxação de energia devido à recombinação radiativa dos pares elétron-buraco, e o termo $\dot{E}_c^{(3)}$ corresponde à taxa de dissipação de energia devido à interação dos elétrons com os modos de vibração da rede. Na equação de evolução da densidade de partículas fotoinjetadas identificamos só os termos $\dot{n}^{(1)}$ e $\dot{n}^{(2)}$ que estão relacionados à absorção de radiação e à recombinação, respectivamente (o termo associado a interação com a rede cristalina é obviamente nulo devido a que a interação de Fröhlich conserva o número de elétrons em cada banda).

Os estados estacionários que possam aparecer no sistema, estão determinados pelas soluções das equações (3.15) e (3.22), no limite assintótico $t \rightarrow \infty$. Igualando a zero a parte direita

destas equações obtivemos a densidade fotoinjetada, n , e a quasi-temperatura, T_c^* , do sistema de portadores, nos estados estacionários.

A Figura 3.3 mostra a dependencia de n com a intensidade do laser, I_L , para um semiconductor intrínseco e dopado (tipo n e p) de GaAs a temperatura ambiente. Temos mantido a intensidade por baixo dos $10KWcm^{-2}$; para intensidades maiores deve-se mudar a hipótese de contato ideal entre o sistema e o reservatório já que, em condições experimentais típicas, a amostra aumentaria a sua temperatura. As intensidades consideradas aqui, não obstante, são suficientemente altas como para manter o sistema longe do equilíbrio, inclusive além do regime linear. Por outro lado, para justificar a imagem de liquido de Fermi do sistema de portadores que estamos usando, a intensidade deve ser suficientemente alta como para o sistema poder estar na fase metálica da transição de Mott (lembramos que em caso contrario, o sistema elétron-buraco forma um gás de excitons e não um plasma). Da Figura 3.3 vemos que, para uma intensidade de radiação e temperatura do banho fixas, a densidade fotoinjetada é menor para semicondutores dopados que para materiais intrínsecos. Para intensidades da ordem de $10KWcm^{-2}$, a densidade fotoinjetada é da ordem de $10^{18}cm^{-3}$, em semicondutores intrínsecos. A dependência da densidade fotoinjetada com a intensidade do laser, segue uma lei aproximada da forma $n \propto \sqrt{I_L}$. As curvas de densidade fotoinjetada em materiais dopados aparecem praticamente coincidentes na Figura 3.3, embora um estudo numérico detalhado mostra que a correspondente a materiais tipo n está levemente por cima da correspondente a semicondutores tipo p.

Na Figura 3.4 apresentamos a quasi-temperatura do sistema de portadores como função da intensidade do laser, nos estados estacionários. Devido às diferenças de massas efetivas entre

os buracos e os elétrons, para uma intensidade fixa da radiação, o sistema tipo p apresenta uma menor quasi-temperatura que a da amostra tipo n. Vemos que, à temperatura ambiente, o incremento da quasi-temperatura dos portadores, respeito à temperatura do banho, é menor que 0.5% ainda para altas intensidades de radiação. Este resultado mostra que tanto a recombinação radiativa como a interação com as vibrações da rede são mecanismos muito eficientes no processo de relaxação de energia. Esperamos, não obstante, que esta diferença de temperatura seja maior em semicondutores não-polares devido a que, neste caso, a interação anarmônica entre os elétrons e os fônons A e TO é mais fraca que a interação elétron-fônon LO. A mais, espera-se um aumento relativo maior da quasi-temperatura dos portadores para baixas temperaturas do banho ainda em semicondutores polares: A baixas temperaturas, é pequena a população de fônons por cada modo de vibração e, consequentemente, menos eficiente a relaxação total de energia para a rede.

Na Figura 3.5 se apresenta a contribuição de cada um dos termos da equação (3.15). Vemos que tanto a recombinação como a interação com a rede são processos igualmente efetivos na dissipação de energia, mostrando a importancia da interação de Fröhlich neste tipo de semicondutores. Vemos também que, para uma intensidade da ordem de $3KWcm^{-2}$, o sistema de portadores absorbe/relaxa energia com uma taxa da ordem de $10^3 erg ps^{-1}cm^{-3}$.

Fazendo uso da teoria da termodinâmica estatística irreversível [cf.Seção 2.2], calculamos a produção interna de entropia de informação, $\bar{\sigma}_i$, no sistema. Neste cálculo definimos como *sistema interno*, o subsistema formado pelos portadores e os fônons LO. Vemos na Figura 3.7 que esta quantidade é sempre positiva e, devido à diferença de massas efetivas entre elétrons e buracos, a produção interna de entropia é menor para o material tipo p do que para o tipo n (de

alguma forma, em termos estatísticos clássicos, esta-se gerando menos desordem por unidade de tempo quando o sistema tem um número maior de partículas pesadas).

Uma vez obtidos os estados estacionários fizemos uma análise da sua estabilidade frente a perturbações arbitrárias (pequenas) da quasi-temperatura e da densidade fotoinjetada. Obtivemos expressões explícitas [cf.Eqs.(3.41) e (3.42)] da evolução temporal assintótica para a inversa da quasi-temperatura, β_c , e n , mostrando que, independentemente da intensidade da fonte, os coeficientes de Lyapounov são reais e negativos. Isto demonstra que os estados estacionários *homogêneos* são estáveis independentemente das condições de não equilíbrio do sistema (lembramos que, no regime linear perto do equilíbrio, a estabilidade dos estados estacionários está garantida pelo *teorema de mínima produção de entropia* de Prigogine). A Figura 3.6 mostra a evolução assintótica (tempos longos) do sistema no espaço $\delta\beta_c$ vs δn . Mostramos que todas as trajetórias, independentemente das condições iniciais, atingem o estado estacionário ao longo de uma reta de pente positivo [cf.Eq.(31) no Apêndice B] determinada apenas por I_L (e também por T_B e $\hbar\omega$, consideradas fixas). Este comportamento assintótico é típico da classe de sistemas dinâmicos descritos por equações do tipo das Eqs.(3.38) e (3.39).

A termodinâmica irreversível impõe um limite à evolução fisicamente aceitável do sistema. Efetivamente, o *critério termodinâmico de evolução de Glansdorff-Prigogine* (na sua forma generalizada no formalismo da TEI) restringe o espaço das possíveis trajetórias no diagrama $\delta\beta_c$ vs δn . Impondo (de acordo a este critério) que a quantidade $d_I \bar{\sigma}_i / dt$, ou seja a variação temporal da produção interna de entropia informacional devida à taxa de variação dos parâmetros de Lagrange, seja negativa ao longo da evolução irreversível do sistema, podemos obter analiticamente, no limite de tempos longos, a região do espaço de fases dentro do qual o sistema esta

“obrigado” a evoluir. Na Figura 3.8 mostramos esta região (cone tracejado) que está limitada por duas retas a e c , cujas pendientes positivas também estão determinadas apenas pela intensidade da radiação incidente. A reta b , que define a evolução assintótica de qualquer uma das trajetórias no diagrama, está dentro da região permitida. Notamos que o critério implica que a densidade de partículas deve evoluir *monotónicamente* desde o estado inicial de preparação do experimento até o estado final (assintótico) estacionário. Por outro lado, a quasi-temperatura apresenta um *overshoot*, i.e. ao longo da evolução desde o estado inicial toma valores maiores que aquele correspondiente ao estado estacionário, $T_{c,ss}^*$.

Por último, calculamos numericamente a contribuição $d_Q \bar{\sigma}_i / dt$ dada na equação (3.48), isto é, a contribuição à mudança no tempo de $\bar{\sigma}_i$ devido à taxa de variação da derivada temporal das macrovariáveis Q . Mostramos que, ainda fora da região linear perto do equilíbrio, esta quantidade é sempre negativa ao longo da *evolução irreversível* do sistema. Como a produção interna de entropia é uma quantidade sempre positiva (embora isto foi demonstrado nos estados estacionários é claro, não obstante, que $\bar{\sigma}_i(t)$ será positiva na evolução assintótica do sistema), o teorema de mínima produção de entropia informacional se satisfaz sob qualquer condição de não-equilíbrio. Devemos enfatizar, porém, que este resultado não é geral e podem-se encontrar outros sistemas físicos onde o teorema não se satisfaz fora do regime linear. Desta forma temos mostrado que no caso de semicondutores sob ação de radiação electromagnética, a quantidade $\bar{\sigma}_i$ pode ser considerada uma função de estado de não equilíbrio do sistema, com a evolução no tempo deste dada, então, por um principio variacional.

Devido a que a região de trajetórias permitidas pode ser muito estreita (dependendo do particular estado estacionário considerado), o critério de evolução permite definir com muita

precisão a evolução assintótica do sistema sem necessidade de se ter que resolver o conjunto completo de complicadas equações diferenciais acopladas que, em geral, descrevem a evolução das macrovariáveis; isto envolve invariavelmente um grande trabalho computacional além da necessidade de se fazer hipóteses apropriadas sobre a condição inicial de preparação do sistema.

No Capítulo 4 consideramos uma versão mais geral da teoria, a que permite estudar o comportamento de sistemas espacialmente não homogêneos. Este capítulo forma o núcleo teórico central da tese no sentido que as equações obtidas aqui são de importância fundamental em todo o trabalho nos capítulos seguintes. O sistema físico que estudamos aqui é o mesmo que foi apresentado no capítulo anterior exceto que a fonte radia num espectro contínuo de energias (recuperando-se a iluminação por radiação laser como um caso particular). Devido a que nosso interesse aqui foi descrever o comportamento espacial da densidade de carga, $n(\mathbf{r}, t)$, dentro do semicondutor escolhemos, como variáveis apropriadas para a descrição do problema, o conjunto de operadores dinâmicos de Wigner-Landau, $c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}$ e $h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}^\dagger$, definidos na equação (4.10). Por questões práticas, porém, trabalhamos no espaço recíproco onde o problema se reduz a encontrar a equação de evolução para a transformada de Fourier, $n(\mathbf{Q}, t)$ [cf. Eq.(4.12)]. Desta forma, a equação de transporte para a densidade local de carga pode-se escrever [cf. Eq.(4.9)] como uma combinação linear, sobre todos os estados dentro da primeira zona de Brillouin, das equações de evolução para as medias (sobre o *ensemble* de não-equilíbrio), $n_{\mathbf{kQ}}^e$ e $n_{\mathbf{kQ}}^h$, dos operadores dinâmicos. Lembramos aqui que o potencial Coulombiano, por ser de longo alcance, joga um papel fundamental nas propriedades coletivas de sistemas de muitas partículas e portanto nas propriedades ópticas e processos de auto-organização como os descritos nos Capítulos 5 e 6.

As equações de transporte estão dadas nas Eqs.(4.20) e (4.21), com os termos J definidos nas Eqs.(4.22), (4.23), (4.26)-(4.28). Vale a pena salientar aqui que a forma destas equações não mudam com o confinamento quântico dos elétrons e no Capítulo 6 fizemos uso destas mesmas equações de evolução para estudar as propriedades de fios semicondutores. A diferença do caso homogêneo estudado no Capítulo 3, o $J^{(0)}$ não é nulo sendo a soma de um termo proporcional às excitações de partículas individuais, $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{(h)} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(h)}$, e de um termo proporcional à interação Coulombiana $\mathcal{V}(\mathbf{Q})$. Por outro lado, os termos $J^{(1)}$ são nulos e os $J^{(2)}$ contém as contribuições não-lineares, $\mathcal{N}$, (essencialmente produtos da forma $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{(h)} n_{\mathbf{k}'\mathbf{Q}'}^{(h)}$) além de levar em conta explicitamente as interações consideradas mais relevantes entre os diferentes subsistemas. Estas equações são as mais gerais que podem ser obtidas dentro da aproximação Markoviana na teoria de relaxação e permitem descrever, ao nível microscópico estatístico, todas as propriedades macroscópicas do sistema. A mais, por meio de uma transformação linear levando as variáveis $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{(h)}$ a variáveis macroscópicas (do tipo hidrodinâmicas) é possível desenvolver uma teoria *hidrodinâmica quântica generalizada* para sistemas de muitas partículas [cf.Apêndice A].

Uma vez obtidas estas equações, e usando diferentes tipos de aproximações, pudemos fazer um estudo detalhado das propriedades ópticas, essencialmente através do estudo analítico e numérico da função dielétrica de não-equilíbrio, $\epsilon(Q, \omega)$, do sistema eletrônico. Isto foi apresentado, no Capítulo 5, para o sistema volumétrico (*bulk*) e no Capítulo 6, para o caso do fio semicondutor.

Notamos que o número de equações integro-diferenciais, não-lineares e acopladas que descrevem o comportamento microscópico do sistema é da ordem do número de estados na primeira zona de Brillouin, fazendo muito difícil, praticamente impossível, qualquer tratamento

matemático rigoroso. Por isto procuramos a solução das equações (4.20) e (4.21) sob certas aproximações. Primeiramente notamos que os termos bilineares $\mathcal{N}$ nas Eqs.(4.27) e (4.28) podem ser negligenciados se as macrovariáveis $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{c(h)}$ são suficientemente pequenas, o que implica restringir a análise a sistemas espacialmente quase homogêneos [cf.Seção 2.3] (lembramos que isto *não* significa restringir o problema a uma condição de quase equilíbrio). Notamos, ainda, que se os termos de interação elétron-fônon forem negligenciáveis ($\mathfrak{M} = 0$ na Eq.(4.40)), podemos obter uma solução implícita do sistema de equações (4.20) e (4.21) em termos da função dielétrica de não-equilíbrio (dependente de $\mathbf{Q}$ e ω). Neste caso, a solução se obtém da diagonalização exata da matriz $\mathfrak{L}$, que é diagonal em blocos de 2×2 devido à aproximação dipolar nos elementos de matriz do potencial de interação elétron-radiação. Os cálculos numéricos que fizemos sugerem que esta aproximação é adequada se o vetor de onda $\mathbf{Q}$ estiver suficientemente longe do centro de zona (no Capítulo 5 estimamos quantitativamente as condições de validade desta aproximação). Por outro lado, no caso geral onde levamos explicitamente em conta a interação elétron-fônon, não é possível diagonalizar exatamente a matriz $\mathfrak{L} + \mathfrak{M}$ na Eq.(4.40) e, portanto, a inversa da matriz $\mathfrak{L} + \mathfrak{M}$ teve que ser calculada da maneira seguinte: A inversa desta matriz foi obtida como o quociente entre a matriz dos cofatores, $\text{cof}[\mathfrak{L} + \mathfrak{M}]$, e o determinante, $\det[\mathfrak{L} + \mathfrak{M}]$, e aproximando cada uma destas quantidades até segunda ordem nos elementos de matriz das interações (esta aproximação está dentro da usada no formalismo estatístico ao longo de toda a tese, isto é, a aproximação Markoviana na teoria da relaxação). Um cálculo explícito mostra que a solução achada satisfaz, efetivamente, $[\mathfrak{L} + \mathfrak{M}][\mathfrak{L} + \mathfrak{M}]^{-1} \cong \hat{1}$, até segunda ordem nas interações. A função dielétrica de não-equilíbrio obtida desta maneira está dada na equação (4.42) e, aparentemente, é a expressão mais geral obtida para este sis-

tema. Esta função descreve o comportamento dissipativo de um plasma duplo fotoinjetado e altamente excitado onde levamos em conta explicitamente todos os termos das interações relevantes presentes no sistema: recombinação radiativa, interação portador-radiação externa e interação de Fröhlich. A mais, a importante situação de iluminação por luz monocromática (laser) é recuperado como caso particular. Além disto, notamos que o cálculo não se restringe ao regime linear perto do equilíbrio e, sempre que possam ser negligenciadas as contribuições bilineares, a função dielétrica da Eq.(4.42) descreve o comportamento do sistema em condições de forte desequilíbrio.

Deve-se notar que um estudo detalhado e completo da função dielétrica dada na Eq.(4.42) (de especial relevância devido a que mostraria a influência dos fónons sobre as propriedades ópticas do sistema eletrônico) requer apenas resolver integrais tridimensionais sobre a primeira zona de Brillouin. Embora isto envolve um trabalho numérico complicado não apresenta qualquer problema conceitual adicional. Um estudo neste sentido está sendo desenvolvido atualmente.

No Capítulo 5 estudamos as propriedades ópticas e os processos de auto-organização do sistema eletrônico dentro do semicondutor, essencialmente através de uma análise numérica da função dielétrica de não-equilíbrio obtida no Capítulo 4. Assumimos que o vetor de onda $\mathbf{Q}$ está o suficientemente longe do centro de zona como para poder desconsiderar a interação elétron-fónon na equação (4.40), isto é, tomar $\mathfrak{M} \cong 0$ (em semicondutores de GaAs, o extremo de zona está em $Q \sim 5 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$, enquanto que as medidas de luminescência se fazem para $Q \lesssim 10^5 \text{cm}^{-1}$; o estudo numérico sugere que a aproximação que usamos aqui deixa de ser válida para $Q \lesssim 10^2 \text{cm}^{-1}$ e, portanto, os resultados apresentados neste capítulo (e no próximo) podem ser comparados com resultados experimentais no intervalo $10^2 \text{cm}^{-1} \lesssim Q \lesssim 10^5 \text{cm}^{-1}$).

Uma vez obtida a função dielétrica foi possível estudar numericamente a seção eficaz de espalhamento Raman do sistema de elétrons que, como se sabe, contém informação sobre todas as excitações elementares no sistema (modos coletivos de oscilação e excitações de partículas individuais). Neste capítulo também estudamos a possibilidade de emergência de uma transição morfológica no semicondutor, como produto de um processo de auto-organização do sistema de elétrons assistida pela interação Coulombiana de longo alcance.

As partes real e imaginária da função dielétrica de não-equilíbrio que usamos ao longo deste trabalho estão dadas, respectivamente, pelas equações (5.1) e (5.2). Notamos que os termos de interação $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}$ são soma de duas contribuições, uma contendo os efeitos da recombinação elétron-buraco e outra que dá conta da interação dos elétrons com o campo externo (este termo é proporcional à intensidade da radiação, I_f , de acordo ao nosso modelo para a densidade espectral da fonte definido pelas Eqs.(5.9) e (5.10)). É possível mostrar que, a baixas intensidades, a primeira contribuição é a dominante nos termos $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}$, entanto que em regimes de alta intensidade, pelo contrario, é o segundo termo que começa ser significativo e podemos, portanto, desconsiderar a primeira contribuição. A densidade espectral da fonte foi modelada como sendo constante para todas as frequências [cf.Eqs.(5.9) e (5.10)] com um *cut-off* superior de energia $E_M = 1.71\text{eV}$ (em GaAs a energia do *gap* é $E_G = 1.51\text{eV}$ e, portanto, o intervalo efetivo de absorção da radiação pelos elétrons é $\Delta E = 0.2\text{eV}$). Mostramos numericamente que as propriedades macroscópicas descritas nos Capítulos 5 e 6 não são muito sensíveis à largura ΔE exceto no limite de iluminação por fonte laser.

Mostramos analítica e numericamente que, independentemente das condições de não equilíbrio do sistema, a parte real da função dielétrica ($\text{Re } \epsilon$) é par em ω (real) e converge assintóti-

camente a 1 no limite de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$). A mais, $\text{Re} \epsilon$ apresenta um número par (ou zero) de raízes. Por outro lado, a parte imaginária da função dielétrica ($\text{Im} \epsilon$) é ímpar em ω entanto que no limite de altas frequências se anula. Comprovamos assim um resultado bem estabelecido na eletrodinâmica em meios materiais.

Estudos preliminares qualitativos mostravam (cf.Ref.[40]) que os estados espacialmente homogêneos de densidade de carga, que são estáveis a baixas intensidades de radiação, podiam apresentar uma instabilidade a altas intensidades. Neste capítulo temos estudado numericamente em detalhe a possibilidade de ocorrência de um fenômeno coletivo deste tipo no sistema eletrônico. Esta instabilidade, ou bifurcação das soluções estacionárias, se caracteriza pela formação de uma densidade espacial estática de carga dentro da amostra como consequência do processo de auto-organização dos elétrons assistido pelo potencial de interação Coulombiano. Esta transição morfológica está relacionada com a possibilidade da parte real da função dielétrica *estática* se anular. Quando o sistema está mantido fora do equilíbrio a função dielétrica estática pode-se fazer menor do que um e, eventualmente, se anular para uma intensidade crítica, I_c , da fonte. Mostramos que, efetivamente, a parte real da função dielétrica estática se anula para uma intensidade crítica só em semicondutores tipo p. Por outro lado, para um material intrínseco ou tipo n, esta quantidade permanece sempre maior do que um, não sendo possível a emergência de qualquer instabilidade no sistema.

Estudamos a possibilidade de se estabelecer uma estrutura senoidal de densidade de carga, e mostramos que os novos estados estáveis estão caracterizados por vetores de onda perto do extremo da primeira zona de Brillouin. Isto significa que a estrutura espacial consiste de ondas de pequeno comprimento de onda ($\lambda \sim 50 \text{ \AA}$ em GaAs). A medida que a intensidade

aumenta (além da intensidade crítica) um maior número de modos estáveis aparecem no sistema, aumentando o número de componentes na transformada de Fourier da densidade espacial de carga $n(\mathbf{r}, t)$. Para uma intensidade I' maior que I_c , a parte real da função dielétrica apresenta duas raízes, uma em $Q_m < Q_c$ e outra em $Q_c < Q_M$. Quanto maior é a intensidade da radiação incidente, tanto maior é Q_M (deslocando-se assintoticamente para o extremo de zona) e menor Q_m ; na intensidade crítica estas duas raízes são iguais, i.e., $Q_m = Q_c = Q_M$. Além disso, na intensidade I' a função dielétrica estática é negativa para todos os vetores de onda no intervalo $Q_m < Q_c < Q_M$, o que sugere, como discutido no Apêndice C, que na medida que a intensidade aumenta um maior número de componentes de Fourier da densidade espacial de carga se estabelecem no sistema levando o sistema a apresentar estruturas mais complicadas. Finalmente, um excesso dos modos estáveis levaria o sistema a apresentar um comportamento do tipo caótico que temos chamado, por analogia com a antiga teoria de Landau da turbulência, de *caos turbulento* (a este tipo de situação, Prigogine denomina de caos químico).

É importante relacionar qualitativamente esta *instabilidade* da distribuição espacialmente homogênea, com o estudo desenvolvido no Capítulo 3 onde mostramos a *estabilidade* dos estados estacionários homogêneos, independentemente do valor da intensidade da fonte. No Capítulo 3 estávamos interessados na estabilidade da densidade *total* de partículas e de energia dentro do semicondutor. Como foi mostrado, esta densidade é uma função monotonicamente crescente da intensidade da fonte e não apresenta qualquer instabilidade (frente a novas soluções da densidade *total* de carga). É claro, então, que esta estabilidade deve-se manter ainda no estudo não-homogêneo desenvolvido no Capítulo 5. Efetivamente, a densidade de partículas fotoinjetadas é a mesma que a achada no Capítulo 3, mas se *redistribui* no espaço dentro do semicondutor

na forma de densidade estática de carga.

Para valores característicos de GaAs a temperatura ambiente, a intensidade crítica estimada é da ordem de $I_c \sim 10^9 \text{ KW cm}^{-2}$, um valor extremamente alto para as condições de excitação contínua que estamos considerando. Este elevado valor de intensidade está relacionado à relativa pouca eficiência no mecanismo de absorção de radiação pelo sistema eletrônico. Esta predição teórica mostra que, embora as equações cinéticas não lineares que descrevem o comportamento do sistema de portadores estabelecem a possibilidade de emergência de uma ordem morfológica no sistema, este fenômeno não seria observável no laboratório. Este estudo mostra, também, que uma instabilidade deste tipo poderia acontecer ainda em sistemas onde a excitação eletrônica seja produzida (ou assistida) por um mecanismo diferente à absorção de radiação eletromagnética. Aparentemente sistemas biológicos (como as proteínas, por exemplo) possam ser adequados para um estudo experimental dado que, neste caso, a interação química entre o sistema e o ambiente parece jogar um papel fundamental e poderia, talvez, levar ao aparecimento do fenômeno em condições realísticas.

Para entender corretamente os resultados obtidos no estudo das propriedades ópticas do semicondutor apresentados nos Capítulos 5 e 6 devemos ter presente as características particulares do sistema estudado. Nos experimentos típicos de luminescência o sistema está ou num estado inicial de preparação de equilíbrio termodinâmico ou, eventualmente, afastado do equilíbrio por meio de um *pulso* laser (neste último caso —experimentos ditos de bombeamento e prova— em geral se estuda a evolução temporal das propriedades ópticas até o sistema atingir o estado final de *equilíbrio* com o ambiente). No estudo teórico que estamos desenvolvendo aqui, não se permite o sistema atingir um estado final de equilíbrio, mas é mantido continuamente

afastado dele (inclusive além do regime linear) bombeando constantemente energia por meio de uma fonte externa. Tanto como podemos saber ainda não tem sido feito estudos experimentais nestas condições de não-equilíbrio e, por tanto, não podemos comparar diretamente nossos resultados teóricos com os experimentais. Esperamos que os resultados teóricos apresentados nesta tese motivem um estudo experimental nesta área, o que seria de grande valor pois permitiria comprovar os resultados teóricos derivados e, o mais importante, testar o formalismo do MOENE.

A Figura 5.1 mostra o comportamento característico da função dielétrica de não-equilíbrio, com a frequência ω . A parte real apresenta quatro raízes para Q perto do limite de zona. A medida que Q diminui, as duas raízes menores juntam-se e desaparecem ficando apenas as duas raízes maiores. Estas duas raízes, existem para todo Q , e definem, como se faz evidente do espectro Raman, duas excitações elementares do sistema: a menor das raízes tende a zero no limite homogêneo $Q \rightarrow 0$, entanto que a maior delas tem um limite finito positivo quando Q vai para zero (este limite corresponde à frequência de plasma ω_{pl} depende da intensidade da radiação). Por outro lado, a parte imaginária da função dielétrica apresenta duas bandas com picos bem definidos para Q perto do extremo de zona que, na medida que o vetor de onda diminui, juntam-se numa banda única que permanece até o centro de zona.

Na Figura 5.2 apresentamos o espectro Raman do sistema para uma intensidade da fonte $I_f = 10KWcm^{-2}$ e temperatura $T_B = 300K$. Nestas figuras não se apresenta a banda de alta frequência correspondente ao plasmon óptico. Na Figura 5.2a ($Q = 10^5cm^{-1}$) aparecem três bandas com picos bem definidos, o mais intenso, centrado em $\hbar\omega \sim 3.1meV$, foi identificado como o correspondente ao plasmon acústico. Este modo coletivo de oscilação, que corresponde

ao movimento em fase dos dois plasmas, foi medido inicialmente por Pinczuk et al. (cf.Ref.[36]) a baixas temperaturas. Na referência [37] este modo coletivo foi obtido, no estado estacionário do sistema, no limite ultra quântico por excitação contínua com radiação laser. As outras duas bandas que aparecem na Figura 5.2a correspondem aos contínuos de excitações de partículas elementares: o de elétrons, com um pico centrado em $\hbar\omega \sim 8.7meV$, e o de buracos, com um pico centrado em $\hbar\omega \sim 0.6meV$. A medida que Q diminui, as quatro bandas deslocam-se para frequências menores, enquanto que a correspondente ao modo acústico diminui sua intensidade, ficando oculta pela banda de elétrons. Isto se observa claramente nas Figuras 5.2b e 5.2c.

Na Figura 5.3 mostramos a posição dos picos nas bandas do espectro Raman como função do vetor de onda. A relação de dispersão do plasmon óptico tem um comportamento do mesmo tipo que o descrito na equação (4.38) (relembremos que a frequência de plasma, neste caso, é dependente da intensidade da radiação e, no regime de intensidades estudados, a sua dependência é da forma $\omega_{pl} \propto I_f^{1/4}$). A relação de dispersão do modo acústico tem um comportamento linear, e sua velocidade também é dependente da intensidade. A posição dos picos nas bandas características dos contínuos de excitações elementares segue também uma lei linear.

No Capítulo 6 temos estudado o comportamento dissipativo de um sistema eletrônico com confinamento quântico em duas dimensões, o chamado fio quântico. Durante os últimos anos os sistemas eletrônicos de baixa dimensionalidade tem sido objeto de grande interesse devido à sua atrativa possibilidade de aplicação tecnológica. O progresso notável nas técnicas de fabricação permite testar tanto métodos teóricos como experimentais na área de transporte eletrônico em matéria condensada. O estudo desenvolvido neste capítulo mostra a influencia da radiação externa nas propriedades ópticas de fios semicondutores. Consideramos um cilindro de GaAs,

de raio R , em contato com um banho térmico à temperatura T_B , sob iluminação contínua com luz ultravioleta. Na versão homogênea do MOENE obtivemos, de forma análoga ao feito no Capítulo 3, a dependência da densidade fotoinjetada, n , com a intensidade da radiação laser, I_L .

Para uma dada quasi-temperatura dos portadores, T_c^* (que, como mostrado no Capítulo 3 para material em *bulk*, é praticamente coincidente com a temperatura do banho), obtivemos uma expressão analítica para a densidade em função da intensidade, para semicondutores intrínsecos e dopados [cf. Eq.(6.17)]. Mostramos que esta dependência segue uma lei simples da forma $n \propto \sqrt{I_L}$, um resultado que foi obtido numericamente no Capítulo 3 para sistemas com extensão volumétrica (*in bulk*). Notamos que a expressão obtida no Capítulo 6 é geral, no sentido que foram consideradas todas as subbandas que tem origem no confinamento quântico do sistema eletrônico. A Figura 6.1 mostra n vs I_L para diferentes quasi-temperaturas, $T_c^* = 3K, 30K, 300K$ (no Apêndice D se apresenta uma curva para $T_c^* = 70K$) e diferentes diâmetros d do fio. Podemos ver que, para uma intensidade e temperatura fixas, quanto maior d , tanto maior a densidade linear fotoinjetada. Este é um resultado esperado já que, quanto maior o diâmetro, maior será a energia absorvida no volume e também tanto menor a diferença de energia entre subbandas.

A Figura 6.2 mostra, para uma intensidade $I_L = 100Wcm^{-2}$, a dependência de n com d . Para todos os valores considerados ($50 \text{ \AA} < d < 800 \text{ \AA}$) esta dependência pode ser razoavelmente ajustada por um polinômio quadrático em d . Vemos também que a densidade fotoinjetada aumenta com a temperatura dos portadores. Uma vez obtida n como função da intensidade pudemos fazer um estudo das propriedades ópticas do sistema.

Para estudar as propriedades ópticas do sistema, consideramos condições tais que a população da subbanda de menor energia fosse muito maior que a das subbandas de energias superiores. Este modelo está justificado se tanto o diâmetro do fio como a temperatura do banho e a intensidade da fonte (que determina a densidade de partículas no sistema) são adequadamente limitadas. Para os cálculos numéricos usamos $I_f \sim 100 W cm^{-2}$, $T_B \sim 3$ K e $d \sim 500$ Å, o que implica fotoinjetar uma densidade de partículas da ordem $n \sim 10^5 cm^{-1}$. Neste modelo, determinamos a relação de dispersão de um modo coletivo de oscilação [cf. Eq.(6.21)] que chamamos *plasmon superior*. Este modo coletivo é análogo ao conhecido plasmon intrasubbanda que foi observado experimentalmente pela primeira vez por Goñi et al. na Ref.[47]. Na Figura 6.3 apresentamos, para fins de comparação, as medidas experimentais da Ref.[49]. A frequência do plasmon superior depende das condições de não equilíbrio do sistema através do coeficiente ξ , cuja expressão geral apresentamos na Eq.(6.24). Os coeficiente α 's [cf. Eq.(6.23)] contém os termos de interação portador-radiação, $A_{kQ}^{\epsilon(h)}$.

Foi mostrado que, no regime de baixas intensidades, ξ é uma quantidade positiva e pode-se escrever na forma dada na Eq.(6.24). A sua dependência com a intensidade segue uma lei simples da forma $\xi \propto I_f^{1/2}$, o que implica que a frequência do modo de plasma segue uma lei do tipo $\omega_u \propto I_f^{1/4}$. Por outro lado, no regime de altas intensidades, ξ está dado na Eq.(6.25). Se o semiconductor for do tipo p, aparece no sistema um comportamento muito peculiar: Na medida que a intensidade aumenta ξ se afasta da lei simples $\xi \propto I_f^{1/2}$, atinge um máximo e finalmente começa diminuir para finalmente se anular numa intensidade crítica I_c (este resultado analítico foi também testado numericamente): Embora a baixas intensidades da fonte, um aumento da intensidade implica num aumento da frequência de oscilação do plasmon (para um vetor de onda

Q fixo), a altas intensidades, um aumento desta produz um amortecimento do modo coletivo até se estabelecer no sistema uma onda estática de carga. Além da intensidade crítica, o valor de ξ se faz negativo e, portanto, a frequência ω imaginária. Todo isto sugere que o movimento do plasmon superior apresenta uma mudança de regime que vai de oscilatório amortecido a sobre amortecido, um fenómeno similar ao obtido no caso tridimensional na Ref.[46].

Na Figura 6.4 pode-se ver o comportamento típico das partes real e imaginária de função dielétrica do sistema quasi-unidimensional no modelo considerado [cf.Eq.(13) no Apêndice D]. Estas curvas foram obtidas com parâmetros do semiconductor GaAs. A parte real da função dielétrica não apresenta raízes para Q perto do extremo da primeira zona de Brillouin. A medida que o vetor de onda diminúe, aparecem dois zeros, o maior dos quais determina a frequência do plasmon superior (pode ser comprovado numericamente que esta raiz tem uma dependência com Q na forma dada pela Eq.(6.21)). Por outro lado, a parte imaginária apresenta duas bandas estreitas para Q perto do extremo de zona que, na medida que o vetor de onda diminúe, superpõem-se numa banda única que permanece até o limite homogêneo $Q \rightarrow 0$.

A Figura 6.5 mostra o espectro Raman do sistema de portadores para varios valores de Q no intervalo $2 \times 10^3 cm^{-1} < Q < 10^5 cm^{-1}$. O espectro mostra quatro bandas que determinam as possíveis excitações elementares no sistema. Aquela com um pico em alta frequência, muito bem definido (para este valor de ω a parte imaginária de função dielétrica é muito pequena) corresponde ao plasmon superior. A mais baixas frequências aparecem outras três bandas de pouca amplitude (mostrados em detalhe no quadro interior das figuras). Aquela com o pico de menor energia (centrado em $\hbar\omega \sim 0.01 meV$ na Figura 6.5a) foi identificada como a correspondente às excitações de buracos individuais. A banda com o pico de maior energia (centrado

em $\hbar\omega \sim 0.12\text{meV}$ na Figura 6.5a) corresponde ao contínuo de elétrons. Uma terceira banda, correspondente a um modo coletivo de oscilação aparece bem definida na Figura 6.5d e com um pico centrado em $\hbar\omega \sim 0.006\text{meV}$, é identificada como um modo tipo acústico que denominamos de plasmon inferior (nas Figuras 6.5a-c pode-se observar que a banda correspondente a este modo coletivo está submerso no contínuo de elétrons).

Finalmente na Figura 6.6 apresentamos a posição dos picos nas bandas no espectro Raman em função do vetor de onda Q . Pode-se mostrar que a relação de dispersão do plasmon superior é da forma dada na Eq.(6.21), enquanto que a relação de dispersão do plasmon inferior é linear, $\omega_l \cong v_l Q$, com uma velocidade de grupo v_l dependente da intensidade da fonte. A posição dos picos correspondentes aos contínuos de elétrons e buracos também segue uma lei linear com Q . Notamos que a energia do plasmon inferior pode ser maior ou menor que as dos contínuos de elétrons e buracos, dependendo da intensidade da radiação incidente (em particular, na Figura 6.6 este plasmon tem energia maior). Este resultado é diferente daquele nos casos de sistemas com extensão volumétrica estudados nos capítulos anteriores, quando o pico característico do plasmon acústico está entre os dois contínuos, independentemente das condições de não equilíbrio do sistema.

Apêndice A

The Informational-Statistical-Entropy Operator in a Nonequilibrium Ensemble Formalism [49].

The Informational-Statistical-Entropy Operator in a Nonequilibrium Ensemble Formalism

Sergio A. Hassan*, Aurea R. Vasconcellos and Roberto Luzzi

*Instituto de Física 'Gleb Wataghin',
Universidade Estadual de Campinas, Unicamp
13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

We study the eigenvalue spectrum of the Informational-Statistical-Entropy Operator, a quantity that plays a fundamental role in the Nonequilibrium Statistical Operator Method. We obtain explicit expressions for the informational entropy for inhomogeneous nonequilibrium (dissipative) systems, relevant for the study of its nonclassical nonlinear hydrodynamics. Expressions for the single-particle dynamical matrix and, in particular, for the distribution functions of quasi-particles, in conditions arbitrarily away from equilibrium, are also derived. We apply the results considering some aspects of the hydrodynamics of a Fermion system in weak interaction with a thermal bath of Bosons.

PACS: 05.70.Ln/82.20.Mj/82.20.Db/47.35.Ti

KEY WORDS: Nonequilibrium Statistical Mechanics; Informational Entropy; Statistical Irreversible Thermodynamics; Nonlinear Kinetic Theory.

* e-mail: mago@ifi.unicamp.br

Group Home Page: <http://aurea.ifi.unicamp.br/index.html>

1 Introduction

Along recent decades, a good deal of efforts have been devoted to the study of the question of the irreversible evolution of macroscopic systems (for example, see [1-3]). In particular, this involves nonequilibrium thermodynamics and kinetic theory of dynamical systems. Presently, there exist several approaches to irreversible thermodynamics, which are developed along different points of views [4]. For equilibrium thermodynamics, the formalism derived in the framework of Gibbs' ensemble algorithm of equilibrium statistical mechanics is by itself richer than the phenomenological approaches, and it is also the point of departure of a whole array of generalizations [4]. A case in point is the overcoming of the static limitations of thermostatics. In the case of Classical Irreversible Thermodynamics [5] there exists such statistical-mechanical description in terms of a thermo-kinetic associated to the linear response function theory and Kubo's and Mori's formalisms (for example, see [6]). Such successful applications of Gibbs' ensemble algorithm, clearly suggest to look after a possible statistical mechanical theory that could provide microscopic foundations to irreversible thermodynamics of systems arbitrarily away from equilibrium. This is the case of the so-called Informational-Statistical Thermodynamics (IST; also dubbed Information-theoretic Thermodynamics); for example, see [7]. It is based on generalizations of the ideas set forth by Boltzmann and Gibbs, allowing for the construction of the so-called Nonequilibrium Statistical Operator Method (NESOM for short). This method was pioneered by, among others, Kirkwood, Green, Zwanzig and Mori [8-11]. Different approaches have been based on either heuristic ar-

guments or projection operator techniques. A variational principle —which seemingly provides a unification for the different approaches— can be also derived [12-15] which is related to the principle of maximization of the informational entropy (MaxEnt for short). The MaxEnt-NESOM appears as a powerful, concise, soundly based, and elegant formalism of a broad scope to deal with systems arbitrarily away from equilibrium, as a far-reaching generalization of Gibbs approach [16]. The use of the method in situations of equilibrium and near equilibrium (linear regime) is already a textbook matter [17]. To cover general nonlinear nonequilibrium processes (non-linear regime), the formalism has been largely developed by several authors, and the most appealing approach is the one due to Zubarev, initiated in the sixties, which is described in the books of references [18,19]. MaxEnt-NESOM provides a nonlinear kinetic theory of large scope (for example, see [13,15,18-21]). A number of successful applications of the method to the study of experiments in the area of nonlinear transport and nonlinear relaxation effects in the photoinjected plasma in semiconductors and biophysical systems are presently available (for example see [22] and [23] respectively). The method also provides a framework for the construction of a nonclassical nonlinear hydrodynamics [24], and the already mentioned IST [7].

The present paper deals with the study of the so-called *informational entropy operator*, a quantity which plays a fundamental role in the formalism; its average value over the nonequilibrium ensemble produces the *informational entropy* of the system. We consider the case of a fluid of single quasi-particles, like those arising in the field of solid state matter where a quite relevant example is the case of the photoinjected

plasma in semiconductors (e.g. Ref.[22]). The treatment includes normal as well as super systems (namely, fermion systems described in Hartree-Fock-Bogoliubov representations and those including Bogoliubov-Gorkov-Cooper-like pairs, respectively), and also coherent bosons states (as photons in lasers and phonons in highly excited semiconductors). The diagonalization of the informational-entropy operator allows to introduce a new quasi-particle representation, with their field operators depending on the time evolution of the nonequilibrium (dissipative) thermodynamic macrostate of the system. In this way one obtains a quite convenient thermo-mechanical statistical description of the macroscopic state of many body systems which are, in principle, in arbitrarily away-from-equilibrium conditions. We illustrate the case with a brief description of application to the thermo-hydrodynamics (that is, the hydrodynamics based on MaxEnt-NESOM-founded irreversible thermodynamics) of a fluid of single-particle fermions (e.g., carriers in the photoinjected plasma in semiconductors).

The paper is organized as follow: Section 2 includes a description of the process of diagonalization of this operator, deriving its time-dependent eigenvalue spectrum and the average values of the Wigner-Landau single-particle dynamical operator. In section 3 we consider a particular case concerned with the hydrodynamic processes of a fermion system in weak interaction with a thermal bath of bosons. In section 4 we summarize the results.

2 Diagonalization of the Informational Entropy Operator

2.1 Theoretical Background in Brief

The first, and fundamental, step in MaxEnt-NESOM is the choice of the basic set of variables deemed appropriate for the characterization of the macroscopic state of the system. This involves a description in terms of a set of mechanical quantities $\hat{P}_1, \hat{P}_2, \dots, \hat{P}_n$, (Hermitian operators representing Hamiltonians, number operators, field operators, etc). The nonequilibrium statistical operator, $\varrho(t)$, depends on these quantities. The thermodynamic state of the system at time t is characterized by the set of macrovariables $Q_1(t), \dots, Q_n(t)$, which are the averages of the $\hat{P}_j$, i.e. $Q_j = \text{Tr} \{ \hat{P}_j \varrho(t) \}$ (energies, numbers of particles, densities, etc). The procedure for building the nonequilibrium statistical operator in terms of the set of basic variables $\{ \hat{P}_j \}$ can be found in several references [12-15,18-20,25,26]. For our purpose here suffices it to say that once the basic set $\{ \hat{P}_j \}$ has been chosen, the nonequilibrium statistical operator $\varrho(t)$ is built using the principle of maximization of the informational entropy with an *ad hoc* hypothesis which introduces irreversible evolution from an initial condition of preparation of the system (see in particular [13,14] and the forthcoming [26]). Summarizing for later use, in the particular case of Zubarev's approach to the method [18,19] the operator $\varrho(t)$ is given by

$$\varrho(t) = \exp \left\{ -\hat{S}(t, 0) + \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \hat{S}(t', t' - t) \right\}, \quad (1)$$

where

$$\hat{S}(t, 0) = -\log \bar{\varrho}(t, 0) , \quad (2)$$

and

$$\hat{S}(t', t' - t) = e^{-\frac{1}{\hbar}(t'-t)\hat{H}} \hat{S}(t, 0) e^{\frac{1}{\hbar}(t'-t)\hat{H}} , \quad (3)$$

with $\hat{H}$ being the system Hamiltonian and $\bar{\varrho}$ is an auxiliary operator (or coarse-grained part of ρ , sometimes referred to as an “instantaneous” or “frozen” quasi-equilibrium distribution), having the Generalized Gibbsian canonical-like form

$$\bar{\varrho}(t', t' - t) = \exp \left\{ -\phi(t') \hat{1} - \sum_{j=1}^n \int d^3\mathbf{r} F_j(\mathbf{r}, t') \hat{P}_j(\mathbf{r}, t' - t) \right\} . \quad (4)$$

where $\hat{1}$ is the identity operator and a possible spacial dependence has been explicitly indicated. In Eq.(1) ε is a positive infinitesimal quantity that goes to zero after the calculation of averages has been performed; this corresponds to a breaking of the time-reversal symmetry in Liouville equation (see [18,19,13-15,26]). We recall that ρ of Eq.(1) can be separated into two parts, namely

$$\varrho(t) = \bar{\varrho}(t, 0) + \varrho'(t) , \quad (5)$$

where $\bar{\varrho}(t, 0)$ [cf. Eq.(4)] corresponds to a quasi-conserved part (relaxation effects are absent), while $\varrho'(t)$ is the part responsible for the irreversible evolution of the system. In Eq.(4), the scalar ϕ ensures the normalization of $\bar{\varrho}$, and the F_j (as well as ϕ) are the Lagrange multipliers that the variational principle MaxEnt introduces. It may be noticed

that $\phi(t)$, in analogy with the case of equilibrium, can be considered as the logarithm of a nonequilibrium partition function, and the $F_j(t)$ are the intensive nonequilibrium thermodynamic variables in IST, which completely describe the macroscopic state of the system. Variables F_j are related to the macrovariables Q_j through the relation [18,19,13-15]

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = Tr \left\{ \hat{P}_j(\mathbf{r}) \varrho(t) \right\} = Tr \left\{ \hat{P}_j(\mathbf{r}) \bar{\varrho}(t, 0) \right\} \quad (6)$$

where is understood that the limit ε going to $+0$ follows after calculation of the trace. The method allows for the construction of generalized transport equations for these Q_j [21] which typically are of the form

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_j(\mathbf{r}, t) = -\text{div} \mathbf{I}_j(\mathbf{r}, t) + \xi_j(\mathbf{r}, t) , \quad (7)$$

where $\mathbf{I}_j$ is interpreted as the flux of quantity Q_j [27,28], and ξ_j accounts for sources of such quantity. The Lagrange multipliers that the method introduces are intensive macroscopic variables thermodynamically conjugated to the basic ones, $\{Q_j\}$, in the sense that $Q_j(\mathbf{r}, t) = -\delta\phi(t)/\delta F_j(\mathbf{r}, t)$, where δ stands for functional derivative [29].

2.2 The Informational-Statistical-Entropy Operator

Let us now consider the *informational-statistical-entropy* given by [7,13,18]

$$\bar{S}(t) = -Tr \left\{ \varrho(t) P(t) \log \varrho(t) \right\} , \quad (8)$$

where $P(t)$ is a time-dependent projection operator, which, at time t , projects the logarithm of the statistical operator over the subspace of the basic dynamical variables, and having the property that [13,30]

$$P(t) \log \varrho(t) = \log \bar{\varrho}(t, 0) . \quad (9)$$

This means, on the one hand, to express $\bar{S}(t)$ in terms of only the set of basic macrovariables Q_j that define the thermodynamic space of macroscopic states of the system and, on the other hand, to project the full statistical operator on the informational space of dynamical variables $\{\hat{P}_j\}$; the geometrical-topological aspects of the question are discussed by Balian et al. [31].

Consider again Eq.(8); we can see that this informational entropy is given by the average value over the nonequilibrium ensemble of the quantity

$$\hat{\bar{S}}(t) = -P(t) \log \varrho(t) = -\log \bar{\varrho}(t, 0) , \quad (10)$$

which we call the *informational-statistical-entropy operator*. It may be noticed that if $\hat{L}$ is the Liouville operator of the system, it follows that

$$\bar{\sigma}(t) = d\bar{S}(t)/dt = Tr \left\{ i\hat{L}\hat{\bar{S}}(t)\varrho(t) \right\} , \quad (11)$$

where $\bar{\sigma}(t)$ is the *informational-statistical-entropy production*, and it allows us to intro-

duce the *informational-statistical-entropy production operator*, i.e.,

$$\hat{\overline{\mathcal{S}}}(t) = i\hat{L}\hat{\overline{S}}(t) = -i\hat{L}\log \overline{\varrho}(t,0) = -i\hat{L}P(t)\log \varrho(t) . \quad (12)$$

In following sections we study the eigenvalue spectrum of the informational entropy operator defined in Eq.(10).

2.3 The Spectrum of the Informational-Statistical-Entropy Operator

In this section we analyze the spectrum of the time-dependent eigenvalues of the informational entropy operator $\hat{\overline{S}}(t)$. For that purpose, we first note that we can write

$$\begin{aligned} \overline{S}(t) &= -Tr \{ \varrho(t) \log \overline{\varrho}(t,0) \} = Tr \left\{ \varrho(t) \hat{\overline{S}}(t) \right\} = \\ &= \phi(t) + \sum_{j=1}^n \int d^3\mathbf{r} F_j(\mathbf{r},t) Tr \left\{ \hat{P}_j(\mathbf{r}) \varrho(t) \right\} , \end{aligned} \quad (13)$$

after using Eqs.(3), (8) and (9). Therefore, instead of Eq.(10) we can alternatively write

$$\hat{\overline{S}}(t) = \phi(t)\hat{1} + \sum_{j=1}^n \int d^3\mathbf{r} F_j(\mathbf{r},t) \hat{P}_j(\mathbf{r}) . \quad (14)$$

We consider now the case when the dynamical quantities $\hat{P}_j$ are single-particle operators, and then they can be expressed by linear combinations of products of pairs of creation and annihilation operators, $a_k^\dagger$ and a_k , in single-particle states (where k stands for the corresponding set of quantum numbers). This covers, besides others, the quite

relevant case of the physics of solid state matter, and, particularly, the one of semiconductors which are of large interest at the purely scientific as well as technological levels. The single-particles involved are, for example, Landau quasi-electrons in band states, phonons, plasmons, magnons, polaritons (either excitonic or lattice vibrational), and so on. According to the results of Appendix A, we can write Eq.(14) in the form

$$\hat{\tilde{S}}(t) = \phi(t)\hat{1} + \sum_{k,k'} \left\{ A_{k,k'}(t)a_k^\dagger a_{k'} + \frac{1}{2}B_{k,k'}(t)a_k a_{k'} + \frac{1}{2}B_{k,k'}^*(t)a_k^\dagger a_{k'}^\dagger \right\}, \quad (15)$$

where A and B depend on time through the Lagrange multipliers $F_j(t)$. This implies to consider normal systems (taking $B = 0$), as well as non-normal ones ($B \neq 0$). In the case of bosons, Eq.(15) may include terms linear in $a^\dagger$ and a , but they can be eliminated by means of a Glauber-like transformation to coherent states [32] and the form of Eq.(15) is recovered (for example the case of coherent optical phonons in semiconductors [33,34]). We consider here only normal systems. This is a simplified but frequent case in solid state and hydrodynamics (see a particular example in section 3). The extension to non-normal systems can be made following the general procedure [35,36] under the same lines presented in Appendix A. In the case considered here we must look for the eigenvalues of

$$\hat{\Gamma}(t) = \hat{\tilde{S}}(t) - \phi(t)\hat{1} = \sum_{k,k'} A_{k,k'}(t)a_k^\dagger a_{k'}, \quad (16)$$

and, clearly, once $\hat{\Gamma}$ is diagonalized, so is $\hat{\tilde{S}}$. If we call λ_m the eigenvalues of $\hat{\Gamma}$ then, $\lambda_m + \phi$ are those of $\hat{\tilde{S}}$. Consequently, the diagonalization consists into looking for the eigenvalues of the matrix of this bilinear form, as shown in Appendix A. Let us call

$\{\lambda_m(t)\}$ and $\{|m;t\rangle\}$ the set of eigenvalues and eigenvectors of $\hat{\Gamma}$, that is $\hat{\Gamma}(t)|m;t\rangle = \lambda_m(t)|m;t\rangle$. Matrix $\hat{\Gamma}$ is Hermitian and therefore the eigenvalues λ_m are real and the eigenvectors orthogonal (and taken as normalized) at any given time t . Hence, the diagonal form of the informational entropy operator via Eq.(16) is

$$\hat{S}(t) = \phi(t)\hat{1} + \sum_m \lambda_m(t)\eta_m^\dagger(t)\eta_m(t) , \quad (17)$$

where the new creation and annihilation operators are given by

$$\eta_m(t) = \sum_k U_{m,k}^*(t)a_k, \quad (18a)$$

$$\eta_m^\dagger(t) = \sum_k U_{m,k}(t)a_k^\dagger , \quad (18b)$$

where $U_{m,k}(t)$ are elements of the unitary matrix of transformation, which satisfy that

$$\sum_k U_{m,k}(t)U_{m',k}^*(t) = \delta_{mm'} , \quad (19)$$

for any time t (we stress that this time dependence comes from the Lagrange multipliers contained in U , and then U depends on the nonequilibrium macroscopic state of the system at time t). In the new representation, after some calculations we find that

$$\bar{S}(t) = \phi(t) + \sum_m \lambda_m(t)\tilde{f}_m(t) , \quad (20)$$

where

$$\lambda_m(t) = \sum_{k,k'} A_{k,k'}(t) U_{m,k}^*(t) U_{m,k'}(t) \quad (21)$$

$$\tilde{f}_m(t) = \text{Tr} \{ \eta_m^\dagger(t) \eta_m(t) \bar{q}(t,0) \} = \left[e^{\lambda_m(t)} \pm 1 \right]^{-1} , \quad (22)$$

$$\phi(t) = \pm \log \prod_m \left[1 \pm e^{-\lambda_m(t)} \right] = \pm \sum_m \log \left[1 \pm e^{-\lambda_m(t)} \right] . \quad (23)$$

and

$$\bar{q}(t,0) = \exp \left\{ -\phi(t) - \sum_m \lambda_m(t) \eta_m^\dagger(t) \eta_m(t) \right\} . \quad (24)$$

We stress that the distribution function of Eq.(22) resembles a kind of time-dependent Fermi-Dirac (plus sign) or Bose-Einstein (minus sign) distribution expressed in terms of the eigenvalues of the informational entropy operator. In the asymptotic limit when an equilibrium state with the reservoir is achieved, after any external perturbation has been switched off, the result of equilibrium statistics is recovered. From Eqs.(20), (22) and (23) it follows that

$$\bar{S}(t) = \mp \sum_m \left\{ \left[1 \mp \tilde{f}_m(t) \right] \log \left[1 \mp \tilde{f}_m(t) \right] \pm \tilde{f}_m(t) \log \tilde{f}_m(t) \right\} , \quad (25)$$

where the upper sign corresponds to the case of fermions and the lower one to the case of bosons, which has a complete resemblance with the expression that follows in equilibrium for a quantum gas, but we stress, the populations $\tilde{f}_m(t)$ are given —at each instant of time along the evolution of the system— in terms of the eigenvalues of entropy. This expression is then, say, universal for quantum gases under any con-

ditions [19]. In the following section we find explicit expressions for the populations $\tilde{f}_m$ of Eq.(22), together with expressions for the single-particle Wigner-Landau density matrix in nonequilibrium conditions, that is, those appropriate for the description of the dissipative evolution of the system.

2.4 Averages of the Single-Particle Dynamical Operators

Let us consider the calculation of average values of the single-particle dynamical operators, namely

$$n_{k,k'}(t) = Tr \left\{ a_k^\dagger a_{k'} \bar{\varrho}(t,0) \right\} = Tr \left\{ a_k^\dagger a_{k'} e^{-\hat{S}(t)} \right\} . \quad (26)$$

In particular, the diagonal terms ($k = k'$) represent averages of the number operator in state k and we denote them by $f_k(t)$ as usual. Using the inverse transformation of Eqs.(18a) and (18b), we find that

$$a_k = \sum_m U_{m,k}(t) \eta_m(t) , \quad (27a)$$

$$a_k^\dagger = \sum_m U_{m,k}^*(t) \eta_m^\dagger(t) , \quad (27b)$$

and then

$$n_{k,k'}(t) = \sum_{m,m'} Tr \left\{ U_{m,k}^* \eta_m^\dagger(t) U_{m',k'}(t) \eta_{m'}(t) e^{-\hat{S}(t)} \right\} = \sum_m U_{m,k}^*(t) U_{m,k'}(t) \tilde{f}_m(t) , \quad (28)$$

where $\tilde{f}_m(t)$ is given in Eq.(22).

Let us next look onto the eigenvalues of the informational entropy operator of Eq.(17)

which, first, using Eq.(16) we write in the form

$$\hat{\Gamma}(t) = \hat{\tilde{S}}(t) - \phi(t)\hat{1} = \hat{\Gamma}_d(t) + \Delta\hat{\Gamma}(t) , \quad (29)$$

where

$$\hat{\Gamma}_d(t) = \sum_k \varphi_k(t) a_k^\dagger a_k , \quad (30)$$

$$\Delta\hat{\Gamma}(t) = \sum_{k,k' \neq k} \psi_{k,k'}(t) a_k^\dagger a_{k'} , \quad (31)$$

In Eqs.(30) and (31) we have separated out a part diagonal in the quantum indexes (involving a number operator in state k), and non-diagonal ones (involving transitions between states k and k'), introducing, respectively, the notation $\varphi_k(t) = A_{kk}(t)$ and $\psi_{k,k'}(t) = A_{kk'}(t)$ with $k \neq k'$. We further assume that these nondiagonal contributions are weak, that is $|\psi| \ll |\varphi|$. Since, as we shall see in next section, the nondiagonal contributions correspond to Fourier-Bloch amplitudes of the densities of particles and energy, this inequality implies that the state of the system corresponds to the case of small space inhomogeneities (much smaller than the homogeneous average). To obtain the spectrum of eigenvalues λ of the informational entropy operator of Eq.(29), we need to solve the characteristic equation

$$\det [\hat{A}(t) - \lambda \hat{1}] = 0 , \quad (32)$$

where $\hat{A}$ is the matrix of the bilinear form. Resorting to the imposed condition of weak

nondiagonal contributions, we can solve the equation up to second order in quantities ψ , to obtain that (see Appendix B)

$$\lambda_k(t) = \varphi_k(t) + \sum_{k' \neq k} \frac{|\psi_{k,k'}(t)|^2}{\varphi_k(t) - \varphi_{k'}(t)} . \quad (33)$$

The population of particles described by the original operators a and $a^\dagger$ is given by Eq.(26) with $k = k'$, i.e.,

$$f_k(t) = \text{Tr} \left\{ a_k^\dagger a_k \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \quad (34)$$

and from Eq.(28) we obtain the relation that connects the population of states in the original and the transformed (the one that diagonalizes $\hat{S}$) representations, i.e.,

$$f_k(t) = \sum_m |U_{k,m}(t)|^2 \tilde{f}_m(t) . \quad (35)$$

An expansion of the rhs of Eq.(23) allows us to write the population $\tilde{f}_m$ up to second order in ψ (see Appendix B) in the form

$$\tilde{f}_m(t) \simeq f_m^{(d)}(t) + f_m^{(d)}(t) \left(1 \mp f_m^{(d)}(t) \right) \sum_{m'} \frac{|\psi_{m,m'}(t)|^2}{\varphi_{m'}(t) - \varphi_m(t)} , \quad (36)$$

where

$$f_m^{(d)}(t) = [\exp \{ \varphi_m(t) \} \pm 1]^{-1} , \quad (37)$$

Using Eq.(36) in Eq.(35) and after expanding coefficients U up to second order in ψ (see

Appendix B) we can find that

$$f_k(t) \simeq f_k^{(d)}(t) + \sum_{m \neq k} \left\{ \frac{f_k^{(d)}(t) (1 \mp f_k^{(d)}(t))}{(\varphi_m(t) - \varphi_k(t))} + \frac{(f_m^{(d)}(t) - f_k^{(d)}(t))}{(\varphi_m(t) - \varphi_k(t))^2} \right\} |\psi_{m,k}(t)|^2. \quad (38)$$

Typically, the energy and the particle number are the chosen contributions in Eq.(30), and then $\varphi_k(t) = \beta(t) [\varepsilon_k - \mu(t)]$, where ε_k is the single-particle energy, $\beta(t)$ can then be interpreted as the reciprocal quasi-temperature and $\mu(t)$ as a quasi-chemical potential [37]. In such conditions the distribution function of Eq.(37) acquires the form of an instantaneous in time either Fermi-Dirac-like or Bose-Einstein-like distribution, respectively.

Finally, we derive the expression for the average value of the nondiagonal ($k \neq k'$) terms, $n_{k,k'}$, of Wigner-Landau single-particle density matrix, given by Eq.(26). Using an expansion of U and $\tilde{f}$ up to first order in ψ , we find after some algebra that (see Appendix B)

$$n_{k,k'}(t) \simeq \frac{f_{k'}^{(d)}(t) - f_k^{(d)}(t)}{\varphi_{k'}(t) - \varphi_k(t)} \psi_{k,k'}(t). \quad (39)$$

3 An application in Hydrodynamics

In this section we use the results of the previous section to study a particular many-body system. We consider a fluid of noninteracting fermions (e.g. a dilute gas of electrons in a semiconductor) interacting with a thermal bath of bosons (the phonons in the cited example). Let the fermion concentration be n , T_0 the temperature of the thermal bath, and the fermion system is taken in an initial nonuniform state. Starting from this non-

equilibrium state the system evolves to a final state of equilibrium with the thermal bath, and in the process fluxes of mass and energy are present. The macrostate can be described, in principle, in terms of the density of particles, $n(\mathbf{r}, t)$, and of energy, $h(\mathbf{r}, t)$ (these are, in this case, the quantities Q_j introduced in section 2). The system Hamiltonian has the form $H = H_0 + H'$, where H_0 is the Hamiltonian of the free subsystems, given by

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{q}, \gamma} \hbar \omega_{\mathbf{q}, \gamma} \left(b_{\mathbf{q}, \gamma}^\dagger b_{\mathbf{q}, \gamma} + \frac{1}{2} \right), \quad (40)$$

where we use $c(c^\dagger)$ and $b(b^\dagger)$ for the annihilation (creation) operators for fermions and bosons respectively. In Eq.(40) the first term on the right is the energy of the free fermions ($\mathbf{k}$ and σ are the orbital and spin indexes respectively), and the second is the energy of the free bosons of the bath ($\mathbf{q}$ and γ are the orbital and branch –in the case of phonons– indexes respectively). Finally, H' is the energy operator accounting for the interaction of both subsystems, given by

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, \gamma} W_{\mathbf{q}, \gamma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \left(b_{\mathbf{q}, \gamma} - b_{-\mathbf{q}, \gamma}^\dagger \right), \quad (41)$$

where W is the matrix element for the interaction (in the given example the interaction of electron and phonons via deformation potencial, piezoelectric potential, and Fröhlich potential). We recall that the Hamiltonian of the system is implicit in $\bar{\rho}$ (cf. Eq.(3)) via operators $\hat{P}_j$ given in Heisenberg representation.

Without going into details, given for example in [7,27], we notice that it can be shown that quantities n and h do not completely describe the macroscopic state of the system

and the vector fluxes of particle density and energy density, $\mathbf{I}_n(\mathbf{r}, t)$ and $\mathbf{I}_h(\mathbf{r}, t)$, must also be added to the description. Repeating the standard procedure the second order fluxes, say $I_n^{[2]}(\mathbf{r}, t)$ and $I_h^{[2]}(\mathbf{r}, t)$ which are rank-2 tensors, are incorporated to the basic set, and so on indefinitely. Hence, the basic set of macrovariables describing the macroscopic state of this particular fermion system is given by

$$\{Q_j(\mathbf{r}, t)\} = \left\{ n(\mathbf{r}, t), h(\mathbf{r}, t), \mathbf{I}_n(\mathbf{r}, t), \mathbf{I}_h(\mathbf{r}, t), I_n^{[r]}(\mathbf{r}, t), I_h^{[r]}(\mathbf{r}, t) \right\} \quad (42)$$

with $r = 2, 3, \dots$, representing the rank tensor and the order of the flux and therefore the set of dynamical variables are

$$\{\hat{P}_j(\mathbf{r})\} = \left\{ \hat{n}(\mathbf{r}), \hat{h}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{I}}_n(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{I}}_h(\mathbf{r}), \hat{I}_n^{[r]}(\mathbf{r}), \hat{I}_h^{[r]}(\mathbf{r}) \right\} \quad (43)$$

which are also related to macrovariables $\{Q_j(\mathbf{r}, t)\}$ by Eq.(6). We introduce the set of associated Lagrange multipliers that the variational method defines, i.e.,

$$\{F_j(\mathbf{r}, t)\} = \left\{ F_n(\mathbf{r}, t), F_h(\mathbf{r}, t), \mathbf{F}_n(\mathbf{r}, t), \mathbf{F}_h(\mathbf{r}, t), F_n^{[r]}(\mathbf{r}, t), F_h^{[r]}(\mathbf{r}, t) \right\}, \quad (44)$$

The auxiliary coarse-grained nonequilibrium statistical operator, as defined in Eq.(4), is in this case

$$\bar{\varrho}(t, 0) = \exp \left\{ -\phi(t) - \int d^3\mathbf{r} \left[F_n(\mathbf{r}, t) \hat{n}(\mathbf{r}) + F_h(\mathbf{r}, t) \hat{h}(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_n(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_n(\mathbf{r}) + \right. \right.$$

$$+\mathbf{F}_h(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_h(\mathbf{r}) + \sum_{r \geq 2} \left(F_n^{[r]}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{I}_n^{[r]}(\mathbf{r}) + F_h^{[r]}(\mathbf{r}, t) \otimes \hat{I}_h^{[r]}(\mathbf{r}) \right) \Bigg\} , \quad (45)$$

to be multiplied by the statistical operator of the thermal reservoir of bosons (phonons), that is, a canonical distribution at temperature T_0 ; in Eq.(45) a dot stands as usual for scalar product of vectors and $\otimes$ for fully contracted tensorial product.

For practical purposes, it is more convenient to go over the reciprocal space, that is to say, to introduce the Fourier transforms of wavevector $\mathbf{Q}$, namely, $\{n(\mathbf{Q}, t), h(\mathbf{Q}, t), \dots\}$; $\{\hat{n}(\mathbf{Q}), \hat{h}(\mathbf{Q}), \dots\}$ and $\{F_n(\mathbf{Q}, t), F_h(\mathbf{Q}, t), \dots\}$. The operator of Eq.(45) is separated out in an homogeneous contribution, the one with $\mathbf{Q} = 0$, ($\hat{A}$ below), and an inhomogeneous one, with $\mathbf{Q} \neq 0$, ($\hat{B}$ below), that is,

$$\bar{\varrho}(t, 0) = Z(t)^{-1} \exp \left[\hat{A}(t) + \hat{B}(t) \right] , \quad (46)$$

where, from Eq.(45),

$$\begin{aligned} \hat{A}(t) = & -F_n(t)\hat{N} - F_h(t)\hat{H}_0 - \mathbf{F}_n(t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_n - \mathbf{F}_h(t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_h - \\ & - \sum_{r \geq 2} \left\{ F_n^{[r]}(t) \otimes \hat{I}_n^{[r]} + F_h^{[r]}(t) \otimes \hat{I}_h^{[r]} \right\} \end{aligned} \quad (47)$$

and

$$\begin{aligned} \hat{B}(t) = & - \sum_{\mathbf{Q} \neq 0} \left[F_n(\mathbf{Q}, t)\hat{n}(\mathbf{Q}) + F_h(\mathbf{Q}, t)\hat{h}(\mathbf{Q}) + \mathbf{F}_n(\mathbf{Q}, t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_n(\mathbf{Q}) + \right. \\ & \left. + \mathbf{F}_h(\mathbf{Q}, t) \cdot \hat{\mathbf{I}}_h(\mathbf{Q}) + \sum_{r \geq 2} \left\{ F_n^{[r]}(\mathbf{Q}, t) \otimes \hat{I}_n^{[r]}(\mathbf{Q}) + F_h^{[r]}(\mathbf{Q}, t) \otimes \hat{I}_h^{[r]}(\mathbf{Q}) \right\} \right] , \end{aligned} \quad (48)$$

where $Z(t) = \text{Tr} \left\{ \exp \left[\hat{A}(t) + \hat{B}(t) \right] \right\} = e^{\phi(t)}$ (we have taken the volume of the sample equal to 1). The set of transformed operators $\left\{ \hat{P}_j(\mathbf{Q}) \right\}$ are defined in terms of the single particle operator $\hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} \equiv c_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}$, in the form of linear combinations given by

$$\hat{n}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49a)$$

$$\hat{h}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k},\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49b)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_n(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49c)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_h(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{1}{2} \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} + \epsilon_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} \right) \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49d)$$

$$\hat{I}_n^{[r]}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} v_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49e)$$

$$\hat{I}_h^{[r]}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{1}{2} \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} + \epsilon_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} \right) v_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} , \quad (49f)$$

where $\epsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m$, are the free energy of fermions in state $\mathbf{k}$ (the fermion states are degenerate in spin), $v_{\mathbf{k},\sigma}^{[1]} \equiv \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} = \hbar^{-1} \nabla \epsilon_{\mathbf{k},\sigma} = (\hbar/m) \mathbf{k}$, is the group velocity of a fermion in state $\mathbf{k}$ and

$$v_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} = [\mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} \dots (r - \text{times}) \dots \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma}] , \quad (50)$$

where [...] stands for tensorial product of vectors. A calculation along the lines of section 2, gives us the eigenvalues of $\hat{\tilde{S}}$ of Eq.(14), up to second order in the inhomogeneities

they are given by Eq.(33), where φ_k and $\psi_{k,k'}$ are

$$\begin{aligned} \varphi_k(t) = \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(t) = F_n(t) + F_h(t) \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} + \mathbf{F}_n(t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} + \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} \mathbf{F}_h(t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} + \\ + \sum_{r \geq 2} \left\{ F_n^{[r]}(t) \otimes \nu_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} + \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} F_h^{[r]}(t) \otimes \nu_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} \right\}, \end{aligned} \quad (51)$$

and

$$\begin{aligned} \psi_{k,k'} = \psi_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma,\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}(t) \equiv \psi_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} = F_n(\mathbf{Q},t) + F_h(\mathbf{Q},t) \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} + \mathbf{F}_n(\mathbf{Q},t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} + \\ + \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} \right) \mathbf{F}_h(\mathbf{Q},t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k},\sigma} + \\ + \sum_{r \geq 2} \left\{ F_n^{[r]}(\mathbf{Q},t) \otimes \nu_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} + \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma} \right) F_h^{[r]}(\mathbf{Q},t) \otimes \nu_{\mathbf{k},\sigma}^{[r]} \right\}. \end{aligned} \quad (52)$$

We notice that the second order approximation being used is a result of the assumption that the inhomogeneities are weak, meaning, in this case, $n(\mathbf{Q}) \ll n$, ($\mathbf{Q} \neq 0$).

Therefore, according to Eq.(25), we may obtain a final expression for the electron informational entropy $\bar{S}(t)$, but for such purpose we need to evaluate the distribution function $\tilde{f}_m(t)$ given by Eq.(36), where m is now the set of quantum numbers $\mathbf{k}, \sigma$. For

this case we can write

$$\tilde{f}_{\mathbf{k},\sigma}(t) = f_{\mathbf{k},\sigma}^{(h)}(t) + f_{\mathbf{k},\sigma}^{(h)}(t) \left(1 - f_{\mathbf{k},\sigma}^{(h)}(t) \right) \sum_{\mathbf{k}',\sigma'} \frac{\left| \psi_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{k}',\sigma'}(t) \right|^2}{\left(\varphi_{\mathbf{k}',\sigma'}(t) - \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(t) \right)}, \quad (53)$$

where

$$f_{\mathbf{k},\sigma}^{(h)}(t) = \left[\exp \left\{ \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(t) \right\} + 1 \right]^{-1}, \quad (54)$$

is the population in the *homogeneous* state of reference. Introducing Eq.(53) into Eq.(25) we find the informational entropy of the fermion system, namely,

$$\bar{S}(t) = - \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left\{ \left[1 - \tilde{f}_{\mathbf{k},\sigma}(t) \right] \log \left[1 - \tilde{f}_{\mathbf{k},\sigma}(t) \right] + \tilde{f}_{\mathbf{k},\sigma}(t) \log \tilde{f}_{\mathbf{k},\sigma}(t) \right\} , \quad (55)$$

This last expression depends on the Lagrange multipliers associated to the inhomogeneities. These Lagrange multipliers are defined by the amplitude of the inhomogeneities, given in the present case [cf.Eq.(39)] by

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} &= n_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma,\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}(t) \equiv n_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma}(t) = Tr \left\{ \hat{n}_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma} \bar{\rho}(t,0) \right\} \simeq \\ &\simeq \frac{f_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}^{(h)}(t) - f_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}^{(h)}(t)}{\varphi_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}(t) - \varphi_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{Q},\sigma}(t)} \psi_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma}(t) , \end{aligned} \quad (56)$$

where $\psi_{\mathbf{k},\mathbf{Q},\sigma}(t)$ is given in Eq.(52). The expression in this Eq.(56) is of relevant use in hydrodynamics [37]. It has been here derived with the use of the general results of section 2 and has been also obtained –for use in earlier publications on the hydrodynamic properties of the photoinjected plasma in highly excited semiconductor [37]– by other ways: one is resorting to Heims-Jaynes perturbation expansion for averages [38], and another one in a direct way through the use of the relation between the average value of the basic variables and the functional derivative of the logarithm of the nonequilibrium partition function, namely $Q_j = -\delta\phi/\delta F_j$.

4 Concluding Remarks

We have presented an analysis of the eigenvalue spectrum of the *informational-statistical-entropy operator*, a quantity which plays a fundamental role in the Nonequilibrium Statistical Operator Method. After a short presentation of the fundamental quantities in section 2.1 and 2.2, we have obtained in section 2.3, general expressions for the diagonalized instantaneous quasi-equilibrium distribution, $\bar{\rho}$, (cf.Eq.(24)) and for the informational-statistical-entropy, $\bar{S}$, (cf.Eq.(25)) in terms of the eigenvalue spectrum, $\{\lambda_m(t)\}$, of the informational-statistical-entropy operator. The quantity $\bar{S}$ has been shown to have a universal form (an extension of the case of equilibrium) for quantum gases under any conditions. The populations $\tilde{f}_m$ (cf.Eq.(22)) can be considered being Fermi-Dirac or Bose-Einstein time-dependent distribution and are also given in terms of the eigenvalues of the informational-statistical-entropy operator. In section 2.4 are given expressions for the average values of the Wigner-Landau single-particle dynamical operators (cf. Eq.(28)) which are also given in terms of λ_m (in particular, the diagonal elements are the populations f_m in the original representation (cf.Eq.(34)). Moreover we have obtained the eigenvalues of the informational-statistical-entropy operator (cf.Eq.(33)) in the case of normal systems under the assumption of small space inhomogeneities (the extension to non-normal systems can be made by following the lines described in Appendix B according to the standard diagonalization procedure together with *ad hoc* assumptions on quantities $B_{k,k'}$ in Eq.(15)). In this way we could express all the quantities in terms of the Lagrange multipliers F . This point is of par-

ticular relevance since the Lagrange multipliers are associated (as already pointed out) to the nonequilibrium thermodynamic intensive variables such as quasi-temperature, quasi-chemical potential, etc. We recall that one of the open questions in the theory is a possible interpretation of these Lagrange multipliers, and the relations obtained in this work [cf. Eqs.(36)-(39)] could give an appropriate starting point to attach some physical meaning to these quantities in particular nonequilibrium systems. Finally, in section 3 we have briefly considered some aspects of the hydrodynamics of a fermion system in contact with a thermal bath of bosons in order to show how the results of the previous section (and the fundamentals of the theory) can be applied to a particular system.

Acknowledgments: We acknowledge financial support to our Group and its members provided through the years by the State of São Paulo Research Agency (FAPESP), the National Research Council (CNPq), the Ministry of Planning (Finep), Unicamp Foundation (FAEP), IBM-Brasil, the John Simon Guggenheim Memorial Foundation. One of the authors (SAH) is a FAPESP pre-doctoral fellow, and the others (ARV, RL) are CNPq fellows.

Appendix A The Informational entropy of Eq.(15)

Introducing the single-particle field operator

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}, \quad (\text{A.1})$$

where $a^\dagger(a)$ are creation (annihilation) operators in states $\chi_{\mathbf{k}}$, which satisfy the corresponding commutation relations of bosons or fermions, we have that

$$\hat{P}_j(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{P}_j \psi(\mathbf{r}) + [\psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{P}_j \psi^\dagger(\mathbf{r}) + H.C.], \quad (\text{A.2})$$

and

$$\int d^3r F_j(\mathbf{r}, t) \hat{P}_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [B_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} + H.C.], \quad (\text{A.3})$$

with

$$A_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) = \int d^3r F_j(\mathbf{r}, t) \chi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{P}_j \chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^*(t), \quad (\text{A.4})$$

and

$$B_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) = 2 \int d^3r F_j(\mathbf{r}, t) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \hat{P}_j \chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = B_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^*(t). \quad (\text{A.5})$$

Appendix B The Diagonalization Procedure

The operator $\hat{\Gamma}$ of Eq.(29) can be written in the compact form

$$\hat{\Gamma} = \hat{\Gamma}_d + \Delta\hat{\Gamma} = \mathbf{a}^\dagger \hat{A} \mathbf{a} , \quad (\text{B.1})$$

where $\hat{A} = \hat{\varphi} + \hat{\psi}$, is the sum of the $N \times N$ diagonal matrix $\hat{\varphi}$ (N being the number of states of the system), with quantites φ_k in the diagonal (an appropriate ordered array of quantum indexes is supposed) and the $N \times N$ non-diagonal matrix $\hat{\psi}$ with zero elements in the diagonal and elements $\psi_{k,k'}$ out of the diagonal. We define the quantities $\mathbf{a}^\dagger$ and $\mathbf{a}$ as row and column N -dimensional vectors with components $a_k^\dagger$ and a_k , respectively.

To diagonalize $\hat{\Gamma}$ we must solve the characteristic equation,

$$\det [\hat{\varphi} - \lambda_k \hat{1} + \hat{\psi}] = 0 , \quad (\text{B.2})$$

where λ_k denotes the eigenvalues of matrix $\hat{A}$. Performing an expansion up to second order in quantities ψ we can write the polinomial in λ_k arising out of Eq.(B2) as

$$\begin{aligned} & \lambda_k^N + \lambda_k^{N-1} \mathfrak{R}_{N-1} + \lambda_k^{N-2} (\mathfrak{R}_{N-2} + \Delta_1) + \lambda_k^{N-3} (\mathfrak{R}_{N-3} + \Delta_2) + \\ & + \dots + \lambda_k^2 (\mathfrak{R}_2 + \Delta_{N-3}) + \lambda_k (\mathfrak{R}_1 + \Delta_{N-2}) + (\mathfrak{R}_0 + \Delta_{N-1}) \simeq 0, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

where $\mathfrak{R}$ and Δ are functions of all the elements in the diagonal of $\hat{A}$ which are given by

$$\mathfrak{R}_n = (-1)^{N-n} \sum_{\{P\}} \left(\prod_{j=1}^{N-n} \varphi_{k_j} \right), \quad n = 1, \dots, N-1, \quad (\text{B.4})$$

$$\Delta_n = (-1)^n \sum_{k < k'} \Xi_{n,k,k'} \left| \psi_{k,k'} \right|^2, \quad n = 1, \dots, N-1, \quad (\text{B.5})$$

with

$$\Xi_{n,k,k'} = \begin{cases} 1 & \text{if } n = 1 \\ \sum'_{\{P\}} \left(\prod_{j=1}^{n-1} \varphi_{k_j} \right) & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (\text{B.6})$$

where $\sum_{\{P\}}$ denotes sumation over all combinations of quantum indexes restricted to the condition $k_1 < k_2 < \dots < k_p$ to be taken from the N possible states. The prime sign on the sumation symbol of Eqs.(B.6) means that the sum is restricted to indexes different from k, k' .

The solution of Eq.(B.3) can be expanded as a linear combination of the Δ 's to obtain the eigenvalues of operator $\hat{\Gamma}$ up to second order in ψ , i.e.,

$$\lambda_k = \varphi_k + \sum_{j=1}^{N-1} v_j \Delta_j, \quad (\text{B.7})$$

where $v_j = v \varphi_k^{1-j}$, and

$$v = -\frac{1}{\varphi_k} \left[\sum_{n=1}^N n \frac{\mathfrak{R}_n}{\varphi_k^{N-n}} \right]^{-1}, \quad (\text{B.8})$$

with $\Re_N = 1$. Hence Eq.(B.7) becomes

$$\lambda_k = \varphi_k + v \varphi_k \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\Delta_j}{\varphi_k^j}. \quad (\text{B.9})$$

Now, after defining the quantity $\beta_{k,j} = \varphi_j/\varphi_k$ and by virtue of Eq.(B.6), the eigenvalues can be written as

$$\lambda_k = \varphi_k - v \sum_{k' \neq k} \prod_{j \neq k, k'} (1 - \beta_{k,j}) \left| \psi_{k,k'} \right|^2. \quad (\text{B.10})$$

Eq.(B.10) makes clear that only the quantities ψ on a row (or column) of the matrix $\hat{A}$ contribute to the correction of the eigenvalues φ_k due to nondiagonal contributions; note that *all* the off-diagonal elements of $\hat{A}$ have contribution in Eq.(B.7) and nothing can be said *a priori* about an eventual restriction in this sum.

After using the expresions of $\Re_n$ as given by Eqs.(B.5), the sum in Eq.(B.8) can be put under a product sign, obtaining

$$v = - \left[\varphi_k \prod_{j \neq k} (1 - \beta_{k,j}) \right]^{-1}. \quad (\text{B.11})$$

Using this expression in Eq.(B.10) we calculate the eigenvalues of $\hat{A}$ up to second order in the ψ 's to obtain the expression of Eq.(33). After some algebra, the population $\tilde{f}_k$ [cf. Eq.(36)], in the transformed representation, is immediatly obtained.

To find expressions for $n_{k,k'}$ and for populations f_k up to the lower order in the nondiagonal contributions it is necessary to look for the coefficients of the transformation given by Eqs.(18). If we write the one column matrix $\mathbf{U}_k$ with components $U_{k,j}$

($j = 1, \dots, N$) the eigenvectors of $\hat{A}$ are given by the equation $\hat{A}\mathbf{U}_k = \lambda_k\mathbf{U}_k$, and, up to second order in ψ , the components of $\mathbf{U}_k$ are given by

$$U_{kk'} \simeq \frac{\psi_{k',k}}{(\varphi_k - \varphi_{k'})} + \sum_{j \neq k, k'} \frac{\psi_{k',j} \psi_{jk}}{(\varphi_k - \varphi_{k'}) (\varphi_k - \varphi_j)} \quad (\text{B.12})$$

for $k \neq k'$, and using the orthonormality condition we obtain that

$$U_{kk} \simeq 1 - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{|\psi_{j,k}|^2}{(\varphi_j - \varphi_k)^2}. \quad (\text{B.13})$$

These equations lead straightforwardly to the expressions for $n_{k,k'}$ and f_k as given by Eq.(38) and (39) in the text.

References

- [1] S. Sieniutycz and P. Salamon, "Diversity of Nonequilibrium Theories and Extremum Principles", introductory article in *Nonequilibrium Theory and Extremum Principles*, edited by the same authors: Volume 3 in *Advances in Thermodynamics Series* (Taylor and Francis, New York, 1990).
- [2] W. Ebeling and W. Muschik, editors: articles in *Statistical Physics and Thermodynamics of Nonlinear Nonequilibrium Systems* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [3] G. Nicolis, "Physics of far-from-equilibrium systems and self-organization", in *The New Physics*, edited by P. Davies (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1989), pp. 316-347; also *Physica A* **213**, 1 (1995).
- [4] L. Tisza, "Concluding Remarks", in *Thermodynamics: History and Philosophy*, edited by K. Martinás, L. Ropolyi and P. Szegedi (World Scientific, Singapore, 1991), pp. 515-522.
- [5] S. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North Holland, Amsterdam, 1962).
- [6] H.J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Oxford Univ. Press, New York, 1981).
- [7] L.S. García-Colín, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **19**, 24 (1994); A.R. Vasconcellos, R. Luzzi and L.S. Garcia-Colin, *Phys. Rev. A* **43**, 6622

- (1991); *ibid.* **43**, 6633 (1991); J. Non-Equilib. Thermodyn. **20**, 103 (1995); *ibid.* **20**, 119 (1995); Physica A **221**, 478 (1995); *ibid.* **221**, 495 (1995); see also reference [30] below.
- [8] J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946); *ibid.* **15**, 72 (1947).
- [9] M.S. Green, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952); *ibid.* **22**, 398 (1954).
- [10] R. Zwanzig, in *Annual Review of Physical Chemistry*, Volume 16 (Academic, New York, 1965); in *Lectures in Theoretical Physics*, Volume 3, edited by W.E. Brittin, B.W. Downs, and J. Downs (Wiley-Interscience, New York, 1961).
- [11] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
- [12] D.N. Zubarev and V.P. Kalashnikov, Theor. Math. Phys. **1**, 108 (1970).
- [13] R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, Fortschr. Phys./Prog. Phys. **38**, 887 (1990).
- [14] J.T. Alvarez-Romero and L.S. Garcia-Colin, Physica A **232**, 207 (1996).
- [15] J.G. Ramos, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Fortschr. Phys./Prog. Phys. **43**, 265 (1995).
- [16] R. Zwanzig, Where do we go from here?, in *Perspectives in Statistical Physics*, edited by H.J. Ravech  (North Holland, Amsterdam, 1981).
- [17] T.W. Grandy, *Foundations of Statistical Mechanics*, Volumes 1 and 2 (Kluwer, Dordrecht, 1987 and 1988, respectively).

- [18] D.N. Zubarev, *Neravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamika* (Izd. Nauka, Moscow, 1971) [English Translation: *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultants Bureau, New York, 1974)].
- [19] D.N. Zubarev, V.N. Morosov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Vol. 1: *Basic Principles, Kinetic Theory*, and Vol. 2 in press (Akademic Verlag, Berlin, 1996 and 1997 respectively)
- [20] A.I. Akhiezer and S.V. Peletminskii, *Methods of Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1981).
- [21] L. Lauck, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990).
- [22] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **173**, 487 (1992);
R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, 'Ultrafast transient response of nonequilibrium plasma in semiconductors', in *Semiconductor Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. 1, R.R. Alfano, Ed. (Academic, New York, 1984).
- [23] M.V. Mesquita, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Phys. Rev. E* **48**, 4049 (1993).
- [24] J.G. Ramos, A.R. Vasconcellos and L.S. Garcia-Colin, "A Nonlinear Nonclassical Thermo-Hydrodynamics", IFGW-Unicamp Internal Report (1997), and *Braz. J. Phys.*, in press.
- [25] J.N. Kapur and H.K. Kesanan, *Entropy Optimization Principles with Application* (Academic, San Diego, CA, 1992).

- [26] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos and J.G. Ramos, 'Considerations on a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism', IFGW-Unicamp Internal Report (1997), and future publication.
- [27] A.J. Madureira, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, "Flux operators for dynamical quantities in a nonequilibrium statistical ensemble formalism", IFGW-Unicamp Internal Report (1996) and J. Stat. Phys., submitted.
- [28] S.V. Peletminskii and A.I. Sokolovskii, Theor. Math. Phys. **18**, 85 (1974).
- [29] R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics* (Wiley-Interscience, New York, 1953), Volume I, pp. 184-186. See also, D.N. Zubarev: in Ref.[18], p. 272.
- [30] M.A. Tenan, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Fortschr. Phys./Prog. Phys., **47**, 1 (1996).
- [31] R. Balian, Y. Alhassid and H. Reinhardt, Phys. Rep. **131**, 1 (1986).
- [32] R.J. Glauber, Phys. Rev. **131**, 2766 (1963).
- [33] G.C. Cho, W. Kütt and H. Kurz, Phys. Rev. Lett. **65**, 764 (1990); H.J. Zeiger, J. Vidal, T.K. Cheng, E.P. Ippen, G. Dresselhauss and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **45**, 768 (1992).
- [34] A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Coherent-like phonon oscillations in photoinjected plasma in semiconductors, IFGW-Unicamp Internal Report (1997), and Phys. Rev. Lett., submitted.

- [35] J.P.Blaizot and G.Ripka, *Quantum Theory of Finite Systems*, (MIT Press, Cambridge, Mass., 1986).
- [36] E. Lieb, T. Schultz and D. Mattis, *Ann. Phys.* **16**, 407 (1961): we thank Prof. A.Rojo (Univ. Michigan) for calling our attention to this paper, and through it to the literature on the method.
- [37] A.R.Vasconcellos, A.C.Algarte and R.Luzzi, *Phys. Rev. B.* **48**, 10873 (1993);
A.R.Vasconcellos, R.Luzzi and A.S.Esperidião, *Phys. Rev. B.* **52**, 5021 (1995);
A.R.Vasconcellos, R.Luzzi, D.Jou and J.Casas-Vázquez, *Phys. Rev. B.* **52**, 5030 (1995).
- [38] S.P.Heims and E.T.Jaynes, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 143 (1962): see pp. 148-150 and Appendix B, p. 164.

Apêndice B

Informational-Statistical Thermodynamics of a Dissipative System in a Steady-State [50].

Informational-statistical thermodynamics of a dissipative system in a steady state

Sergio A. Hassan¹, Aurea R. Vasconcellos, Roberto Luzzi*

Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970-Campinas, São Paulo, Brazil

Abstract

An analysis of the nonequilibrium thermodynamics of a dissipative system, dealt with at the mechano-statistical level provided by informational-statistical thermodynamics is presented. We consider in particular the case of a highly excited photoinjected plasma in a polar semiconductor. Under continuous constant illumination, a steady state sets in, whose macroscopic state is characterized, the main mechanisms for pumping and dissipation that are involved are analyzed, and the characteristics of the evolution towards the steady state and its stability are discussed. It is shown that such evolution displays a phenomenon of quasitemperature overshoot.

PACS: 05.70.Ln; 05.30.Fk; 65.50.+m; 72.90.+y

1. Introduction

During the last few decades we have been witnessing an ever expanding development of the field of nonequilibrium thermodynamics. For a long time the traditional classical irreversible (sometimes referred to as linear) thermodynamics (CIT) [1,2] was used with particular success to deal with a number of situations in physics, chemistry and engineering. However, CIT is restricted to situations encompassing smooth space variations, slow in time evolution, small fluctuations, and weak irreversible fluxes. Recent technological and experimental developments involve situations that are outside the domain of application of CIT. In a number of circumstances, nonlinearity, correlations in space and time (nonlocality and memory, respectively), large fluctuations and, mainly, strong irreversible fluxes, are present. This typically involves the so-called far-from-equilibrium systems. Suffice to mention the functioning of

*Corresponding author. Fax: (55) (0192) 39-3137.

¹E-mail: mago@ifi.unicamp.br.

certain semiconductor devices in which a few volts provided by a mere pocket battery when acting through very small distances produce high intensity electric fields (tens of kV/cm), leading to high intensity currents (a high intensity flux of matter (charge) and the accompanying heat flux), and we are in the presence of a far from equilibrium situation. Therefore, to face these new challenges, CIT needs to be superseded by other theories. At the phenomenological level, among several of them, rational thermodynamics [3] and extended irreversible thermodynamics [4,5] may be highlighted. Recalling that Gibbs' equilibrium statistical mechanics provides microscopic foundations to equilibrium thermodynamics (thermostatistics), and linear response theory does the same for CIT, it is of course tempting to look for a nonequilibrium statistical approach to far-from-equilibrium thermodynamics. Several approaches looking for a general nonequilibrium statistical mechanics are available, and have been listed by Zwanzig [6]. Among them a quite promising one is the so-called nonequilibrium statistical operator method (NESOM for short) which is a large generalization of Gibbs ensemble algorithm and Boltzmann's ideas. NESOM was considered to have by far the most appealing structure, founded on a solid base, which may become the most effective method for dealing with nonlinear transport processes [6]: developments in the last decade and a half appear to support this statement of 1981. Several approaches to NESOM are presently available, which are based on either heuristic arguments or projection operator techniques. Among them Zubarev's formalism [7,8] deserves special mention as it is a concise, practical and elegant one, which we use in the exposition that follows in the next section. NESOM is a first principles formalism which, in our opinion, provides an excellent theoretical framework to deal with a large class of experimental situations in systems under arbitrary nonequilibrium conditions. It even provides a way to analyze and interpret the ultrafast evolution (pico- and femto- second scale) of dissipative processes in highly excited matter. One of its earlier applications has been in the area of transport phenomena in semiconductors [9–11]. Another relevant application is in the field of optical spectroscopy in photoexcited semiconductors, either time-integrated or time-resolved, which our group performed [12] giving special attention to the question of how the method can be applied to calculate nonequilibrium thermodynamic-like variables such as quasitemperature and quasi-chemical-potentials [13], with a review given in Ref. [14], as well as to the determination of the photoinjected concentration and ambipolar diffusion effects [15]. The method also appears to be of value in the study of biological systems displaying complex behavior [16], and also in the case of molecular polymers having technological applications [17]. Other applications related to the method can be found in the analysis of industrial processes [18].

The different approaches to NESOM can be brought together under the cover of a variational principle, as, seemingly, first shown by Zubarev and Kalashnikov [19,20], and later extended by other authors [21,22] showing that in that way the theory seems to be contained within a broader scope as provided by Jaynes' Predictive Statistical Mechanics [23].

The NESOM appears as a formalism able to provide the sought-after statistical foundation for irreversible thermodynamics of far-from-equilibrium systems. This is the so-called Informational Statistical Thermodynamics (IST for short, also dubbed as Information-theoretic Thermodynamics). IST is considered to have been initiated by Hobson [24] soon after the pioneering papers of Jaynes on the foundations of statistical mechanics on the basis of information theory [25], and since then it has been expanded by several authors (a brief review accompanied with historical notes is given in Refs. [26,27], and the articles in Ref. [28] provide information on additional variational approaches).

As already noticed, semiconductor physics, under pressure for improved experimental methods and technological developments in the design of electronic and opto-electronic devices, requires to incorporate IST in its realm. The kinetic theory that accompanies IST has been used more or less extensively to study optical and transport properties in semiconductors, and we have already noticed above, with some examples provided in Refs. [9–15]. But a purely thermodynamic analysis has received less attention. In a previous article in this Journal [29] we considered the time evolution of the nonequilibrium thermodynamic state in a model for a highly excited photoinjected plasma in semiconductors (HEPS for short), and where the informational entropy production, Glansdorff–Prigogine principles of evolution and (in)stability as generalized in IST, and the theorem of minimum entropy production in the Onsagerian limit were derived and discussed. In the present paper we address the question concerning the case of HEPS under continuous illumination, which drives the system to a steady state. We perform a study of this case in the framework of IST: the macroscopic steady state is characterized, the main mechanisms for pumping and dissipation are analyzed, the stability of the system and the characteristics of the evolution towards the steady state are discussed. This is done in the next section, while in the last section we summarize the results and add some concluding remarks.

2. Thermodynamics of a steady-state in HEPS

Let us consider a direct-gap inverted-band polar semiconductor under continuous laser light illumination. We denote by I_L the intensity of the incident radiation and $\hbar\omega_L$ the energy of the photon in the monochromatic beam. Electron–hole pairs are created – to be henceforth designated as carriers – with a, say, concentration n (dependent on I_L and $\hbar\omega_L$). These carriers are rapidly distributed in the energy space due to the strong long-range Coulomb interaction [30]. Hence, in an intrinsic semiconductor the concentration of electrons and holes coincide, being, of course, equal to n . In an n -doped material we would have $n_e = n_e^0 + n$ and $n_h = n$ for the concentration of electron and holes, respectively (n_e^0 being the doping concentration of electrons), and in p -doped materials, evidently, $n_e = n$ and $n_h = n_h^0 + n$. It is assumed that the concentration of carriers is high enough such that, instead of the gas of excitons, a two-component Fermi fluid is formed; in other words, the system is on the metallic

side of the Mott transition [31]. The macroscopic (nonequilibrium thermodynamic) state of the carrier system is characterized by the concentrations $n_e(t)$ and $n_h(t)$, and a quasitemperature $T_c^*(t)$. This implies that a near internal equilibrium among the carriers has been achieved, which follows in a subpicosecond time scale. A discussion on the establishment of this state is given in Refs. [14,32]. Depending on the characteristics of the experiment, as a general rule, there follows in a first step (femtosecond scale) the internal thermalization of the holes among themselves and of the electrons among themselves; this is due to mutual thermalization of both subsystems in the subpico- and pico-second scale, acquiring a unique quasitemperature [33,34]. The energy in excess of equilibrium dissipates to the lattice through the nonequilibrium carriers. This is mainly a result of the presence of the interaction in polar semiconductors with longitudinal optical phonons via the Fröhlich potential (this is the relevant mechanism; furthermore, we disregard the influence of the deformation potential interaction in the calculations). The LO phonons drift away from equilibrium and release the energy they are receiving from the carriers to the acoustic phonons via anharmonic interactions. Finally, the latter transmit the energy they are receiving to the external thermal reservoir via heat diffusion. We assume that a very good thermal contact exists between LO phonons and the thermal bath, in such a way that they constantly remain in mutual equilibrium at temperature T_0 . The Hamiltonian of the system is written as

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}', \quad (1)$$

where $\mathbf{H}_0$ is composed of the energy operators for the free subsystems of carriers, LO phonons and A phonons. The carriers' band energy levels are taken in the effective mass approximation, namely, $\epsilon_k^e = E_G + (\hbar^2 k^2 / 2m_e)$ and $\epsilon_k^h = \hbar^2 k^2 / 2m_h$, where E_G is the energy gap and $m_{e(h)}$ is the electron (hole) effective mass. A Landau quasiparticle picture is used, with Coulomb interaction dealt with in the random phase approximation. The LO phonons are taken in an Einstein model with a dispersionless frequency ω_0 . On the other hand, $\mathbf{H}'$ contains the different types of interactions that are present, namely, an internal one consisting of Fröhlich interaction between carriers and LO phonons, and two external ones, consisting in the interaction of the carriers with the incident electromagnetic radiation produced by the pumping source, and with the recombination-radiation field. The vector potential of these electromagnetic fields is treated in the dipole approximation. A fourth interaction to be reckoned with is the anharmonic interaction between A and LO phonons, which is then a third external one since the A phonons are considered to act as a thermal bath to the open system under consideration consisting of the carriers and LO phonons; we recall that the LO-phonon system is assumed to remain at a constant temperature T_0 throughout the experiment.

For the description of the macroscopic thermodynamic state of the system we resort, as indicated in the Introduction, to NESOM-IST. We briefly recall that, according to the method, the Hamiltonian as given in this case by Eq. (1), is composed of two parts: One is $\mathbf{H}_0$ consisting of the free part of the Hamiltonians of the

subsystems plus the interactions strong enough to produce relaxation of correlations in times much smaller than the characteristic time of the experiment (typically, the experimental resolution time Δt), which in this case is Coulomb interaction incorporated in $\mathbf{H}_0$ via RPA, as indicated. The other is $\mathbf{H}'$ which contains the interactions associated to slow relaxation processes, namely, involving relaxation times much larger than Δt . A relevant next step consists in introducing a closure condition for the choice of the basic set of variables to be used for the description of the macroscopic state of the system; it is worth noticing that this represents at the statistical level an equivalent of the principle of equipresence [28] in phenomenological thermodynamics. The procedure runs as follows: Given the separation of $\mathbf{H}$ in the form already described, one introduces a set of n dynamical variables deemed relevant for the description of the system, say $\{\mathbf{P}_j\}$, in such a way that the so-called Zubarev–Peletninskii symmetry condition is verified, namely

$$[\mathbf{P}_j, \mathbf{H}_0] = \sum_{k=1}^n \alpha_{jk} \mathbf{P}_k, \quad (2)$$

with $j = 1, 2, \dots, n$, and where $\cdot$ in an appropriate quantum representation – the α_{jk} are c -numbers. The procedure can be interpreted as one consisting of the separation of the fast-relaxing variables, and resorting to the description of the system in terms of the set $\{\mathbf{P}_j\}$ of slow-relaxing variables. In Mori's [35] terminology, quantities $\mathbf{P}_j$ precess under the dynamics generated by $\mathbf{H}_0$ with a set of frequencies determined by α_{jk} , while their decay (relaxation effects) is incorporated in $\mathbf{H}'$.

Next, the nonequilibrium statistical operator $\rho(t)$ is constructed resorting to Jaynes' principle of maximization of the statistical-information entropy (MaxEnt) [25,36], performed through a generalization that introduces memory effects and, in an *ad hoc* way, irreversible evolution from an initial state of preparation of the system [7,21,22]. Details are given elsewhere [21,22], and it suffices to notice that $\rho(t)$ can be separated into two parts, namely, $\rho(t) = \bar{\rho}(t, 0) + \rho'(t)$. Here $\bar{\rho}$ is an instantaneous (in time) Gibbs-like (coarse-grained) distribution, which defines the average values of quantities $\mathbf{P}_j$ at time t , that is

$$\mathbf{Q}_j(t) = \text{Tr}\{\mathbf{P}_j \bar{\rho}(t, 0)\}. \quad (3)$$

The other contribution $\rho'(t)$, containing memory effects, and whose evolution is governed by $\mathbf{H}'$ (it goes to zero for vanishing $\mathbf{H}'$), accounts for the irreversible evolution of the system. The set $\{\mathbf{Q}_j(t)\}$ (which may also depend on the space variable, i.e., these macrovariables may be local densities) defines the set of nonequilibrium thermodynamics variables that characterize the macroscopic state of the system. Moreover, the connection with phenomenological thermodynamic theories in the context of IST is done through the introduction of an entropy-like state function, namely, IST-informational entropy given by

$$\bar{S}(t) = -\text{Tr}\{\rho(t) \log \bar{\rho}(t, 0)\} = -\text{Tr}\{\rho(t) \mathbf{P}(t) \log \rho(t)\}, \quad (4)$$

where $P(t)$ is a time-dependent projection operator [21] that projects over the subspace spanned by variables $\mathbf{P}_j$, a subspace dubbed as the informational space of the “relevant” (or informational) variables. As shown elsewhere [37,38] such a projection procedure implies a kind of H -theorem (in Jancel’s sense [39]), which corresponds with the fact that the IST entropy increases in time along with the evolution of the system. Finally, the evolution of the macroscopic state of the system is described by the set of equations [40]

$$\frac{d}{dt} \mathbf{Q}_j(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{P}_j, \mathbf{H}] \rho(t) \right\} = \mathbf{J}_j^{(0)}(t) + \mathbf{J}_j^{(1)}(t) + \mathfrak{I}_j(t), \quad (5)$$

where

$$\mathbf{J}_j^{(0)}(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{P}_j, \mathbf{H}_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = \sum_k \alpha_{jk} \mathbf{Q}_k(t), \quad (6a)$$

$$\mathbf{J}_j^{(1)}(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{P}_j, \mathbf{H}'] \bar{\rho}(t, 0) \right\}, \quad (6b)$$

$$\mathfrak{I}_j(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{P}_j, \mathbf{H}'] \rho'(t) \right\}. \quad (6c)$$

In Eq. (5), $\mathbf{J}_j^{(0)}$ and $\mathbf{J}_j^{(1)}$ are precession (relaxation free) terms, while $\mathfrak{I}_j$ is a collision operator responsible for the description of the scattering processes that give rise to dissipative effects. In fact, it follows that the IST-entropy production is given by

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{d}{dt} \bar{\mathbf{S}}(t) = \sum_{j=1}^n \mathbf{F}_j(t) \mathfrak{I}_j(t), \quad (7)$$

where $\mathbf{F}_j(t)$ are the Lagrange multipliers that the variational-MaxEnt method introduces [21] and they are the differential coefficients of the IST entropy, namely,

$$\mathbf{F}_j(t) = \frac{\delta \bar{\mathbf{S}}(t)}{\delta \mathbf{Q}_j(t)}, \quad (8)$$

where δ , stands for the functional derivative [41]. Furthermore, a generalization of Prigogine’s theorem of minimum entropy production in the linear regime and Glandorff–Prigogine’s thermodynamic criterion for evolution and the (in)stability criterion in the nonlinear regime can be derived in the framework of IST [42].

2.1. Evolution of the macrostate in HEPS

For the case of the HEPS described at the beginning of this section, the set of variables to be used, as discussed elsewhere [14,32], is chosen as being composed of free carriers and LO- and A-phonon Hamiltonians, and the number of electrons and holes, indicated by $\mathbf{H}_e$, $\mathbf{H}_{\text{LO}}$, $\mathbf{H}_A$, $\mathbf{N}_e$ and $\mathbf{N}_h$, respectively. The corresponding auxiliary

coarse-grained NESO [7,22] in this case is given by the expression

$$\bar{\rho}(t, 0) = \exp\{-\phi(t) - \beta_c(t)[\mathbf{H}_c - \mu_c(t)\mathbf{N}_c - \mu_h(t)\mathbf{N}_h] - \beta_{LO}\mathbf{H}_{LO} - \beta_0\mathbf{H}_A\}, \quad (9)$$

where $\phi(t)$ ensures the normalization of $\bar{\rho}$ (ϕ plays the role of the logarithm of a nonequilibrium partition function), and we used the notation $\beta_c, \mu_c, \mu_h, \beta_{LO}, \beta_0$ for the corresponding Lagrange multipliers that the method introduces. Also we define the alternative forms, $\beta_c = 1/k_B T_c^*$, $\beta_{LO} = 1/k_B T_{LO}^*$, $\beta_0 = 1/k_B T_0$, where T_c^* and T_{LO}^* play the role of quasitemperatures (or nonequilibrium temperatures) [43], μ_c and μ_h are the so-called quasichemical potentials, and, we recall, the assumption that $T_{LO}^* = T_0$ was introduced.

The equations of evolution for the basic variables, namely, the carriers' energy $E_c(t)$ and photoinjected density $n(t)$, are derived through the use of Eq. (5) particularized for this case. The contributions $\mathbf{J}^{(0)}$ and $\mathbf{J}^{(1)}$ in the equations for E_c and n are identically null. Moreover, the collision operator of Eq. (6c), taking into account that the interactions in $\mathbf{H}'$ are weak, is calculated in the so-called second order approximation in relaxation theory [40], sometimes referred to as the quasilinear theory of relaxation [44]. This approximation retains the effect of the interactions up to second order in their strengths (two quasiparticle collisions), and consists of a Markovian approximation. In the calculation we use Zubarev's approach to the NESOM [7,8]. The energy density, that is

$$E_c(t) = \frac{1}{V} \text{Tr}\{\mathbf{H}_c \bar{\rho}(t, 0)\},$$

where V is the volume of the system, satisfies the equation of evolution

$$\frac{d}{dt} E_c(t) = \dot{E}_c^{(1)} + \dot{E}_c^{(2)} + \dot{E}_c^{(3)}, \quad (10)$$

where on the right-hand side three contributions are present: The first one is due to interaction with the pumping source

$$\dot{E}_c^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}q} |G^{(L)}(\mathbf{q})|^2 (e_k^e + e_k^h) [1 - f_k^e(t) - f_k^h(t)] n_q \delta(e_k^e + e_k^h - \hbar\Omega_q), \quad (11)$$

where Ω_q is the photon frequency and n_q the photon population; $f_k^{e(h)}$ are the electron (hole) population distributions

$$f_k^{e(h)}(t) = [\exp\{\beta_c(t)[e_k^{e(h)} - \mu_{e(h)}(t)]\} + 1]^{-1}, \quad (12)$$

calculated with the distribution of Eq. (9) (it may be noticed that they take the form of time dependent Fermi-Dirac-like distributions). Moreover, $G^{(L)}$ is the matrix element for the carrier-laser-radiation interaction, namely,

$$|G^{(L)}(\mathbf{q})|^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar \mathbf{P}_{vc}^2}{V \eta^2(\Omega_q) m_0^2 \Omega_q}, \quad (13)$$

where m_0 is the electron rest mass and P_{vc} the matrix element of the electron linear momentum between the Brillouin-zone center Bloch states in the valence and conduction bands; the dipole approximation has been used, and $\eta(\omega)$ is the frequency-dependent refraction index.

Eq. (11) can be rewritten for the case of illumination with laser light at frequency ω_L and intensity I_L , as

$$\dot{E}_c^{(1)}(t) = \alpha(\omega_L)[1 - f^{(e)}(t) - f^{(h)}(t)]I_L, \quad (14)$$

where $\alpha(\omega_L)$ is the absorption coefficient, and $f^{(e)}$ and $f^{(h)}$ are the electron and hole populations at energy levels $(m_x/m_{e(h)}) (\hbar\omega_L - E_G)$, respectively, where m_x is the excitonic mass, $(m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1})$ and parabolic bands are introduced (the effective mass approximation).

The second contribution in Eq. (10) is the one due to recombination effects, given by

$$\dot{E}_c^{(2)}(t) = -\frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{kq} |G^{(R)}(q)|^2 (\epsilon_k^e + \epsilon_k^h) f_k^e(t) f_k^h(t) \delta(\epsilon_k^e + \epsilon_k^h - \hbar\Omega_q), \quad (15)$$

where $G^{(R)}$ is the matrix element for the carrier-luminescence field interaction given by an expression identical to the one in Eq. (13), with Ω_q being in this case the frequency of the photons produced in the recombination processes.

The third contribution in Eq. (10) is the one due to interaction with the LO phonons via the Fröhlich potential, given by

$$\begin{aligned} \dot{E}_c^{(3)}(t) = & -\frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{kq\alpha} |V_\alpha(q)|^2 (\epsilon_{k+q}^\alpha - \epsilon_k^\alpha) \\ & \times \{v_q f_k^\alpha(t) [1 - f_{k+q}^\alpha(t)] - (1 + v_q) [1 - f_k^\alpha] f_{k+q}^\alpha(t)\} \\ & \times \delta(\epsilon_{k+q}^\alpha - \epsilon_k^\alpha - \hbar\omega_q), \end{aligned} \quad (16)$$

where

$$v_q = [\exp\{\beta_0 \hbar\omega_0\} - 1]^{-1} \quad (17)$$

is the population of LO phonons with a dispersionless frequency (a constant ω_0) to be denoted by v_0 in what follows; $\alpha = e$ for electrons and $\alpha = h$ for holes; and V_α is the matrix element for the α -carrier-LO-phonon interaction given by

$$|V_\alpha(q)|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 e E_{0\alpha}}{V m_x q^2}, \quad (18)$$

where $E_{0\alpha}$ is the Fröhlich field strength. We have neglected the screening of the Fröhlich potential arising out of the polarization of the carrier charge density since, for the levels of carrier concentration to be used in the calculations, such an effect is of minor relevance.

The equation for the rate of change of the photoinjected carrier density is given by

$$\frac{d}{dt} n(t) = \dot{n}^{(1)}(t) + \dot{n}^{(2)}(t), \quad (19)$$

where

$$\dot{n}^{(1)}(t) = \frac{\dot{E}_c^{(1)}(t)}{\hbar\omega_L} \quad (20)$$

for the case of illumination by monochromatic laser light of frequency ω_L , and the contribution associated to recombination processes takes the form

$$\dot{n}^{(2)}(t) = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}q} |G^{(R)}(\mathbf{q})|^2 f_k^c(t) f_k^h(t) \delta(\epsilon_k^c + \epsilon_k^h - \hbar\Omega_q). \quad (21)$$

Concerning the other subsystem, namely, the LO phonons, its energy density

$$E_{LO}(t) = \frac{1}{V} \text{Tr}\{\mathbf{H}_{LO}\bar{\rho}(t,0)\} \quad (22)$$

does not change in time (in consequence of the assumption that these phonons remain in equilibrium at temperature T_0 , which is achieved by means of a very good thermal contact with the surrounding thermal reservoir), that is

$$\frac{d}{dt} E_{LO}(t) = \dot{E}_{LO,c} + \dot{E}_{LO,D} = 0, \quad (23)$$

where $\dot{E}_{LO,c} = -\dot{E}_c^{(3)}$ is the rate of energy received from the carrier system and $\dot{E}_{LO,D}$ is the one due to energy relaxation to the thermal bath.

2.2. The steady state in HEPS

We consider next the steady state arising as a consequence of continuous constant laser illumination. First we notice that in steady-state conditions, setting $dn/dt = 0$ in Eq. (19) one obtains the concentration of photoinjected carriers in terms of the pump intensity I_L and quasitemperature T_c^* . Since the laser power under conditions of continuous illumination should have low to intermediate levels of intensity (say, to be kept below 10 kW/cm^2) in order to avoid sample damaging, the concentration of photoinjected carriers is not large and hence a nondegenerate-like approximation may be used in the calculations. This means that in Eq. (12) the exponential is much larger than one, and the carriers' population takes a form reminiscent of a Maxwell distribution, namely

$$f_k^{c(h)} \cong \exp\{-\beta_c[\epsilon_k^{c(h)} - \mu_{c(h)}]\}. \quad (24)$$

Using Eq. (24) in Eqs. (10) and (19), the integrations can be performed analytically to obtain in the steady state such that

$$\dot{E}_e^{(1)} = \frac{4\sqrt{2}m_x^{3/2}e^2\mathbf{P}_{vc}^2}{\hbar^3m_0^2c}\frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_G}}{\eta(\omega_L)\omega_L}I(\omega_L) \equiv \alpha(\omega_L)I_L, \quad (25a)$$

$$\dot{E}_e^{(2)} = -\frac{8\sqrt{2}\pi e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty\hbar}{m_0^2c^3M^{3/2}}\beta_c^{3/2}n_en_h\left[\frac{\Gamma(\frac{7}{2})}{\beta_c^2} + 2E_G\frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta_c} + E_G^2\Gamma(\frac{3}{2})\right], \quad (25b)$$

$$\begin{aligned} \dot{E}_e^{(3)} = & -2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\omega_0e\hbar\exp(\frac{1}{2}\beta_c\hbar\omega_0)[(1+v_0)\exp(-\beta_c\hbar\omega_0) - v_0] \\ & \times \beta_c^{1/2}K_0(\frac{1}{2}\beta_c\hbar\omega_0)\left[\frac{E_{0e}n_e}{m_e^{1/2}} + \frac{E_{0h}n_h}{m_h^{1/2}}\right], \end{aligned} \quad (25c)$$

where we have taken into account that in Eq. (14) $f^{(e)}$ and $f^{(h)}$ are much smaller than one and have been omitted; $M = m_e + m_h$; Γ is the gamma function; K_0 is the Bessel function of the second kind; $\eta(\omega_L)$ is the frequency-dependent refractive index; η_∞ the high frequency optical refraction index and E_{0e} and E_{0h} are Fröhlich's field strengths. Furthermore,

$$\dot{n}^{(1)} = \frac{2\sqrt{2}m_x^{3/2}e^2\mathbf{P}_{vc}^2}{\hbar^3m_0^2c}\frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_G}}{\eta(\omega_L)\hbar\omega_L^2}I(\omega_L) \equiv \frac{\alpha(\omega_L)}{\hbar\omega_L}I_L, \quad (26a)$$

$$\dot{n}^{(2)} = -\frac{8\sqrt{2}\pi e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty\hbar}{m_0^2c^3M^{3/2}}\beta_c^{3/2}n_en_h\left[\frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta_c} + E_G\Gamma(\frac{3}{2})\right]. \quad (26b)$$

Consequently, T_e^* and n , for each I_L , can be obtained from the coupled set of transcendental equations

$$\dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)} = 0, \quad (27a)$$

$$\dot{E}^{(1)} + \dot{E}^{(2)} + \dot{E}^{(3)} = 0 \quad (27b)$$

which are solved using parameters characteristic of GaAs, and for $\hbar\omega_L = 2.4$ eV. In Fig. 1 the dependence of the density of the photoinjected carriers against the laser power I_L is displayed. The upper curve corresponds to an intrinsic material, while the two lower ones (they are practically coincident) correspond to n-type and p-type doped samples with n_e^0 and n_h^0 being respectively, in both cases, 10^{18} cm^{-3} . In Fig. 2, the dependence of the carriers' quasitemperature T_e^* on I_L is shown: we can see that, as expected, it increases with increasing pumping intensity, but the difference with the value in equilibrium ($T_0 = 300$ K) is small (an increase of nearly 0.5% at most). This implies that, the presence of a very effective relaxation mechanism is due to Fröhlich interaction with LO phonons in these polar semiconductors. The situation is expected to be altered, giving rise to more pronounced warming up of the carriers, in the case of indirect gap nonpolar semiconductors as Ge and Si.

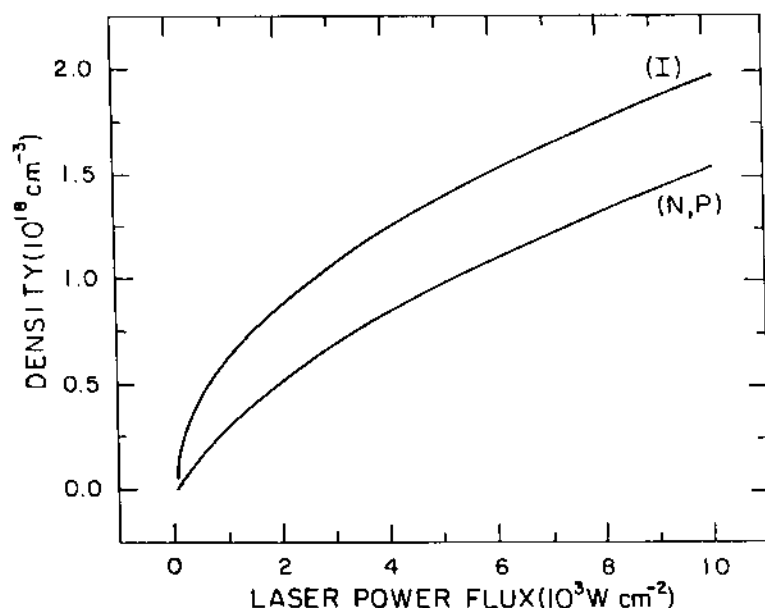


Fig. 1. Dependence of the carrier concentration with the laser power: (I) is the case of an intrinsic material; (N) is the n-doped material and (P) the p-doped material, with doping concentration of 10^{18} cm^{-3} in both cases.

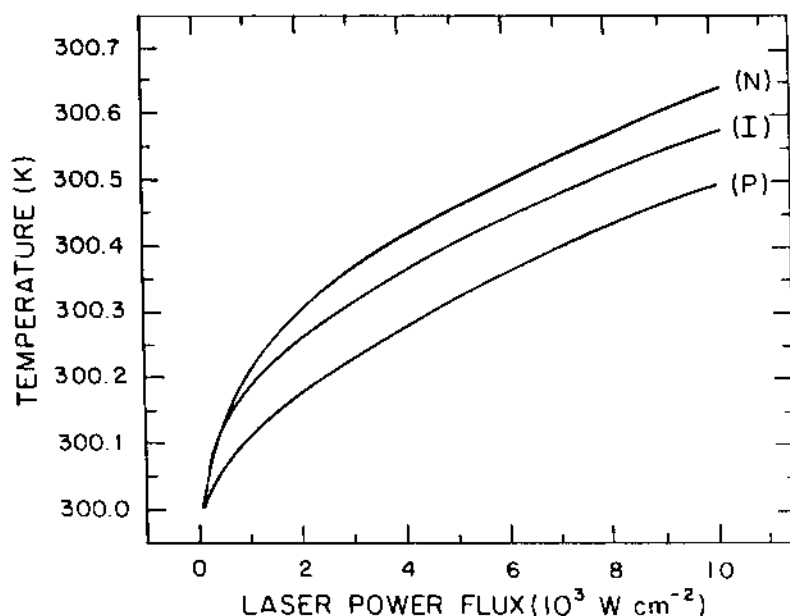


Fig. 2. Dependence of the carrier's quasitemperature with the laser power: labels (I), (N) and (P) as in the caption of Fig. 1.

2.3. Thermodynamic aspects of the steady state in HEPS

We consider in continuation some particular aspects of nonequilibrium thermodynamics in the steady state in GaAs described in the last subsection. First we analyze the three contributions to the energy exchange described by Eqs. (25). Fig. 3 shows

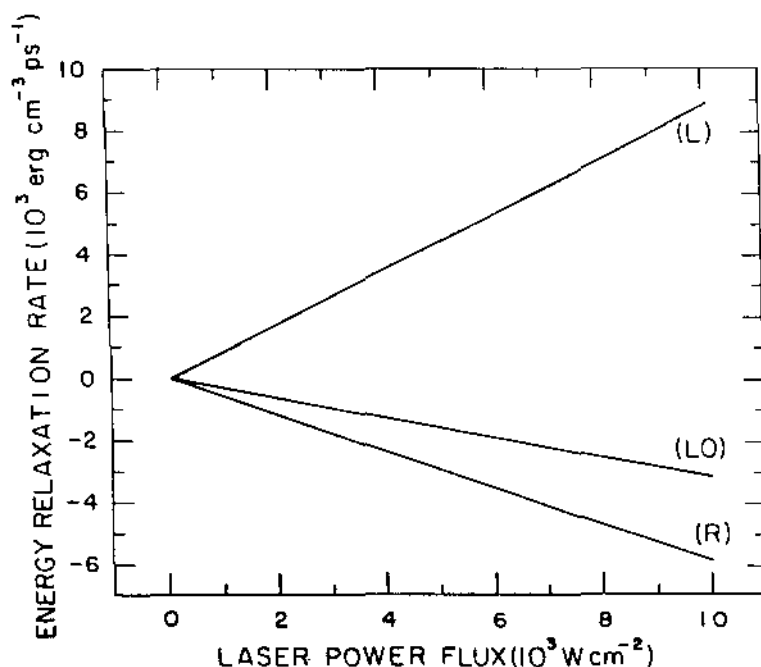


Fig. 3. Rates of carrier's energy variation as a function of the laser power: (L) increase due to the energy pumped by the source; (R) relaxation due to recombination effects; (LO) relaxation due to the interaction with the LO phonons via Fröhlich interaction (intrinsic material).

the three relaxation rates involved: the gain in energy provided by the laser pump is compensated by the loss in energy via the relaxation channels involving recombination processes and dissipation to the lattice. It can be noticed that recombination acts as a more efficient relaxation channel than the one provided by dissipation to the lattice (LO phonons) subsystem, but, nevertheless, are of the same order of magnitude. For illustration of the values involved, we consider a pumping intensity $I_L = 3 \text{ kW/cm}^2$, when for an intrinsic material the carrier concentration is nearly $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In these conditions, the rate of energy pumped by the laser is $2.8 \times 10^3 \text{ erg/(cm}^3 \text{ ps)}$, while the rate of energy loss in recombination processes is $1.9 \times 10^3 \text{ erg/(cm}^3 \text{ ps)}$, and in the interaction with the lattice $0.9 \times 10^3 \text{ erg/(cm}^3 \text{ ps)}$, approximately.

Let us now consider the IST-entropy production, $\bar{\sigma}$ of Eq. (7) specified for the present case. In the steady state, it is, of course, null, meaning that if we write

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_i + \bar{\sigma}_{\text{ext}}, \quad (28)$$

where $\bar{\sigma}_i$ is the internal production of IST entropy and $\bar{\sigma}_{\text{ext}}$ the one pumped to the surroundings, one is the negative of the value of the other. We concentrate our attention on the internal production of IST entropy, namely,

$$\bar{\sigma}_i = \beta_c \dot{E}_c^{(3)} + \beta_{\text{LO}} \dot{E}_{\text{LO},c} = (\beta_c - \beta_{\text{LO}}) \dot{E}_c^{(3)}, \quad (29)$$

where we have used that $\dot{E}_{\text{LO},c} = -\dot{E}_c^{(3)}$, while the external one is given by

$$\bar{\sigma}_{\text{ext}} = \beta_c [\dot{E}_c^{(1)} + \dot{E}_c^{(2)}] - \beta_c (\mu_e + \mu_h) (\dot{n}^{(1)} + \dot{n}^{(2)}) + \beta_{\text{LO}} \dot{E}_{\text{LO},D}. \quad (30)$$

Fig. 4 provides (in arbitrary units) the dependence of the internal IST-entropy production on the laser power. As expected, it is positive which can be considered as a manifestation of a kind of H -theorem, indicating the development of dissipative processes in the media. Moreover, as in the case of the quasitemperature (cf. Fig. 2), the internal IST-entropy is larger in the n-doped sample than in the intrinsic-type material, but smaller in the p-doped sample, as a result of the predominance of lighter and heavier carriers, respectively.

2.4. The question of stability and thermodynamic properties

We proceed to the analysis of the stability of the macroscopic steady state in HEPS, which is done by resorting to linear stability analysis [45]. For that purpose, let us consider n_{ss} and β_{ss} the steady-state values of the concentration and reciprocal quasitemperature of the carriers, respectively, at any given I_L . Consider now a small imparted deviation $\delta n(t)$ and $\delta\beta(t)$ from that state; resorting now to Eqs. (10) and (19), and once the expressions for the contributions on their right-hand sides given by Eqs. (25) and (26) are taken into account, we can arrive at the linearized equations of evolution for $\delta n(t)$ and $\delta\beta(t)$. The results of the calculation are presented in Appendix A, where it is shown that the Lyapunov exponents are real negative numbers, and therefore it follows that *the steady state is stable for any value of the control parameter, in this case, the laser power*. In the thermodynamic space determined by δn and $\delta\beta$, as shown in Fig. 5, the steady state is recovered, with the departures δn and $\delta\beta$ tending to

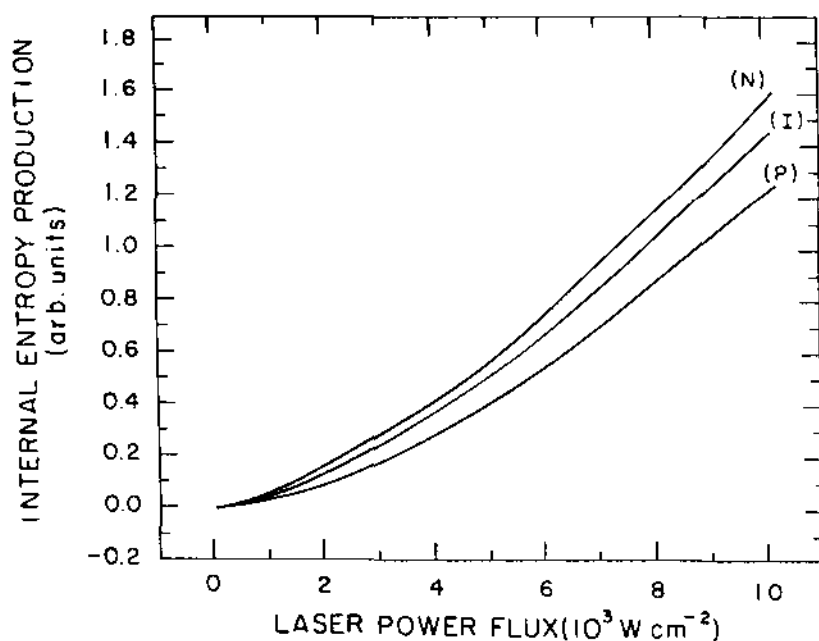


Fig. 4. The production of the internal contribution to the IST-entropy in terms of the laser power: labels (I), (N) and (P) as in caption to Fig. 1.

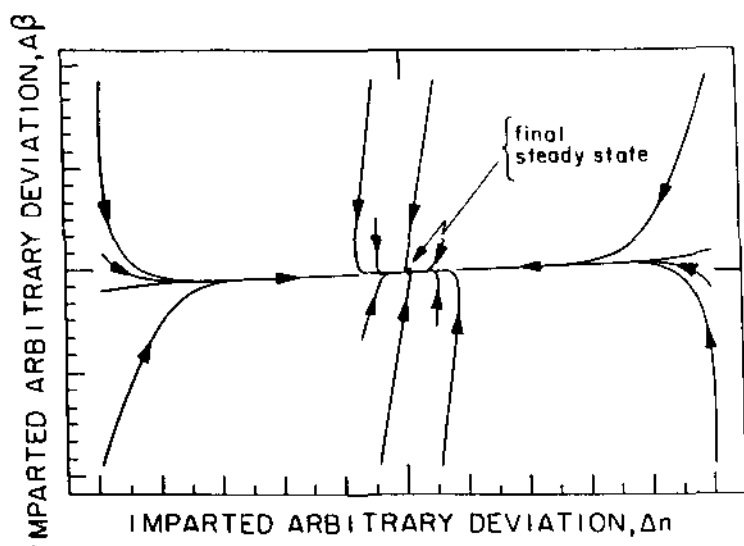


Fig. 5. Phase portrait showing the trajectories of the nonequilibrium thermodynamic state after imparted arbitrary deviations $\Delta\beta$ and Δn from the steady state (intrinsic material).

zero in an asymptotic way along a straight line of positive slope, with

$$\tan \theta_b = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\delta\beta}{d\delta n} = -\frac{A_1 + \gamma_+}{A_2}, \quad (31)$$

where A_1 , A_2 and γ_+ are given in Appendix A.

We close this section with an analysis of the approach to the steady final state at the end of the transient time. For that purpose we resort to the generalization to IST [42] of the Glansdorff-Prigogine criterion of evolution [46] for the macroscopic nonequilibrium thermodynamic state of the system to be satisfied along the trajectories in the state space. According to it, first one imposes time-independent boundary conditions – in order to enable the system to evolve to a steady state – and next the time derivative of the internal contribution to the production of IST-entropy is considered. The latter is separated into two parts, namely, one associated to the time variation of the Lagrange multipliers β , i.e.,

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = \frac{d}{dt} [\beta_c(t) - \beta_{LO}] \dot{E}_c^{(3)}(t), \quad (32)$$

and another, associated to the time variation of the macrovariables, that is

$$\frac{d_Q}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = [\beta_c(t) - \beta_{LO}] \frac{d}{dt} \dot{E}_c^{(3)}(t). \quad (33)$$

It is worth noticing that in the asymptotic limit when IST reduces to generalized irreversible thermodynamics (of Ref. [46]), Eq. (32) corresponds to the contribution arising out of the change in time of the thermodynamic forces (typically, gradients of the local equilibrium temperature, chemical potentials, etc.), and Eq. (33) to the change in time of the fluxes (of energy, mass, etc., correspondingly). The criterion

states that the function defined by Eq. (32) is negative along the evolution of the system.

We recall that the variable energy density $E_c(t)$ changes in time according to Eq. (10), but only $\dot{E}_c^{(3)}$ is the internal contribution, and that $E_{L,0}$ is constant in time (cf. Eq. (23)). According to the criterion of evolution, the contribution of Eq. (32) is negative along the trajectory of evolution of the macrostate of the system. In the linear domain around the steady state it follows that (see Appendix B)

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_1(t) = \kappa_1 \frac{d}{dt} [\beta_c(t) - \beta_{ss}]. \quad (34)$$

As shown in Appendix B, κ_1 is a negative quantity. According to the criterion of evolution, the left-hand side of Eq. (34) must be negative; hence the time derivative on the right (essentially the time derivative of the reciprocal of the quasitemperature) must be positive. This, according to Eq. (A.2) in Appendix A, follows for values of n and β near the steady-state values in the region below the straight line with positive slope

$$\tan \theta_c = -\frac{A_1 \xi_0 - B_1}{A_2 \xi_0 - B_2}, \quad (35)$$

shown in Fig. 6 (the coefficients A 's and B 's are given in Appendix A).

Finally, recalling that the time derivative of β is positive below the line with tangent given by Eq. (35) (see Fig. 6) and that the trajectories tend to the steady state from the

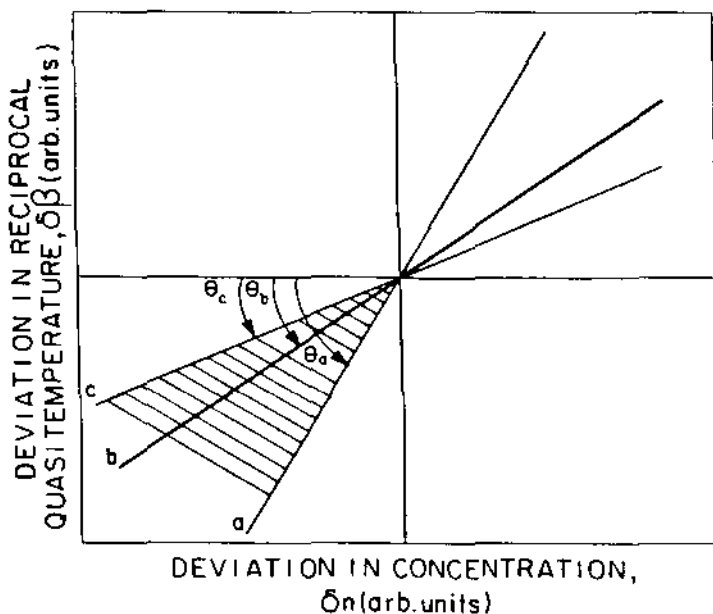


Fig. 6. Phase portrait showing the region (hatched) in which is to be contained the trajectory along the evolution from the initial equilibrium state to the final steady state in the intrinsic material (this is a qualitative figure for illustrative purposes: as noted in the main text the angles θ are very small); Line a is the upper limit; c is the lower limit; and b the asymptotic to the trajectories approaching the steady state.

left in the region above the straight line of positive slope with (see Appendix C)

$$\tan \theta_n = -\frac{A_1 + \gamma}{A_2} > 0, \quad (36)$$

the evolution of the system towards the steady state must follow a trajectory contained in the shaded region in Fig. 6. It ought to be noticed that this is a qualitative figure for illustrative purpose: for the case of GaAs considered previously, the slopes are very small and the higher the laser power the higher they are. For $I_L = 10 \text{ kW/cm}^2$ we obtain $\tan \theta_a = 0.045 \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^3$, $\tan \theta_b = 1.072 \times 10^{-7} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^3$, and $\tan \theta_c = 1.07 \times 10^{-7} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^3$. There is a small difference in the numerical calculation between the last two angular coefficients, but an analysis of their expressions allows to show that $\tan \theta_c < \tan \theta_b$ is always satisfied.

We can derive an important consequence from the analysis just performed. Looking at the permitted region for the trajectories to occur, we can conclude that *the quasitemperature shows a phenomenon of overshoot*, while the concentration increases monotonically towards the final steady state. This means that in the transient period of evolution of the quasitemperature, while tending to the final steady-state value starting from a lower initial equilibrium value of preparation, this quasitemperature acquires a value larger than the final one. In other words, it keeps increasing in time until a maximum is reached and then decrease to the final asymptotic value in the steady state. Consequently, the general analysis performed allows us to predict a particular phenomenon of overshoot to be present in the nonequilibrium thermodynamics of evolution towards a steady state in the photoinjected plasma in semiconductors. Moreover, the concentration has a simple behaviour: a monotonic increase in time.

Of course, these results may have relevance if they are sustained by experimental measurements: two quantities are of relevance in the present study, namely, the photoinjected-carriers' concentration and quasitemperature. We have already noticed in the Introduction that they are of accessible magnitude in experiments of laser optical spectroscopy, either time-integrated or time-resolved with the first one to be used in this case of a steady-state condition. For details we refer the reader to Refs. [12–15]. To our knowledge, at present such measurements in the steady state of continuously photoexcited semiconductors are not available, and therefore we cannot offer a comparison with experiments.

Finally, an interesting result consists in the fact that it can be numerically proved, using Eq. (B.2), that in the shaded region in Fig. 6, the quantity on the left of Eq. (33) is also negative. Consequently,

$$\frac{d}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = \frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) + \frac{d_Q}{dt} \bar{\sigma}_i(t) \leq 0, \quad (37)$$

and therefore along the trajectory of evolution of the system the time derivative of the internal production of IST entropy is negative. But, since, $\bar{\sigma}_i \geq 0$, in this case, minimum entropy production is verified under all conditions, i.e., not necessarily in

the linear regime near equilibrium. The quantity $\bar{\sigma}_i$ becomes a state function, and then, for the case of the homogeneous state of HEPS, the evolution is characterized by a variational principle.

3. Summary and conclusions

We have presented a partial analysis of the nonequilibrium thermodynamics of the dissipative state of the system in steady-state conditions. This has been done in, in principle, arbitrary out-of-equilibrium conditions, and the case of a photoinjected plasma in polar semiconductor was considered. Numerical results were derived for the particular case of GaAs under continuous laser illumination with intensities capable of generating densities of electron-hole pairs high enough (that is, typically of the order of 10^{16} cm^{-3} and higher) to produce a fluid of mobile carriers (electrons and holes in itinerant Bloch-band states). For that purpose we resorted to the seemingly powerful, practical, and concise NESOM, which allows the construction of a statistical thermodynamics of a large scope, namely IST, as described in the preceding section.

As already noticed, the presence of Coulomb interaction rapidly brings the carriers' system to a state of internal thermalization, a fact that can be evidenced on both theoretical and observational basis. Consequently, the macroscopic state of the carrier system is described in IST in terms of the whole energy and concentration of electrons and of holes. The corresponding Lagrange multipliers that the variational method (MaxEnt-NESOM) introduces can be interpreted as representing nonequilibrium intensive state variables akin to temperature and chemical potential, usually referred to as quasitemperature and quasichemical-potentials. The equations of evolution for these variables have been derived from the kinetic equations for the basic variables (energy and concentration), and from them follow their steady-state values for given pumping conditions (laser intensity and photon frequency). We recall that the other subsystem of relevance in our analysis is the LO-phonon system, whose nonequilibrium thermodynamic state is characterized in terms of its energy, and, consequently, the associated Lagrange parameter is the reciprocal of its quasitemperature. For simplicity we have assumed an ideal thermal contact of the LO phonons with the thermal bath (acoustic phonons plus the thermal reservoir in the given experiment), so that they can be characterized by the temperature T_0 of equilibrium with the latter.

According to our calculations for GaAs, the carriers' quasitemperature in the steady state is in near coincidence with that of the LO phonons, and then practically with that of the thermal reservoir. As noticed, this is due to the presence of an efficient channel of relaxation governed by the Fröhlich interaction. On the other hand, the concentration of the photoinjected carriers increases with the laser power following a roughly parabolic law. A deviation of this law becomes apparent at the highest intensities present, corresponding to the known tendency to the so-called optical

saturation at high levels of excitation; the concentration of saturation in GaAs is nearly $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Once the steady state has thus been characterized we have proceeded to the analysis of certain nonequilibrium thermodynamic properties. The production of IST entropy was derived, and it was separated into its internal and external components (the latter sometimes called the flux contribution): the dependence on the laser power is illustrated in Fig. 4. The internal production is a positive one, a result that may be considered to be akin to a *H*-theorem.

We have calculated the time variation of the internal IST-entropy production, and separated it into two contributions, namely, the one arising out of the change in time of the Lagrange multipliers and another associated to the evolution of the basic variables (this suggests, in the limit of CIT, to look for the influence of the change in time of the thermodynamic forces and fluxes, respectively). Taking into account the generalization to IST of Glansdorff–Prigogine thermodynamic criterion for evolution, together with the evolution for the linearized system of equations for the concentration and quasitemperature, we have been able to characterize the permitted region in the thermodynamic-states space for the possible trajectories of evolution in the vicinity of the steady-states. In the numerical calculations performed for the case of GaAs, it consists of a two-dimensional cone (the hatchet region in Fig. 6) comprised between the near horizontal axis and the straight line with slope $\tan \theta_s = 4.5 \times 10^{-2} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^3$. Moreover, it has been shown that the second contribution to the change in time of the IST-entropy production is also negative. Hence, the time derivative of the internal IST-entropy production is negative, and since $\bar{\sigma}_i$ is positive in the neighbourhood of the steady state, as shown, because of Lyapounov theorem there follows that the generalization to IST of Prigogine's theorem of minimum entropy production is verified in this particular system (HEPS) for any nonequilibrium condition (we recall that the general theorem implies in the sufficient – but not necessary as this example shows – condition of the system being in the neighbourhood of equilibrium). This is in complete accordance, as it should, with the direct demonstration performed showing that in fact the steady state is stable under any level of excitation. Therefore, the internal IST-entropy production in HEPS plays the role of a state function, with the state then characterized by the variational condition of minimum of $\bar{\sigma}_i$. The validity of the generalized Prigogine's theorem ensures the stability of the homogeneous steady state. In our derivation of how the trajectories in the thermodynamic state space should tend to the steady state (as shown in Fig. 6) we have been able to predict a particular phenomenon consisting in that the approach to the steady state must be accompanied with an overshoot in quasitemperature. A similar overshoot of quasitemperature has been predicted in the transient interval previous to attaining the steady state in the photoinjected plasma in semiconductors in the presence of a constant electric field, accompanied by an overshoot in current [11]. This suggests that in the carrier system in HEPS, due to the nonlinearity of the equations of evolution, a complex behavior may arise in the form of the phenomenon of overshoot in some properties previous to the asymptotic attainment of the steady state.

In this way we have completed the analysis of the nonequilibrium thermodynamic state of the HEPS in steady-state conditions. As final words we note that the homogeneous steady state has been shown to be stable, and a next step requires to look for its (in)stability against inhomogeneous fluctuations. Preliminary results point to a possible instability consisting of the formation of a steady-state charge density wave, when the system is sufficiently driven away from equilibrium, giving rise to the emergence of a dissipative structure in Prigogine's sense, a result to be elaborated in a future article.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support received from the State of São Paulo Research Foundation (FAPESP) and UNICAMP Teaching and Research Foundation (FAEP).

Appendix A. Linear stability analysis

After some algebra, the linearized equations of evolution derived from Eqs. (10) and (19) after using Eqs. (25) and (26) are

$$\frac{d}{dt} \delta n(t) = -A_1 \delta n(t) - A_2 \delta \beta_c(t), \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d}{dt} \delta E_c(t) = -B_1 \delta n(t) - B_2 \delta \beta_c(t), \quad (\text{A.2})$$

where $\delta \beta$ and δn stand for the deviation from the steady-state values of these quantities. But, on the other hand,

$$\frac{d}{dt} \delta E_c(t) = \phi_0 \frac{d}{dt} \delta n(t) + \xi_0 \frac{d}{dt} \delta \beta_c(t). \quad (\text{A.3})$$

In the equations above, the six coefficients are given by

$$\begin{aligned} A_1 &= 2\lambda \hbar^3 n_{ss} \beta_{ss}^{1/2} \left(1 + \frac{2}{3} E_G \beta_{ss} \right) + \frac{\alpha(\omega_L) I_L}{\hbar \omega_L} \beta_{ss}^{3/2} \sum_{z=e,h} \left(\frac{2\pi}{m_z} \right)^{3/2} \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{m_x}{m_z} \beta_{ss} (\hbar \omega_L - E_G) \right], \\ A_2 &= \frac{\lambda}{2} \frac{n_{ss}^2}{\beta_{ss}^{1/2}} (1 + 2E_G \beta_{ss}) + \frac{\alpha(\omega_L) I_L}{\hbar \omega_L} \sum_{z=e,h} \hbar^3 \left(\frac{2\pi}{m_x} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_x}{m_z} \beta_{ss} (\hbar \omega_L - E_G) \right] \\ &\quad \times \beta_{ss}^{3/2} \left[\frac{3}{2} \frac{m_x}{m_z} \beta_{ss}^{-1} - (\hbar \omega_L - E_G) \right] n_{ss}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_1 &= 5\lambda \frac{n_{ss}}{\beta_{ss}^{1/2}} \left(1 + \frac{16}{15} E_G \beta_{ss} + \frac{4}{15} E_G^2 \beta_{ss}^2 \right) \\
&\quad + 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_0 e \hbar \beta_{ss}^{1/2} \exp(z_{ss}) \left(\frac{E_{0c}}{m_e^{1/2}} + \frac{E_{0h}}{m_h^{1/2}} \right) \\
&\quad \times [(1 + v_0) \exp(-2z_{ss}) - v_0] K_0(z_{ss}) \\
&\quad - \alpha(\omega_L) I_L \hbar^3 \beta_{ss}^{3/2} \sum_{\alpha=e,h} \left(\frac{2\pi}{m_\alpha} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_\alpha}{m_x} \beta_{ss} (\hbar\omega_L - E_G) \right], \\
B_2 &= -\frac{5}{4} \lambda \frac{n_{ss}^2}{\beta_{ss}^{3/2}} \left(1 - \frac{4}{5} E_G \beta_{ss} - \frac{4}{5} E_G^2 \beta_{ss}^2 \right) \\
&\quad + 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_0 e \hbar \beta_{ss}^{1/2} n_{ss} \exp(z_{ss}) \left(\frac{E_{0c}}{m_e^{1/2}} + \frac{E_{0h}}{m_h^{1/2}} \right) [(1 + v_0) \exp(-2z_{ss}) - v_0] \\
&\quad \times K_0(z_{ss}) \left\{ (1 + v_0) \exp(-2z_{ss}) \left[\frac{1}{2} \beta_{ss}^{-1} (1 - 2z_{ss}) K_0(z_{ss}) - \frac{\hbar\omega_0}{2} K_1(z_{ss}) \right] \right. \\
&\quad \left. - v_0 \left[\frac{1}{2} \beta_{ss}^{-1} (1 + 2z_{ss}) K_0(z_{ss}) - \frac{\hbar\omega_0}{2} K_1(z_{ss}) \right] \right\} - \alpha(\omega_L) I_L \beta_{ss}^{3/2} n_{ss} \\
&\quad \times \sum_{\alpha=e,h} \hbar^3 \left(\frac{2\pi}{m_\alpha} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_\alpha}{m_x} \beta_{ss} (\hbar\omega_L - E_G) \right] \left[\frac{3}{2} \beta_{ss}^{-1} - (\hbar\omega_L - E_G) \frac{m_\alpha}{m_x} \right],
\end{aligned}$$

where K_0 and K_1 are the modified Bessel functions of zeroth and first order,

$$z_{ss} = \frac{1}{2} \beta_{ss} \hbar\omega_0, \quad \lambda = \frac{6\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar e^2 \mathbf{P}_{vc}^2 \eta(\omega_L)}{m_0^2 c^3 M^{3/2}}$$

and

$$\phi_0 = -3n_{ss}/\beta_{ss}^2, \quad \xi_0 = -\phi_0 \beta_{ss}/n_{ss}.$$

The solution of the set of coupled linear equations (A.1)–(A.3), is

$$\delta n(t) = a e^{\gamma_+ t} + b e^{\gamma_- t}, \quad (\text{A.4a})$$

$$\delta \beta_c(t) = -a[(A_1 + \gamma_+)/A_2] e^{\gamma_+ t} - b[(A_1 + \gamma_-)/A_2] e^{\gamma_- t}, \quad (\text{A.4b})$$

where a and b are constants of integration determined by the initial condition. In Eqs. (A.4) the relevant result for our purpose is the knowledge of the Lyapounov coefficients $\gamma_\pm$ which are given by the expression

$$\gamma_\pm = -A_0 \pm (A_0^2 - A_1)^{1/2}, \quad (\text{A.5})$$

where

$$2A_0 = A_1 + (B_2/\xi_0) - (A_2 \phi_0/\xi_0), \quad (\text{A.6})$$

$$A_1 = (A_1 B_2 - A_2 B_1)/\xi_0, \quad (\text{A.7})$$

and it can be shown that both Lyapunov exponents in Eq. (A.5) are always negative. Moreover, taking into account that $\gamma_- < \gamma_+$ and that both are negative, it follows for long times that

$$\frac{d\delta\beta_c}{d\delta n} \rightarrow -\frac{A_1 + \gamma_+}{A_2}, \quad (\text{A.8})$$

which is a positive quantity.

Appendix B. Time derivative of the IST-entropy production

Eq. (32) in the linear domain near the steady-state, that is when $\beta_c(t) - \beta_{ss} \ll \beta_{ss}$, becomes

$$\frac{d_F}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = \kappa_1 \frac{d}{dt} [\beta_c(t) - \beta_{ss}], \quad (\text{B.1})$$

where κ_1 is $\dot{E}_c^{(3)}$ in the steady state, that is the one given by Eq. (25c) for $n = n_{ss}$ and $\beta_c = \beta_{ss}$, and is a negative quantity (rate of loss of energy from the carrier system to the LO-phonons system). On the other hand, from Eq. (33), after some algebra we obtain that

$$\frac{d_Q}{dt} \bar{\sigma}_i(t) = (\beta_{ss} - \beta_{LO}) \left[\kappa_2 \frac{d}{dt} n(t) + \kappa_3 \frac{d}{dt} \beta(t) \right], \quad (\text{B.2})$$

where

$$\begin{aligned} \kappa_2 &= 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_0 e \hbar \beta_{ss}^{1/2} \exp(z_{ss}) \left(\frac{E_{0e}}{m_e^{1/2}} + \frac{E_{0h}}{m_h^{1/2}} \right) [(1 + v_0) \exp(-2z_{ss}) - v_0] K_0(z_{ss}), \\ \kappa_3 &= -2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_0 e \hbar \beta_{ss}^{1/2} n_{ss} \exp(z_{ss}) \left(\frac{E_{0e}}{m_e^{1/2}} + \frac{E_{0h}}{m_h^{1/2}} \right) \\ &\quad \times \left\{ (1 + v_0) \exp(-2z_{ss}) \left[\frac{1}{2} \beta_{ss}^{-1} (1 - 2z_{ss}) K_0(z_{ss}) - \frac{\hbar \omega_0}{2} K_1(z_{ss}) \right] \right. \\ &\quad \left. - v_0 \left[\frac{1}{2} \beta_{ss}^{-1} (1 + 2z_{ss}) K_0(z_{ss}) - \frac{\hbar \omega_0}{2} K_1(z_{ss}) \right] \right\} \end{aligned}$$

with, we recall, $z_{ss} = \beta_{ss} \hbar \omega / 2$.

Appendix C. Lower limit for asymptotic evolution

Eqs. (A.4) in Appendix A provide the equation of evolution describing the asymptotic evolution towards the final steady state, where a and b are constants of integration that uniquely define the trajectory. Let δn_0 and $\delta \beta_0$ define a point

traversed by the trajectory in such an approach; then

$$a = (\delta\beta_0 + N_- \delta n_0)/(N_- - N_+), \quad (\text{C.1a})$$

$$b = -(\delta\beta_0 + N_+ \delta n_0)/(N_- - N_+), \quad (\text{C.1b})$$

where

$$N_{\pm} \equiv (A_1 + \gamma_{\pm})/A_2. \quad (\text{C.2})$$

But, as shown, the trajectory must asymptotically approach the final steady state (along the straight line with angular coefficient $\tan \theta_b$) from the left. This implies that in the limit $t \rightarrow \infty$ (and we recall that $\gamma_- < \gamma_+$ and both are negative),

$$d\delta n/dt \rightarrow a\gamma_+ e^{\gamma_+ t} > 0, \quad (\text{C.3a})$$

$$d\delta\beta/dt \rightarrow -aN_+ \gamma_+ e^{\gamma_+ t} > 0. \quad (\text{C.3b})$$

Since γ_+ is negative, and so are N_+ and $N_- - N_+$, then a must be negative, and therefore,

$$\delta\beta_0 > -N_- \delta n_0 = -[(A_1 + \gamma_-)/A_2] \delta n_0, \quad (\text{C.4})$$

and consequently the permitted trajectories must be contained in the upper half plane with a lower boundary determined by the straight line with angular coefficient given by Eq. (36).

References

- [1] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles* (Desoer, Liège, 1947) [English transl.: *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes* (Thomas, New York, 1955; Wiley-Interscience, New York, 1961).
- [2] S. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [3] C. Truesdell, *Rational Thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1969; second enlarged edition by Springer, New York, 1984).
- [4] I. Müller and T. Ruggeri, *Extended Thermodynamics* (Springer, Berlin, 1993).
- [5] D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, Berlin, 1993; second enlarged edition, 1996).
- [6] R. Zwanzig, Where do we go from here?, in: *Perspectives in Statistical Physics*, ed. H.R. Raveché (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [7] D.N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultant Bureau, New York, 1947). We deeply regret the recent untimely death of Dimitri Nicolaevich Zubarev: see obituary in *Teor. Mat. Fiz.* 96 (1993) 321 [*Theor. Math. Phys.* 96 (1994) 995], an issue dedicated in memoriam.
- [8] D.N. Zubarev, *Modern Methods of the Statistical Theory of Nonequilibrium Processes*, in: *Reviews of Science and Technology: Modern problems in Mathematics*, Vol. 15, ed. R.B. Gamkrelidze (Izd. Nauka, Moscow, 1980) pp. 131–226 (in Russian) [English Transl.: *J. Soviet Math.* 16 (1981) 1509].
- [9] D.K. Ferry, H.L. Grubin and G.J. Iafrate, *Transient Transport in Semiconductors and Submicrons Devices*, in: *Semiconductor Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. I, ed. R.R. Alfano (Academic, New York, 1984).
- [10] X.L. Lei, D.Y. Xing, M. Liu, C.S. Ting and J.L. Birman, *Nonlinear Electronic Transport in Semiconductor System with Two Types of Carriers: Application to GaAs*, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 9134; D.Y. Xing, P. Hu and C.S. Ting, *Balance Equations for Steady-State Hot-electron Transport in the Approach of the Nonequilibrium Statistical Operator*, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6379; L. Liu, D.Y. Xing,

- C.S. Ting and W.T. Xu, Hot-electron Transport for Many-valley Semiconductors by the Method of Nonequilibrium Statistical Operator, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 2997; D.Y. Xing and C.S. Ting, Green's function approach to transient hot-electron transport in semiconductors under a uniform electric field, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 3971.
- [11] V.N. Freire, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Nonlinear Ultrafast Transient Transport in Polar Semiconductors, *Phys. Rev.* 39 (1988) 13264.
 - [12] R. Luzzi and L.C. Miranda, Optical properties of semiconductors under intense laser radiation, in: *Physics Reports Reprint Book Series*, Vol. 3 (North-Holland, Amsterdam, 1978) pp. 423-453; R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, Ultrafast transient response of nonequilibrium plasma in semiconductors, in: *Semiconductor Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. 1, ed. R.R. Alfano (Academic, New York, 1984); R. Luzzi, Ultrafast relaxation processes in semiconductors, in: *High Excitation and Short Pulse Phenomena*, ed. M.H. Pilkuhn (North-Holland, Amsterdam, 1985); A.C. Algarte and R. Luzzi, The evolution of nonequilibrium photoexcited plasma in semiconductors, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 7563; A.C. Algarte, Dynamics of hot electrons in highly photoexcited plasma in polar semiconductors, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2162; A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Coherent phonon modulation in time-resolved transmission in plasma in semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
 - [13] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Ultrafast phenomena in semiconductors, *Braz. J. Phys.* 26 (1996) 543; R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, J. Casas-Vázquez and D. Jou, On the choice of the space state in informational-statistical thermodynamics, *Ann. Phys.* submitted.
 - [14] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Kinetics of hot elementary excitations in photoexcited polar semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (B)* 173 (1992) 487.
 - [15] A.C. Algarte, Effect of ambipolar diffusion on the hot-carrier relaxation in semiconductors, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 2408; A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Diffusion of photoinjected carriers in nonequilibrium polar semiconductors, *Solid State Commun.* 87 (1993) 299; A.R. Vasconcellos, A.C. Algarte and R. Luzzi, Diffusion of photoinjected carriers in plasma in nonequilibrium semiconductor, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10873.
 - [16] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos and M.V. Mesquita, Irreversible thermodynamics and bioenergetics, *Science*, submitted; M.V. Mesquita, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Selective amplification of coherent polar vibrations in biopolymers: Fröhlich effect, *Phys. Rev. E* 48 (1993) 4048; A.R. Vasconcellos, R. Luzzi and M.V. Mesquita, Near dissipationless coherent excitations in biosystems, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.
 - [17] M.V. Mesquita, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Solitary wave excitation in acetanilide, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
 - [18] R. Luzzi, M.F. Scarparo, J.G. Ramos, A.R. Vasconcellos, M. Barros and A. Kiel, Thermodynamic aspects of laser-thermo-stereolithography, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, submitted.
 - [19] D.N. Zubarev and V.P. Kalashnikov, Extremal properties of nonequilibrium statistical operator, *Teor. Mat. Fiz.* 1 (1969) 137 [*Theor. Math. Phys. (USSR)* 1 (1969) 108].
 - [20] D.N. Zubarev and V.P. Kalashnikov, Derivation of the nonequilibrium statistical operator from the extremum of the information entropy, *Physica* 46 (1970) 550.
 - [21] R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, On the nonequilibrium statistical operator method, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* 38 (1990) 887.
 - [22] J.G. Ramos, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, A classical approach in predictive statistical mechanics: a generalized Boltzmann formalism, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* 43 (1995) 265.
 - [23] E.T. Jaynes, Predictive statistical mechanics, in: *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics*, eds. G.T. Moore and M.D. Scully (Plenum, New York, 1986).
 - [24] A. Hobson, Irreversibility and information in mechanical systems, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1352.
 - [25] E.T. Jaynes, Information theory and statistical mechanics I, *Phys. Rev.* 106 (1957) 620; II, *Phys. Rev.* 108 (1957) 171.
 - [26] L.S. Garcia-Colin, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, On informational statistical thermodynamics, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 19 (1994) 24.
 - [27] R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, On the statistical foundation of irreversible thermodynamics, in preparation.
 - [28] S. Sieniutycz and P. Salamon, eds., *Nonequilibrium Theory and Extremum Principles* (Taylor and Francis, New York, 1990).

- [29] A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, On the statistical thermodynamics of a model for nonequilibrium semiconductors, *Physica A* 180 (1992) 182.
- [30] A. Elci, M.O. Scully, A.L. Smirl and J.C. Matter, Ultrafast transient response of solid-state plasma, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 191; J. Collet, T. Amand and M. Pagnet, Numerical approach to nonequilibrium carrier relaxation in picosecond and subpicosecond physics, *Phys. Lett. A* 96 (1983) 368.
- [31] J.C. Gay, Screening of excitons in semiconductor, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2567.
- [32] A.R. Vasconcellos, A.C. Algarte and R. Luzzi, On Bogoliubov's hierarchy of relaxation times: an example from semiconductor physics, *Physica A* 166 (1990) 517.
- [33] W. Pötz, Hot-phonons effects in bulk GaAs, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 5016.
- [34] L.G.C. Rego, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, On the question of the quasitemperature of hot carriers in semiconductors, in preparation.
- [35] H. Mori, Transport, Collective motion and Brownian motion, *Prog. Theor. Phys. (Japan)* 33 (1965) 423.
- [36] E.T. Jaynes, Articles and notes in E.T. Jaynes Papers on Probability, Statistics and Statistical Physics, ed. R.D. Rosenkrantz (Reidel, Dordrecht, 1983).
- [37] J.L. del Rio and L.S. Garcia-Colin, Concept of entropy for nonequilibrium states of closed many-body systems, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 6657; Increase-in-entropy law, *Phys. Rev. E* 48 (1993) 819.
- [38] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos and J.G. Ramos, A weak principle of increase of informational-statistical entropy, unpublished.
- [39] R. Jancel, Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics (Pergamon, Oxford, 1963), see Ch. IV, subsections II.3 and II.4.
- [40] L. Lauck, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, A nonlinear quantum transport theory, *Physica A* 168 (1990) 789.
- [41] R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Vol. I (Wiley-Interscience, New York, 1953) pp. 184–186.
- [42] M.A. Tenan, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, Mechano-statistical foundations for generalized nonequilibrium thermodynamics, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.*, in press.
- [43] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, J. Casas-Vázquez and D. Jou, Nonequilibrium temperature in informational statistical thermodynamics, as yet unpublished; Characterization and measurement of a nonequilibrium temperature-like variable in irreversible thermodynamics, *Physica A* 234 (1997) 699.
- [44] V.P. Kalashnikov, Linear relaxation equations in the nonequilibrium statistical operator method, *Teor. Mat. Fiz.* 34 (1978) 412 [*Theor. Math. Phys. (USSR)* 34 (1978) 263].
- [45] See for example, H.P. Davies, *Nonlinear Differential and Integral Equations* (Dover, New York, undated), and second of Ref. [46].
- [46] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley-Interscience, London, 1971); also, G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Wiley-Interscience, New York, 1977).

Apêndice C

Nonlinear-Driven Instability of Dynamical Plasma in Solids: Emergence of Spatially Self-Organized Order and Chaotic-like Behavior [51].

Nonlinear-Driven Instability of Dynamical Plasma in Solids: Emergence of Spatially Self-Organized Order and Chaotic-like Behavior

Sergio A. Hassan*, Aurea R. Vasconcellos and Roberto Luzzi

Instituto de Física 'Gleb Wataghin',

Universidade Estadual de Campinas, Unicamp

13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

We consider the nonlinear kinetics of evolution of the carrier system in the photoinjected plasma in semiconductors under the action of constant illumination with ultraviolet light. We show that the spatially homogeneous steady-state becomes unstable, and a charge density wave emerges after a critical intensity of the incident radiation is achieved. For intensities beyond this critical threshold an increasing number of modes provide further contributions (subharmonics) to the space inhomogeneity, leading the system to display chaotic-like behavior. It is shown that this phenomenon can only follow in doped p-type materials as semiconductors and some molecular and biological polymers, the latter when under dark biochemical excitation.

PACS: 05.45.+b; 47.20.Hw; 47.20.Ky; 05.70.Ln

KEY WORDS: Pattern Formation; Complex Behavior; Nonequilibrium Statistical Thermodynamics; Photoexcited semiconductors; Excited Biopolymers.

* After February 15, 1998, at the Department of Physiology and Biophysics, Mount Sinai School of Medicine, New York, NY 10029-6574

1 INTRODUCTION

The presence of nonlinear terms in the kinetic equations which govern the evolution of the macroscopic state of open systems, is known to be a fundamental condition for the so-called complex behavior to arise. One of the manifestations of this behavior is the phenomenon of synergetic self-organization in dissipative (open) systems [1]. These systems, when kept under constant excitation leading to non-equilibrium steady-state conditions, can display macroscopic spatial structures. We consider here a phenomenon of this type. Extensive and comprehensive reviews on this subject can be found in Ref.[2]. Theoretical studies have recently suggested the possibility of emergence of a morphological transition in carrier systems in bulk matter when under the action of an external pumping source of energy [3]. In this communication we report an in depth study on the possibility of spatial self-organization of the electron system in polar semiconductors while being continuously illuminated with ultraviolet radiation. Along the same line we also present some considerations involving the case of biopolymers under dark-biochemical excitation.

2 INSTABILITY IN A PHOTOINJECTED PLASMA IN POLAR SEMICONDUCTORS

Let us consider a direct-gap, polar semiconductor (GaAs for instance) with energy gap E_G , in contact with a thermal bath at temperature T_B . The sample is driven and maintained far away from equilibrium through the mechanism of pumping energy using a source of UV-light. We assume that the source radiates in a broad spectrum of energies with a spectral density, $g(\hbar\omega)$,

of the form

$$g(\hbar\omega) = g_0 \theta(\hbar\omega - E_m) \theta(E_M - \hbar\omega) \quad (1)$$

where E_m and E_M are a minimum and a maximum cut-off in energy, g_0 is a constant and $\hbar\omega$ is the photon energy; $\theta(x)$ is Heaviside step function. Equation (1) implies in a constant illumination with photons in the energy interval $E_m \leq \hbar\omega \leq E_M$, and we consider the case where $E_m < E_G$ and $E_M > E_G$ and, therefore, electrons in the valence band are excited to the conduction band, being created electron-hole pairs with, say, a density $n(t)$ (in units of cm^{-3}). Noticing that of the total radiation intensity focused on the sample, the amount I (in units of $erg\ cm^{-2}\ s^{-1}$) which effectively contributes to the absorption processes is the one corresponding to energies in the interval $E_G \leq E \leq E_M$, and then, in this model, the total intensity absorbed is given by $I = g_0 \Delta E$, where $\Delta E = E_M - E_G$. When the source is turned on, a nonequilibrium electron distribution is established in the system, corresponding to the creation of electron-hole pairs (to be denominated carriers in what follows) and, after a transient, which typically extends in a ten-fold picoseconds scale [4], a steady-state sets in. This state, determined only by I (once ΔE and T_B are kept fixed), is characterized by a spatial electron density distribution $n(\mathbf{r})$. At low radiation intensities, when the system is in the so-called linear regime near equilibrium, the homogeneous state ($n(\mathbf{r}) = \text{constant}$) is expected to be stable (predominance of thermal chaos: collisions, mainly via the long-range Coulomb interaction, rapidly sweep away the inhomogeneities). We analyze here the conditions under which this state may become unstable against the emergence of a macroscopic spatial structure in the carrier system.

The electron system is treated in the electron-hole representation. We consider that the resulting total carrier density, $n = V^{-1} \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ (V is the volume of the sample), is high enough for the system to be on the metallic side of Mott transition (what typically occurs for densities of the order or higher than $n \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Under this condition the carriers form a double photoinjected plasma, that is, the gas of excitons is almost completely ionized. The carrier system relaxes its energy in excess of equilibrium through mainly two mechanisms: radiative recombination and interaction with the lattice modes. In polar semiconductors, as a general rule, we can disregard the interaction of the carriers with the acoustic modes and deformation potential interaction with the optical phonons, only retaining Fröhlich interaction between carriers and LO-phonons. Higher order processes such as self-absorption, non-radiative recombination, Auger effect, etc, are also neglected: in the conditions to be analyzed they have much smaller contributions than the leading one due to spontaneous recombination.

Let us consider the equation of evolution for the electron density, $n(\mathbf{r}, t)$, at position $\mathbf{r}$ and time t . This quantity is given by the average, over the nonequilibrium ensemble which characterizes the dissipative macrostate of the system, of the *particle density operator* $\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ at position $\mathbf{r}$, i.e.,

$$n(\mathbf{r}, t) = \text{Tr} \{ \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\rho(t) \} , \quad (2)$$

where $\rho(t)$ is the *probability distribution operator* at time t corresponding to the nonequilibrium statistical ensemble formalism to be used, and ψ and $\psi^\dagger$ are the usual single-particle field operators. The statistical operator $\rho(t)$, to be specified below, is built on the basis of the so-called Non-Equilibrium Statistical Operator Method (NESOM for short). NESOM provides

mechanical-statistical basis for the construction of $\rho(t)$, the Non-Equilibrium Statistical Operator. We noticed that NESOM is a particular nonequilibrium ensemble formalism founded on the ideas set forth by Gibbs and Boltzmann [5,6]. In far-from-equilibrium systems the method has been succesfully applied to several experimental situations, especially in the area of photoexcited semiconductors [7], as the one we are considering here. We do not here describe the method which is presented in the books in Ref.[5] and the review articles in Ref.[6]; a description together with applications studying the ultrafast relaxation process in the photoinjected plasma is given in Ref.[8], while the case of polymers is presented in Ref.[9].

Expressing the field operators $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ and $\psi(\mathbf{r})$ on the basis of single-electron creation (annihilation) operators $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}}$) and $h_{-\mathbf{k}}^\dagger$ ($h_{-\mathbf{k}}$) for electrons and holes respectively, we write Eq.(2) in the form

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{Q}} n(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} , \quad (3)$$

where the Fourier transform, $n(\mathbf{Q}, t)$, of the carrier density is given by

$$n(\mathbf{Q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} Tr\{c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rho(t)\} + \sum_{\mathbf{k}} Tr\{h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger h_{-\mathbf{k}} \rho(t)\} . \quad (4)$$

Wavevectors $\mathbf{Q}$ and $\mathbf{k}$ in the sums in Eqs.(3) and (4) run over the Brillouin zone (the spin index has been omitted), and Bloch's wavefunctions have been approximated by plane waves.

Next we define the variables

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e(t) = Tr\{c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rho(t)\} , \quad (5)$$

$$n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) = Tr\{h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{-\mathbf{k}}^\dagger \rho(t)\} , \quad (6)$$

which are the average values, over the nonequilibrium ensemble, of the Dirac-Wigner-Landau single-particle dynamical operators, in this case for electrons and for holes respectively, and once the transport equations for $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e(t)$ and $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t)$ are obtained, the corresponding one for $n(\mathbf{r},t)$ follows from Eqs.(3) and (4).

For the description of the nonequilibrium statistical thermodynamics of this photoinjected double plasma (dealt with, we recall, in the well established and quite successful single-particle description) first we take, as basic variables, the total carrier energy, $E_c(t)$, and electron and hole densities, $n_e(t)$ and $n_h(t)$, in the sample, that is (see Ref.[10])

$$E_c(t) = Tr\{H_c \rho(t)\} , \quad (7)$$

$$n_{e(h)}(t) = \frac{1}{V} Tr\{N_{e(h)} \rho(t)\} , \quad (8)$$

where

$$H_c = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \epsilon_{\mathbf{k}}^e c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h h_{\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}} \right\} \quad (9)$$

is the carriers' Hamiltonian, and

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} ; \quad N_h = \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}} , \quad (10)$$

are the electron and hole number operator. Second, for dealing with the local in space characteristics sought after, we must also include the variables of Eqs.(5) and (6). In Eq.(9)

$\varepsilon_{\mathbf{k}}^e = E_G + (\hbar^2/2m_e)k^2$ and $\varepsilon_{\mathbf{k}}^h = (\hbar^2/2m_h)k^2$ are the band energies of electrons and holes respectively, in the effective mass approximation ($m_{e(h)}$ denotes, as usual, the electron (hole) effective mass).

Consequently, according to NESOM, the basic set of dynamical variables, on which the nonequilibrium distribution depends, consists of

$$\left\{ H_c, N_e, N_h, c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{-\mathbf{k}}^\dagger \right\}, \quad (11)$$

with $\mathbf{Q} \neq 0$.

The NESOM-nonequilibrium statistical operator $\rho(t)$ is a superoperator built in terms of the basic dynamical variables of Eq.(11) which, in Zubarev's approach [6], is given by

$$\rho(t) = \exp \left\{ -\hat{S}(t, 0) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \hat{S}(t', t' - t) dt' \right\}, \quad (12)$$

where

$$\begin{aligned} \hat{S}(t, 0) = & -\log \bar{\rho}(t, 0) = \phi(t) + \beta_c(t) [H_c - \mu_e(t)N_e - \mu_h(t)N_h] + \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}} \left[F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t) h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{-\mathbf{k}}^\dagger \right] \end{aligned} \quad (13)$$

is the so-called informational entropy operator [11], and where $\beta_c(t)$, $-\mu_e(t)\beta_c(t)$, $-\mu_h(t)\beta_c(t)$, $F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e(t)$ and $F_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t)$ are the Lagrange multipliers (intensive nonequilibrium thermodynamic variables) that the method introduces. The first three ones are those associated to the homogeneous variables $E_c(t)$, $N_e(t)$ and $N_h(t)$, and are usually interpreted as $\beta_c(t) = 1/k_B T_c^*(t)$ introducing,

in this way, the so-called quasitemperature $T_c^*(t)$ for the carrier system, and $\mu_e(t)$ and $\mu_h(t)$ are the so-called quasi-chemical potentials for electrons and for holes respectively [12]. The others are those associated to the Dirac-Wigner-Landau dynamical single-particle operators. In Eq.(13) $\bar{\rho}(t, 0)$ is the auxiliary statistical operator

$$\bar{\rho}(t, 0) = \exp \left\{ -\hat{S}(t, 0) \right\} , \quad (14)$$

sometimes called the coarse-grained part of the fine-grained statistical operator of Eq.(12), or distribution for a “frozen” instantaneous quasi-equilibrium [6,7,13], which has a relevant role in the theory and provides the foundations for a statistical irreversible thermodynamics [14]. The Lagrange multiplier $\phi(t)$ (playing the role of the logarithm of a nonequilibrium partition function) ensures the normalization of the statistical operator. The informational entropy operator in Heisenberg representation, which appears in Eq.(12), is given by

$$\hat{S}(t', t' - t) = \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar}(t' - t)H \right\} \hat{S}(t, 0) \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar}(t' - t)H \right\} . \quad (15)$$

The quantity ε (> 0) in Eq.(12) is an infinitesimal that goes to zero after the trace operation in the calculation of averages has been performed. As expected, after switch-off of the external perturbation the statistical operator of Eq.(12) tends to the grand-canonical distribution in equilibrium [15].

We derive next the equations of evolution for the basic macrovariables of Eqs.(5)-(8), resorting to the NESOM-based nonlinear quantum kinetic theory [6,7], but restricted to the

Markovian approximation (also dubbed second order approximation in relaxation theory), and which can be considered as a far-reaching generalization of Mori-Heisenberg-Langevin equations. The transport equations for $E_c(t)$ and $n(t)$ are given, for example, in Ref.[10], and those for $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ are (see Ref.[17])

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = & -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon}) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) - f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t)] n(\mathbf{Q}, t) + \\ & -A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) + \mathcal{L}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \mathcal{N}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) = & \frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) - \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n(\mathbf{Q}, t) + \\ & -A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) + A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + \mathcal{L}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t) + \mathcal{N}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h(t), \end{aligned} \quad (17)$$

where the quantities $f_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}(t)$ are

$$f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t) = Tr \left\{ c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rho(t) \right\}, \quad (18a)$$

$$f_{\mathbf{k}}^h(t) = Tr \left\{ h_{\mathbf{k}}^{\dagger} h_{\mathbf{k}} \rho(t) \right\}, \quad (18b)$$

that is, they are the populations in state $|\mathbf{k}\rangle$ in the nonequilibrium ensemble. Moreover, $\mathcal{V}(\mathbf{Q})$ is the matrix element of the Coulomb interaction between electrons, this interaction being dealt with in RPA (in bulk matter this potential is $\mathcal{V}(\mathbf{Q}) = 4\pi e^2/V\epsilon_0 Q^2$, where $Q \equiv |\mathbf{Q}|$ and ϵ_0 is the background dielectric constant) ; $\mathcal{N}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}$ are bilinear contributions in $n_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ whose cumbersome expressions we omit to write down for brevity since they will not be present in the linear stability

analysis to be performed; terms $\mathcal{L}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ are responsible for the electron-LO-phonon interaction (which are proportional to the square modulus of the matrix element of Fröhlich potencial). As it can be numerically demonstrated (for numerical parameters we used those corresponding to the polar GaAs semiconductor, but this result is expected to be a general one for any other direct-gap polar semiconductor), the contributions $\mathcal{L}$ can be disregarded (in comparison with the other linear terms in Eqs.(16) and (17)) for wavenumber Q not quite closed to the zone center (in GaAs, for example, neglecting $\mathcal{L}$ is quite satisfactory for all $Q \gtrsim 10^2 \text{cm}^{-1}$). We will see, as we proceed, that the instability of the homogeneous state (first bifurcation) arises for values of Q near the Brillouin wavenumber Q_B (in GaAs $Q_B \sim 5 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$) and, therefore, the terms $\mathcal{L}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ can be discarded. Terms $A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}$ are responsible for the interaction between carriers and the radiation fields, and are given by

$$A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t) = s_R (\epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h) f_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}(t) + s_F \frac{g(\hbar\omega_{\mathbf{k}})}{(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h)^2} + (\text{same with } \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}), \quad (19)$$

where $g(\hbar\omega_{\mathbf{k}})$ is the spectral density defined in Eq.(1) at the frequency $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h$, and s_R and s_F are the constants

$$s_R = \frac{\eta_{\infty} e^2 \mathbf{P}_{vc}^2}{\hbar^2 m_0^2 c^3}, \quad s_F = \frac{2\pi^2 \hbar e^2 \mathbf{P}_{vc}^2}{\eta_{\infty} m_0^2 c}, \quad (20)$$

where e is the electron charge, $\mathbf{P}_{vc}^2$ the square of the matrix of the electron linear momentum between conduction and valence bands states at the zone center, m_0 the electron rest mass, c the speed of light and η_{∞} the high frequency refraction index. Terms $A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ are composed of

two contributions, one associated to the recombination processes, namely, the first term on the rhs of Eq.(19) plus the corresponding one with $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}$, and another one associated to the interaction between carriers and the external radiation field, namely, the second on the rhs of Eq.(19) plus the corresponding one with $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}$.

The homogeneous steady state is characterized by the $\mathbf{Q} = 0$ Fourier amplitude in Eq.(3) and null variables $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}$ (defined in Eqs.(5) and (6) for $\mathbf{Q} \neq 0$). We are here interested, as noticed, in a possible instability of the stationary homogeneous state against the formation of a spatial pattern, i.e., when $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}$ becomes different from zero (for $\mathbf{Q} \neq 0$). For this purpose we study the stability of the homogeneous state resorting to the use of linear stability analysis. Recalling that in the homogeneous state $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)} = 0$ (for $\mathbf{Q} \neq 0$), and then $\mathcal{N}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}$ in Eqs.(16) and (17) are zero, we test its evolution after an arbitrary small perturbation of the form

$$n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t) = n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(0) \exp \lambda t \quad (21)$$

is imposed, where $\lambda = \gamma + i\omega$, and following stability theory we look for the sign of γ . At low intensities of the radiation source, γ is negative for all $\mathbf{Q}$ in the BZ, the perturbation always regresses and, then, the homogeneous state remains stable. If an instability arises against a sinoidal structure of wavevector $\mathbf{Q} \neq 0$ at higher levels of excitation, then γ must be equal to zero at some critical intensity I_c , and change sign thereafter. Therefore, taking $\gamma = 0$ in Eq.(21), introducing it in Eqs.(16) and (17), neglecting the bilinear terms $\mathcal{N}_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ and performing a sum over $\mathbf{k}$, we arrive to the equation that determines the steady-state solutions $n(\mathbf{Q})$ at the critical

intensity. This equation is given by

$$n(\mathbf{Q})\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0 , \quad (22)$$

where

$$\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \nu(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) + ij_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)}{j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) + ij_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)} , \quad (23)$$

and

$$\begin{aligned} j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = & -\frac{1}{\hbar} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e) (\hbar\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) + \\ & + \frac{1}{\hbar} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h) (\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) , \end{aligned} \quad (24)$$

$$j_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = [(f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e) - (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h)] (A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e + A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h) , \quad (25)$$

$$j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar} (\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) (\hbar\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) , \quad (26)$$

$$j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega) = -(\hbar\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^h - (\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) A_{\mathbf{k},\mathbf{Q}}^e . \quad (27)$$

In equations (24)-(27) the populations $f_{\mathbf{k}}^{\epsilon(h)}$ (defined in Eqs.(18a) and (18b)), after linearization of Eqs.(16) and (17), acquire a form reminiscent of Fermi-Dirac distributions in the homogeneous state of reference. For a discussion of this point see for example Ref.[10].

We stress that $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ defined in Eq.(23) is the frequency- and wavevector-dependent *dielectric function* of the system, in the given *nonequilibrium conditions*. As known, the dielectric function has information on all the optical properties and elementary excitations (single-particles and collective modes) of the system [18] and, for the case of highly photoexcited

semiconductors (as the one we are considering here) it has been studied in detail in several papers [17]. The possibility of recognizing a physical meaning for the function $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ is, certainly, of relevance. As we shall see below, it will be useful to discuss, on the basis of physical arguments, the succession of instabilities arising beyond the first bifurcation, a task that, in general, requires hard numerical work.

Equation (22) admits two types of solutions, one is $n(\mathbf{Q}) = 0$ which is the solution corresponding to the homogeneous state, and another one is $n(\mathbf{Q}) \neq 0$, the non-homogeneous solution, which is possible when $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0$. Since $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ is a complex function (of real arguments $\mathbf{Q}$ and ω) to set it equal to zero requires that both its real ($\text{Re } \epsilon$) and imaginary ($\text{Im } \epsilon$) parts be null. After introducing the expressions for $j_l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, \omega)$ ($l = 1$ to 4), as given in Eqs.(24)-(27), in Eq.(23), going to the continuum limit in $\mathbf{k}$ -space (and therefore the sum in Eq.(23) can be appropriately replaced by an integral over the Brillouin zone), we proceed to look for the roots of the coupled set of equations $\text{Re } \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0$ and $\text{Im } \epsilon(\mathbf{Q}, \omega) = 0$ resorting to numerical integration which required some careful handling.

We consider the case of a GaAs semiconductor although the results we obtain are expected to be valid for any direct-gap polar systems (we recall that $m_e \sim 0.05m_0$; $m_v \sim 0.6m_0$; $\epsilon_0 \sim 10$; $\eta_\infty \sim 3.5$; $E_G \sim 1.54\text{eV}$, at room temperature; $\mathbf{P}_{vc}^2/m_0E_G \sim 7.41$; $Q_B \sim 5 \times 10^7\text{cm}^{-1}$). Our calculations show that, for $\omega \neq 0$, there are not simultaneous roots for $\text{Re } \epsilon$ and $\text{Im } \epsilon$ and then the instability, if it exists, should be a stationary one ($\omega = 0$). Therefore we look after possible roots of the *static* (but wavenumber-dependent) dielectric function $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$. Equation (23) tells us that $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ has definite parity: $\text{Re } \epsilon$ is odd in ω whereas $\text{Im } \epsilon$ is even in ω , and then $\text{Im } \epsilon(\mathbf{Q}, 0) = 0$, for all $\mathbf{Q}$ (having recognized that $\epsilon(\mathbf{Q}, \omega)$ is the dielectric function of the

system, its parity follows immediately from known results of the electrodynamics of material media [19]). Therefore, we proceed to look for the possible roots of the real part of the static dielectric function

$$\epsilon(\mathbf{Q}, 0) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{j_1(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0)j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0) + j_2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0)j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0)}{[j_3(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0)]^2 + [j_4(\mathbf{k}, \mathbf{Q}, 0)]^2}. \quad (28)$$

This function depends on the intensity I of the pumping source, the effective interval of absorption ΔE , the bath temperature T_B , and the doping concentration n_0 .

Quite simplified expressions for $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ under different regimes of illumination were analyzed in some limiting conditions and reported in Ref.[3], showing that, at low intensity, no zero of the rhs of Eq.(28) is possible and therefore the homogeneous state is always stable; at high intensity, the sum in Eq.(28) is shown to be nearly independent of $\mathbf{Q}$ and a root of the real part can be obtained (first bifurcation) only in the case of doped p-type materials. We retake here the question using the full exact expression of Eq.(28). For fixed values of ΔE and T_B we look for the possible roots of $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ in $\mathbf{Q}$ -space, for different intensities I , considering intrinsic and doped semiconductors. The numerical calculations were carried out, as noticed, using the characteristic parameters of GaAs, but, as also already noticed, the expected behavior to be described in continuation should be a common characteristic in all direct-gap polar semiconductors.

After a series of an in depth numerical analysis of the static wavenumber-dependent dielectric function, under a number of different conditions, to two main laws appear to hold:

i) *for intrinsic and n-type-doped materials no root of $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ is possible and, therefore, the*

spatially homogeneous state is stable under any conditions;

ii) *for p-type-doped materials the static dielectric function, $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$, presents one root at a critical intensity I_c ; this root appears for a wavenumber Q_c near the end of the Brillouin zone.*

At the critical intensity the homogeneous state becomes unstable against the emergence of a new structure of the form

$$n_c(\mathbf{r}) = n_c + \frac{1}{2} [n(\mathbf{Q}_c) e^{i\mathbf{Q}_c \cdot \mathbf{r}} + c.c.] , \quad (29)$$

where n_c is the photoinjected density at I_c . The dependence of the photoinjected density, n , on the intensity I , for intensities such that $n \lesssim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ is discussed in Ref.[10], but it should be noted that, at higher intensities, the system reaches optical saturation (with $n \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$) and n becomes a constant independent of I .

We consider a p-type GaAs sample, with the p-doping density being $n_0 = 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, the bath temperature is $T_B = 300 \text{ K}$ and illumination is provided by an UV-light source with $E_m < E_G$ and $E_M = 1.7 \text{ eV}$ (see Eq.(1)) and hence $\Delta E \sim 200 \text{ meV}$. Under these experimental conditions we find that the critical wavenumber is $Q_c \cong 1.32 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$ meaning that the spatial pattern is a sinoidal structure with wavelength $\lambda \cong 50 \text{ \AA}$, which is roughly larger than ten times the length of the elementary crystal cell, $a \sim 4.5 \text{ \AA}$. The critical intensity is found to be $I_c \cong 0.85 \text{ TWcm}^{-2}$. This is a very large value which, even if available in a laboratory (maybe resorting to UV synchrotron radiation), would produce crippling material damage (if not destruction) in the sample. Consequently, the phenomenon we have evidenced, even though theoretically possible, cannot be accomplished in semiconductors under realistic experimental

conditions. The main reason for this fact is that the process of radiation absorption is very inefficient in these systems.

3 MORPHOLOGICAL INSTABILITY IN LOW DIMENSIONAL SYSTEMS

However, the theoretical results of the previous section, indicating the feasibility of such kind of complex behavior, leads us to consider other type of systems where the phenomenon may become possible and observable in the laboratory. This is the case of systems of low dimensionality, which show peculiar characteristics not present in bulk matter [20]. Particular and quite interesting systems are polymers either molecular [21] or biological [22]. These materials admit quite efficient mechanisms for excitation, for example by applying electrical currents, or, in the case of biopolymers, via the so-called “dark-excitation”, consisting in metabolic biochemical mechanisms [23]. We notice that these systems may behave as a kind of semiconductor-like materials and, in particular, are of the p-doped type [21,22]. This is a quite interesting point—in view of the results presented in Section 2 and of considerations advanced by A.Szent-György’s, as, for example, stated in Ref.[24]—, and on the assumption that efficient biochemical processes may provide accesible power levels for the phenomenon of morphological transition in the carrier system to follow, it is tempting to proceed with an analysis of the behavior of the system beyond the critical point. The latter constitutes, in fact, a bifurcation point, which indicates the first instability of the homogeneous state, against the emergence of a steady-state charge density wave (SSCDW) as given by Eq.(29). But with increasing I beyond

I_c , further instabilities appear, as we proceed to show.

For $I > I_c$, we would need to analyse $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ after the new inhomogeneous state has been stabilized, that is, the Eqs.(16) and (17) after the steady-state conditions have set in. In these equations, since the nonlinear terms in the amplitudes $n(\mathbf{Q})$ contribute quadratically in $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ and are very small ($|n(\mathbf{Q}_c)|^2 \ll n_c$), they can be neglected in a first approximation. Thus, we analyze $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ vs I ($> I_c$) taking its expression in the homogeneous state. Our analysis shows that for any intensity I higher than I_c , $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ presents two roots, one at wavenumber $Q_m < Q_c$ and another one at $Q_M > Q_c$ (at the critical intensity I_c these three values coincide, i.e., $Q_m = Q_c = Q_M$) (see inset in Fig.1). For any given intensity, say, $I' > I_c$, the dielectric function $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ is negative in the corresponding interval $Q'_m < Q < Q'_M$, what define a portion of the Brillouin zone of unstable modes. This is a quite relevant result from the physical point of view, a one which —with independence of a mathematical rigorous handling— allows us to characterize the instability and the emerging new structure arising out of a succession of critical points. In fact, the quantity $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ being the static dielectric function of the system, it must always be a positive real number, as should also be the refractive index which is the square root of ϵ . Therefore, it taking null or negative values characterizes an unphysical character in the description of the homogeneous state of the system. As we have seen, for a pumping intensity I_c , the static dielectric function becomes zero for $Q = Q_c$ and for $I_c \leq I \leq I'$ it becomes negative for wavenumber Q in the interval $Q'_m \leq Q \leq Q'_M$: This implies that, for increasing values of I beyond I_c , it went through zeroes for all wavenumbers in such interval. Therefore, for those values of the wavenumber, the so-called dielectric response $\epsilon^{-1}(\mathbf{Q}, 0)$ becomes infinite, indicating an instability in the charge density at such wavenumbers, in complete analogy with

the criteria for phase transitions in equilibrium (see Appendix A).

Therefore, we expect that starting from $n_c(\mathbf{r})$ at the critical intensity, a growing number of stable modes, as the intensity increases, contribute to compose the spatial charge density, leading, at $I' (> I_c)$, to a stable structure of the form

$$n(\mathbf{r}) \cong n_s + \sum_{Q'_m < Q < Q'_M} n(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (30)$$

Note that this is an approximation, since the exact expression would not be linear in the amplitudes as it is the simple superposition in Eq.(30). However, once conditions leading to small amplitudes $n(\mathbf{Q})$ are present, Eq.(30) would constitute a reasonable linear approximation. Therefore, with increasing intensity I above I_c , we may expect the emergence of a charge density wave composed of a large number of normal modes.

At this point an important question needs be considered, namely, imposing boundary conditions. In fact, taking into account that the sample is finite in size, if L is its length in the direction of $\mathbf{Q}$, boundary conditions impose that the permissible wavenumber are

$$Q_m^{(l)} = (l_m - l + 1)\pi/L, \quad (31a)$$

$$Q_M^{(l)} = (l_M + l - 1)\pi/L, \quad (31b)$$

where l_m and l_M are the integers corresponding to the wavenumbers at the first instability, and l are integers ($l = 1, 2, 3, \dots$). Moreover there are upper and lower limiting values, that is, $Q^{(l)}$ must be in the intervals, $1 \leq l \leq l_m$ (for $Q_m^{(l)}$) and $1 \leq l \leq l_B$ (for $Q_M^{(l)}$) with l_B being the

maximum integer value for which $Q_M^{(l_B)} < Q_B$. These wavenumbers have associated characteristic wavelengths which are said to be extrinsic, in the sense that they are dependent on the size (geometry) of the system [25,26].

Figure 1 shows the linear stability diagram indicating the succession of bifurcations of the homogeneous steady state. This is a diagram which resembles, among others, the case of the so-called trimolecular model (or Brussellator), the Bénard problem and, fittingly, the Turing instability against morphological ordering in reaction-diffusion systems [25,26]. First it may be noticed that it has been determined the wavenumber of the expected emerging steady-state charge density wave, that is, the modulus of the wavevector, but not its direction, what requires an additional extended analysis. We noticed that when this is done, for example in the quite simplified model of Ref.[3], one can obtain the amplitude of the charge density wave (i.e. $|n(\mathbf{Q}_c)|$) but not the phase. In the space $(I, n(\mathbf{Q}_c), \varphi(\mathbf{Q}_c))$, where φ is the phase, the critical point indicates a kind of Hopf bifurcation: Taken a given plane (say, the one containing $\varphi = 0$ and $\varphi = \pi$) the bifurcation is of the pitchfork-like form. Second, as noticed, for $I > I_c$, there follow a succession of critical points indicating instabilities of the homogeneous state against spatial variations with wavenumbers $Q_m^{(l)}$ and $Q_M^{(l)}$. This is quite analogous to the case of Bénard and Turing instabilities [25,26], with such fact giving the signature of the symmetry-breaking character of the transition.

This characteristics of a steady-state charge density wave with a complicate structure (containing the linear superposition of modes as in Eq.(30) plus nonlinear contributions we omitted to write) leads us to the prediction of a particular asymptotic phenomenon. It consists in that the growing number of normal modes adding (with ever increasing I), and interacting together,

to compose the local density $n(\mathbf{r})$, would lead to the presence of an excess of modes in the system in such a way that it would show what may resemble chaotic behavior. Let us call this phenomenon *turbulent-like chaos*, following Landau's [27] and Prigogine's [28] works who have discussed turbulence and chemical chaos, respectively, in terms of an overexcess of modes emerging in the system, as it is the case we have considered. We may say that with increasing pumping power there follows a particular route to this chaotic-like state, which we term as *Landau-Prigogine route to turbulence-like chaos*, which we describe qualitatively in Fig.2. This figure has been adapted from the one in Ref.[28] (p.168), but must be noticed that here is referring to local variations in space of the steady-state carriers' plasma. Moreover, pursuing the analogy with the case of some types of Belousov-Zhabotinskii reactions, it may be conjectured that with further increasing intensity of the pumping source one may expect that new levels of complex behavior could arise. Possible steps would be regimes of chaotic behavior accompanied with mixed-mode oscillations chaotic and partially periodic, relaxation oscillations, etc., in the steady-state spatial distribution of the carriers' charge density.

4 CONCLUDING REMARKS

Summarizing, we have reported the possible emergence of spatial order in the electron system in bulk matter under the action of an external source of energy. We have shown that the electron system in semiconductors under continuous illumination with UV-light can display such kind of instability when the homogeneous state becomes unstable against the formation of a spatial charge-density-wave structure. We based our analysis on the mechanical-statistical formalism of NESOM, which allowed us to derive the transport equation for the electron density

$n(\mathbf{r}, t)$ defined in Eq.(2). We showed that the instability of the homogeneous state arises *only* in doped p-type materials (for intrinsic and n-doped samples the homogeneous state is stable under any intensity of the pumping source). Moreover, it follows that the critical wavenumber Q_c , characterizing the spatial pattern at the first bifurcation, is at near the end of the Brillouin zone (for parameters characteristic of polar semiconductors $Q_c \sim 10^7 \text{cm}^{-1}$, corresponding to wavelengths of the order of $\lambda \sim 50\text{\AA}$, that is, ten-fold times the length of the elementary crystal cell). The critical intensity of the pumping source, necessary for the phenomenon to follow, was found to be, typically, of the order of $I_c \sim 1 \text{ TWcm}^{-2}$, a value so high that makes impossible the emergence and observation of this instability in the laboratory. The high value of I_c required for the phenomenon to arise is a consequence of the low efficiency of the radiation absorption mechanism by electrons: The contribution associated to the interaction between electrons and the external radiation in Eq.(19) is much smaller than the one corresponding to pair recombination, except at high intensities (where the bifurcation, effectively, appears).

However, as we noticed in Section 3, materials with low dimensionality (quasi-onedimensional systems, for instance) as molecular and biological polymers, which can be efficiently excited, may display the morphological transition and chaotic-like behavior we have described. In the case of biopolymers, the efficient mechanism in action resides in the so-called dark biological process (chemical reactions involving enzyme catalysis, in particular, the hydrolysis of ATP). Hence, the carrier system in these materials may be led to display such *complex behavior*. This is a quite interesting result that goes in the direction of the ideas advanced by A. Szent-György, that mobile electrons have an enormous relevance in biosystems, playing a fundamental role in the working of life, and that the resulting carrier conductivity in extended proteins molecules

may result in the building of higher structures [24] (as the situation we have described in this paper).

We have shown on the basis of the analysis, on physical grounds, of the static wavenumber-dependent dielectric function, that with increasing power of the pumping source beyond the critical point (first bifurcation), more and more subharmonics of the fundamental one contribute to the construction of the static charge density wave. As the pumping power increases the number of these components grows in such a way that the system could display chaotic-like behavior, phenomenon that may be called *turbulent-like chaos*, in analogy with the old Landau's theory of turbulence, who discussed the possible emergence of turbulence in terms of an excess of modes emerging in the fluid.

One of us (SAH) is grateful to Prof. Nelson Duran of the Institute of Chemistry at Unicamp, for helpful discussions on the subject of Ref.[23]. We acknowledge financial support provided to our Group in different opportunities by the São Paulo State Research Foundation (FAPESP), the National Research Council (CNPq), Unicamp Foundation (FAEP), the Ministry of Planning (Finep), IBM-Brasil, and the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

Appendix A Characterization of Bifurcation Points

Determination of critical points of instability in nonlinear systems is, in general, a difficult task. The mathematical approach is based, as known, in the use of Lyapounov's theory. In nonlinear nonequilibrium thermodynamics Glansdorff-Prigogine (in)stability criterion, based on the change of sign of the quantity called excess entropy production function [25], is available. We recall that because of Prigogine's theorem of minimum entropy production in the strictly linear (Onsagerian) regime, the disorganized state (thermal chaos) is always stable. Its instability can follow in the nonlinear regime when the system is driven by external exciting sources and Onsager's symmetry laws are no longer valid (these results can be generalized in the scope of Informational Statistical Thermodynamics, as shown in the third of Refs.[14]).

In the case we have considered in the main text, we can use an alternative approach based on response function theory, in close analogy with the case of phase transitions in equilibrium. The critical (or transition) point, in the latter case, is characterized by a singularity in a particular physical property, for example an infinite value of the specific heat in changes of structure, an infinite value of the magnetic susceptibility in a ferromagnetic transition, etc. Moreover, characteristics of the transition can also be derived: In the first case just mentioned, since $\Delta Q = C\Delta T$, by definition of the specific heat C , where ΔQ is the heat provided and ΔT the change in temperature, at the transition point $\Delta T = 0$ (since ΔQ is finite), and while the transition proceeds the temperature remains constant; in the second case, the magnetic energy being $\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}/2 = \mu_0 |\mathbf{H}|^2 (1 + \chi_M)/2$, at the critical point the magnetic susceptibility χ_M goes to infinity and then $\mathbf{H} = 0$, implying in that a spontaneous ferromagnetic magnetization $\mathbf{M} \neq 0$

must emerge.

Consider now the case of non-equilibrium systems arbitrarily away from equilibrium, as the one we have considered here. We can for it to introduce ideas having a close analogy with the case of phase transitions, however keeping in mind that the role of phases in equilibrium is now played by the stationary dissipative structure. For the carriers' system described in the main text, on the basis of $\epsilon(\mathbf{Q}, 0)$ being the static wavenumber-dependent dielectric function, and, since the electric energy is $\mathbf{E}(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{Q})/2 = \epsilon^{-1}(\mathbf{Q}, 0) |\mathbf{D}(\mathbf{Q})|^2/2$, at the point where ϵ^{-1} goes to infinity (i.e. ϵ goes to zero), $\mathbf{D} = 0$, implying in the emergence of a spontaneous and space-dependent electric polarization $\mathbf{P} \neq 0$, namely, the charge density wave we have evidenced. In this way, this is completely analogous to the case of electrical polarizable phase transitions in equilibrium, with $\mathbf{Q} = 0$ for ferroelectrics; $|\mathbf{Q}| = \pi/a$ for antiferroelectrics — a is the lattice parameter in a given direction—; arbitrary $\mathbf{Q}$ for helical-electric materials.

References

- [1] G.Nicolis, Physics of Far-From-Equilibrium Systems and Self-Organization, in *The New Physics*, edited by P.Davis (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [2] C.Cross and P.C.Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65** (part II), 851 (1993); H.Meinhard, Rep. Prog. Phys. **55**, 797 (1992).
- [3] R.Luzzi and A.R.Vasconcellos, Complexity **2**, 42 (1997).
- [4] A.C.Algarte, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Phys. Stat. Sol. (b) **173**, 487 (1992); A.R.Vasconcellos, A.C.Algarte and R.Luzzi, Physica A **166**, 517 (1990).
- [5] D.N.Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultant Bureau, New York, 1974); D.N.Zubarev, V.Morosov and G.Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Vols. 1 and 2 (Akademie Verlag, Berlin, 1996 and 1997, respectively).
- [6] R.Luzzi and A.R.Vasconcellos, Fortschr. Phys./Prog. Phys. **38**, 887 (1990); J.G.Ramos, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, *ibidem* **43**, 265 (1995).
- [7] See for example R.Luzzi and L.C.Miranda, in *Physics Reports Reprint Book Series*, Vol. 3 (North-Holland, Amsterdam, 1978); R.Luzzi and A.R.Vasconcellos, in *Semiconductor Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. 1, edited by R.R.Alfano (Academic, New York, 1984); R.Luzzi in *High Excitation and Short Pulse Phenomena*, edited by M.H.Pilkuhn (North-Holland, Amsterdam, 1985).

- [8] A.C.Algarte, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Phys. Stat. Sol. (b) **168**, 533 (1991); Phys. Rev. B **54**, 11311 (1996).
- [9] M.V.Mesquita, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Phys. Rev. E **48**, 4049 (1993); Phys. Rev. Lett., in press; J. Biol. Phys., submitted.
- [10] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Physica A **235**, 345 (1997).
- [11] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, The Informational-Statistical-Entropy Operator in a Nonequilibrium Ensemble Formalism; Physica A, submitted.
- [12] R.Luzzi, A.R.Vasconcellos, J.Casas-Vázquez and D.Jou, J. Chem. Phys. **107**, 7383 (1997); Physica A **248**, 111 (1998).
- [13] R.Luzzi, A.R.Vasconcellos and J.G.Ramos, "A Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism: Basic principles, construction, applications, conceptual questions and criticism", IFGW-Unicamp Internal Report (1998), and future publication.
- [14] L.S.García-Colín, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, J. Non-Equilib. Thermodyn. **19**, 24 (1994); R.Luzzi, A.R.Vasconcellos and J.G.Ramos, Fortschr.Phys./Prog.Phys. (submitted, 1997); M.A.Tenan, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Fortschr.Phys./Prog.Phys. **47**, 1 (1997); R.Luzzi and A.R.Vasconcellos, Physica A **241**, 677 (1997).
- [15] J.R.Madureira, A.R.Vasconcellos, R.Luzzi and L.Lauck, Phys. Rev. E, in press.
- [16] L.Lauck, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Physica A **168**, 789 (1990).

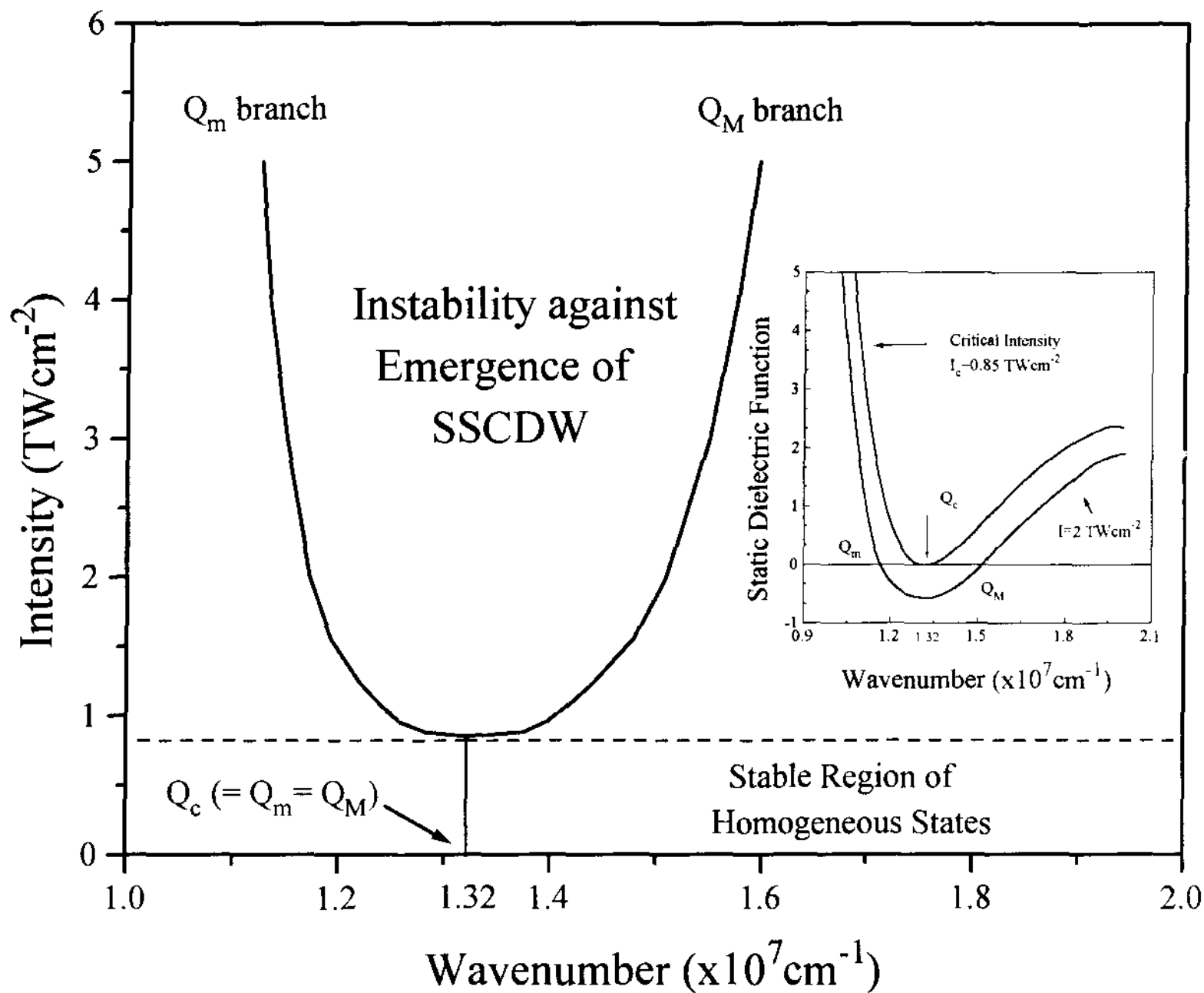
- [17] A.S.Esperidião, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Phys. Rev. B **52**, 5021 (1995); S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Solid State Comm., in press.
- [18] D.Pines and P.Nozières, *Quantum Liquids* (Benjamin, Reading, MA, 1966).
- [19] L.D.Landau and E.M.Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media (Addison-Wesley, Readings, MA, 1960)
- [20] P.W.Anderson, "When electrons fall apart", in Physics Today, pp. 42-47, October 1997.
- [21] A.J.Heger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer and W.P.Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- [22] For example, R.Pethig, Int. J. Quantum Chem. Biol. Symp. **5**, 159 (1978); A.S.Davydov, *Biology and Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1982).
- [23] For example, G.Cilento, Electronic Excitation in Dark Biological Processes, in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, edited by W.Adam and G.Cilento (Academic, New York, 1982).
- [24] A.Szent-György, Int. J. Quantum. Chem. Biol. Symp. **4**, 179 (1977); A.Szent-György and J.A.McLaughlin, *ibidem* **5**, 137 (1978).
- [25] G.Nicolis and I.Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Wiley-Interscience, New York, 1977).
- [26] G.Nicolis, *Introduction to Nonlinear Science* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995).
- [27] L.D.Landau, Akad. Nauk. Doklady **44**, 339 (1944); English Translation in *Collected Papers of L.D.Landau*, pp. 387-391, edited by D.ter Haar (Pergamon, Oxford, 1965).

[28] I.Prigogine and I.Stengers, *Order out of Chaos* (Bantam, New York, 1984).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: Linear stability diagram (see main text); the inset shows the behavior of $\epsilon(Q, 0)$ around Q_c for the critical intensity I_c and for $I > I_c$.

Figure 2: Schematic qualitative description of the route to the so-called turbulent-like chaos described in the text.



INTENSITY OF PUMPING SOURCE (Control Parameter)

I_c



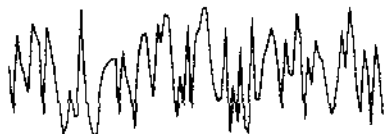
Homogeneous Steady-State
(Thermal Chaos)



Single-Mode Steady-State
Charge Density Wave (SSCDW)

...

Subharmonic Bifurcations
Leading to Complex Spatially
Ordered Steady-States

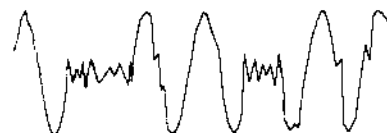


Landau-Prigogine's
Turbulent-like Chaos

Distance from
Equilibrium
(Route to Chaos)

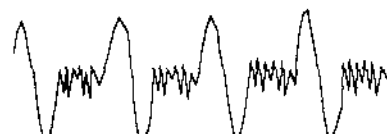
as described in the text

conjetured



Mixed-Mode Oscillations
Chaotic-like

and



Partly Periodic



Periodic Oscillations

Apêndice D

Production and Optical Properties of Steady-State Photoinjected Plasmas in Quantum Wires [52].

Production and Optical Properties of Steady-State Photoinjected Plasmas in Quantum Wires

Sergio A. Hassan*, Aurea R. Vasconcellos, and Roberto Luzzi

Instituto de Física 'Gleb Wataghin',

Universidade Estadual de Campinas, Unicamp

13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

We describe the production and the optical properties of the non-equilibrium photoinjected plasma in semiconductor quantum wires under continuous UV-light illumination. The wavenumber-dependent dynamic dielectric function of this system is derived and the Raman scattering cross-section calculated. From the latter we identify the contributions from different types of elementary excitations. They consist of, besides the single-particle excitations, two types of collective oscillations: An upper one, consisting of an intrasubband-like plasmon and a lower one, identified as an acoustic-like plasmon. The dependence of both on the non-equilibrium (dissipative) macroscopic state of the system is evidenced and discussed.

PACS: 78.66.Fd/72.15.nj/78.30.Fs/05.70.Ln

KEY WORDS: quantum wires, quasi-onedimensional plasma, optical properties, nonequilibrium statistical operator method.

* e-mail: mago@ifi.unicamp.br

Low dimensional electron systems are presently the object of extensive theoretical and experimental study [1], driven by the notable progress achieved in the development of methods of fabrication and the attractive possibility for their application in devices. As known, quasi-one-dimensional electron systems (Q1DES), differently to the case in bulk, present many novel and interesting effects (see for example Ref.[2]). Most of the studies in Q1DES have been mainly focused on these systems in equilibrium and near equilibrium conditions, with scarce attention devoted to nonequilibrium quantum plasmas ([3] and references therein). The latter is considered in this communication, where we briefly report a theoretical study of some thermodynamic characteristics and optical properties of the photoinjected plasma in quantum wires created by the action of *continuous* illumination in the UV-band. After a transient, which typically extends in the picosecond range, a *steady state* sets in, the one we analyze in what follows. The non-equilibrium processes which arise in this system are analogous to those that are present in bulk matter, as described elsewhere [4].

Let us consider a quasi-one-dimensional cylindrical semiconductor with axis along the z -direction, in contact with a thermal bath at temperature T_B . Let R be the radius of the wire and l its length. A laser light beam with intensity I_L and photon energy $\hbar\omega_L$ is continuously focused on it. Taking $\hbar\omega_L$ larger than the energy gap E_G , electron-hole pairs are created, which attain a stationary photoinjected concentration n . We assume that this concentration is high enough for the electrons and holes to behave as itinerant carriers. Let us first determine the dependence of the photoinjected carrier concentration on the intensity of the external radiation. For this purpose we resort to the Non-Equilibrium Statistical Operator Method (NESOM for short), and Zubarev's approach taken in the second-order approximation in relaxation theory (see for example Ref.[6]) is used. This

method has been extensively and successfully applied to several non-equilibrium situations present in the photoinjected plasma in bulk semiconductors [7].

The carriers' linear concentration in the steady state, n , is determined by the condition $dn/dt = 0$, in the corresponding kinetic equation of evolution for it [4], what implies in the equalization of the rates of carrier production and recombination. For the quantum wire and the *non-equilibrium population* of particles (electrons and holes) that the method provides, which in the usual experimental conditions resemble Maxwell-Boltzmann-like distributions but, of course, in the given nonequilibrium conditions, we find that

$$\alpha(\hbar\omega_L) (\pi R^2/\hbar\omega_L) I_L = \frac{\sqrt{2\pi}e^2\mathbf{P}_{vc}^2\eta_\infty}{m_0^2c^3M^{1/2}\hbar}\beta^{1/2}n_en_h\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}\left(E_0 + \frac{1}{2\beta} + \epsilon_{nl}\right)e^{-\beta\epsilon_{nl}}, \quad (1)$$

where α is the one-photon absorption coefficient in Q1DES, n_e and n_h are the concentrations of electrons and holes, respectively (in units of cm^{-3}) and we have introduced the notation

$$E_0 = E_G + \frac{\hbar^2}{2m_x}\kappa_{01}^2, \quad (2)$$

$$\kappa_{nl} = \beta_{nl}/R, \quad \epsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_x}(\kappa_{nl}^2 - \kappa_{01}^2), \quad (3)$$

where β_{nl} are the zeros of the Bessel function of order n , $J_n(r/R)$, with $n = 0, 1, 2, \dots$ and $l = 1, 2, \dots$ defining the sub-band structure of the system. The single-particle energies are

$$\epsilon_{knl}^{e(h)} = \frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}}k^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}}\kappa_{nl}^2, \quad (4)$$

(plus the energy gap E_G for the case of the single-electrons), and the first term on the right is the kinetic energy for the free movement in the z -direction (k is the crystalline momentum of carriers along the wire). Moreover, m_x is the excitonic mass ($m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$), η_∞ is the

optical refraction index, m_0 the bare electron rest mass, $M = m_e + m_h$, ($m_{e(h)}$ as usual designates the electron (hole) effective mass), $\mathbf{P}_{vc}^2$ the square of the matrix of the electron linear momentum between conduction and valence bands states at the zone center, and

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{nl}^e} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{nl}^h} . \quad (5)$$

To perform numerical calculation we consider an intrinsic sample, i.e., $n_e = n_h = n$, and $\beta = 1/k_B T^*$ (k_B is Boltzmann's constant) where T^* is the quasi-temperature of the photoexcited carrier system, which can be shown to nearly coincide with the temperature of the thermal bath, similarly to the result that arises in the case of the three-dimensional (bulk) samples [4]. Using parameters characteristic of GaAs, and the experimental conditions $\hbar\omega_L = 2.4\text{eV}$ and $T = 70\text{K}$, for three different values of the wire diameter $d = 2R$ we show in Fig.1 the dependence of the carrier concentration on the intensity of the laser beam. In the inset is shown n vs d for $I_L = 100\text{Wcm}^{-2}$. As Eq.(1) clearly indicates, n increases with the square root of the intensity and the strong dependence of n on the radius of the wire is also evident (for the range of values of d we have considered this dependence can be very well adjusted by a parabola).

Let us now turn over the optical properties of this system. We consider the case when, instead of a monochromatic laser light, a continuum of energies (in the UV-band) is focused on the wire, having an integrated intensity I_L (as for example obtained using all the spectrum of frequencies of a dye laser or that of UV-synchrotron light [8]). Since all optical properties are related to the dielectric function $\epsilon(Q, \omega)$ dependent on the frequency (ω) and wavevector (Q , in the z -direction) we proceed to its calculation, consistently resorting to the above said NESOM. The handling of the calculation follows essentially the same pattern as we used to deal with three-dimensional bulk

samples [5]. The dielectric function $\varepsilon(Q, \omega)$ in RPA is given by

$$\varepsilon(Q, \omega) = 1 + \frac{n(Q, \omega)}{r_0} \quad , \quad (6)$$

where r_0 is the amplitude of a probe charge oscillating with frequency ω and wavevector Q , and $n(Q, \omega)$ the polarization charge it produces (calculated in RPA). The charge density amplitude $n(Q, \omega)$ is the Fourier transform in time of

$$n(Q, t) = \sum_{nlk} [n_{nlk,Q}^e(t) + n_{nlk,Q}^h(t)] \quad , \quad (7)$$

given in units of the electron charge, and where

$$n_{nlk,Q}^e(t) = \left\langle c_{n,l,k+Q}^\dagger c_{n,l,k} \right\rangle \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{n,l,k+Q}^e - \varepsilon_{n,l,k}^e) t \right\} \quad , \quad (8)$$

$$n_{nlk,Q}^h(t) = \left\langle h_{-k-Q,n,l} h_{-k,n,l}^\dagger \right\rangle \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{n,l,k+Q}^h - \varepsilon_{n,l,k}^h) t \right\} \quad , \quad (9)$$

are the Wigner-Landau single-particle (electron and hole, respectively) density matrix, the angular brackets indicating average over the nonequilibrium ensemble in the steady state. We further consider a model where only the lowest subband ($n = 0, l = 1$) is occupied, which restricts the experimental conditions to be used, as will be discussed below. For this model the equations of evolution for the quantities defined in Eqs.(8) and (9) in frequency space are

$$\begin{aligned} \hbar\omega n_{k,Q}^e(\omega) = & r_0 \mathcal{V}(Q) - \Delta E_{kQ}^e n_{kQ}^e(\omega) + \mathcal{V}(Q) (f_{k+Q}^e - f_k^e) n(Q, \omega) + \\ & + A_{kQ}^h n_{kQ}^h(\omega) + [-A_{kQ}^e + B_{kQ}^e] n_{kQ}^e(\omega) + \\ & + [f_{k+Q}^e - f_k^e] \sum_q C_{qQ}^e n_{qQ}^e(\omega) + \sum_q D_{kqQ}^e n_{k+qQ}^e(\omega) + \\ & + [f_{k+Q}^e - f_k^e] \sum_q E_{qQ}^e n_{qQ}^h(\omega) \quad , \end{aligned} \quad (10)$$

$$\hbar\omega n_{k,Q}^h(\omega) = r_0 \mathcal{V}(Q) + \Delta E_{kQ}^h n_{kQ}^h(\omega) - \mathcal{V}(Q) (f_{k+Q}^h - f_k^h) n(Q, \omega) +$$

$$\begin{aligned}
& + A_{kQ}^e n_{kQ}^e(\omega) + [-A_{kQ}^h + B_{kQ}^h] n_{kQ}^h(\omega) + \\
& + [f_{k+Q}^h - f_k^h] \sum_q C_{qQ}^h n_{qQ}^h(\omega) + \sum_q D_{kqQ}^h n_{k+qQ}^h(\omega) + \\
& + [f_{k+Q}^h - f_k^h] \sum_q E_{qQ}^h n_{qQ}^e(\omega) \quad .
\end{aligned} \tag{11}$$

For brevity in these Eqs.(10) and (11) we have omitted the indexes $n = 0, l = 1$. Moreover, $\Delta E_{kQ}^{e(h)} = [\hbar^2/2m_{e(h)}] [(k+Q)^2 - k^2]$, $\mathcal{V}(Q) = 2e^2 K_0(QR)/\epsilon_\infty$ is the matrix element of Coulomb carrier-carrier interaction (where K_0 is the zeroth-order Bessel function and ϵ_∞ the optical dielectric constant) which has a logarithmic divergence as $QR \rightarrow 0$, and $f_k^{e(h)}$ are the non-equilibrium populations of carriers in states $|n = 0, l = 1, k\rangle$, which, after explicit calculation are given by

$$f_k^{e(h)} \cong n_{e(h)} \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m_{e(h)}} \right)^{1/2} \exp \left(-\beta\epsilon_{k01}^{e(h)} \right). \tag{12}$$

where $\epsilon_{k01}^{e(h)}$ is defined in Eq.(4). For the sake of simplicity we do not write down the explicit expressions for the coefficients present in Eqs.(10) and (11) (which are similar to those in bulk (3D) samples (see [8]), specified here for Q1DES). Suffice it to say that the terms A are the addition of two contributions, one related to the recombination mechanism and the another one to pair creation (which is proportional to the total intensity I_L). Coefficients B, C, D and E contain information on the electron-phonon interaction and are neglected on the basis that their contributions are much smaller than those present in A (a result similar to the one obtained in bulk matter [5]).

Solving the coupled system of Eqs.(10) and (11) to obtain $n(Q, \omega)$, after replacing the result in Eq.(6) we find that

$$\epsilon(Q, \omega) = 1 - \mathcal{V}(Q) \sum_k \left\{ \frac{j_1(k, Q, \omega) + i j_2(k, Q, \omega)}{j_3(k, Q, \omega) + i j_4(k, Q, \omega)} \right\} \quad (13)$$

where

$$j_1(k, Q, \omega) = -\frac{1}{\hbar} (f_{k+Q}^e - f_k^e) (\hbar\omega + \Delta E_{kQ}^h) + \frac{1}{\hbar} (f_{k+Q}^h - f_k^h) (\hbar\omega - \Delta E_{kQ}^e) \quad (14)$$

$$j_2(k, Q, \omega) = [(f_{k+Q}^e - f_k^e) - (f_{k+Q}^h - f_k^h)] (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) \quad (15)$$

$$j_3(k, Q, \omega) = \frac{1}{\hbar} (\hbar\omega - \Delta E_{kQ}^e) (\hbar\omega + \Delta E_{kQ}^h) \quad (16)$$

$$j_4(k, Q, \omega) = -(\hbar\omega - \Delta E_{kQ}^h) A_{kQ}^h - (\hbar\omega + \Delta E_{kQ}^e) A_{kQ}^e \quad (17)$$

where $A_{kQ}^{e(h)} > 0$. We proceed next to perform numerical calculations of the dielectric function of Eq.(13) specified for Q1DES of GaAs taking $d = 500\text{\AA}$, $T_0 = 3\text{K}$, and $I_L = 100\text{Wcm}^{-2}$, which implies that $n \cong 5 \times 10^5\text{cm}^{-1}$. These conditions ensure that the model we are using is justified, since the sub-bands other than the $n = 0, l = 1$, which are higher in energy, are near depopulated. For $Q = 2 \times 10^3\text{cm}^{-1}$, the real (Re) and imaginary (Im) parts of the dielectric function are displayed in the upper-right inset of Fig.2. We consider the carrier Raman scattering spectrum, whose intensity is expressed by [11]

$$\mathcal{I}_R(Q, \omega) \propto [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^{-1} \text{Im} \epsilon^{-1}(Q, \omega), \quad (18)$$

the proportionality constant is ignored and then in the figures this intensity is given in arbitrary units. Figure 2 shows the carrier Raman spectrum in the non-equilibrium quantum wire, obtained after using $\epsilon(Q, \omega)$ of Eq.(13) in Eq.(18). Four peaks can be identified (two quite well defined and two very weak) evidencing the set of elementary excitations present in the double plasma: Two of them are the continuum of single particle excitations, one for electrons (centered around 0.002meV) and one for holes (a very weak one roughly centered around 0.001meV , which can be

better evidenced for larger Q in figures not shown here). The other two are collective excitations: The mode corresponding to the intense band centered around 0.021meV is in this double plasma an analogous of the known intrasubband plasmon in the single plasma [13,14] which we call it the *upper plasmon*, and the one corresponding to the weak band roughly centered around 0.005meV we call the *lower plasmon*. These two collective excitations are in Q1DES the equivalent of the so-called optical and acoustical plasmons in bulk (3D) samples (see, e.g., second of Refs.[4]). They were originally predicted by Pines [12], and correspond, respectively, to the collective motion of the center-of-mass and relative coordinates of the electron-hole pairs. The upper-left inset in Fig.2 presents an enhanced picture of the low frequency side of the Raman spectrum, with indication of the three bands other than that corresponding to the upper plasmon. The four types of elementary excitations are also evidenced in the real part of the dielectric function (upper right inset in Fig.2): the zero pointed by the arrow (at $\sim 0.02\text{meV}$) indicates the positioning of the upper plasmon, the other zero (at $\sim 0.002\text{meV}$) corresponds to the peak in the electron single-particle continuum, a shoulder around $\sim 0.005\text{meV}$ is associated to the lower plasmon, and an almost unnoticed shoulder (evidenced in detailed computational calculations) around $\sim 0.001\text{meV}$ is associated to the hole single-particle continuum. Calculating the Raman spectrum in the range of values of wavenumber $Q \lesssim 10^4\text{cm}^{-1}$, we can draw the position of the four peaks as shown in Fig.3. A kind of energy dispersion relations, in the given non-equilibrium conditions, at low Q , can be derived analitically (by looking for the roots of $\text{Re}\epsilon(Q,\omega)$) for both types of plasmons (the upper one, index u , and the lower one, index l), namely

$$\omega_u \cong \xi Q \sqrt{|\log(QR)|}, \quad (19)$$

$$\omega_l(Q) \cong v_l Q, \quad (20)$$

where both ξ and v_l depend on the intensity of the radiation focused on the wire. For the case we are considering here ($I_L = 100 W cm^{-2}$) we find that $\xi \cong 6.9 \times 10^6 cm s^{-1}$ and $v_l \cong 3.8 \times 10^6 cm s^{-1}$. We notice that the functional dependence of ω_u with Q is the same found in the case of the single plasma near equilibrium (see for example [13]) and measured for the first time by Goni et al. [14]. The fact that quantity ξ depends on the intensity leads to a peculiar behavior of the upper plasmon, a study that will be reported in detail in a future communication.

It can be noticed that the lower plasmon may have frequencies either larger than those at which are centered the peaks of the electron and hole bands (as in Fig.2), or in between, which depends on the intensity of the excitation that creates the double plasma (the latter case occurring at low intensities), we return to this point in a future communication. In the upper left inset of Fig.3 are shown the group velocities of both types of plasmons, namely $v_{G,u(l)}(Q) = d\omega_{u(l)}(Q)/dQ$ at low Q [with $v_{G,l} = v_l$ of Eq.(20)].

Summarizing, we have shown that a photoinjected double plasma in quantum wires, can be produced at reasonable intensities of continuous UV-light illumination. Figure 1 provides the values of the expected concentration of carriers (along the wire) in terms of the intensity of the source, and its dependence on the diameter of the wire. The wavenumber-dependent dynamic dielectric function of this excited system we have derived [cf.Eq.(13)], provides information on all the optical properties of the system. In this communication we have considered the particular case of carrier Raman scattering (Fig.2). It allowed us to characterize the elementary excitations present in the nonequilibrium stationary states of the system. Besides the single-particle (electrons and holes) excitations, two collective excitations (plasma waves), namely, an upper plasmon (or intrasubband-like plasmon) and a lower one (or acoustic-like plasmon) were clearly identi-

fied. Energy-dispersion-type relations, in the given away-from-equilibrium conditions, are given in Eqs.(19) and (20), and illustrated in Fig. 3. We have shown analitically and numerically that the upper plasmon dispersion-like relation has a dependence on Q similar to the dispersion relation for the intrasubband plasmon in the single plasma near equilibrium ($= \xi Q \sqrt{|\log(QR)|}$), however with a quite different quantity ξ , which, in this case, depends on the intensity of the incident external radiation. We have also shown that the lower plasmon may have frequencies either larger than those at the peaks of the electron and hole bands (as in Fig.2), or in between, which depends upon the intensity of the radiation. Detailed studies of the dependence of the elementary excitation on non-equilibrium conditions accessible in experiments is part of a work in progress.

References

- [1] J.P.Kotthaus, in *Interfaces, Quantum Wells and Superlattices*, edited by C.R.Leavens and R.Taylor, p.95 (Plenum, New York, 1988), ; F.Stern, *ibidem*, p.127.
- [2] S.Kagoshima, H.Nagasawa, and T.Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, in **Springer Series in Natural Sciences**, edited by M.Cardona, P.Fulde, K.von Klitzing, and H.-J.Queisser (Springer, Berlin, 1988)
- [3] M.Bonitz, R.Binder, D.C.Scott, S.W.Koch, and D.Kremp, Phys.Rev.E **49**, 5535 (1994); M.Bonitz, R.Binder, and S.W.Koch, Phys.Rev.Lett. **70**, 3788 (1993); P.Bakshi, J.Cen, and K.Kempa, Solid State Commun. **76**, 835 (1990).
- [4] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos, and R.Luzzi, Physica A **235** 345 (1997).
- [5] A.R.Vasconcellos, R.Luzzi, and A.S.Esperidião, Phys.Rev.B **52**,5021 (1995).
- [6] D.N.Zubarev, V.Morosov, and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Vols. 1 and 2 (Akademie Verlag, Berlin, 1996 and 1997 respectively); R.Luzzi and

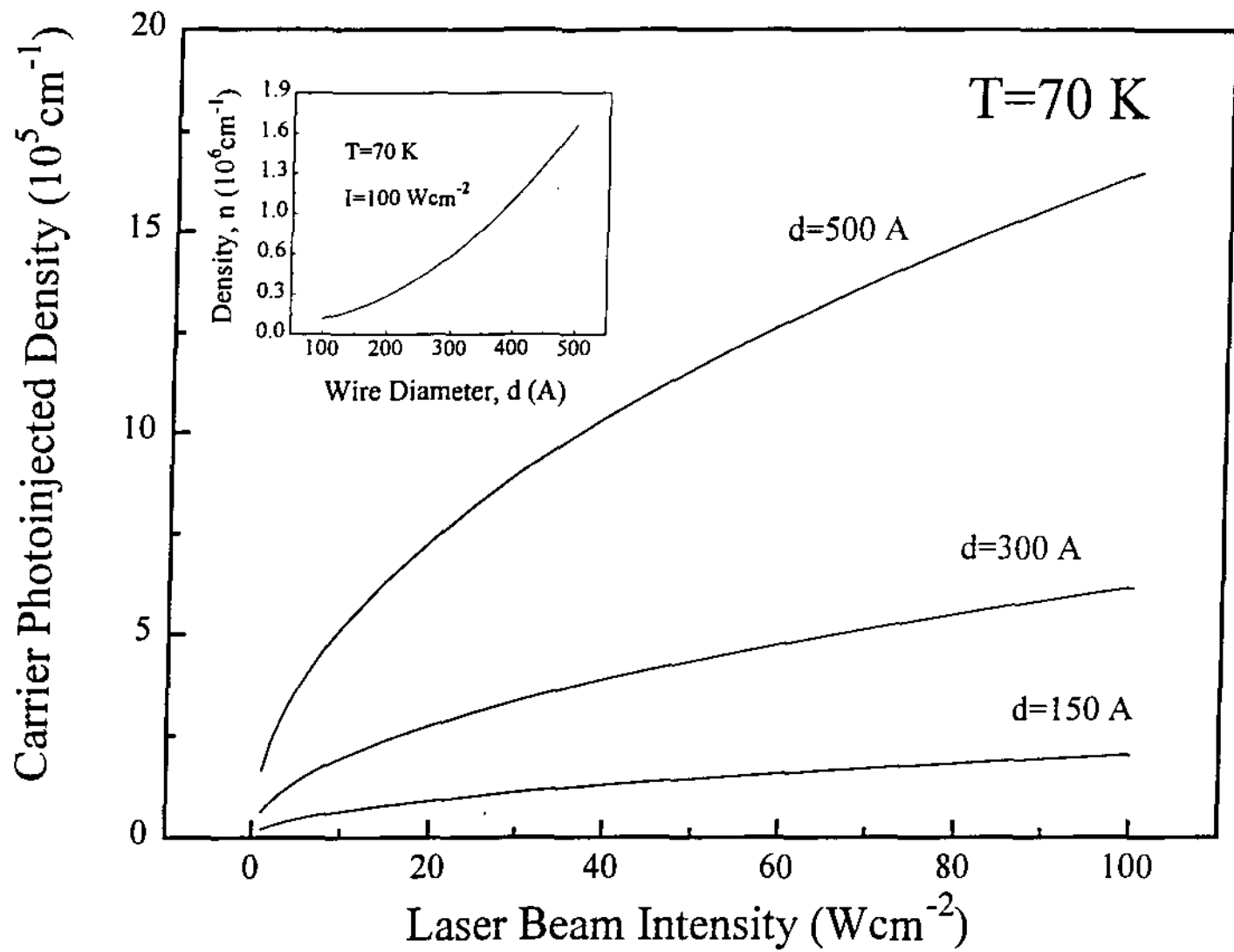
- A.R.Vasconcellos, Fortschr.Phys./Prog.Phys. **38**, 887 (1990); J.G.Ramos, A.R.Vasconcellos, and R.Luzzi, *ibidem* **43**, 265 (1995).
- [7] See for example, A.C.Algarte, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, Phys.Stat.Sol. (b) **173**, 487 (1992); Braz.J.Phys. **26**, 543 (1996).
- [8] Accelerator Physics and Instrumentation Groups of LNLS, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1573 (1992).
- [9] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos, and R.Luzzi, Optical properties of highly photoinjected plasma in semiconductors, IFGW-Unicamp Internal Report (1997) and future publication.
- [10] Q.Li and S.Das Sarma, Phys.Rev.B **40**, 5860 (1989); S.Das Sarma, Phys.Rev.B **29**, 2334 (1984).
- [11] See for example, P.A.Wolff, in *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G.B.Wright, p.273 (Springer, New York, 1967)
- [12] D.Pines, Can.J.Phys. **34**, 1379 (1956); D.Pines and J.R.Schrieffer, Phys.Rev. **124**, 1387 (1961).
- [13] Q.P.Li and S.Das Sarma, Phys.Rev.B **43**, 11768 (1991).
- [14] A.R.Goñi, A.Pinczuk, J.S.Weiner, J.M.Calleja, B.S.Dennis, L.N.Pfeiffer, and K.W.West, Phys.Rev.Lett. **67**, 3298 (1991).

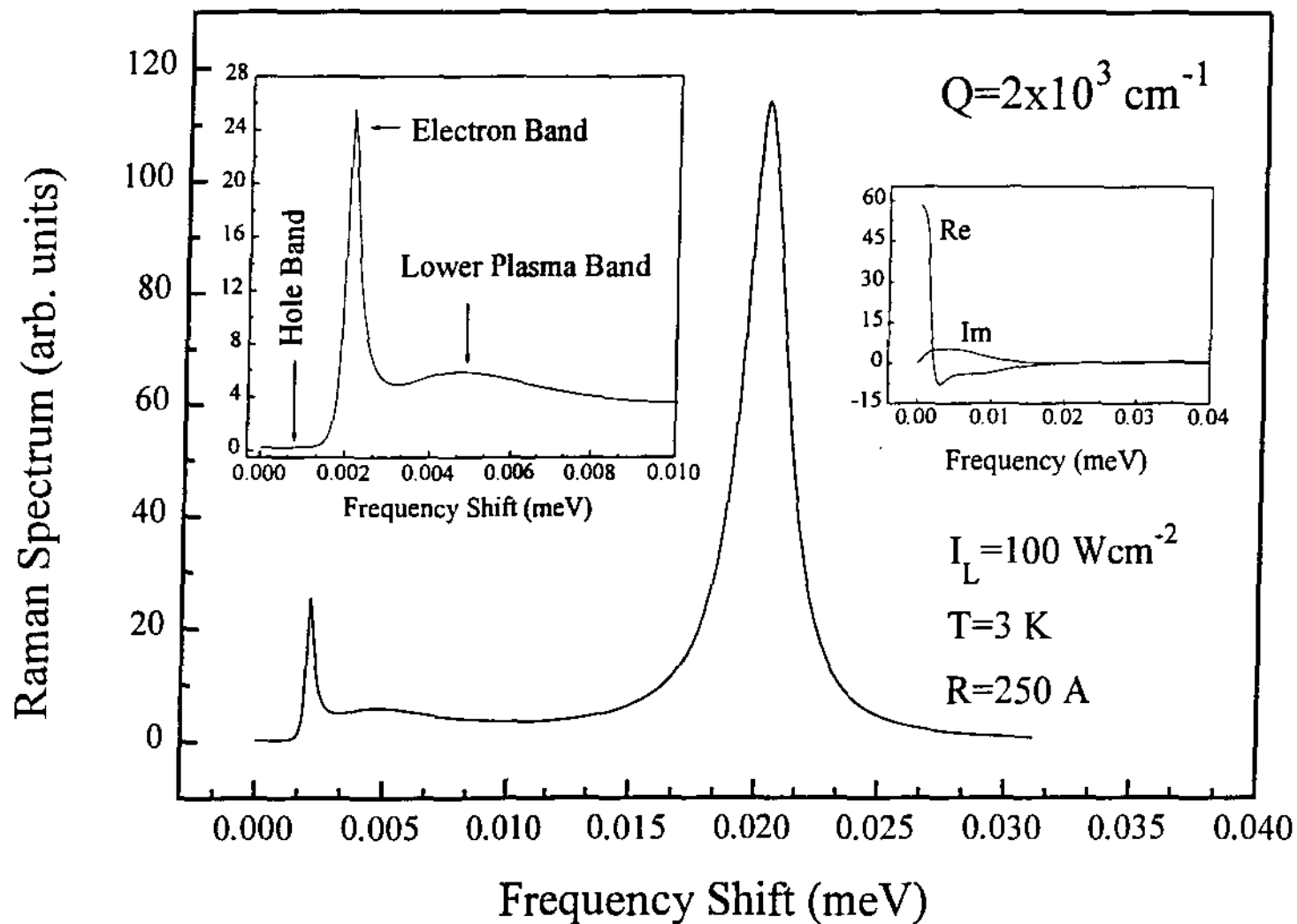
FIGURE CAPTIONS

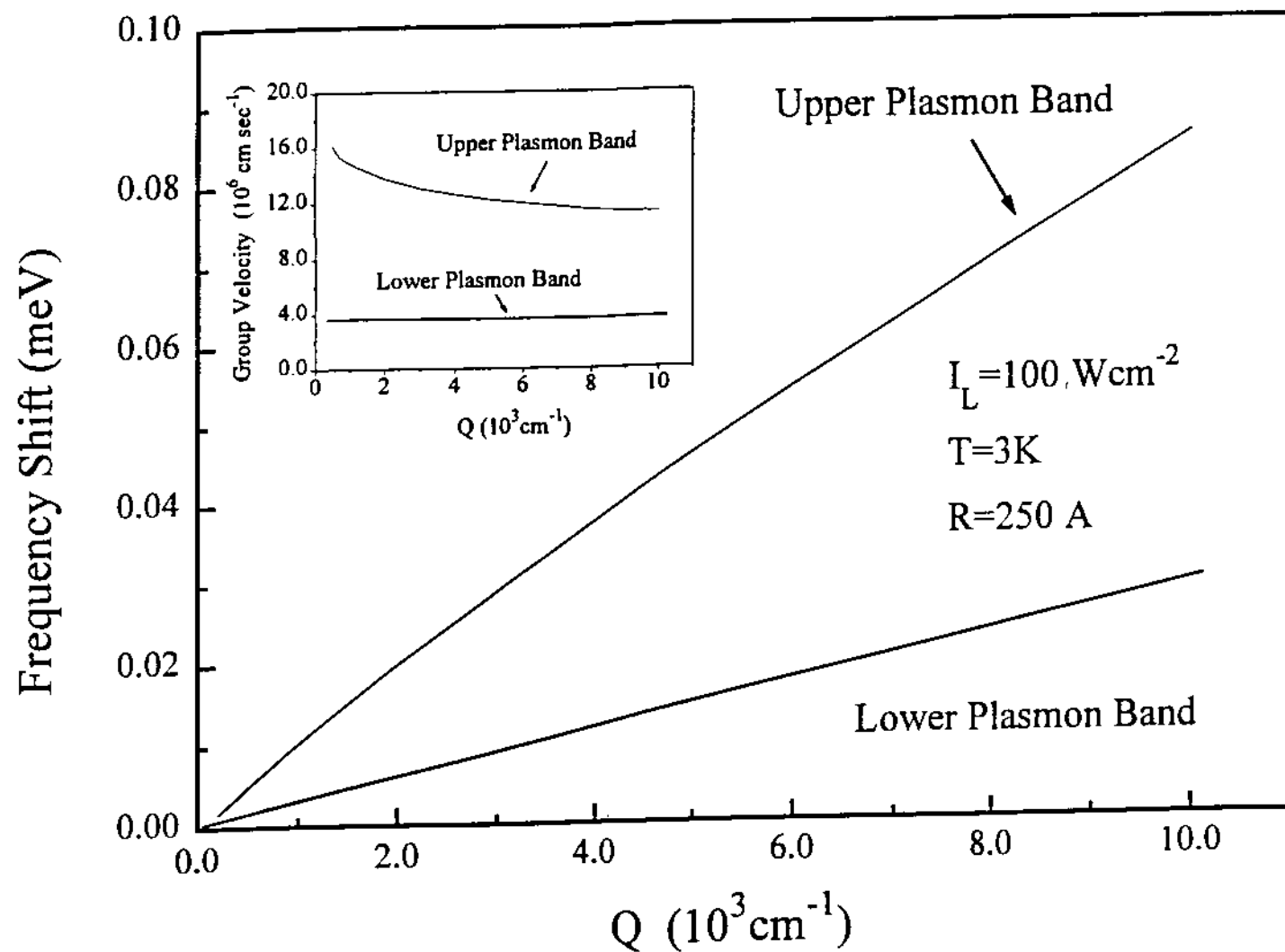
Figure 1: Carrier photoinjected density, n , as a function of the laser intensity, I_L , for an intrinsic GaAs quantum wire at $T = 70\text{K}$. The inset shows the dependence of the density on the wire diameter for $I_L = 100\text{Wcm}^{-2}$.

Figure 2: The carrier Raman spectrum. The upper-right inset displays the real and imaginary parts of the dielectric function, and the upper-left one the enhanced low frequency region indicating the position of the single-particle excitation and the lower plasmon.

Figure 3: Energy-dispersion-type relations for the lower and upper plasmons. The inset shows the group velocity of both collective oscillations.







Apêndice E Cálculo dos Termos $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(m)}$ e $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(m)}$ ($m = 0, 1, 2$):

Dedução das Eqs.(4.22), (4.23), (4.26)-(4.28)

Como explicado na Seção 4.1, para a descrição da macrovariável $n(\mathbf{r}, t)$ devemos considerar o operador $\hat{n}(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ da Eq.(4.1) como variável dinâmica de base. O termo $J^{(0)}(\mathbf{r}, t)$ definido na Eq.(2.10) está dado neste caso por

$$J^{(0)}(\mathbf{r}, t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} . \quad (\text{E.1})$$

Desenvolvendo os operadores de campo na forma dada nas Eqs.(4.4) e (4.5) obtemos

$$\begin{aligned} J^{(0)}(\mathbf{r}, t) = & \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \chi_{\mathbf{k}}^{v*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [a_{\mathbf{k}}^{v\dagger} a_{\mathbf{k}'}^v, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \chi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [a_{\mathbf{k}}^{c\dagger} a_{\mathbf{k}'}^c, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

onde temos feito $Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [a_{\mathbf{k}}^{v\dagger} a_{\mathbf{k}'}^c, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [a_{\mathbf{k}}^{c\dagger} a_{\mathbf{k}'}^v, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = 0$ como ficará claro de aqui a pouco. O Hamiltoniano H_0 está definido na Eq.(3.2) e o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ na Eq.(4.19). Passando à representação elétron-buraco [cf.Eqs.(4.7) e (4.8)] e usando a aproximação de ondas planas, podemos escrever a Eq.(E.2) na forma

$$\begin{aligned} J^{(0)}(\mathbf{r}, t) = & \sum_{\mathbf{k}\mathbf{Q}} Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [a_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^+ a_{\mathbf{k}}, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{Q}} Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} [h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}, H_0] \bar{\rho}(t, 0) \right\} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} . \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Agora definimos os termos $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(0)}$ e $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(0)}$ apresentados nas Eqs.(4.22) e (4.23), i.e.,

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(0)}(t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, H_0 \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \quad (\text{E.4})$$

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(0)}(t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[h_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}^{\dagger}, H_0 \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} . \quad (\text{E.5})$$

Vemos que o termo $J^{(0)}(\mathbf{r}, t)$ na equação de transporte da densidade espacial de carga $n(\mathbf{r}, t)$ é uma combinação linear dos termos $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(0)}(t)$ e $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{h(0)}(t)$, e podemos então trabalhar indistintamente no espaço direto ou no espaço transformado. Ao longo desta tese temos preferido este último caminho. Nos concentraremos apenas no cálculo dos termos $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(m)}(t)$ já que os correspondentes termos para buracos se obtém em forma completamente análoga.

Para calcular $J_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(0)}(t)$ devemos resolver primeiro o comutador

$$\left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, H_0 \right] = \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, H_c \right] + \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, H_{c-c} \right] \quad (\text{E.6})$$

onde os comutadores de $c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}$ com os Hamiltonianos H_{LO} , H_A , H_L e H_R são obviamente nulos. Notemos que o Hamiltoniano de interação Coulombiana H_{c-c} [cf.Eq.(4.15)] é levado em conta explicitamente em H_0 devido a que representa uma interação de rápida relaxação, da ordem dos pico-segundos (aqui estamos interessados em processos de tempos de relaxação maiores).

O primeiro termo da direita da Eq.(E.6) está dado por [cf.Eq.(3.3)]

$$\left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, H_c \right] = \sum_{\mathbf{k}'} \epsilon_{\mathbf{k}}^c \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \right] \quad (\text{E.7})$$

onde foi omitido o índice de spin mas deve levar-se em conta que está sempre presente contraído no índice $\mathbf{k}$.

No cálculo de todos os comutadores envolvidos na dedução dos termos J 's, é útil usar a relação $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ onde A , B e C são operadores arbitrários. Por aplicação recorrentemente desta simples igualdade é fácil reduzir o cálculo de comutadores de n operadores, a uma combinação linear de produtos de $n - 2$ operadores. Usando esta regra na Eq.(F.7) e as regras de comutação dos operadores de elétrons, obtemos de maneira direta

$$\left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H_c \right] = -(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e) c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (\text{E.8})$$

O cálculo do traço da Eq.(E.4) leva então a

$$\text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H_c \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = -\frac{1}{i\hbar} (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e) n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e(t) \quad (\text{E.9})$$

que corresponde ao primeiro termo do lado direito na Eq.(4.22). O segundo termo desta equação tem origem no cálculo do segundo comutador na Eq.(F.6), i.e., $\left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H_{e-e} \right]$. A contribuição a este comutador vem só dos termos H_{e-e} e H_{e-h} definidos nas Eqs.(4.16) e (4.17). O cálculo com o Hamiltoniano de interação elétron-elétron dá uma combinação linear de quatro operadores, enquanto que o comutador com o Hamiltoniano de interação elétron-buraco dá uma combinação de dois operadores, como na Eq.(E.8). Uma destas contribuições é, então,

$$\left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H_{e-e} \right] = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''\mathbf{Q}} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}'-\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}''+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}''} \right] \quad (\text{E.10})$$

que pode-se escrever como combinação linear de produtos de quatro operadores $c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\gamma c_\delta$. No cálculo do traço da última equação se tem então que calcular termos da forma $Tr \left\{ c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\gamma c_\delta \bar{\rho}(t, 0) \right\}$. Como o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ é quadrático nos operadores $c^\dagger$, c , este traço se calcula facilmente usando as regras de Wick (ver Ref.[48] para um caso geral do produto de m operadores $c^\dagger$ por m' operadores c). Neste caso temos

$$\begin{aligned} Tr \left\{ c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\gamma c_\delta \bar{\rho}(t, 0) \right\} &= Tr \left\{ c_\alpha^\dagger c_\delta \bar{\rho}(t, 0) \right\} Tr \left\{ c_\beta^\dagger c_\gamma \bar{\rho}(t, 0) \right\} - \\ &- Tr \left\{ c_\alpha^\dagger c_\gamma \bar{\rho}(t, 0) \right\} Tr \left\{ c_\beta^\dagger c_\delta \bar{\rho}(t, 0) \right\} \end{aligned} \quad (E.11)$$

e, portanto, o cálculo do traço na Eq.(E.3) leva ao segundo termo na direita da Eq.(4.22), i.e.,

$$Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H_{c-c} \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{V}(Q) \left[f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^e(t) \right] n(\mathbf{Q}, t) \quad (E.12)$$

com as populações $f_{\mathbf{k}}^e(t)$ definidas na Eq.(4.24) e $n(\mathbf{Q}, t)$ sendo a transformada de Fourier dada na Eq.(4.12).

O cálculo de $J^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ e $J^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ definidos respectivamente nas Eqs.(2.11) e (2.14) segue essencialmente a mesma técnica descrita para o cálculo de $J^{(0)}(\mathbf{r}, t)$. Da Eq.(2.11) podemos escrever para o $J^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ uma equação do tipo da Eq.(E.3) mas com o Hamiltoniano de interação H' no lugar de H_0 . Definimos assim os operadores

$$J_{\mathbf{kQ}}^{e(1)}(t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, H' \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} , \quad (E.13)$$

$$J_{\mathbf{kQ}}^{h(1)}(t) = Tr \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left[h_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} h_{-\mathbf{k}}^\dagger, H' \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} . \quad (E.14)$$

Usando o Hamiltoniano H' definido na Eq.(3.8) é imediato ver que os traços nas equações acima são nulos. Efetivamente, como podemos ver H' não conserva o número de partículas (por exemplo destrói ou cria um fóton) entanto que $\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}c_{\mathbf{k}}$ e $\bar{\rho}(t, 0)$ (e portanto o seu produto) sim conserva o número de partículas. Portanto $J_{\mathbf{kQ}}^{(1)}(t) = J_{\mathbf{kQ}}^{h(1)}(t) = 0$, como estabelecido pela Eq.(4.26).

Finalmente para o cálculo de $J_{\mathbf{kQ}}^{e(2)}(t)$ notamos primeiro que a segunda integral do lado direito na Eq.(2.14) é idênticamente zero pois, como visto, os termos $J_{\mathbf{kQ}}^{(1)}(t)$ são nulos. Precisamos fazer um cálculo da primeira integral. De maneira análoga à anterior definimos os operadores

$$J_{\mathbf{kQ}}^{e(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \text{Tr} \left\{ \left[H'(t'-t), \left[H', c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \right] \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} dt' , \quad (\text{E .15})$$

$$J_{\mathbf{kQ}}^{h(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \text{Tr} \left\{ \left[H'(t'-t), \left[H', h_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} h_{\mathbf{k}}^\dagger \right] \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} dt' . \quad (\text{E .16})$$

O cálculo dos comutadores não apresenta nenhuma dificuldade adicional com respeito ao feito acima para os otros termos J 's. O ponto fundamental novamente é reduzir comutadores que envolvem n operadores a combinações de produtos de $n - 2$ operadores e aplicar a regra de Wick como dada na Eq.(E.12) no cálculo de traços de produtos de quatro operadores (como, por exemplo, o que se teria no termo $\text{Tr} \left\{ \left[H_{c+LO}(t'-t), \left[H_{c+LO}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \right] \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\}$). A diferencia dos termos $J^{(0)}$ e $J^{(1)}$ ao final do cálculo dos traços é preciso tomar o limite $\varepsilon \rightarrow 0^+$ nas integrais. Neste ponto será necessário lembrar a relação

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x) \quad (\text{E .17})$$

onde $\mathcal{P}$ denota a parte principal e δ é a delta de Dirac. Neste processo de limite é onde surgem os termos $\mathcal{R}^{\epsilon(h)}$ nas Eqs.(4.27) e (4.28).

Apresentamos em continuação as expressões finais dos coeficientes nestas equações que foram usadas ao longo da tese.

$$A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \left| G^{(R)}(\mathbf{p}) \right|^2 f_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(t) \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar \Omega_{\mathbf{p}}^{(R)} \right) + \right. \\ \left. + \left| G^{(L)}(\mathbf{p}) \right|^2 n_{\mathbf{p}}^L \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \epsilon_{\mathbf{k}}^h - \hbar \Omega_{\mathbf{p}}^{(L)} \right) \right\} + (\text{o mesmo com } \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}). \quad (\text{E .18})$$

Nesta equação já foi levado em conta a aproximação dipolar. O índice superior na frequência $\Omega_{\mathbf{p}}$ indica a origem da radiação: (R) para a proveniente da recombinação elétron-buraco; (L) para a radiação externa que entra no sistema. Os elementos de matriz $G^{R(L)}(\mathbf{p})$ estão dados na Eq.(13) do Apêndice B. O cálculo explícito das somas leva à equação (5.7) no texto.

$$B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |V_e(\mathbf{q})|^2 f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\epsilon}(t) \left\{ \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) - \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} - \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) \right\} - \\ - \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |V_e(\mathbf{q})|^2 \left\{ (1 + \nu_{\mathbf{q}}) \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} + \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) + \nu_{\mathbf{q}} \delta \left(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\epsilon} - \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) \right\} + \\ + (\text{o mesmo com } \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}), \quad (\text{E .19})$$

para os cálculos numéricos pode-se considerar $\nu_{\mathbf{q}} \cong \nu_0$ e $\omega_{\mathbf{q}} \cong \omega_0$ para as populações e frequência dos fonons LO.

$$C_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) = -\frac{\pi}{\hbar} |V_e(\mathbf{q})|^2 \left\{ \delta \left(\epsilon_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{q}}^{\epsilon} + \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) - \delta \left(\epsilon_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^{\epsilon} - \epsilon_{\mathbf{q}}^{\epsilon} - \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right) \right\} \quad (\text{E .20})$$

$$\begin{aligned}
D_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{Q}}^e(t) &= \frac{\pi}{\hbar} |V_e(\mathbf{q})|^2 f_{\mathbf{k}}^e(t) \left\{ \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) - \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right\} + \\
&+ \frac{\pi}{\hbar} |V_e(\mathbf{q})|^2 \left\{ (1 + \nu_{\mathbf{q}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + \nu_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \epsilon_{\mathbf{k}}^e - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right\} + \\
&+ (\text{o mesmo com } \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{Q}),
\end{aligned} \tag{E.21}$$

$$E_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^e(t) = \frac{\pi}{\hbar} V_h(\mathbf{q}) V_e(-\mathbf{q}) \left\{ \delta(\epsilon_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^h - \epsilon_{\mathbf{q}}^h + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) - \delta(\epsilon_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}^h - \epsilon_{\mathbf{q}}^h - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right\} \tag{E.22}$$

Os coeficientes na equação (4.28) se obtêm dos respectivos coeficientes de elétrons nas equações acima, trocando os índices de elétrons pelos de buracos, i.e., ($e \longleftrightarrow h$).

em Condições de Não-Equilíbrio: Eqs.(4.40) e (4.44)

Consideremos as equações (4.20) e (4.21) com soluções do tipo harmônica como na Eq.(4.31).

Rearranjando termos podemos escrever estas equações na forma

$$\begin{aligned}
 \frac{i}{\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^e(t)] n(\mathbf{Q}, t) = & -i \left[\omega - \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) \right] + \\
 & + A_{\mathbf{kQ}}^e(t) n_{\mathbf{kQ}}^e(t) - A_{\mathbf{kQ}}^h(t) n_{\mathbf{kQ}}^h(t) + B_{\mathbf{kQ}}^e(t) n_{\mathbf{kQ}}^e(t) + \\
 & + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^e(t)] \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{qQ}}^e(t) n_{\mathbf{qQ}}^e(t) + \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{k,q}-\mathbf{k,Q}}^e(t) n_{\mathbf{qQ}}^e(t) + \\
 & + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e(t) - f_{\mathbf{k}}^e(t)] \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{qQ}}^e(t) n_{\mathbf{qQ}}^h(t) , \tag{F.1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{i}{\hbar} \mathcal{V}(\mathbf{Q}) [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] n(\mathbf{Q}, t) = & -i \left[\omega + \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) \right] - \\
 & - A_{\mathbf{kQ}}^h(t) n_{\mathbf{kQ}}^h(t) + A_{\mathbf{kQ}}^e(t) n_{\mathbf{kQ}}^e(t) + B_{\mathbf{kQ}}^h(t) n_{\mathbf{kQ}}^h(t) + \\
 & + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{qQ}}^h(t) n_{\mathbf{qQ}}^h(t) + \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{k,q}-\mathbf{k,Q}}^h(t) n_{\mathbf{qQ}}^h(t) + \\
 & + [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h(t) - f_{\mathbf{k}}^h(t)] \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{qQ}}^h(t) n_{\mathbf{qQ}}^e(t) , \tag{F.2}
 \end{aligned}$$

onde temos desconsiderado os termos bilineares $\mathcal{N}^{\epsilon(h)}$ e as partes principais $\mathcal{R}^{\epsilon(h)}$. Como pode-se ver da definição dos coeficientes no Apêndice E, as quantidades $A_{\mathbf{kQ}}^{\epsilon(h)}(t)$ dão conta só da interação entre os portadores e a radiação (a externa e a do campo de luminescência)

entanto que os coeficientes $B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$, $C_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$, $D_{\mathbf{k},\mathbf{q}-\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ e $E_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$ dependem exclusivamente da interação portador-fônon (através dos coeficientes de Fröhlich). Vemos que o lado direito destas equações é uma combinação linear das variáveis $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$. Notemos que a transformada Fourier [cf.Eqs.(4.12)-(4.14)]

$$n(\mathbf{Q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \{n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon}(t) + n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h(t)\} , \quad (\text{F.3})$$

presente nos membros na esquerda também são uma combinação linear com coeficientes iguais a 1 e poderíamos escrever o sistema de equações (F.1) e (F.2) na forma de um sistema linear homogêneo. Não obstante devido ao fato de $n(\mathbf{Q}, t)$ ter um significado bem específico, preferimos não decompô-lo nos seus termos individuais, mas trabalhar com a sua forma compacta dada na Eq.(F.3).

O sistema de equações (F.1) e (F.2) (de $2N$ componentes, onde N é o número de estados na primeira zona de Brillouin) pode-se escrever em notação matricial na forma $\mathbf{u} = \mathfrak{S}\mathbf{x}$ onde $\mathbf{x}$ e $\mathbf{u}$ são matrizes colunas ($\mathbf{x}$ sendo a incógnita e $\mathbf{u}$ proporcional a $n(\mathbf{Q}, t)$) e $\mathfrak{S}$ a matriz do sistema. Notemos que se os termos bilineares foram incluídos teríamos $\mathbf{u} = \mathfrak{S}\mathbf{x} + \mathbf{x}^t\mathfrak{B}\mathbf{x}$, onde $\mathfrak{B}$ é a matriz da forma bilinear. Neste último caso a solução geral se reduz a achar as “coordenadas normais” no espaço das variáveis $n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{\epsilon(h)}(t)$.

Embora a solução do problema é conceitualmente trivial, na prática é extremamente difícil trabalhar com os coeficientes nas Equações (F.1) e (F.2) (definidos no Apêndice E) a mais de que as matrizes do sistema são muito grandes. Salientamos que, no caso geral, o problema não pode ser resolvido ainda numericamente (inclusive nos casos mas triviais) devido a que não é possível conhecer os valores numéricos dos coeficientes das matrizes.

A técnica de solução que seguimos é muito simples: a obtenção da inversa da matriz $\mathfrak{S}$ no sistema linearizado e portanto a solução dada na forma $\mathbf{x} = \mathfrak{S}^{-1}\mathbf{u}$. Vamos apenas descrever a ideia central já que o resto do trabalho é simples algebra. Definindo as matrizes colunas $\mathbf{g}$ e $\mathbf{n}$ ambas de $2N$ componentes na forma

$$\mathbf{g} = i \begin{pmatrix} \mathbf{g}_e \\ \mathbf{g}_h \end{pmatrix}; \quad \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \mathbf{n}_e \\ \mathbf{n}_h \end{pmatrix}, \quad (\text{F.4})$$

onde $\mathbf{g}_{e(h)}$ e $\mathbf{n}_{e(h)}$ são matrizes colunas de N componentes definidas por

$$g_{e\mathbf{k}} = -\frac{1}{\hbar} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e); \quad g_{h\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h), \quad (\text{F.5})$$

$$n_{e\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e; \quad n_{h\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h, \quad (\text{F.6})$$

podemos escrever o sistema de equações (F.1) e (F.2) na forma

$$\mathcal{V}(\mathbf{Q})n(\mathbf{Q}, t)\mathbf{g} = (\mathfrak{L} + \mathfrak{M}) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{F.7})$$

e portanto a solução formal do problema está dada por

$$\mathbf{n} = \mathcal{V}(\mathbf{Q})n(\mathbf{Q}, t) (\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1} \cdot \mathbf{g}, \quad (\text{F.8})$$

que corresponde a uma solução implícita devido a que as incógnitas ainda estão na transformada de Fourier. Nas últimas equações temos separado a matriz do sistema em soma de duas matrizes $\mathfrak{L}$ e $\mathfrak{M}$. A matriz $\mathfrak{L}$ contém todos os termos das interações com a radiação (os $A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{(h)}(t)$) e os

termos independentes de todas as interações que estão dados por

$$\eta_{\mathbf{k}}^e(\mathbf{Q}) = \omega - \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - \varepsilon_{\mathbf{k}}^e) \quad \text{e} \quad \eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) = \omega + \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - \varepsilon_{\mathbf{k}}^h) . \quad (\text{F.9})$$

Por outro lado a matriz $\mathfrak{M}$ contém o resto das interações (a de Fröhlich) a travez dos coeficientes $B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}(t)$, $C_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{e(h)}(t)$, $D_{\mathbf{k},\mathbf{q}-\mathbf{k},\mathbf{Q}}^{e(h)}(t)$ e $E_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^{e(h)}(t)$. Por uma questão de simplicidade não vamos escrever aqui as expressões explícitas para as matrizes já que se obtém de forma direta das Eqs.(F.1) e (F.2). Definindo a matriz fila de $2N$ componentes unitarias $\hat{e} = (1, 1, 1, \dots, 1)$ podemos multiplicar ambos os membros da última equação por $\hat{e}$, e notando que $\hat{e} \cdot \mathbf{n}$ é igual ao membro da direita de (F.3), temos

$$n(\mathbf{Q}, t) \epsilon(\mathbf{Q}, t) = 0 \quad (\text{F.10})$$

onde

$$\epsilon(\mathbf{Q}, t) = 1 - \mathcal{V}(\mathbf{Q}) \hat{e} \cdot (\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1} \cdot \mathbf{g} , \quad (\text{F.11})$$

que é a equação (4.40) do texto.

Com o intuito de obter uma expressão de $(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1}$ que nos permita uma facil comparação com os resultados da função dielétrica do tipo de Lindhard ($A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}(t) = 0$, $\mathfrak{M} = 0$) e com o caso estudado na Ref.[38] ($A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^{e(h)}(t) \neq 0$, $\mathfrak{M} = 0$) tentamos obter uma expressão aproximada na forma

$$(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1} = \frac{\text{cof}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})}{\det(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})} \quad (\text{F.12})$$

Desta forma desenvolvimos tanto a matriz dos cofatores como o determinante da matriz, até

segunda ordem nas interações, i.e.,

$$(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1} = \frac{\text{cof}^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M}) + o(H')}{\det^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M}) + o(H')} \cong \frac{\text{cof}^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})}{\det^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})} \quad (\text{F.13})$$

onde o índice (2) indica a aproximação a segunda ordem nas interações contidas em H' .

Voltando à equação (F.11) vemos que definindo

$$\mathcal{D}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \det^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M}) \quad (\text{F.14})$$

$$B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \text{cof}^{(2)}(\mathfrak{L} + \mathfrak{M}) \cdot \mathbf{g} \quad (\text{F.15})$$

obtemos a equação (4.40) do texto.

Devemos notar que, exetquando casos patológicos, a inversa $(\mathfrak{L} + \mathfrak{M})^{-1}$ foi obtida dentro do mesmo tipo de aproximação usada ao longo de toda a tese, i.e., a *aproximação linear na teoria da relaxação*. O cálculo da matriz dos cofatores e do determinante não apresenta nenhuma dificuldade conceitual. Aqui vamos a apresentar só os resultados finais. As funções $B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)$ e $\mathcal{D}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega)$ estão dadas por

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega) = & \ ig_{c\mathbf{k}} \left\{ [i\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{1\mathbf{k}}(\mathbf{Q})] + \mathfrak{F}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \right\} + \\ & \ ig_{h\mathbf{k}} \left\{ [i\eta_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{2\mathbf{k}}(\mathbf{Q})] + \mathfrak{G}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{F.16})$$

$$\mathcal{D}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}, \omega) = [i\eta_{\mathbf{k}}^{\epsilon}(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{3\mathbf{k}}(\mathbf{Q})] [i\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{4\mathbf{k}}(\mathbf{Q})], \quad (\text{F.17})$$

onde os termos $\mathcal{I}$, $\mathcal{F}$ e $\mathcal{G}$ contêm as interações entre os diferentes subsistemas e estão dados por

$$\mathcal{I}_{1\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) = (A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e + A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h) + B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h + (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h) (C_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h - E_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h), \quad (\text{F.18})$$

$$\mathcal{I}_{3\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) = A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e + B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e + (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{k}}^e) C_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e, \quad (\text{F.19})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) = & [i\eta_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{Q}) - A_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h - B_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h - (f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{k}}^h) C_{\mathbf{k}\mathbf{Q}}^h] \\ & \times \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{k}} \left\{ \frac{(f_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}}^e - f_{\mathbf{q}}^e) C_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^e + D_{\mathbf{k}\mathbf{q}-\mathbf{k}\mathbf{Q}}^e}{i\eta_{\mathbf{q}}^e(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{3\mathbf{q}}(\mathbf{Q})} + \frac{(f_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}}^h - f_{\mathbf{q}}^h) E_{\mathbf{q}\mathbf{Q}}^h}{i\eta_{\mathbf{q}}^h(\mathbf{Q}) - \mathcal{I}_{4\mathbf{q}}(\mathbf{Q})} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{F.20})$$

Os termos $\mathcal{I}_{2\mathbf{k}}$, $\mathcal{I}_{4\mathbf{k}}$ e $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ se obtêm respectivamente dos termos $\mathcal{I}_{1\mathbf{k}}$, $\mathcal{I}_{3\mathbf{k}}$ e $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ trocando os índices de elétrons pelos de buracos e *viceversa*.

Apêndice G Relação de Dispersão do *Plasmon Superi-*

or: Eq.(6.22)

A parte real da função dielétrica sob as dadas condições de não equilíbrio está dada por (ver Eq.(13) no Apêndice D)

$$\text{Re} \epsilon(Q, \omega) = 1 - \mathcal{V}(Q) \sum_k \frac{j_1 j_3 + j_2 j_4}{j_3^2 + j_4^2} \quad (\text{G.1})$$

onde, por brevidade, omitiremos indicar a dependência das variáveis j com Q , ω e k . Suas expressões explícitas estão dadas nas Eqs.(14)-(17) no Apêndice D.

Um cálculo imediato mostra que

$$\begin{aligned} j_1 j_3 = & \hbar \omega^3 \left\{ (f_{k+Q}^h - f_k^h) \left[1 - \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e}{\hbar \omega} \right) \right]^2 \left[1 + \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h}{\hbar \omega} \right) \right] - \right. \\ & \left. - (f_{k+Q}^e - f_k^e) \left[1 + \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h}{\hbar \omega} \right) \right]^2 \left[1 - \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e}{\hbar \omega} \right) \right] \right\}, \quad (\text{G.2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} j_2 j_4 = & \hbar \omega \left[(f_{k+Q}^h - f_k^h) - (f_{k+Q}^e - f_k^e) \right] (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) \times \\ & \times \left\{ (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) + A_{kQ}^h \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h}{\hbar \omega} \right) - A_{kQ}^e \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e}{\hbar \omega} \right) \right\}, \quad (\text{G.3}) \end{aligned}$$

$$j_3^2 = \hbar^2 \omega^4 \left[1 - \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e}{\hbar \omega} \right) \right]^2 \left[1 + \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h}{\hbar \omega} \right) \right]^2, \quad (\text{G.4})$$

$$j_4^2 = \hbar^2 \omega^2 \left\{ (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) + A_{kQ}^h \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h}{\hbar \omega} \right) - A_{kQ}^e \left(\frac{\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e}{\hbar \omega} \right) \right\}^2. \quad (\text{G.5})$$

Em todas estas equações está presente o termo

$$\gamma_{e(h)}(k, Q, \omega) \equiv \frac{\epsilon_{k+Q}^{e(h)} - \epsilon_k^{e(h)}}{\hbar\omega}, \quad (\text{G.6})$$

que já foi introduzido na Eq.(4.37). Para simplificar a notação chamemos $\Delta f^{e(h)} \equiv f_{k+Q}^{e(h)} - f_k^{e(h)}$ e $\gamma_{e(h)} \equiv \gamma_{e(h)}(k, Q, \omega)$. Vemos que o numerador do integrando na Eq.(G.1) é uma *forma cúbica* em $\gamma_{e(h)}$ enquanto que o denominador é uma *forma quártica*. Escrevamos explicitamente o integrando da Eq.(G.1) na forma

$$\begin{aligned} & \hbar\omega^3 \{ \Delta f^h (1 - \gamma_e)^2 (1 + \gamma_h) - \Delta f^e (1 + \gamma_h)^2 (1 - \gamma_e) \} + \\ & \frac{j_1 j_3 + j_2 j_4}{j_3^2 + j_4^2} = \frac{+ \hbar\omega (\Delta f^h - \Delta f^e) (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) [(A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) + A_{kQ}^h \gamma_h - A_{kQ}^e \gamma_e]}{\hbar^2 \omega^4 (1 - \gamma_e)^2 (1 + \gamma_h)^2 + \hbar^2 \omega^2 [(A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) + A_{kQ}^h \gamma_h - A_{kQ}^e \gamma_e]^2}. \end{aligned} \quad (\text{G.7})$$

Asumamos, da mesma forma que na Seção 4.3, que

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \gamma_{e(h)}(k, Q, \omega) = 0. \quad (\text{G.8})$$

Como comprovaremos posteriormente, a solução obtida satisfaz esta hipótese. Com esta hipótese está claro que não poderemos obter modos do tipo acústico já que seu comportamento é linear com Q . Desta forma podemos desenvolver o numerador e o denominador da Eq.(G.7) até ordem linear em $\gamma_{e(h)}$. Após alguns cálculos temos

$$\frac{j_1 j_3 + j_2 j_4}{j_3^2 + j_4^2} \cong \frac{1}{\hbar\omega} \left\{ \frac{S_0 + S_e \gamma_e + S_h \gamma_h}{T_0 + T_e \gamma_e + T_h \gamma_h} \right\}, \quad (\text{G.9})$$

onde é importante notar que T_0 nunca se anula. Os coeficientes S e T nesta equação estão dados por

$$S_0(k, Q, \omega) = (\Delta f^h - \Delta f^e) \left[\omega^2 + (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h)^2 \right] , \quad (\text{G.10})$$

$$S_e(k, Q, \omega) = \omega^2 (\Delta f^e - 2\Delta f^h) - A_{kQ}^e (\Delta f^h - \Delta f^e) (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) , \quad (\text{G.11})$$

$$S_h(k, Q, \omega) = S_e(k, Q, \omega) \quad (e \longleftrightarrow h) , \quad (\text{G.12})$$

$$T_0(k, Q, \omega) = \omega^2 + (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h)^2 , \quad (\text{G.13})$$

$$T_e(k, Q, \omega) = -2\omega^2 - 2A_{kQ}^e (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) , \quad (\text{G.14})$$

$$T_h(k, Q, \omega) = -T_e(k, Q, \omega) \quad (e \longleftrightarrow h) . \quad (\text{G.15})$$

Os termos de interação $A_{kQ}^{e(h)}$ no limite homogêneo ($Q \rightarrow 0$) adquirem um valor finito positivo dado por (ver Eqs.(5.7) e (5.8))

$$A_{k0}^{e(h)} \equiv \lim_{Q \rightarrow 0} A_{kQ}^{e(h)} = 2s_R (\epsilon_k^e + \epsilon_k^h) f_k^{e(h)} + 2s_F \frac{g(\hbar\omega_{\mathbf{k}})}{(\epsilon_k^e + \epsilon_k^h)^2} . \quad (\text{G.16})$$

onde $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \epsilon_k^e + \epsilon_k^h$. Da Eq.(G.9) temos

$$\frac{j_1 j_3 + j_2 j_4}{j_3^2 + j_4^2} \cong \frac{1}{\hbar\omega} \left\{ \frac{S_0}{T_0} + \left(\frac{S_e}{T_0} - \frac{S_0 T_e}{T_0^2} \right) \gamma_e + \left(\frac{S_h}{T_0} - \frac{S_0 T_h}{T_0^2} \right) \gamma_h \right\} . \quad (\text{G.17})$$

Fazemos agora uma segunda hipótese, i.e.,

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \omega(Q) = 0 , \quad (\text{G.18})$$

ou seja, procuramos modos coletivos cuja frequência se anule no limite de grandes comprimentos de onda ($Q \rightarrow 0$). Provaremos *a posteriori* que esta hipótese é satisfeita pela frequência do plasmon. Isto nos permite tomar os limites assintóticos das variáveis S e T nas equações (G.10)-(G.15). Estes limites estão dados por

$$S_0(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} (\Delta f^h - \Delta f^e) (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h)^2 , \quad (\text{G.19})$$

$$S_e(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} -A_{kQ}^e (\Delta f^h - \Delta f^e) (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) , \quad (\text{G.20})$$

$$S_h(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} S_e(k, Q, \omega) \quad (e \longleftrightarrow h) , \quad (\text{G.21})$$

$$T_0(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h)^2 , \quad (\text{G.22})$$

$$T_e(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} -2A_{kQ}^e (A_{kQ}^e + A_{kQ}^h) , \quad (\text{G.23})$$

$$T_h(k, Q, \omega) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} -T_e(k, Q, \omega) \quad (e \longleftrightarrow h) . \quad (\text{G.24})$$

Introduzindo estes limites na Eq.(G.17) (notando que $\sum_k S_0/T_0 = 0$), temos

$$\text{Re } \epsilon(Q, \omega) \cong 1 - \frac{\mathcal{V}(Q)}{\hbar^2 \omega^2} \sum_k (\Delta f^h - \Delta f^e) \{ \alpha_e (\epsilon_{k+Q}^e - \epsilon_k^e) - \alpha_h (\epsilon_{k+Q}^h - \epsilon_k^h) \} , \quad (\text{G.25})$$

onde

$$\alpha_{e(h)} = \frac{A_{kQ}^{e(h)}}{A_{kQ}^e + A_{kQ}^h} . \quad (\text{G.26})$$

Como no limite homogêneo que estamos considerando se satisfaz

$$\Delta f^{\epsilon(h)} \cong Q \frac{df_k^{\epsilon(h)}}{dk}, \quad (\text{G.27})$$

$$\epsilon_{k+Q}^{\epsilon} - \epsilon_k^{\epsilon} \cong Q \frac{d\epsilon_k^{\epsilon(h)}}{dk}, \quad (\text{G.28})$$

$$A_{kQ}^{\epsilon(h)} \cong A_{k0}^{\epsilon(h)}, \quad (\text{G.29})$$

chegamos a

$$\text{Re } \epsilon(Q, \omega) \cong 1 - \frac{\mathcal{V}(Q)Q^2}{\hbar^2 \omega^2} \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^{\epsilon}}{dk} \right) \left\{ \alpha_{\epsilon} \frac{d\epsilon_k^{\epsilon}}{dk} - \alpha_h \frac{d\epsilon_k^h}{dk} \right\}. \quad (\text{G.30})$$

Igualando a zero a última equação obtemos a frequência do modo coletivo na forma

$$\omega_u^2 \cong \frac{\mathcal{V}(Q)Q^2}{\hbar^2} \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^{\epsilon}}{dk} \right) \left\{ \alpha_{\epsilon} \frac{d\epsilon_k^{\epsilon}}{dk} - \alpha_h \frac{d\epsilon_k^h}{dk} \right\}; \quad (\text{G.31})$$

como $\mathcal{V}(Q) \cong (e^2/\pi\epsilon_{\infty}L) |\log(QR)|$ se tem a relação de dispersão apresentada na Eq.(6.21) no texto, i.e.,

$$\omega_u^2 \cong \xi(I_f, T_B, R, n_e, n_h) Q^2 |\log(QR)|, \quad (\text{G.32})$$

onde

$$\xi(I_f, T_B, R, n_e, n_h) = C \sum_k \left(\frac{df_k^h}{dk} - \frac{df_k^{\epsilon}}{dk} \right) \left\{ \alpha_{\epsilon} \frac{d\epsilon_k^{\epsilon}}{dk} - \alpha_h \frac{d\epsilon_k^h}{dk} \right\} \quad (\text{G.33})$$

com $C = e^2/\pi\epsilon_{\infty}\hbar^2L$. A ultima equação é a Eq.(6.22) apresentada no texto. É imediato mostrar que a solução dada na Eq.(G.32) satisfaz as duas hipótese assumidas ao longo do cálculo [cf.Eq.(G.8) e (G.18)]. Os limites assintóticos das Eqs.(6.24) e (6.25) se obtém trivialmente

notando que a *baixas intensidades*

$$A_{k0}^{e(h)} \cong 2s_R (\epsilon_k^e + \epsilon_k^h) f_k^{e(h)}, \quad (\text{G.34})$$

ao passo que a *altas intensidades* se tem

$$A_{k0}^{e(h)} \cong 2s_F \frac{\mathfrak{g}(\epsilon_k^e + \epsilon_k^h)}{(\epsilon_k^e + \epsilon_k^h)^2}. \quad (\text{G.35})$$

Finalmente notemos que a correção seguinte na equação (G.32) é do tipo $\xi' Q^2$. Para obter este termo deve-se fazer uma expansão a segunda ordem em $\gamma_{e(h)}$ (hipótese (G.8)) e a segunda ordem em ω (hipótese G.18). A expressão para ξ' (dependente dos termos de interação) é extremamente complicada e não vamos apresenta-la aqui.

Bibliografia

- [1] D.N. Zubarev, V. Morosov e G. Röpke, *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Processes*, Vols. 1 e 2 (Akademie Verlag, Berlin, 1996 e 1997, respectivamente).
- [2] R. Luzzi e A.R. Vasconcellos, On the Non-Equilibrium Statistical Operator Method, *Fortschr.Phys./Prog.Phys.* **38**, 887 (1990).
- [3] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles* (Desoer, Liège, 1947) [*Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes* (Thomas, New York, 1955; Wiley-Interscience, New York, 1961)]; S. de Groot e P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [4] C. Truesdell, *Rational Thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1969; segunda edição aumentada, Springer, New York, 1984).
- [5] D. Jou, J. Casas-Vázquez e G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, Berlin, 1993; segunda edição aumentada, 1996).
- [6] A. Hobson, Irreversibility and Information in Mechanical Systems, *J. Chem. Phys.* **45**, 1352 (1966); E.T. Jaynes, Information Theory and Statistical Mechanics I, *Phys. Rev.* **106**, 620 (1957); II, *Phys. Rev.* **108**, 171 (1957); L.S. García-Colín, A.R. Vasconcellos e

- R. Luzzi, On Informational Statistical Thermodynamics, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **19**, 24 (1994).
- [7] M.A. Tenan, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Mechano-Statistical Foundations for Generalized Nonequilibrium Thermodynamics, *Forstsch.Phys./Prog.Phys.*, **45**, 1 (1997).
- [8] D.K. Ferry, H.L. Grubin e G.J. Iafrate, Transient Transport in Semiconductors and Submicrons Devices, em: *Semiconductor Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. I, ed. R.R. Alfano (Academic, New York, 1984).
- [9] X.L. Lei, D.Y. Xing, M. Liu, C.S. Ting e J.L. Birman, Nonlinear Electronic Transport in Semiconductor System with Two Types of Carriers: Application to GaAs, *Phys. Rev. B* **36**, 9134 (1987); D.Y. Xing, P. Hu e C.S. Ting, Balance Equations for Steady-State Hot-Electron Transport in the Approach of The Nonequilibrium Statistical Operator, *Phys. Rev. B* **35**, 6379 (1987); L. Liu, D.Y. Xing, C.S. Ting e W.T. Xu, Hot-Electron Transport for Many-Valley Semiconductors by the Method of Nonequilibrium Statistical Operator, *Phys. Rev. B* **37**, 2997 (1988); D.Y. Xing e C.S. Ting, Green's Function Approach to Transient Hot-Electron Transport in Semiconductor under Uniform Electric Field, *Phys. Rev. B* **35**, 3971 (1987).
- [10] V.N. Freire, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Nonlinear Ultrafast Transient Transport in Polar Semiconductor, *Phys. Rev.* **39**, 13264 (1988).
- [11] R. Luzzi e L.C. Miranda, Optical Properties of Semiconductors under Intense Laser radiation, em: *Physics Reports Reprint Book Series*, Vol.3 (North-Holand, Amsterdam, 1978) pp. 423-453; R. Luzzi e A.R. Vasconcellos, Ultrafast Transient Response of Nonequilib-

- rium Plasma in Semiconductors, em: *Semiconductor Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol.1, ed. R.R. Alfano (Academic, New York, 1984); R. Luzzi, Ultrafast Relaxation Processes in Semiconductors, em: *High Excitation and Short Pulse Phenomena*, ed. M.H. Pilkhun (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- [12] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Ultrafast Phenomena in Semiconductors, *Braz. J. Phys.* **26**, 543 (1996).
- [13] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Kinetics of Hot Elementary Excitations in Photoinjected Polar Semiconductor, *Phys. Stat. Sol. (B)* **173**, 487 (1992).
- [14] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Diffusion of Photoinjected Carriers in Nonequilibrium Polar Semiconductors, *Solid State Commun.* **87**, 299 (1993); A.R. Vasconcellos, A.C. Algarte e R. Luzzi, Diffusion of Photoinjected Carriers in Plasma in Nonequilibrium Semiconductor, *Phys. Rev. B* **48**, 10873 (1993).
- [15] M.V.Mesquita, A.R.Vasconcellos and R.Luzzi, *Phys.Rev.E* **48**, 4049 (1993).
- [16] N.N. Bogoliubov, *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. I, editado por L. de Boer e G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [17] J.G. Ramos, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, A Classical Approach in Predictive Statistical Mechanics: A Generalized Boltzmann Formalism, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **43**, 265 (1995).
- [18] E.T. Jaynes, Artigos e Notas em *E.T. Jaynes Papers on Probability, Statistics and Statistical Physics*, ed. R.D. Rosenkrantz (Reidel, Dordrecht, 1983).

- [19] I. Lauck, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, A Nonlinear Quantum Transport Theory, *Physica A* **168**, 789 (1990).
- [20] R. Balian, Y. Alhassid e H. Reinhardt, *Phys. Rep.* **131**, 1 (1986).
- [21] P. Glansdorff e I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley-Interscience, London, 1971); G. Nicolis e I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Wiley-Interscience, New York, 1977).
- [22] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3^a edição (Interscience, New York, 1969).
- [23] J.C. Gay, Screening of Excitons in Semiconductor, *Phys. Rev. B* **4**, 2567 (1971).
- [24] A.R. Vasconcellos, A.C. Algarte e R. Luzzi, On Bogoliubov's Hierarchy of Relaxation Times: An Example from Semiconductor Physics, *Physica A* **166**, 517 (1990).
- [25] W. Pötz, Hot-Phonons Effects in Bulk GaAs, *Phys. Rev. B* **36**, 5016 (1987).
- [26] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, J. Casas-Vázquez e D. Jou, Nonequilibrium Characterization and Measurement of a Nonequilibrium Temperature-like Variable in Irreversible Thermodynamics, *Physica A* **234**, 699 (1997)
- [27] A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **126**, 63 (1984).
- [28] D.E. Aspnes e A.A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [29] ver por exemplo H.P. Davies, *Nonlinear Differential and Integral Equations* (Dover, New York, sem data) e Ref.[20].

- [30] H.Haken, *Quantum Field Theory of Solids: An Introduction* (North-Holland, Amsterdam, 1976)
- [31] P. Nozières, *Interacting Fermi Systems* (Benjamin, Reading, MA, 1964).
- [32] D. Pines e P. Nozières, *The theory of Quantum Liquids*, Vol. I (Benjamin, Reading, MA, 1966).
- [33] D. Pines, *The Many-Body Problem* in: *Frontiers in Physics* (a Lecture Note and Reprint Series), (Benjamin, Reading, MA, 1961).
- [34] L.D. Landau, *Sov. Phys.-JETP* **3**, 920 (1965), e Reprints na Ref.[33].
- [35] J. Lindhard, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.* **28**, 8 (1954).
- [36] A.Pinczuk, J.Shah e P.A.Wolff, *Phys.Rev.Lett.* **47**, 1487 (1981).
- [37] S.A. Esperidião, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, 1991.
- [38] A. Moradian e G.B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966).
- [39] ver segunda das Refs.[20]; também H.Haken, *Synergetics: An Introduction* (Springer, segunda edição aumentada, Berlin, 1977); S.A. Hassan, Tese de Mestrado, Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche (San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, 1993).
- [40] R.Luzzi e A.R.Vasconcellos, *Complexity Journal* **2**, 42 (1997).
- [41] S.Kagoshima, H.Nagasawa e T.Sambongi, *One-dimensional Conductors* em **Springer Series in Natural Sciences**, editado por M.Cardona, P.Fulde, K.von Klitzing e H.-J.Queisser (Springer, Berlin, 1988).

- [42] J.P.Kotthaus em *Interfases, Quantum Wells and Superlattices*, editado por C.R.Leavens e R.Taylor, p.95 (Plenum, New York, 1988); F.Stern, *ibidem*, p.127.
- [43] G.Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, **Monographies de Physique** (les éditions de physique, Paris, 1992).
- [44] A.Gold e A.Ghazali, Phys.Rev.B **41**, 7626 (1990).
- [45] Q.P.Li e S.DasArmas, Phys.Rev. B **43**, 11768 (1991).
- [46] A.R.Vasconcellos, R.Luzzi e A.S.Esperidião, Phys.Rev.B **52** 5021 (1995).
- [47] A.R.Goñi, A.Pinczuk, J.S.Weiner, J.M.Calleja, B.S.Dennis, L.N.Pfeiffer e K.W.West, Phys.Rev.Lett. **65**, 3298 (1991).
- [48] A.I. Akhiezer e S.V. Peletminskii, *Methods of Statistical Physics*, pp.142-256 (Pergamon, Oxford, 1981)
- [49] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos e R.Luzzi, The Informational Statistical Entropy Operator in a Nonequilibrium Ensemble Formalism, Physica A (submetido, 1997).
- [50] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos e R.Luzzi, Physica A **235**, 345 (1997).
- [51] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos e R.Luzzi, Nonlinear-Driven Instability of Dynamical Plasma in Solids: Emergence of Spatially Self-Organized Order and Chaotic-like Behavior, Phys.Rev.E (submetido, 1997).
- [52] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos e R.Luzzi, Production and Optical Properties of Steady-State Photoinjected Plasmas in Quantum Wires, Solid State Commun., no prelo.

- [53] S.A.Hassan, A.R.Vasconcellos e R.Luzzi, Optical Properties of Highly Photoinjected Plasmas in Semiconductors (a ser submetido, 1997).