

EFEITOS NÃO-LINEARES EM SISTEMAS DISSIPATIVOS

*Este exemplar corresponde à  
redução final da tese defendida  
pelo candidato Leonardo Lauck e  
aprovada pela  
Comissão Integridade  
Unicamp, 22/05/91*

LEONARDO LAUCK

ORIENTADOR

PROF. DR. ROBERTO LUZZI

CO-ORIENTADOR

PROF<sup>a</sup> DRA. ÁUREA R. VASCONCELLOS

Tese apresentada ao Institu-  
to de Física "Gleb Wataghin"  
da Universidade Estadual de  
Campinas, como parte aos re-  
quisitos para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências.

IFGW - UNICAMP

CAMPINAS - SP

1 9 9 1

T/UNICAMP/D  
L362e

Este exemplar corresponde à  
redação final da tese defendida  
pelo candidato Leonardo Lauk e  
aprovada pela Comissão Julgadora

Curitiba, 22 de maio de 1991

J. S. M. C.

Para Marli e  
aos meus pais

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Dr. Roberto Luzzi meu agradecimento pela orientação e apoio e à Professora Dr<sup>a</sup> Áurea R. Vasconcellos pela constante disposição e colaboração nas discussões durante o andamento do trabalho.

Aos colegas do Instituto de Física, particularmente à Antônio Sérgio Esperidião pelas discussões e auxílio computacional, pela hospitalidade com que trataram durante minha estadia nesta instituição.

A realização deste trabalho foi possível devido ao apoio das seguintes instituições:

Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior, através do Plano Institucional de Capacitação Docente.

Universidade Estadual de Campinas, através do Instituto de Física "Gleb Wataghin".

Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Departamento de Física.

## RESUMO

Uma teoria de transporte quântico não-linear para sistemas de muitos corpos arbitrariamente afastados do equilíbrio é elaborada, baseada no método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev. É descrito um processo iterativo que permite que as integrais de colisão com memória sejam arranjadas na forma de uma série de contribuições parciais em potências crescentes da intensidade de interação, levando a uma teoria não-linear de relaxação em termos instantâneos nas integrais de colisão. A ordem mais baixa, a chamada teoria linear de relaxação, corresponde à aproximação Markoviana aos processos de relaxação e os efeitos de memória são ao menos de terceira ordem nas intensidades de interação. O método é aplicado para tratar efeitos não-lineares em um semicondutor dopado tipo n, onde se mostra que através de absorção por portadores livres em processo de fotoexcitação, fonons LO são produzidos, em excesso com relação ao equilíbrio, numa região privilegiada do espaço recíproco. Efeitos não-lineares são relevantes somente em altas intensidades de excitação, onde promovem a canalização da energia dos modos alimentados àqueles do extremo de zona, cuja população cresce enormemente, exibindo um efeito semelhante a uma condensação de Bose-Einstein fora de equilíbrio.

## ABSTRACT

A non-linear quantum transport theory for many-body systems arbitrarily away from equilibrium is elaborated using Zubarev's non-equilibrium statistical operator method. It is described an iterative method that allows to organize the collision integrals with memory in a series of partial contribution of increasing power in the intensity of the interaction, leading to a nonlinear relaxation theory based on instantaneous collision integrals. In the lowest order, the so called linear theory of relaxation corresponds to the Markovian approximation to the relaxation processes, and memory effects are at least of third order in the intensities of the interaction. The method is applied for the treatment of non-linear effects in n-doped polar semiconductors, where is shown that through free carrier absorption in laser photoexcitation processes, LO phonons are produced in excess of equilibrium in a privileged region of the reciprocal space. Non-linear effects are important at high levels of photoexcitation, where are responsible for the channeling of energy from the pumped modes to the modes at the edge of the Brillouin zone, whose population grows enormously, following a phenomenon akin to a non-equilibrium Bose-Einstein condensation.

## ÍNDICE

## CAPÍTULO I

Introdução .....	001
------------------	-----

## CAPÍTULO II

Teoria de transporte quântica não-linear .....	009
1. O método do operador estatístico de não-equilíbrio .....	009
2. As equações de transporte não-lineares .....	018

## CAPÍTULO III

Efeitos não lineares em teoria de relaxação em semicondu <u>t</u> tores polares .....	047
1. Descrição do modelo .....	047
2. Aplicação do operador estatístico de não-equilíbrio ao modelo .....	053
3. Cálculo das integrais de colisão .....	058
4. Articulação do problema .....	067
5. Cálculo dos coeficientes dos termos lineares .....	072
6. Proposta de um modelo simplificado para estimar as populações de fonons LO .....	079
7. Avaliação dos coeficientes dos termos não-lineares .....	087
8. Discussão dos resultados .....	089

## CAPÍTULO IV

Conclusão e comentários .....	099
-------------------------------	-----

APÊNDICES .....	104
-----------------	-----

BIBLIOGRAFIA .....	120
--------------------	-----



## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O estudo de processos de transporte em sistemas de muitos corpos fora do equilíbrio termodinâmico, acompanhados de efeitos não-lineares e não-locais (no tempo e no espaço) se constitui hoje em matéria de extrema importância, seja nas áreas de física da matéria condensada e cinética dos gases, nas quais historicamente se originou e desenvolveu, mas também em áreas tão distintas quanto físico-química, biologia, engenharia e outras. É sabido que a nível microscópico esses sistemas de muitos corpos se encontram em estados dinâmicos cujo conhecimento completo abrange um número  $N$  muito grande ( $N \sim 10^{23}$ ) de graus de liberdade e de equações de movimento para os mesmos, envolvendo as interações entre as partículas constituintes, o que torna o problema teoricamente proibitivo, a par de ser experimentalmente inacessível. Deste modo, o comportamento macroscópico que emerge da atividade a nível destes microestados, acredita-se poder ser descrito por um conjunto representativo reduzido de  $n$  variáveis macroscópicas ( $n \ll N$ ), através da contração nas variáveis do sistema, decorrente de um processo de amortecimento das microcorrelações dos sucessivos estágios dinâmicos, de terminados por tempos de relaxação característicos, que permite a formulação de uma Mecânica Estatística de não-equilíbrio. Com isto resultam para estas macrovariáveis equações de transporte não-lineares e não-locais, com as quais se espera poder determinar aspectos novos e inesperados no comportamento dos sistemas, tais como caos e auto-organização com formação de estruturas dissipativas sob condições estacionárias<sup>1,2</sup>. É claro que a escolha deste conjunto contraído de variáveis dinâmicas, que permite a introdução das

macrovariáveis e suas equações de evolução, é bastante arbitrário, não existindo ainda uma teoria satisfatória que permita uma escolha exclusiva e definitiva, justificando-se, para cada caso, pela natureza do sistema e o objetivo experimental.

A origem da questão da irreversibilidade e a elaboração de equações de transporte a partir de elementos microscópicos está ligada à formulação do teorema-H e à equação de Boltzmann<sup>3</sup>. Esta é uma equação integro-diferencial não-linear, sem efeitos de retardação (memória) e foi proposta inicialmente no estudo de propriedades macroscópicas de gases diluídos, considerando processos de colisões binárias entre suas partículas constituintes, sendo depois estendida com bastante sucesso ao estudo de processos de transporte em Física da Matéria Condensada em conjunto com representações de quase-partículas<sup>4</sup>. Uma das primeiras teorias de transporte não-linear se relaciona a uma técnica que visa obter aproximações de ordem mais alta nas soluções da equação de Boltzmann via o método de aproximação de Hilbert-Chapmann-Enskog, considerando fracas as interações e os campos aplicados nos processos de espalhamento, permitindo aproximações lineares<sup>5</sup>. No entanto tais recursos ficam aquém das observações experimentais, em particular nos semicondutores submetidos a campos elétricos intensos<sup>6</sup> ( $> \text{kV/cm}$ ), quando então características não-lineares nos fenômenos de transporte passam a ser relevantes. Deste modo, para sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio, envolvendo campos e excitações fortes, outros métodos, baseados em diferentes técnicas, devem ser usados para deduzir equações de transporte não-lineares. Algumas destas técnicas se fundamentam em uma generalização de idéias provenientes da teoria do movimento Browniano<sup>7</sup> (equações de Langevin e Fokker-Planck) e outras seguem uma extensão do algoritmo de Gibbs à situações de não equilíbrio<sup>8</sup>. A teoria de transporte que elaboramos no capítulo II segue este segundo caminho e pode ser considerada uma generaliza-

ção do método de Hilbert-Chapmann —Enskog.

O que vamos desenvolver no capítulo II é uma teoria de transporte não-linear, que permite, a partir de um método que constrói um operador estatístico de não-equilíbrio (OENE), tratar sistemas de muitos corpos longe do equilíbrio termodinâmico. Para obter as equações de transporte não-lineares para as macrovariáveis do sistema, definidas pelas médias sobre o ensemble de não-equilíbrio das variáveis dinâmicas do conjunto contraído, vamos construir um OENE seguindo o formalismo de Jaynes<sup>9</sup>, introduzindo a irreversibilidade por uma hipótese ad hoc e fazendo a conexão com uma termodinâmica irreversível fenomenológica, cujas bases estatísticas são providas pelo OENE. Isto nos leva à formulação de uma equação de Liouville inhomogênea com fontes, cuja forma implica em quebra de simetria de inversão temporal (reversibilidade microscópica). Dentro desta linha de determinação do OENE se mostram elegantes e de bom manejo os formalismos de Robertson<sup>10</sup>, usado por Piccirelli<sup>11</sup> no estudo de fluidos, e em especial, àquele de Zubarev<sup>12</sup>, ao qual seguiremos, usado no estudo de respostas à excitações no transiente e estacionário de semicondutores fotoexcitados<sup>13</sup>.

As equações de transporte quânticas não-lineares exibem formas manejáveis nas integrais de colisão quando nos restringimos à 2ª ordem nas intensidades de interação, que como veremos, equivale à chamada aproximação linear na teoria de relaxação. Nesta ordem, as equações de transporte resultantes são basicamente Markovianas (ausência de memória ou retardação). Esta aproximação se revela útil em muitas situações físicas, mas em casos em que compa-recem processos dissipativos fortes, em presença de perturbações térmicas e mecânicas intensas, ela se torna insuficiente. Com este propósito, precisamos estender o método do operador estatístico além da teoria linear de relaxação de modo à obter equações de trans

porte que deem conta mais apropriadamente de fenômenos de relaxação intensos. Contudo, as equações de transportes que se seguem, obtidas a partir do desenvolvimento em uma série de integrais de colisão através de um processo iterativo, são claramente não-Markovianas e não-lineares e resultam de difícil manejo matemático. Peletminski elaborou um procedimento que é exato até a 2ª ordem na intensidade de interação, mas que deixa incompletas as equações de transporte para ordens superiores<sup>14</sup>. No capítulo II desenvolvemos, através de um processo sistemático e transparente, uma maneira de expressar as equações de evolução e os seus efeitos de memória em termos de integrais de colisão instantâneas em ordens mais altas na intensidade de interação, com a inclusão de efeitos não-lineares nas equações de transporte. Isto se consegue pela introdução de um operador que carrega os efeitos de memória em termos de uma expansão nas ordens da intensidade de interação, permitindo, através de um elaborado processo de ordenamento, passar das integrais de colisão com memória para outras que são instantâneas no tempo. Isto faz com que os efeitos de memória em uma dada ordem de interação sejam transferidos à ordens mais altas de intensidade de interação. Deste modo, na 2ª ordem de intensidade de interação se reproduz a aproximação linear na teoria de relaxação de Pokrowski-Peletminski<sup>14,15</sup>, que não contém quaisquer efeitos de memória. Além disso, é mostrado que os efeitos de memória passam a contar a partir da 3ª ordem nas intensidades de interação e as integrais de colisão passam a conter um número crescente de termos, muitos deles representando os efeitos de memória oriundos de termos mais baixos nas intensidade de interação. As integrais de colisão instantâneas são calculadas até a 4ª ordem nas intensidades de interação, mas o processo é sistemático, e embora laborioso, pode ser entendido à qualquer ordem. Por fim mostramos que as integrais de colisão, até à 4ª ordem nas intensidade de interação, exibem formas

menos extensas e mais manejáveis quando se verificam certas condições de simetria que anulam as duas primeiras integrais de colisão. Nestas condições as equações de transporte se restringem àqueles termos nas integrais de colisão na usual forma dos termos da série de Born da mecânica quântica, com ausência de memória, com a média calculada sobre o ensemble de não-equilíbrio.

O desenvolvimento desta teoria corresponde à primeira parte da tese. Na 2ª parte fazemos a aplicação da teoria a um sistema particularmente interessante, como descrevemos em continuação.

Questões que tem suscitado muito interesse na atualidade são aquelas relacionadas à auto-organização em sistemas de muitos corpos, sob condições de não-equilíbrio, tais como formação de estruturas dissipativas<sup>16</sup>, sinérgica<sup>1</sup> e processos metabólicos em sistemas biológicos<sup>17</sup>. Neste particular, Fröhlich, numa série de artigos<sup>17</sup>, formulou uma equação de transporte não-linear que descreve como bio-membranas ou grandes cadeias de macromoléculas com modos elétricos longitudinais, sob condições apropriadas, pode exibir fenômenos semelhantes à condensação de Bose-Einstein fora do equilíbrio. Isto implica que os diversos modos de vibrações polares destas estruturas, excitados por um bombeamento contínuo de energia oriundo dos processos metabólicos e interagindo, por outro lado, com um banho de vibrações tipo acústico através de uma dinâmica não-linear, permite na medida que o suprimento de energia é suficientemente grande em comparação com as perdas para o banho, que o sistema atinja um estado estacionário no qual a energia suprida aos modos polares é canalizada a um único modo, àquele correspondente à frequência mais baixa. A população deste modo aumenta consideravelmente e pode passar a exibir correlação de fase de longo alcance, formando uma estrutura que lembra uma condensação de Bose-Einstein.

Austin e Wu<sup>18</sup>, através de uma modelagem Hamiltoniana que

considera interações anarmônicas entre os modos polares e àqueles do banho, obtiveram, sem no entanto deixar claro o tratamento irreversível que deve ser dado às equações de evolução, uma equação fenomenológica semelhante àquela de Fröhlich para descrever o sistema<sup>17</sup>.

No capítulo III, vamos nos ocupar do comportamento dos modos óticos, representados pelos fonons longitudinais óticos (fonons LO) de um semicondutor polar, cujos resultados, obtidos através da teoria não-linear de relaxação do capítulo II, guardam semelhança, quando efeitos não-lineares são incluídos, com o modelo biológico de Fröhlich, a par de lidar com um sistema cujo Hamiltoniano e características são bem conhecidas. No entanto, no que se refere ao semicondutor, dois pontos importantes se fazem presentes. Primeiro, a introdução dos elétrons, que parecem desempenhar também um importante papel nos sistemas biológicos<sup>19</sup>, participando na formação de lacunas em proteínas doadoras de elétrons<sup>20</sup>, permitindo a interação com as vibrações polares através do potencial eletrostático de Fröhlich<sup>21</sup>, semelhante àquele encontrado em física dos semicondutores polares. Segundo, as não-linearidades surgem por efeito de tratar o problema em ordens mais altas da teoria de relaxação e não através de anarmonicidades no Hamiltoniano, como o fazem Austin e Wu.

Sobre o semicondutor, tomando os AsGa como protótipo, basicamente fazemos incidir um laser na faixa de frequência do infravermelho, que bombeia energia ao sistema de elétrons e fonons-LO por mediação mútua, onde os elétrons são representados por uma única banda populada pelos portadores livres. Deste modo, o processo de alimentação do sistema é de 4ª ordem em teoria de relaxação, visto não ser possível conservação de momentum e energia na aproximação linear da teoria. Como mostramos no capítulo III, os modos de frequências mais altas dos fonons-LO, àqueles compreendendo núme-

ros de onda próximos ao centro da zona de Brillouin, são privilegiados no processo de absorção de energia e aumentam suas populações. Porém, contribuições não-lineares, do mesmo tipo que ocorre no modelo biológico de Fröhlich em conexão com o banho, promovem a canalização desta energia aos modos de frequência mais baixa, no extremo da zona de Brillouin. No caso do semicondutor, estas contribuições se devem tanto à presença dos elétrons, com termos de interação elétron-fonon LO na 4ª ordem da teoria de relaxação, quanto aos modos acústicos do banho térmico, cuja interação com os modos óticos neste caso, somente ocorre através do mecanismo de criação (aniquilação) de um fonon-LO e aniquilação (criação) de dois fonons acústicos. Em oposição a este processo de excitação dos modos extremos concorrem termos ligados à interação elétron-fonon-LO.

A equação de evolução das populações dos fonons LO no caso do semicondutor, como de resto também no modelo de Fröhlich, é de difícil tratamento matemático quando contribuições não-lineares são levadas em conta. Neste sentido, Mills<sup>22</sup> desenvolve uma modelagem que considera somente dois níveis no caso do modelo de Fröhlich, com o objetivo de revelar alguma informação qualitativa sobre estes processos. Recorremos à um procedimento similar no caso do semicondutor, fazendo uso das simetrias inerentes ao modelo, considerando dois modos representativos, um para a região de absorção e outro para o extremo de zona, onde o número de modos em cada região entra como um fator de degenerescência, desprezando-se a participação dos modos restantes da zona. Os resultados obtidos, embora quantitativamente grosseiros, revelam, dentro das condições assumidas, aspectos qualitativos interessantes. Confirmam uma tendência de amplificação (excitação não-térmica) na população dos modos no extremo da zona à medida que aumenta a intensidade da fonte. Assintoticamente, sob altas intensidades de excitação ( $\sim \text{TW}/\text{cm}^2$ ), os modos que absorvem energia do laser por mediação dos elétrons ten

dem à saturação, enquanto àqueles do extremo da zona crescem suas populações quase-linearmente com a intensidade.

Assim, nossos resultados mostram que acontece algo muito similar a uma condensação de Bose-Einstein, no sentido de que existe um valor limiar na intensidade do laser a partir do qual ocorre um grande incremento nas populações dos modos de mais baixa energia para incrementos pequenos na intensidade de fonte.



## CAPÍTULO II

## TEORIA DE TRANSPORTE QUÂNTICA NÃO-LINEAR

1. O método do operador estatístico de não equilíbrio

O estudo de sistemas longe do equilíbrio termodinâmico, via formulação de equações de transporte para a evolução temporal de variáveis experimentalmente acessíveis, requer, sob um ponto de vista microscópico, o desenvolvimento de uma Mecânica Estatística de não-equilíbrio. Das várias alternativas que surgiram neste sentido, desde a formulação de equação de Boltzmann, o método do operador estatístico de não-equilíbrio revelou ser um dos mais promissores. Entre as diversas formulações possíveis, que incluem desde argumentos gerais<sup>23</sup> que levam à derivação de vários tipos de operadores estatísticos de não-equilíbrio (OENE) até a técnica de operadores de projeção<sup>24</sup>, seguir-se-a o elegante tratamento proposto por Robertson<sup>10</sup> e Zubarev<sup>12</sup>, que fundamentalmente se baseia numa extensão do algoritmo de Gibbs.

De modo geral, a obtenção do OENE requer uma contração na informação ao se passar da descrição microscópica à macroscópica, baseado na hipótese de Bogoliubov de existência de tempos de relaxação para microinformação<sup>8</sup>. Isto significa que para tempos maiores do que os tempos de relaxação característicos das interações fortes, envolvendo variáveis rápidas, as respectivas correlações podem ser desprezadas, de modo que o estado macroscópico do sistema pode ser descrito por um conjunto reduzido de variáveis macroscópicas (macrovariáveis)

$$Q_1(t), Q_2(t), \dots, Q_n(t) \quad (1)$$

onde  $n$  é um número muito menor do que  $N$ , este associado ao número de graus de liberdade do sistema de muitos corpos, com  $N \approx 10^{23}$ . O conjunto de macrovariáveis (1) são os respectivos valores médios das quantidades dinâmicas

$$P_1, P_2, \dots, P_n \quad (2)$$

através da forma

$$Q_i(t) = \text{Tr}\{P_i \rho(t)\}, \quad i = 1, n \quad (3)$$

onde  $\rho(t)$  é o OENE. A escolha do conjunto de quantidades dinâmicas (2) não obedece a nenhum critério exclusivo ou universal, estando condicionada à natureza do sistema em estudo e aos resultados experimentais que dele se obtem.

O formalismo seguido na obtenção do OENE se fundamenta em uma técnica de operador de projeção que separa o OENE da forma:

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) + \rho'(t) \quad (4)$$

onde  $\bar{\rho}(t)$  é um termo não dissipativo que define os valores médios instantâneos das quantidades dinâmicas (2) de modo que

$$Q_i(t) = \text{Tr}\{P_i \rho(t)\} = \text{Tr}\{P_i \bar{\rho}(t)\} \quad (5)$$

enquanto  $\rho'(t)$  carrega toda a informação dinâmica necessária à descrição irreversível do sistema, de maneira que  $\rho'(t)$  satisfaz à condição

$$\text{Tr}\{\Omega \rho'(t)\} = 0 \quad (6)$$

onde  $\Omega$  representa qualquer combinação linear do conjunto (2).

A questão que então se apresenta é, escolhido o conjunto de variáveis dinâmicas de um sistema, cuja evolução macroscópica é determinada pelas macrovariáveis  $Q_i(t)$ ,  $i=1, \dots, n$ , e cujos resultados experimentais são descritos por equações de transporte

da forma

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \phi_i(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n, t) \quad (7)$$

como obter os funcionais  $\Phi_i$  em (7) que devem em geral conter toda a informação sobre a evolução do sistema, incluindo efeitos de memória, não linearidades e não-localidades, além do comportamento irreversível na evolução do estado macroscópico?

Estas questões ficam transferidas ao OENE e à maneira de obtê-lo. Sua derivação, de sorte à refletir as condições que levam à evolução do sistema segundo a equação de transporte (7), inclui, além da condição de separabilidade 4), ainda os seguintes passos:

- i) o formalismo de maximização da entropia<sup>9</sup>, fundamentado em um princípio variacional sobre o algoritmo do ensemble de Gibbs, que permite a construção de um OENE em conexão com uma termodinâmica irreversível;
- ii) a condição dinâmica para dissipatividade de Prigogine<sup>25</sup>, que introduz no formalismo uma hipótese não-mecânica que permite irreversibilidade e que resulta na quebra da simetria de inversão temporal na equação de Liouville.

Para realizar este programa, fazemos máxima a entropia de Gibbs

$$S_G = -\text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\} \quad (8)$$

com  $\rho(t)$  definido no intervalo  $(t_0, t)$  e sujeita aos vínculos impostos pela equação (5) e a condição de normalização

$$\text{Tr}\{\rho(t)\} = 1 \quad (9)$$

Isto corresponde a tornar extremo o funcional

$$I\{\rho(t)\} = -\text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\} + [\psi(t) - 1] \text{Tr}\{\rho(t)\} + \sum_{i=1}^n \int d^3\pi \int_{t_0}^t dt' \varphi_i(\vec{\pi}, t, t'; t_0) \text{Tr}\{\mathcal{P}_i(\vec{\pi}, t-t') \rho(t)\} \quad (10)$$

onde  $\psi-1$  e  $\varphi_i$  são multiplicadores de Lagrange, com inclusão de dependência espacial. Seguindo o procedimento usual neste caso, obtem-se:

$$\rho(t) = \exp\left\{-\psi(t) - \sum_{i=1}^n \int d^3\pi \int_{t_0}^t dt' \varphi_i(\vec{\pi}, t, t'; t_0) \mathcal{P}_i(\vec{\pi}, t-t')\right\} \quad (11)$$

com

$$\psi(t) = \ln \text{Tr}\left\{\exp\left\{-\sum_{i=1}^n \int d^3\pi \int_{t_0}^t dt' \varphi_i(\vec{\pi}, t, t'; t_0) \mathcal{P}_i(\vec{\pi}, t-t')\right\}\right\} \quad (12)$$

assegurado pela condição de normalização. No sentido de conectar o formalismo com uma termodinâmica irreversível, propõe-se ao multiplicador de Lagrange  $\varphi_i$  a forma:

$$\varphi_i(\vec{\pi}, t, t'; t_0) = \omega(t, t'; t_0) F_i(\vec{\pi}, t') \quad (13)$$

onde:

- a) os  $F_i(\vec{\pi}, t)$  são um conjunto de funções introduzidas para desempenhar o papel de variáveis intensivas (campos) termodinamicamente conjugadas às variáveis extensivas (macrovariáveis)  $Q_i(t)$ , de uma maneira a ser estabelecida mais adiante em conexão com uma termodinâmica generalizada de não-equilíbrio, e

b)  $\omega(t, t', t_0)$  uma forma que permite a introdução da condição dinâmica de dissipatividade de Prigogine no formalismo, ao mesmo tempo que fixa a condição inicial  $\rho(t, 0) = \rho_\omega(t, 0) = \bar{\rho}(t, 0)$ , a partir da qual o estado macroscópico de não-equilíbrio do sistema evolui irreversivelmente.

Com a substituição de (13) em (11) tem-se:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \exp \left\{ - \int_{t_0}^t dt' \omega(t, t'; t_0) S(t', t' - t) \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{t_0}^t dt' \omega(t, t'; t_0) \ln \bar{\rho}(t', t' - t) \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

onde se introduziu os operadores

$$\bar{\rho}(t_1, t_2) = \exp \left\{ -\phi(t_1) - \sum_{i=1}^n \int d^3\vec{r} F_i(\vec{r}, t_1) P_i(\vec{r}, t_2) \right\} \quad (15)$$

$$S(t_1, t_2) = -\ln \bar{\rho}(t_1, t_2) \quad (16)$$

e a função  $\phi(t)$  que normaliza  $\bar{\rho}(t, 0)$  tal que

$$\psi(t) = \int_{t_0}^t dt' \omega(t, t'; t_0) \phi(t') \quad (17)$$

Nas equações (15) e (16),  $t_1$ , no argumento dos operadores, se refere à dependência temporal das quantidades  $F_i(\vec{r}, t)$  e  $t_2$  à dependência temporal dos operadores  $P_i$  na descrição de Heisenberg. Como ficará claro adiante, o operador  $\bar{\rho}(t, 0)$  de (15) é o mesmo operador  $\bar{\rho}(t)$  de (4) e o operador  $S(t, 0)$  de (16) está associado à entropia da termodinâmica generalizada de não-equilíbrio.

Para simplificar, no que segue, omitimos escrever a dependência espacial nas variáveis de base.

Efetuada-se uma integração parcial em (14), obtém-se:

$$\ln p(t) = W(t, t'; t_0) \ln \bar{p}(t', t'-t) \Big|_{t_0}^t - \int_{t_0}^t dt' W(t, t'; t_0) \frac{d}{dt'} \ln \bar{p}(t', t'-t) \quad (18)$$

onde  $W(t, t', t_0)$  é dado por

$$\frac{d}{dt'} W(t, t'; t_0) = \omega(t, t'; t_0) \quad (19)$$

Para que as condições (a) e (b) sobre as quantidades introduzidas por (13) sejam satisfeitas,  $W(t, t', t_0)$  deve ter as seguintes propriedades:

$$\lim_{t' \rightarrow t} W(t, t'; t_0) = 1 \quad (20)$$

$$\lim_{t' \rightarrow t_0} W(t, t'; t_0) = 0 \quad (21)$$

$$\lim_{W \rightarrow 0} \text{Tr} \{ A \rho_W(t) \} = \langle A(t) \rangle \quad (22)$$

onde neste caso o limite deve ser tomado após a operação de traço no cálculo das médias ter sido efetuado, introduzindo o método das quase-médias de Bogoliubov<sup>26</sup> com quebra de simetria temporal.

Com estas condições, (18) torna-se:

$$\ln p_W(t) = \ln \bar{p}(t, 0) - \int_{t_0}^t dt' W(t, t'; t_0) \frac{d}{dt'} \ln \bar{p}(t', t'-t) \quad (23)$$

No que segue, faz-se uso da identidade operacional

$$e^{A+B} = K(B/1) e^A \quad (24)$$

onde

$$K(B/x) = 1 + \int_0^x d\alpha K(B/\alpha) e^{\alpha A} B e^{-\alpha A} \quad (25)$$

de modo que o OENE em (23) pode ser escrito como

$$\rho_w(t) = \bar{\rho}(t,0) + \rho'(t) \quad (26)$$

onde

$$\rho'(t) = \int_0^1 d\alpha K(\mathcal{J}_w/\alpha) \bar{e}^{\alpha S(t,0)} \mathcal{J}_w(t) e^{\alpha S(t,0)} \quad (27)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_w(t) &= - \int_{t_0}^t dt' W(t,t';t_0) \frac{d}{dt'} \ln \bar{\rho}(t',t'-t) \\ &= \int_{t_0}^t dt' W(t,t';t_0) \frac{d}{dt'} S(t',t'-t) \end{aligned} \quad (28)$$

mostrando que o OENE em (26) é separável em duas partes como prescrito em (4).

Por fim, pode-se mostrar que o OENE em (23) satisfaz uma equação de Liouville com fontes infinitesimais

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \ln \rho_w(t) = \int_{t_0}^t dt' \frac{\partial W(t,t';t_0)}{\partial t} \ln \bar{\rho}(t',t'-t) + W(t,t';t_0) \ln \bar{\rho}(t,0) \quad (29)$$

com  $L = (ih)^{-1}[\dots, H]$  o operador Liouvillian do sistema e  $H$  o Hamiltoniano total, que mostra claramente a quebra de simetria de inversão temporal, como requerida no item (ii) do programa enunciado.

A conexão com a termodinâmica generalizada é feita através da função das macrovariáveis

$$\begin{aligned}\langle S(t) \rangle &= -\text{Tr} \{ \ln \bar{p}(t,0) p_w(t) \} = \text{Tr} \{ S(t,0) p_w(t) \} \\ &= \phi(t) + \sum_{i=1}^n F_i(t) Q_i(t)\end{aligned}\quad (30)$$

chamado de entropia de grão-grosso. Pela propriedade de normalização de  $\bar{p}(t,0)$  e a equação (5), que serve para definir as variáveis intensivas  $F_i(t)$ , obtêm-se:

$$Q_i(t) = - \frac{\partial \phi(t)}{\partial F_i(t)} \quad (31)$$

que caracteriza  $\phi(t)$  como um funcional de Massieu-Planck da termodinâmica generalizada de não-equilíbrio, enquanto que de (30) resulta

$$F_i(t) = \frac{\partial \langle S(t) \rangle}{\partial Q_i(t)} \quad (32)$$

O par de equações (31) e (32) pode ser considerado como as equações fundamentais da termodinâmica generalizada de não-equilíbrio, que conecta o conjunto de macrovariáveis  $Q_i(t)$  com as variáveis intensivas  $F_i(t)$ .

Da mesma forma, a função produção de entropia, essencial na termodinâmica dos processos irreversíveis pode ser obtida a partir da diferenciação da equação (30), admitida a identificação de entropia de grão-grosso com a entropia da termodinâmica generalizada de não-equilíbrio, resultando



$$\sigma(t) = \frac{d}{dt} \text{Tr} \{ S(t,0) \rho_W(t) \} = \sum_{i=1}^n F_i(t) \frac{d}{dt} Q_i(t) \quad (33)$$

Entre as diversas escolhas para  $W(t, t', t_0)$ , em acordo com as condições (20), (21) e (22), nos restringimos àquela proposta por Zubarev, na forma:

$$W(t, t'; t_0) = e^{\epsilon(t'-t)} \quad (34)$$

que satisfaz a condição (20), enquanto que a condição (21) segue de se tomar  $t_0 \rightarrow -\infty$ ;  $\epsilon(>0)$ , é um parâmetro infinitesimal que vai a zero depois de tomado o traço no cálculo das médias, de modo a satisfazer (22). Deste modo, (14) e (29) tomam as seguintes formas particulares:

$$\ln \rho_\epsilon(t) = \epsilon \int_{-\infty}^t dt' e^{\epsilon(t'-t)} \ln \bar{\rho}(t', t'-t) \quad (35)$$

e

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \ln \rho_\epsilon(t) = - \epsilon (\ln \rho_\epsilon(t) - \ln \bar{\rho}(t, 0)) \quad (36)$$

Dentro do que foi exposto, baseado na estrutura do OENE desenvolvido, é proposto a construção do funcional  $\Phi$  para as equações de transporte (7). Para esta finalidade é mais conveniente usar, em lugar do OENE (35) que satisfaz a equação (36), uma forma alternativa que satisfaz a equação do Liouville com fontes infinitesimais da forma:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho_\epsilon(t) = - \epsilon (\rho_\epsilon(t) - \bar{\rho}(t, 0)) \quad (37)$$

Zubarev mostra que isto leva a uma descrição macroscópica equivalente para o sistema, no sentido de que, à medida que  $\epsilon \rightarrow 0$ , o OENE provido pela equação (37) leva aos mesmos valores médios de qualquer quantidade dinâmica que àquele da equação (36)<sup>12</sup>.

## 2. As equações de transporte não-lineares

Seja um sistema, cujo macroestado de não-equilíbrio é caracterizado pelo OENE da equação (37), cujo Hamiltoniano é admitido ser separável na forma

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha} + V = \left( \sum_{\alpha} H_{\alpha} + V_0 \right) + H_1 \equiv H_0 + H_1 \quad (38)$$

onde  $\sum_{\alpha} H_{\alpha}$  é a soma dos Hamiltonianos dos subsistemas livres e  $V$  representa a interação entre os subsistemas.  $V_0$  representa a parte forte destas interações, que envolve os efeitos de relaxação associados às chamadas variáveis rápidas enquanto que  $H_1$  constitui a parte fraca das interações, envolvendo os efeitos de relaxação das variáveis que determinam uma evolução mais lenta para o sistema.

No sentido de construir o OENE do sistema, subtrai-se de cada lado da equação (37) a seguinte quantidade:

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\bar{\rho}(t,0), H_0] \quad (39)$$

e com esta anexada, multiplica-se ambos os lados por  $e^{\epsilon t}$  e a seguir multiplica-se à esquerda o operador  $e^{itH_0/\hbar}$  e à direita o operador  $e^{-itH_0/\hbar}$  e obtem-se:

$$\frac{d}{dt} e^{\epsilon t} (\rho_{\epsilon}(t, t)_0 - \bar{\rho}(t, t)_0) =$$

$$e^{\epsilon t} e^{i t H_0 / \hbar} \left\{ \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial t} + \frac{1}{i \hbar} [\bar{\rho}(t, 0), H_0] + \frac{1}{i \hbar} [\rho_{\epsilon}(t), H_1] \right\} e^{-i t H_0 / \hbar} \quad (40)$$

onde:

$$A(t', t)_0 = e^{i t H_0 / \hbar} A(t', 0) e^{-i t H_0 / \hbar} \quad (41)$$

$$\frac{d}{dt'} A(t', t)_0 = e^{i t H_0 / \hbar} \frac{dA(t', 0)}{dt'} e^{-i t H_0 / \hbar} \quad (42)$$

$$\frac{d}{dt'} A(t', 0) = \frac{\partial A(t', 0)}{\partial t'} + \frac{1}{i \hbar} [A(t', 0), H_0] \quad (43)$$

foram usadas na dedução de (40). Daqui por diante vai-se omitir o subíndice "0" que aparece nas formas acima, ficando entendido este significado sempre que aparecer.

A integração de (40) resulta

$$\begin{aligned} \rho_{\epsilon}(t) = \bar{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\epsilon(t-t')} e^{i(t-t')H_0/\hbar} \times \\ \left\{ \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial t'} + \frac{1}{i \hbar} [\bar{\rho}(t', 0), H_0] + \frac{1}{i \hbar} [\rho_{\epsilon}(t'), H_1] \right\} e^{-i(t-t')H_0/\hbar} \end{aligned} \quad (44)$$

Por outro lado, em consequência de (37) e de (5) obtem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} \{ \rho_{\epsilon} \rho_{\epsilon}(t) \} + \frac{1}{i \hbar} \text{Tr} \{ \rho_{\epsilon} [\rho_{\epsilon}(t), H] \} = 0 \quad (45)$$

e deste modo, de (38) e da propriedade cíclica do traço, as equa-

ções de evolução para as macrovariáveis são

$$\dot{\rho}_k = \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} \{ \rho_k \rho_E(t) \} = -\frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [H_0, \rho_k] \rho_E(t) \} - \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [H_1, \rho_k] \rho_E(t) \} \quad (46)$$

Neste estágio, admite-se que a parte  $H_0$  do Hamiltoniano (38) obedece a condição de Zubarev-Peletminski<sup>12, 14</sup> em uma representação apropriada, usualmente aquela que descreve o sistema no espaço recíproco:

$$[H_0, \rho_k] = \sum_{\ell=1}^n \alpha_{k\ell} \rho_\ell \quad (47)$$

onde os  $\alpha_{kl}$  são números imaginários puros, na medida que todos os operadores envolvidos são Hermitianos.

Deste modo, (46) toma a forma:

$$\dot{\rho}_k = -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell=1}^n \alpha_{k\ell} \rho_\ell + \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\rho_k, H_1] \rho_E(t) \} \quad (48)$$

e em consequência resulta também que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial t'} &= \sum_k \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial \rho_k(t')} \dot{\rho}_k(t') \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_{k\ell} \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial \rho_k(t')} \alpha_{k\ell} \rho_\ell(t') + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial \rho_k(t')} \text{Tr} \{ [\rho_k, H_1] \rho_E(t') \} \end{aligned} \quad (49)$$

Contudo, desde que

$$[\bar{\rho}(t, 0), H_0] = \sum_{k\ell} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial \rho_k(t)} \alpha_{k\ell} \rho_\ell(t) \quad (50)$$

um resultado que é deduzido no apêndice A, (49) torna-se

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial t'} = -\frac{1}{i\hbar} [\bar{\rho}(t', 0), H_0] + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial \theta_k(t')} \text{Tr}\{[\bar{P}_k, H_1] \rho_\epsilon(t')\} \quad (51)$$

que substituída em (44) resulta

$$\begin{aligned} \rho_\epsilon(t) = & \bar{\rho}(t, 0) - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t'-t)} [\rho_\epsilon(t', t'), H_1(t'-t)] \\ & - \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t'-t)} \frac{\partial \bar{\rho}(t', t'-t)}{\partial \theta_k(t')} \text{Tr}\{[\bar{P}_k, H_1] \rho_\epsilon(t')\} \end{aligned} \quad (52)$$

A equação (52) pode ser resolvida por iteração conforme

$$\rho_\epsilon(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_\epsilon^{(n)}(t, 0) \quad (53)$$

onde:

$$\rho_\epsilon^{(0)}(t, 0) = \bar{\rho}(t, 0) \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \rho_\epsilon^{(n)}(t, 0) = & -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t'-t)} [\rho_\epsilon^{(n-1)}(t', t'-t), H_1(t'-t)] \\ & - \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t'-t)} \frac{\partial \bar{\rho}(t', t'-t)}{\partial \theta_k(t')} \text{Tr}\{[\bar{P}_k, H_1] \rho_\epsilon^{(n-1)}(t', 0)\} \end{aligned} \quad (55)$$

com  $n \geq 1$

Desde modo, as equações de transporte (48) são:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_k(t) &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \alpha_{kl} Q_l(t) + \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \rho_{\epsilon}^{(n-1)}(t, 0) \} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} -\Omega_k^{(n)}(t)\end{aligned}\quad (56)$$

onde as quatro primeira integrais de colisão  $\Omega$  apresentam as seguintes formas:

$$\begin{aligned}-\Omega_k^{(0)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_0] \rho_{\epsilon}(t) \} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \alpha_{kl} \text{Tr} \{ P_l \rho_{\epsilon}(t) \} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \alpha_{kl} \text{Tr} \{ P_l \bar{\rho}(t, 0) \} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \alpha_{kl} Q_l(t)\end{aligned}\quad (571)$$

$$-\Omega_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \rho_{\epsilon}^{(0)}(t, 0) \} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \bar{\rho}(t, 0) \} \quad (5711)$$

$$\begin{aligned}-\Omega_k^{(2)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \rho_{\epsilon}^{(1)}(t, 0) \} \\ &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^t dt' \sum_l \epsilon(t'-t) \text{Tr} \{ [H_1(t'-t), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t', t'-t) \} \\ &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \sum_{l'} \epsilon(t'-t) \Omega_{l'}^{(1)}(t') \frac{\partial}{\partial Q_l(t')} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \bar{\rho}(t', t'-t) \}\end{aligned}\quad (57111)$$

$$\begin{aligned}-\Omega_k^{(3)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \rho_{\epsilon}^{(2)}(t, 0) \} \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \sum_l \epsilon(t''-t) \text{Tr} \{ [H_1(t''-t), [H_1(t'-t), [P_k, H_1]]] \bar{\rho}(t'', t''-t) \} \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^3} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \sum_{l'} \epsilon(t''-t) \Omega_{l'}^{(1)}(t'') \frac{\partial}{\partial Q_l(t')} \text{Tr} \{ [H_1(t'-t), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t'', t''-t) \} \\ &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \sum_{l'} \epsilon(t'-t) \Omega_{l'}^{(2)}(t') \frac{\partial}{\partial Q_l(t')} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \bar{\rho}(t', t'-t) \}\end{aligned}\quad (571iv)$$

$$\begin{aligned}
\Omega_k^{(4)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \rho^{(3)}(t, 0) \} \\
&= \frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' e^{i\epsilon(t-t''')} \text{Tr} \{ [H_1(t-t'), [H_1(t'-t), [H_1(t-t'), [P_k, H_1]]] \bar{\rho}(t, t''', t''', t) \} \\
&\quad - \frac{1}{(i\hbar)^3} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' e^{i\epsilon(t-t''')} \Omega_l^{(4)}(t''') \frac{\partial}{\partial Q_l(t''')} \text{Tr} \{ [H_1(t-t'), [H_1(t'-t), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t, t''', t''', t) \} \\
&\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{i\epsilon(t-t'')} \Omega_l^{(2)}(t'') \frac{\partial}{\partial Q_l(t'')} \text{Tr} \{ [H_1(t-t'), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t, t'', t'') \} \\
&\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' e^{i\epsilon(t-t')} \Omega_l^{(3)}(t') \frac{\partial}{\partial Q_l(t')} \text{Tr} \{ [P_k, H_1] \bar{\rho}(t, t', t') \} \quad (57v)
\end{aligned}$$

A equação (56) para as equações de transporte junto com as integrais de colisão (57), estão descritos num tipo de representação de interação, com os operadores dados em uma descrição de Heisenberg com  $H_0$ . Cada integral de colisão contém efeitos de memória que se manifestam por uma dependência temporal em  $\bar{\rho}$ , através das variáveis intensivas  $F(t)$ , enquanto  $H_1(t'-t)$  e  $P(t'-t)$  guardam a informação acerca da evolução mecânica do sistema sob a ação de  $H_0$ .

No que segue, é proposto uma reorganização das integrais de colisão  $\Omega^{(m)}$  em uma nova série de termos, que chamamos de  $J^{(m)}$ , de tal modo que cada  $J^{(m)}$  corresponda à intensidade de interação na ordem  $m$ , mas que sejam instantâneos no tempo. Isto significa expandir os efeitos de retardação de  $\bar{\rho}$  nos  $\Omega^{(m)}$  em uma nova série de termos na ordem das intensidades de interação, de forma que estes efeitos, em uma dada ordem, se diluam nas ordens mais

altas, permitindo que as médias calculadas com  $\bar{p}(t,0)$  descrevam o macroestado do sistema no momento em que a medida se realiza. Proponemos portanto escrever

$$\Omega_k^{(n)}(t) = \sum_{m=1}^{\infty} J_k^{(m)}(t) \quad (58)$$

com  $n \geq 2$ , onde o índice superior em  $J$  indica a ordem da intensidade de interação e o índice inferior indica sua origem em relação ao processo de interação da equação (53).

A questão que se apresenta no momento é de como efetuar a transformação sugerida em (58). Para isto, fazendo uso de (56), temos que

$$\frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial t} = \sum_k \frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial \theta_k(t)} \dot{\theta}_k(t) = (\mathcal{L}_0(t) + \mathcal{L}_1(t)) \bar{p}(t,0) \quad (59)$$

onde:

$$\mathcal{L}_0(t) = \sum_k \Omega_k^{(0)}(t) \frac{\partial}{\partial \theta_k(t)} \quad (60)$$

$$\mathcal{L}_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k \Omega_k^{(n)}(t) \frac{\partial}{\partial \theta_k(t)} \quad (61)$$

de modo que:

$$\bar{p}(t,0) = e^{(t-0) \frac{\partial}{\partial t}} \bar{p}(t,0) = e^{(t-0)(\mathcal{L}_0(t) + \mathcal{L}_1(t))} \bar{p}(t,0) \quad (62)$$



Fazendo uso da relação operacional (24) obtem-se:

$$e^{\overline{\mathcal{O}}(\mathcal{L}_0(t) + \mathcal{L}_1(t))} \equiv \mathcal{O}(t, \overline{\mathcal{O}}) e^{\overline{\mathcal{O}} \mathcal{L}_0(t)} \quad (63)$$

onde:

$$\mathcal{O}(t, \overline{\mathcal{O}}) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\mathcal{O}}^n \int_0^1 d\alpha_1 \int_0^{\alpha_1} d\alpha_2 \dots \int_0^{\alpha_{n-1}} d\alpha_n \mathcal{L}_1(\alpha_n, \overline{\mathcal{O}}, t) \mathcal{L}_1(\alpha_{n-1}, \overline{\mathcal{O}}, t) \dots \mathcal{L}_1(\alpha_1, \overline{\mathcal{O}}, t) \quad (64)$$

com:

$$\mathcal{L}_1(\alpha, \overline{\mathcal{O}}, t) \equiv e^{\alpha \overline{\mathcal{O}} \mathcal{L}_0(t)} \mathcal{L}_1(t) e^{-\alpha \overline{\mathcal{O}} \mathcal{L}_0(t)} \quad (65)$$

de modo que (62) é escrito como:

$$\overline{\rho}(t, 0) = \mathcal{O}(t, t'-t) e^{(t'-t) \mathcal{L}_0(t)} \overline{\rho}(t', 0) \quad (66)$$

A expressão (64) define  $\mathcal{O}(t, \overline{\mathcal{O}})$  como um operador de evolução associado às interações  $H_1$  através de  $\mathcal{L}_1(t)$ . Substituindo (58) em (61) temos:

$$\mathcal{L}_1(t) = \sum_k J_k^{(1)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_k(t)} + \sum_k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=n}^{\infty} J_k^{(m)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_k(t)} \quad (67)$$

Alternativamente, de modo a reunir as contribuições coletadas das diferentes etapas de iteração, que são de uma dada ordem  $n$  na intensidade de interação, pode-se também escrever

$$\mathcal{L}_1(t) = \sum_k \frac{J_k^{(1)}(t) \mathcal{J}}{dQ_k(t)} + \sum_k \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=2}^m \frac{J_k^{(m)}(t) \mathcal{J}}{dQ_k(t)} \quad (68)$$

As formas (67) e (68) permitem que as integrais de colisão sejam organizadas nas duas formas mostradas na tabela II.1. As linhas correspondem à equação (67), onde cada  $\Omega_k^{(n)}$ , com  $n \geq 2$ , contém uma série de infinitas contribuições instantâneas em ordem crescente das intensidades de interação. As colunas correspondem à reorganização proposta por (68), onde cada  $J^{(m)}$  corresponde a um número finito de termos, cada grupo destes correspondendo a uma dada ordem de intensidade de interação.

	$J^{(0)}$	$J^{(1)}$	$J^{(2)}$	$J^{(3)}$	$J^{(4)}$	...
$\Omega^{(0)}$	$J^{(0)}$					
$\Omega^{(1)}$		$J^{(1)}$				
$\Omega^{(2)}$			$J^{(2)}$	$J^{(3)}$	$J^{(4)}$	...
$\Omega^{(3)}$				$J^{(3)}$	$J^{(4)}$	...
$\Omega^{(4)}$					$J^{(4)}$	...
...						

TABELA II.1 - Organização das integrais de colisão até a 4ª ordem na teoria de relaxação.

Em consequência de (68), o operador de evolução  $G(t, \tau)$  da equação (64) pode ser arranjado na forma de uma série de infinitas contribuições instantâneas nas ordens das intensidades de interação como

$$G(t, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} G^{(n)}(t, \tau) \quad (69)$$

onde os primeiros três termos são:

$$G^{(0)}(t, \tau) = 1 \quad (70)$$

$$G^{(1)}(t, \tau) = \tau \int_0^1 d\alpha e^{\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \sum_k J_k^{(1)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_k(t)} e^{-\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} G^{(2)}(t, \tau) = & \tau \int_0^1 d\alpha e^{\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \sum_k J_k^{(2)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_k(t)} e^{-\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \\ & + \tau^2 \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\beta e^{\beta \tau \mathcal{L}_0(t)} \sum_k J_k^{(1)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_k(t)} e^{-\beta \tau \mathcal{L}_0(t)} \times \\ & e^{\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \sum_l J_l^{(1)}(t) \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_l(t)} e^{-\alpha \tau \mathcal{L}_0(t)} \quad (72) \end{aligned}$$

Contudo, antes de poder escrever-se as formas explícitas das integrais de colisão instantâneas  $J_k^{(n)}$  é necessário desenvolver ainda algumas expressões intermediárias. Desta forma, de (50), (57i) e (60) obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 [\bar{\rho}(t,0), H_0] &= \sum_{k \neq l} \frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial Q_k(t)} \alpha_{kl} Q_l(t) = -i\hbar \sum_k J_k^{(0)}(t) \frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial Q_k(t)} \\
 &= -i\hbar \mathcal{L}_0(t) \bar{\rho}(t,0)
 \end{aligned} \tag{73}$$

e assim:

$$\begin{aligned}
 e^{\mathcal{L}_0(t)} \bar{\rho}(t,0) &= \bar{\rho}(t,0) + \mathcal{L}_0(t) \bar{\rho}(t,0) + \frac{\mathcal{L}_0^2(t)}{2!} \bar{\rho}(t,0) + \dots \\
 &= \bar{\rho}(t,0) + \frac{i\mathcal{L}_0(t)}{\hbar} [\bar{\rho}(t,0), H_0] + \frac{1}{2!} \left( \frac{i\mathcal{L}_0(t)}{\hbar} \right)^2 [[\bar{\rho}(t,0), H_0], H_0] + \dots \\
 &= e^{i\mathcal{L}_0(t)/\hbar} \bar{\rho}(t,0) e^{i\mathcal{L}_0(t)/\hbar} \\
 &= \bar{\rho}(t, -t)
 \end{aligned} \tag{74}$$

onde se faz uso da relação operacional

$$e^A B e^A = B + [B, A] + \frac{1}{2!} [[B, A], A] + \dots \tag{75}$$

Em consequência disso, (66) pode ser escrito como

$$\bar{\rho}(t', t'-t) = \mathcal{O}(t, t'-t) \bar{\rho}(t,0) \tag{76}$$

Outra relação útil, derivada a partir de (47) e (75) é a seguinte:

$$\begin{aligned}
P_k(\tau) &= e^{i\tau H_0/\hbar} P_k e^{-i\tau H_0/\hbar} \\
&= P_k + \frac{i\tau}{\hbar} [P_k, H_0] + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\tau}{\hbar}\right)^2 [[P_k, H_0], H_0] + \dots \\
&= P_k + \frac{i\tau}{\hbar} \sum_l \alpha_{kl} P_l + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\tau}{\hbar}\right)^2 \sum_{lm} \alpha_{kl} \alpha_{lm} P_m + \dots \\
&= \sum_l M_{kl}(\tau) P_l
\end{aligned} \tag{77}$$

com

$$M_{kl}(\tau) = \left( e^{i\tau A/\hbar} \right)_{kl} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{i\tau}{\hbar}\right)^n C_{kl}^{(n)} \tag{78}$$

onde  $A$  é uma matriz com elementos  $\alpha_{kl}$  e

$$\begin{aligned}
C_{kl}^{(0)} &= \delta_{kl} \\
C_{kl}^{(1)} &= \alpha_{kl} \\
C_{kl}^{(2)} &= \sum_m \alpha_{km} \alpha_{ml} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{79}$$

Também pode-se ver em consequência de (78) e (79) que

$$\sum_l M_{kl}(-\tau) M_{lk'}(\tau) = \sum_l \left( e^{-i\tau A/\hbar} \right)_{kl} \left( e^{i\tau A/\hbar} \right)_{lk'} = \delta_{kk'} \tag{80}$$

Se for aplicado o operador  $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1$  à quantidades quaisquer, numa extensão de (62), temos; com  $\mathcal{G} = t' - t$ :

$$A(t') B(t') = (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 A(t)) (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 B(t)) = \sum_{nm} \frac{\mathcal{G}^n}{n!} \frac{\mathcal{G}^m}{m!} (\mathcal{L}^n A(t)) (\mathcal{L}^m B(t)) \quad (81)$$

e desde que, devido à natureza do operador  $\mathcal{L}$ ,

$$\mathcal{L}(t) AB = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \Omega_k^{(n)} \frac{\partial}{\partial \theta_k} (AB) = (\mathcal{L}(t) A) B + A (\mathcal{L}(t) B) \quad (82)$$

obtêm-se, por aplicação repetida de (82), seguido do rearranjo da série (81) que

$$\begin{aligned} A(t') B(t') &= (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 A(t)) (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 B(t)) = \mathcal{L} \mathcal{L}_0 A(t) B(t) \\ &= \mathcal{L}^{\mathcal{G}(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)} A(t) B(t) = G(t, \mathcal{G}) \mathcal{L}^{\mathcal{L}_0} A(t) B(t) \\ &= G(t, \mathcal{G}) (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 A(t)) (\mathcal{L} \mathcal{L}_0 B(t)) \end{aligned} \quad (83)$$

esta última fórmula decorrente também de (82). Assim, em consequência de (83) temos:

$$\sum_k \Omega_k^{(n)}(t') \frac{\partial \bar{\rho}(t', 0)}{\partial \theta_k(t')} = \sum_k G(t, t'-t) (\mathcal{L}^{(t'-t)\mathcal{L}_0(t)} \Omega_k^{(n)})(\mathcal{L}^{(t'-t)\mathcal{L}_0(t)} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial \theta_k(t)}) \quad (84)$$

As expressões (76) e (84) são as peças chaves para a expansão da memória das equações (57), de modo que através de (58) e (69) seja possível escrever as equações de transporte (56) para as macrovariáveis em termos de integrais de colisão instantâneas onde os efeitos de memória, contidos nos  $\Omega^{(n)}$ , se constituam em uma nova expansão em ordens de intensidade de interação, reorganizados conforme a Tabela II.1. Deste modo, expandindo cada  $\Omega^{(n)}$ ,  $n \geq 2$ , até a 4ª ordem na intensidade de interação, temos:

$$\begin{aligned}
 \Omega_p^{(2)}(t) &\simeq \Omega_p^{(2)}(t) + \Omega_p^{(3)}(t) + \Omega_p^{(4)}(t) \\
 &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_h, H_1]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} (e^{\tau\mathcal{L}_l} J_l^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_h, H_1] e^{\tau\mathcal{L}_l} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_l(t)} \} \\
 &\quad - \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_h, H_1]] G^{(1)}(\tau_0) \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} G^{(1)}(\tau_0) (e^{\tau\mathcal{L}_l} J_l^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_h, H_1] e^{\tau\mathcal{L}_l} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_l(t)} \} \\
 &\quad - \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_h, H_1]] G^{(2)}(\tau_0) \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}} G^{(2)}(\tau_0) (e^{\tau\mathcal{L}_l} J_l^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_h, H_1] e^{\tau\mathcal{L}_l} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_l(t)} \}
 \end{aligned} \tag{85}$$

$$\begin{aligned}
 \Omega_p^{(3)}(t) &\simeq \Omega_p^{(3)}(t) + \Omega_p^{(4)}(t) \\
 &= \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau\mathcal{L}} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_h, H_1]]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau\mathcal{L}} (e^{\tau\mathcal{L}_l} J_l^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [P_h, H_1]] e^{\tau\mathcal{L}_l} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_l(t)} \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \epsilon^{\tau} (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(2)}) \text{Tr} \{ [P_{\epsilon}, H] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \epsilon^{\tau} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_{\epsilon}, H]]] \epsilon^{\alpha_0} \bar{\rho}(\tau, \epsilon) \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \epsilon^{\tau} \epsilon^{\alpha_0} \bar{\rho}(\tau, \epsilon) (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_{\epsilon}, H]] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \} \\
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \epsilon^{\tau} (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(3)}) \text{Tr} \{ [P_{\epsilon}, H] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \} \\
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \epsilon^{\tau} \bar{\rho}(\tau, \epsilon) (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(2)}) \text{Tr} \{ [P_{\epsilon}, H] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \}
\end{aligned}
\tag{86}$$

$$\begin{aligned}
\Omega_k^{(4)}(t) & \simeq {}^{(4)}J_k(t) \\
& = - \frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' \epsilon^{\tau} \text{Tr} \{ [H_1(\tau''), [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_{\epsilon}, H]]]] \bar{\rho}(\tau, \epsilon) \} \\
& - \frac{1}{(i\hbar)^3} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' \epsilon^{\tau} \epsilon^{\alpha_0} \bar{\rho}(\tau, \epsilon) (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_{\epsilon}, H]]] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \epsilon^{\tau} (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(2)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_{\epsilon}, H]] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \} \\
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\epsilon} \int_{-\infty}^0 d\tau \epsilon^{\tau} (\epsilon^{\alpha_0} J_{\epsilon}^{(3)}) \text{Tr} \{ [P_{\epsilon}, H] \epsilon^{\alpha_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \epsilon)}{\partial \theta_{\epsilon}(\epsilon)} \}
\end{aligned}
\tag{87}$$



Ao se coletar de (85), (86) e (87) os termos instantâneos em ordem de intensidade de interação, tem-se, até a 4ª ordem:

$$\begin{aligned}
 J_k^{(2)} &= J_k^{(2)}(t) \\
 &= -\frac{1}{(\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_e \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} (e^{\tau_e L_0} J_e^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_k, H_1] e^{\tau_e L_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_e(t)} \} \quad (88)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_k^{(3)} &= J_k^{(3)}(t) + J_k^{(3)}(t) \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} \mathcal{O}^{(1)}(\tau_e) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_e \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} \mathcal{O}^{(1)}(\tau_e) (e^{\tau_e L_0} J_e^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_k, H_1] e^{\tau_e L_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_e(t)} \} \\
 &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau} e^{\tau'} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_k, H_1]]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau} e^{\tau'} \sum_e (e^{\tau' L_0} J_e^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] e^{\tau' L_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_e(t)} \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_e \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} (e^{\tau_e L_0} J_e^{(2)}) \text{Tr} \{ [P_k, H_1] e^{\tau_e L_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_e(t)} \} \quad (89)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_k^{(4)} &= J_k^{(4)}(t) + J_k^{(4)}(t) + J_k^{(4)}(t) \\
 &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} \mathcal{O}^{(2)}(\tau_e) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(\tau_0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_e \int_{-\infty}^0 d\tau_e e^{\tau_e} \mathcal{O}^{(2)}(\tau_e) (e^{\tau_e L_0} J_e^{(1)}) \text{Tr} \{ [P_k, H_1] e^{\tau_e L_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau_0)}{\partial Q_e(t)} \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau\tau'} \mathcal{O}^{(1)}(\tau, \tau') \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_R, H_1]]] \bar{\rho}(\tau, 0) \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau\tau'} \mathcal{O}^{(1)}(\tau, \tau') (e^{\tau\mathcal{L}_0} J_{\ell}^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_R, H_1]] e^{\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \tau')}{\partial \mathcal{O}_{\ell}(\tau)} \} \\
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}_0} (e^{\tau\mathcal{L}_0} J_{\ell}^{(3)}) \text{Tr} \{ [P_R, H_1] e^{\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \tau)}{\partial \mathcal{O}_{\ell}(\tau)} \} \\
& - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau\mathcal{L}_0} \mathcal{O}^{(1)}(\tau, \tau) (e^{\tau\mathcal{L}_0} J_{\ell}^{(2)}) \text{Tr} \{ [P_R, H_1] e^{\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \tau)}{\partial \mathcal{O}_{\ell}(\tau)} \} \\
& - \frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' e^{\tau\tau''} \text{Tr} \{ [H_1(\tau''), [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_R, H_1]]] \} \bar{\rho}(\tau, 0) \} \\
& - \frac{1}{(i\hbar)^3} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' e^{\tau\tau''} (e^{\tau\mathcal{L}_0} J_{\ell}^{(1)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_R, H_1]] e^{\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \tau'')}{\partial \mathcal{O}_{\ell}(\tau)} \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{\tau\tau'} \sum_{\ell} (e^{\tau\mathcal{L}_0} J_{\ell}^{(2)}) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_R, H_1]] e^{\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(\tau, \tau')}{\partial \mathcal{O}_{\ell}(\tau)} \}
\end{aligned}$$

(90)

É claro que as expressões (88), (89) e (90) contém estruturas internas que ainda precisam ser elaboradas, o que de modo geral exige muito trabalho. Neste sentido, começa-se por (88), mais precisamente o 2º termo do 2º membro desta expressão, com as seguintes estruturas:

$$\begin{aligned}
 12) \quad e^{\mathcal{L}_0} J_e^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_e, H_1] e^{\mathcal{L}_0} \bar{\rho}(t, 0) \} \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_e, H_1] \bar{\rho}(t, -\epsilon) \} \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [P_e(\epsilon), H_1(\epsilon)] \bar{\rho}(t, 0) \} \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_m M_m(\epsilon) \text{Tr} \{ [P_m, H_1(\epsilon)] \bar{\rho}(t, 0) \} \quad (91)
 \end{aligned}$$

onde se usou sucessivamente (57ii), (74) e (77).

$$\begin{aligned}
 22) \quad e^{\mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(t, \epsilon)}{\partial \theta_e(t)} &= e^{\mathcal{L}_0} \frac{i\epsilon H_0}{\hbar} \sum_m \frac{\partial F_m}{\partial \theta_e} \int_0^1 d\beta (\bar{\rho}(t, 0))^\beta (P_m - Q_m) (\bar{\rho}(t, 0))^{1-\beta} \bar{\rho}(t, 0) e^{-i\epsilon H_0/\hbar} \\
 &= e^{\mathcal{L}_0} \frac{i\epsilon H_0}{\hbar} \sum_m \left( e^{\mathcal{L}_0} \frac{\partial F_m}{\partial \theta_e} \right) \int_0^1 d\beta \left( e^{\mathcal{L}_0} (\bar{\rho}(t, 0))^\beta \right) \left( e^{\mathcal{L}_0} (P_m - Q_m) \right) \left( e^{\mathcal{L}_0} (\bar{\rho}(t, 0))^{1-\beta} \right) e^{-i\epsilon H_0/\hbar} \quad (92)
 \end{aligned}$$

onde se usou a fórmula de derivação A3 do Apêndice-A e a propriedade (82) para  $\mathcal{L}_0$ . Dentro de (92) temos ainda que:

$$a) \quad e^{\mathcal{L}_0} (\bar{\rho}(t, 0))^\pm \beta \equiv e^{-i\epsilon H_0/\hbar} (\bar{\rho}(t, 0))^\pm \beta e^{i\epsilon H_0/\hbar} \quad (93)$$

que está demonstrada no apêndice B.

$$\begin{aligned}
 \text{b) } e^{\tau \mathcal{L}_0} (P_m - Q_m) &= P_m - e^{\tau \mathcal{L}_0} Q_m = P_m - \text{TR} \{ P_m e^{\tau \mathcal{L}_0} \bar{\rho}(t, 0) \} \\
 &= P_m - \text{TR} \{ P_m \bar{\rho}(t, \tau) \} = P_m - \sum_S M_{ms}(\tau) Q_S(t)
 \end{aligned} \quad (94)$$

$$\text{c) } e^{\tau \mathcal{L}_0} \frac{\partial F_m}{\partial Q_r} = \sum_{i,p} M_{im}(-\tau) \frac{\partial F_i}{\partial Q_p} M_{pr}(-\tau) \quad (95)$$

que está demonstrado no Apêndice C.

Inserindo (93), (94) e (95) em (92) obtém-se, com a ajuda de (80), que:

$$e^{\tau \mathcal{L}_0} \frac{\partial \bar{\rho}(t, \tau)}{\partial Q_r(t)} = \sum_p M_{pr}(-\tau) \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial Q_p(t)} \quad (96)$$

A substituição de (92) e (91) no correspondente termo em (88) fornece, depois de alguns cálculos, o resultado:

$$\begin{aligned}
 J_k^{(2)}(t) &= - \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau \mathcal{L}_0} \text{TR} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t, 0) \} \\
 &\quad - \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau \mathcal{L}_0} \text{TR} \{ [P_m, H_1(\tau)] \bar{\rho}(t, 0) \} \frac{\partial J_k^{(1)}(t)}{\partial Q_m(t)}
 \end{aligned} \quad (97)$$

que corresponde à integral de colisão obtida por Pokrowski e Peletniskii<sup>14, 15</sup> e reproduzida por Zubarev<sup>12</sup>, até à 2ª ordem na intensidade de interação, dentro da chamada teoria linear de rela

ção das equações de transporte (56). Desde que esta aproximação resulta de considerar  $G(t, \tau) = 1$ , ela não contém efeitos de memória até essa ordem. Em consequência, a função produção de entropia (33)

$$G(t) = \sum_{k=1}^n F_k(t) \dot{Q}_k(t) \simeq \sum_{k=1}^n F_k(t) J_k^{(2)}(t)$$

é no mínimo de 2ª ordem na intensidade interação, tendo em vista que  $\Sigma F_k J_k^{(0)} = 0$  e  $\Sigma F_k J_k^{(1)} = 0$ . Também, como se pode ver, o primeiro termo em (97) é equivalente à "golden rule" da série de Born, enquanto que o segundo termo reflete o efeito da variação no macroestado de não-equilíbrio do sistema sobre  $J_k^{(1)}$ .

Como passo seguinte, se pretende obter formas para as integrais de colisão para ordem mais altas na intensidade de interação, transcendendo a teoria linear da relaxação. Devido a extensão das formas (89) e (90), considera-se, por uma questão de simplicidade e brevidade, a condição de que  $J_k^{(1)} = 0$  para todo  $k$ , uma situação que ocorre em muitos casos práticos. É claro que quando isto não é o caso, o cálculo das formas (89) e (90) sempre pode ser desenvolvido seguindo o mesmo procedimento geral que levou a  $J_k^{(2)}$  em (96). Desta forma, obtemos as seguintes formas reduzidas para as integrais de colisão em (88), (89) e (90):

$$\tilde{J}_k^{(2)}(t) = -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{i\tau} \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \tilde{\rho}(\tau, 0) \} \quad (98)$$

$$\tilde{J}_k^{(3)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' e^{i\tau'} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_k, H_1]]] \tilde{\rho}(\tau, 0) \} \quad (99)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{J}_k^{(4)}(t) = & -\frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' \epsilon \tau'' \text{Tr} \{ [H_1(\tau''), [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [P_k, H_1]]]] \bar{\rho}(t, 0) \} \\
& + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \epsilon \tau' \sum_k (\tau' \alpha_0^k \tilde{J}_k^{(2)}(t)) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \epsilon \alpha_0^k \frac{\partial \bar{\rho}(t, \tau')}{\partial Q_k(t)} \} \\
& - \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \epsilon \tau \tilde{O}^{(2)}(t, \tau) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_k, H_1]] \bar{\rho}(t, 0) \} \quad (100)
\end{aligned}$$

com:

$$\tilde{O}^{(2)}(t, \tau) = \tau \sum_k \int_0^1 d\alpha \epsilon^k \alpha_0^k \tilde{J}_k^{(2)}(t) \epsilon^{-\alpha \tau \alpha_0^k} \quad (101)$$

onde o tilde sobre  $\tilde{O}^{(2)}(t, \tau)$  e os  $J_k^{(n)}$  indica as respectivas formas reduzidas quando  $J_k^{(1)} = 0$ . Também é interessante notar que devido à  $J_k^{(1)}$  ser nulo, as formas reduzidas (98), (99) e (100) resultam porque

$$O^{(1)}(t, \tau) = 0 \quad (102)$$

e de (96):

$$\text{Tr} \{ [P_k, H_1] \epsilon \alpha_0^k \frac{\partial \bar{\rho}(t, \tau)}{\partial Q_k(t)} \} = i\hbar \sum_j M_{jk}(-\epsilon) \frac{\partial J_k^{(1)}(t)}{\partial Q_j(t)} \quad (103)$$

quando tomadas em (89) e (90).

No sentido de desenvolver a equação (100), mais precisamente, aos seus 2º e 3º termos, é necessário trabalhar ainda as seguintes estruturas:

1º)

$$\begin{aligned}
 \tilde{G}_{(t,0)}^{(2)} \bar{p}(t,0) &= \tau \sum_k \int_0^1 d\alpha e^{\alpha \tau \alpha_0^L} \tilde{J}_k^{(2)}(t) \frac{\partial}{\partial Q_k(t)} e^{-\alpha \tau \alpha_0^L} \bar{p}(t,0) \\
 &= \tau \sum_k \int_0^1 d\alpha e^{\alpha \tau \alpha_0^L} \tilde{J}_k^{(2)}(t) \frac{\partial \bar{p}(t, \alpha \tau)}{\partial Q_k(t)} \\
 &= \tau \sum_k \int_0^1 d\alpha (e^{\alpha \tau \alpha_0^L} \tilde{J}_k^{(2)}(t)) \left( e^{\alpha \tau \alpha_0^L} \frac{\partial \bar{p}(t, \alpha \tau)}{\partial Q_k(t)} \right)
 \end{aligned}
 \tag{104}$$

onde:

$$\begin{aligned}
 e^{\mu \alpha_0^L} \tilde{J}_k^{(2)}(t) &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t d\tau' e^{\tau' \alpha_0^L} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'), [P_k, H_1]] \} e^{\mu \alpha_0^L} \bar{p}(t,0) \} \\
 &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t d\tau' e^{\tau' \alpha_0^L} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'+\mu), [P_k(\mu), H_1(\mu)]] \} \bar{p}(t,0) \} \\
 &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_l M_{kl}(\mu) \int_0^t d\tau' e^{\tau' \alpha_0^L} \text{Tr} \{ [H_1(\tau'+\mu), [P_l, H_1(\mu)]] \} \bar{p}(t,0) \}
 \end{aligned}
 \tag{105}$$

Substituindo (105) e (96) em (104) e lembrando (80),  
obtem-se:

$$G_{(t,t)}^{(2)} \bar{p}(t,0) = -\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_l \int_0^t d\epsilon' \int_{-\infty}^0 d\epsilon'' \epsilon \epsilon'' \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon''+\epsilon'), [P_l, H_1(\epsilon')]] \bar{p}(t,0) \} \frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial Q_l(t)} \quad (106)$$

enquanto que:

$$\begin{aligned} & \sum_l (\epsilon' \epsilon'' \tilde{J}_l^{(2)}(t)) (\epsilon' \epsilon'' \frac{\partial \bar{p}(t, \epsilon')}{\partial Q_l(t)}) \\ &= -\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\epsilon'' \epsilon \epsilon'' \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon''+\epsilon'), [P_l, H_1(\epsilon')]] \bar{p}(t,0) \} \frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial Q_l(t)} \end{aligned} \quad (107)$$

através de (105), (96) e (80).

Com a substituição de (106) e (107) em (100) obtém-se:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_l^{(4)}(t) &= -\frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^0 d\epsilon \int_{-\infty}^0 d\epsilon' \int_{-\infty}^0 d\epsilon'' \epsilon \epsilon' \epsilon'' \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon''), [H_1(\epsilon'), [H_1(\epsilon), [P_l, H_1]]]] \bar{p}(t,0) \} \\ &\quad - \frac{1}{(i\hbar)^4} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\epsilon \int_{-\infty}^0 d\epsilon' \epsilon \epsilon' \int_{-\infty}^0 d\epsilon'' \epsilon'' \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon'+\epsilon'), [P_l, H_1(\epsilon')]] \bar{p}(t,0) \} \times \\ &\quad \quad \quad \frac{\partial}{\partial Q_l(t)} \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon), [P_l, H_1]] \bar{p}(t,0) \} \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^4} \sum_l \int_{-\infty}^0 d\epsilon \epsilon \int_{-\infty}^0 d\epsilon' \int_{-\infty}^0 d\epsilon'' \epsilon'' \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon''+\epsilon'), [P_l, H_1(\epsilon')]] \bar{p}(t,0) \} \\ &\quad \quad \quad \times \frac{\partial}{\partial Q_l(t)} \text{Tr} \{ [H_1(\epsilon), [P_l, H_1]] \bar{p}(t,0) \} \end{aligned} \quad (108)$$



onde o limite quando  $\mathcal{N} \rightarrow 0$  deve ser tomado antes daquele de  $\epsilon \rightarrow 0$

Nestas condições, com  $J^{(1)} = 0$ , as equações de evolução das macrovariáveis, extendidas até a 4ª ordem nas intensidades de interação, tomam a forma:

$$\frac{dQ_k(t)}{dt} = J_k^{(0)} + \tilde{J}_k^{(2)} + \tilde{J}_k^{(3)} + \tilde{J}_k^{(4)} \quad (109)$$

onde o termo  $\tilde{J}_k^{(4)}$  inclui os três termos na equação (108): o primeiro deles é o análogo do termo na série de Born em teoria de perturbação, sendo calculado tomando o valor médio sobre o ensemble auxiliar caracterizado por  $\bar{P}(t, 0)$ ; o segundo carrega o efeito da variação no macroestado de não equilíbrio durante a evolução e tem sua origem nas derivadas funcionais de  $\bar{P}(t_1, t_2)$  com  $Q_k(t_1)$ , com  $-\infty < t_1 < t$ , e o terceiro contém a correção aos efeitos de memória de  $\Omega^{(2)}$ , transportado pelo operador  $G(t, \tau)$  da equação (64) e tem sua origem na dependência temporal  $-\infty < t' < t$  que aparece sob o sinal de integração dos diversos  $\Omega$ 's e que se reflete no tempo em que a medida é realizada.

Neste ponto é interessante considerar o caso ainda mais particular em que também  $J_k^{(0)} = 0$  para todo  $k$ , que ocorre em muitas situações, e em especial, àquela do capítulo seguinte. Por (60), disto resulta que  $\mathcal{L}_0 = 0$ , e por (73), em decorrência

$$[\bar{P}(t, 0), H_0] = 0 \quad (110)$$

Pela fórmula B.4 do apêndice temos em consequência, que

$$[P_k, H_0] = 0 \quad (111)$$

para todo  $k$ . Podemos dizer que os operadores  $\tilde{p}(t,0)$  e  $P_k$ , nestas circunstâncias, são diagonais na representação de  $H_0$ .

Desta maneira, os 2º e 3º termos em (100), em vista das restrições acima, se reduzem à fórmula:

$$\frac{1}{(\hbar)^2} \sum_{\ell} \tilde{J}_{\ell}^{(2)} \frac{1}{\partial_{\ell}(t)} \int_{-\infty}^0 dz_{\ell} \epsilon^{\ell} \left( \frac{1}{\epsilon} - \tau \right) \text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_{\ell}, H_1]] \tilde{p}(\tau, 0) \} \quad (112)$$

onde  $\tilde{J}_1^{(2)}$  é agora uma forma restrita com simultaneamente  $J^{(1)}=0$  e  $J^{(0)}=0$

Por outro lado, podemos escrever que

$$\text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_{\ell}, H_1]] \tilde{p}(\tau, 0) \} = \sum_{n,m} \left( z_{nm} e^{i\tau \Delta_{nm}} + z_{nm}^* e^{-i\tau \Delta_{nm}} \right) \quad (113)$$

com:

$$\Delta_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad (114)$$

$$z_{nm} = \langle n | H_1 | m \rangle \langle m | [P_{\ell}, H_1] \tilde{p} | n \rangle \quad (115)$$

onde os  $|n\rangle$  são autokets de  $H_0$ .

Em vista das restrições (110) e (111), (115) se torna:

$$z_{nm} = |\langle n | H_1 | m \rangle|^2 \{ \langle m | P_{\ell} | m \rangle - \langle n | P_{\ell} | n \rangle \} \langle n | \tilde{p} | n \rangle \quad (116)$$

sendo agora uma quantidade puramente real. Com isto, (113) fica:

$$\text{Tr} \{ [H_1(\tau), [P_{\ell}, H_1]] \tilde{p}(\tau, 0) \} = \sum_{nm} z_{nm} \left( e^{i\tau \Delta_{nm}} + e^{-i\tau \Delta_{nm}} \right) \quad (117)$$

onde o primo na soma indica que estão excluídos os termos em que  $n=m$ . Desta forma (112) é:

$$\frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{\ell} \sum'_{n,m} \tilde{J}_{\ell}^{(2)}(t) \frac{\partial Z_{nm}}{\partial Q_{\ell}(t)} \int_{-\infty}^0 d\tau \bar{\epsilon}^{\epsilon} \left( \frac{1}{\epsilon} - \bar{\epsilon} \right) \left( e^{i\bar{\epsilon}\Delta_{nm}} + e^{-i\bar{\epsilon}\Delta_{nm}} \right) \quad (118)$$

de modo que, resolvendo a integral e tomado o limite quando  $\epsilon \rightarrow 0$ , resulta:

$$\frac{4\pi^2}{(i\hbar)^2} \sum_{\ell} \sum'_{n,m} \tilde{J}_{\ell}^{(2)}(t) \frac{\partial Z_{nm}}{\partial Q_{\ell}(t)} \delta^2(\Delta_{nm}) \quad (119)$$

que deve ser zero na medida em que estão ausentes estados degenerados. Portanto, no caso particular em que também  $J^{(0)} = 0$ ,  $J^{(4)}$  em (100) e (108) se reduz ao termo tipo Born na 4ª ordem de intensidade de interação.

Para finalizar, é interessante assinalar que as variáveis intensivas obedecem à equações de evolução equivalentes às das variáveis extensivas ou macrovariáveis. Deste modo resulta de (48), que:

$$\begin{aligned} \dot{F}_{\ell}(t) &= \sum_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(t)}{\partial Q_{\ell}(t)} \dot{Q}_{\ell}(t) \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell m} \frac{\partial F_{\ell}(t)}{\partial Q_{\ell}(t)} \alpha_{\ell m} Q_m(t) + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(t)}{\partial Q_{\ell}(t)} \text{Tr} \{ [P_{\ell}, H_1] \rho_{\ell}(t) \} \end{aligned} \quad (120)$$

Em consequência do processo iterativo (53) e da fórmula 8.8, (120) toma a forma

$$\dot{\bar{F}}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l F_{lk} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_l \frac{\partial F_k(t)}{\partial Q_l(t)} Q_l^{(n)}(t) \quad (121)$$

podendo ser reescrito em termos das integrais de colisão instantâneas  $J_1^{(m)}$  via (58).

Num resumo do que foi desenvolvido no presente capítulo, podemos dizer que o OENE, derivável a partir de um princípio variacional único, ao longo de uma linha de pensamento elaborado por E.T. Jaynes, na forma mostrada na secção II.1, leva à construção de uma teoria quântica e não-linear de transporte que possibilita o estudo da evolução do estado macroscópico de sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio termodinâmico. Como mostramos, é fundamental para tal construção o uso da separação do Hamiltoniano como em (38) junto com a propriedade dada em (47). Chamamos a esta última de condição de simetria de Zubarev-Peletninskii, que é tam**ém** fundamental para a escolha apropriada do conjunto de variáveis básicas e a conexão com as termodinâmicas irreversíveis fenomenológicas. Por fim, nossa construção é uma generalização (extensão à condições não-lineares e arbitrariamente longe do equilíbrio) do método de Mori<sup>(27)</sup>.

Na secção II.2 desenvolvemos um tratamento que propor**ciona** um caminho prático de cálculo às complicadas funcionais em (7). Para tal fim, mostramos primeiro como construir uma equação integral apropriada para o operador estatístico no método do OENE, que admite uma solução iterada. Desta forma é possível escrever as funcionais  $\Phi$  em (7), e mais precisamente por (48) em nosso formalismo, na forma de uma série de integrais de colisão, carregando efeitos de memória, descritos em (57). Em um passo seguinte, os

efeitos de memória ficam contidos no operador de evolução (64). Isto permite reorganizar a série de integrais de colisão com memória numa outra série de integrais de colisão conforme (58), com cada termo  $J^{(n)}$  na série contendo as intensidades de interação somente em ordem  $n$  e sendo instantâneos no tempo, isto é, expressos como médias calculadas com o operador estatístico auxiliar no método do OENE, dado no tempo  $t$  de realização da medida. A seguir escrevemos expressões explícitas para os casos até  $n=4$ , equações (90), (97), (98), (100) e (108).

As integrais de colisão  $J_i^{(n)}(t)$  assim obtidas mostram características interessantes. Primeiro, redemonstramos que na ordem mais baixa, isto é, até  $n=2$ , que constitui a chamada teoria linear de relaxação, as equações de transporte não-lineares resultam "Markoffianas". Assim mostramos que os efeitos de memória estão contidos nas integrais de colisão com  $n>2$ . Segundo, as integrais de colisão  $J^{(n)}$ , para  $n>3$ , estão compostas de várias contribuições que podem ser reunidas em três tipos. Um tipo é o resultante direto das colisões, no sentido de que pode ser identificado com o termo de  $n$ -ésima ordem na série de perturbação de Born tomada a média sobre o ensemble de não-equilíbrio caracterizado pelo operador auxiliar no sentido do OENE,  $\bar{\rho}(t,0)$ , dado no instante de realização da medida. Outro tipo de contribuição, também presente em  $J^{(2)}$ , resulta das variações das  $n-1$  integrais de colisão anteriores devido à taxa de variação das variáveis macroscópicas  $Q(t)$ . O terceiro tipo está associado à contribuições devidas a efeitos de memória provenientes do operador  $\Theta$  e ausentes em  $J^{(2)}$ .

Em conclusão podemos observar que o método do OENE e a teoria de transporte quântica e não-linear que é construída a partir deste, parece mostrar uma notável compacticidade estrutural, oferecendo uma grande eficácia no tratamento de processos de transporte não-lineares em sistemas Hamiltonianos de muitos corpos em

situações fora de equilíbrio. Em tais circunstâncias, isto pode nos prover com situações interessantes e inesperadas no rico campo dos sistemas complexos, como a formação de estruturas dissipativas auto-organizadas à nível macroscópico em sistemas físicos, químicos e biológicos.

Algo neste sentido vai ser tratado no capítulo III da tese. Fazemos uma aplicação do formalismo do OENE no estudo da absorção de radiação por portadores livres, em particular na resposta do sistema de vibrações polares em semicondutores com os quais os portadores interagem. Na ordem mais baixa da teoria de relaxação, a teoria linear de relaxação, ocorre um comportamento que chamaremos de "normal" ao sistema, porém, a inclusão de termos de relaxação de ordem superior, como aqueles dados pelo nosso formalismo, permitirá mostrar que em condições suficientemente afastadas do equilíbrio estes efeitos superiores de relaxação, negligenciáveis à baixas excitações, passam a ter um papel relevante produzindo efeitos, como ditos, inesperados no comportamento do sistema de vibrações polares. O efeito obtido, como veremos, é si milar àquele conjecturado por Fröhlich nos sistemas biológicos<sup>(17)</sup>.

## CAPÍTULO III

EFEITOS NÃO-LINEARES NA TEORIA DE RELAXAÇÃO EM  
SEMICONDUCTORES POLARES1. Descrição do modelo

Vamos considerar um semicondutor polar tipo n, dopado com impurezas, como está esquematizado na figura III.1. A amostra é excitada através de um laser de intensidade  $I_L$  e energia dos fótons  $\hbar\Omega_L$ , tipicamente na região do infravermelho, menor do que o gap de energia entre as bandas de condução e de valência. Os elétrons, tomados no modelo de banda única na aproximação de massa efetiva, com concentração fixa no presente caso, absorvem energia do laser via transição intrabanda, que somente ocorre por mediação dos fônons óticos longitudinais (fonons LO), de modo à permitir conservação de energia e momentum nos processos (absorção por portadores livres). Durante a aplicação do laser, a interação coulombiana promove uma termalização rápida entre os elétrons, de modo que o tempo de relaxação eletrônica (de ordem de fração de pico-segundos) é muito menor do que os tempos de relaxação característicos de interação entre os subsistemas e os elétrons são tratados como quase-partículas de Landau na aproximação da fase aleatória (RPA)<sup>28</sup>. Isto permite que se atribua aos elétrons uma quase-temperatura  $T_e$ , características de seu estado internamente termalizado, que no contexto do método do QENE representa uma variável termodinâmica intensiva de não-equilíbrio conjugado à energia média dos elétrons, como veremos adiante. Os fonons LO, por um lado, recebem energia diretamente dos elétrons via interação elétron-fonon LO de Fröhlich e a relaxam, através de processos anarmônicos, a um banho de fonons acústicos (fonons A) acoplados à um reservatório térmico

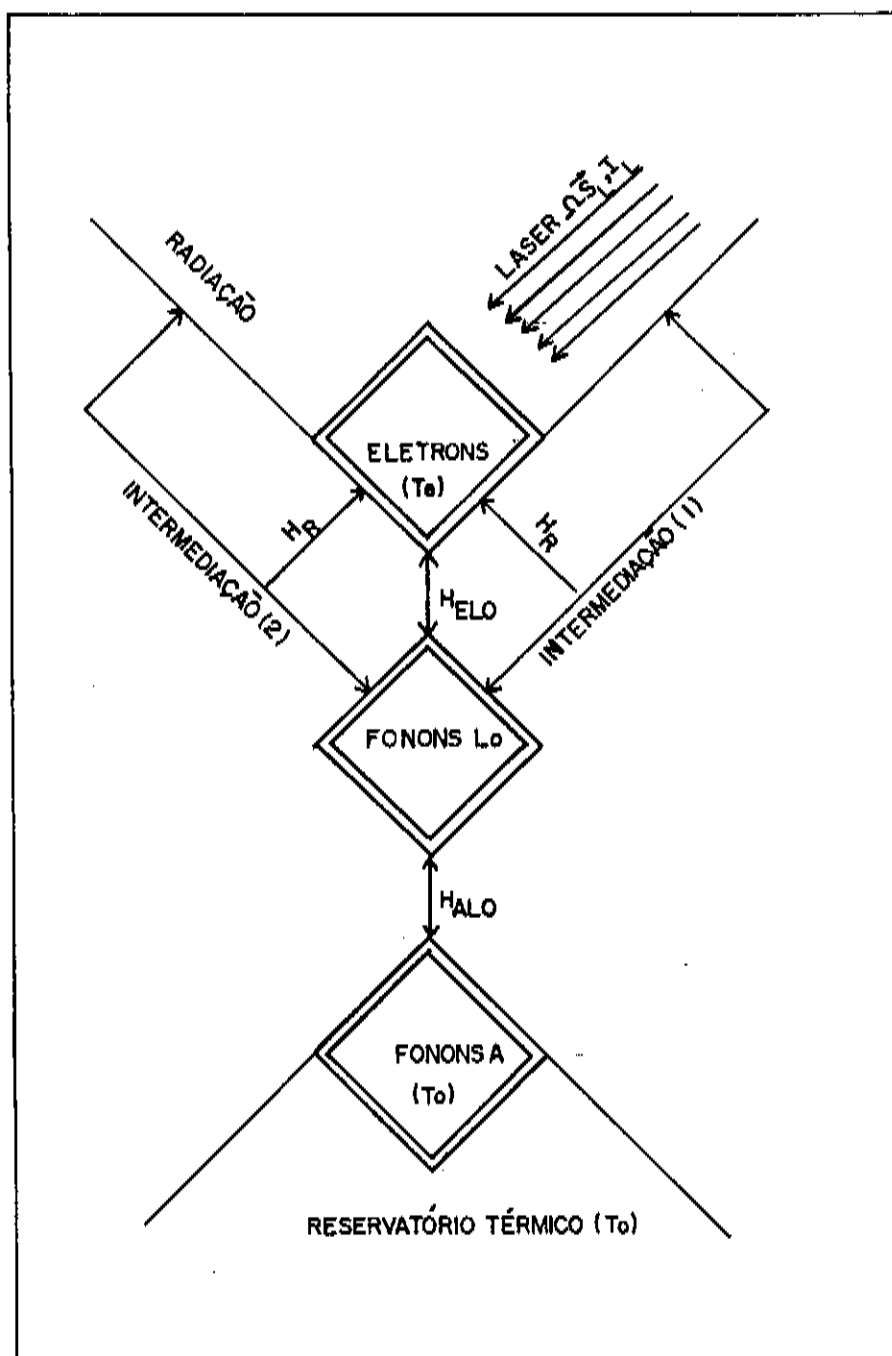


FIG. III.1 - Esquema dos subsistemas e as interações entre os mesmos para nosso modelo de semicondutor tipo n com impurezas. O processo de intermediação (2) não é considerado no nosso desenvolvimento.



à temperatura  $T_0$ , sendo assumido que existe um bom contato térmico com o reservatório, de modo que os fonons A possam ser considerados em equilíbrio permanente com o reservatório. Por outro lado, devido ao processo de mediação dos elétrons, os fonons LO recebem energia do laser e a cedem ao sistema de fonons acústicos através de interações anarmônicas. Também ocorre relaxação do excesso de energia dos fonons LO através de processos de recombinação espontânea mediados pelos elétrons, sendo desprezada a recombinação induzida e auto-absorção, de modo que não precisamos considerar as populações de fons, ficando os campos do laser e a recombinação incorporados na forma de potenciais vetoriais no Hamiltoniano de elétrons. Por fim desprezamos a participação dos fonons transversais óticos (fonons TO), cuja interação com os elétrons, via potencial de deformação, é muito menos efetiva do que a interação de Fröhlich dos fonons LO, assim como também o potencial de deformação dos próprios fonons LO, desprezável frente ao potencial de Fröhlich.

O Hamiltoniano que descreve o sistema é assumido ser separável na forma

$$H = H_0 + H_1 \quad (1)$$

onde

$$H_0 = H_s + H_{RES} = (H_E + H_{LO}) + (H_A + H_R) \quad (2)$$

compreende as chamadas partes livres,  $H_s$  contendo os Hamiltonianos livres dos subsistemas dos elétrons e fonons LO e  $H_{RES}$  contendo os Hamiltonianos livres dos reservatórios, constituídos pelos banhos de fonons A à temperatura  $T_0$  e os campos de radiação, incluído o laser, e

$$H_1 = H_{ELO} + H_{ER} + H_{ALO} \quad (3)$$

contém as diversas interações entre os subsistemas.

As formas explícitas das parcelas que aparecem em (2) e (3) são:

$$H_E = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{k}} \quad (4)$$

é o Hamiltoniano livre dos elétrons, onde  $\hat{c}_{\vec{k}}^+ (\hat{c}_{\vec{k}})$  são os operadores criação (aniquilação) eletrônicos, em estados caracterizados pelo vetor de onda  $\vec{k}$ , e  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$  é a energia do estado na aproximação da massa efetiva ( $m^*$ ).

$$H_{LO} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} \quad (5)$$

é o Hamiltoniano livre dos fonons LO, onde  $\hat{b}_{\vec{q}}^+ (\hat{b}_{\vec{q}})$  são os operado-

res criação (aniquilação) de fonons LO em estados caracterizados pelo vetor de onda  $\vec{q}$  e  $\omega_{\vec{q}}^A$  é a frequência do modo;

$$H_A = \sum_{\vec{p}} \hbar \omega_{\vec{p}}^A \hat{a}_{\vec{p}}^+ \hat{a}_{\vec{p}} \quad (6)$$

é o Hamiltoniano livre dos fonons A, onde  $\hat{a}_{\vec{p}}^+$  ( $\hat{a}_{\vec{p}}$ ) são os operadores criação (aniquilação) de fonons A, em estados caracterizados pelo vetor de onda  $\vec{p}$  e  $\omega_{\vec{p}}^A$  é a frequência do modo;

$$H_R = \sum_{\vec{s}, \mu} \hbar \omega_{\vec{s}, \mu}^F \hat{f}_{\vec{s}, \mu}^+ \hat{f}_{\vec{s}, \mu} \quad (7)$$

é o Hamiltoniano livre dos campos de radiação, onde  $\hat{f}_{\vec{s}, \mu}^+$  ( $\hat{f}_{\vec{s}, \mu}$ ) são os operadores criação (aniquilação) de ftons, em estados caracterizados pelo vetor de onda  $\vec{s}$  e índice de polarização  $\mu$  e  $\omega_{\vec{s}, \mu}^F = c s \sqrt{k}$  é a frequência dos ftons, sendo  $k$  a constante dielétrica do meio e  $c$  a velocidade da luz no vácuo;

$$H_{ELO} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} M_{\vec{q}} \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^+ + C.C. \quad (8)$$

é o Hamiltoniano da interação de Fröhlich elétron-fonon LO, com elemento de matriz

$$M_{\vec{q}} = - \frac{4\pi e}{9} \left( \frac{e^2 \hbar}{2 \delta_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} V} \right)^{1/2} \quad (9)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $V$  é o volume da amostra, e

$$\delta_{\vec{q}} = \frac{4\pi}{\omega_{\vec{q}}^2} (\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1})^{-1}$$

com  $\epsilon_{\infty}$  e  $\epsilon_0$  as respectivas constantes dielétricas de alta frequência e estática do material;

$$H_{ER} = \sum_{\vec{k}, \vec{s}, \mu} G_{\vec{k}, \vec{s}, \mu} \hat{c}_{\vec{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{k}+\vec{s}} \hat{f}_{\vec{s}, \mu}^{\dagger} + C.C. \quad (10)$$

é o Hamiltoniano de interação dos elétrons com os campos de radiação, com elemento de matriz

$$G_{\vec{k}, \vec{s}, \mu}^* = - \left( \frac{2\pi}{\omega_{\vec{s}, \mu}^F \hbar V} \right)^{1/2} \frac{e \hbar}{m^*} \int_V d^3r \varphi_{\vec{k}+\vec{s}}^* e^{i \vec{s} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \frac{1}{s_{\mu}} \cdot \nabla \varphi_{\vec{k}}$$

onde  $\hat{e}_{\vec{s}, \mu}$  é o vetor de polarização do campo de radiação e  $\varphi_{\vec{k}}$  é a função de onda eletrônica no estado  $\vec{k}$ , a integração sendo efetuado sobre o volume  $V$  da amostra. Se os estados de quase-partículas são aproximados por ondas planas, temos

$$G_{\vec{k}, \vec{s}, \mu} = - \frac{e \hbar^2}{m^*} \left( \frac{2\pi}{\omega_{\vec{s}, \mu}^F \hbar V} \right)^{1/2} (\hat{e}_{\vec{s}, \mu} \cdot \vec{k}) \quad (11)$$

Finalmente,

$$H_{ALO} = \sum_{\vec{p}, \vec{q}} C_{\vec{p}, \vec{q}} \hat{b}_{\vec{p}+\vec{q}} \hat{a}_{\vec{p}}^{\dagger} \hat{a}_{\vec{q}}^{\dagger} + C.C. \quad (12)$$

é o Hamiltoniano da interação anarmônica dos fonons LO com os fonons A, que por sua vez estão em equilíbrio com um reservatório térmico à temperatura  $T_0$ , e descreve o decaimento (ou criação) de um fonon LO, com frequências tipicamente no infravermelho, e a criação (aniquilação) consequente de dois fonons A, onde os elementos de matriz  $C_{\vec{p}, \vec{q}}$  serão tratados fenomenologicamente mais adiante. A forma, e os efeitos do Hamiltoniano (12), decorrem do fato de que

as frequências dos fonons LO são maiores do que as frequências dos fonons A nas condições do modelo proposto, conforme vemos na figura III.2 para o AsGa, cujos parâmetros serão adotados posteriormente.

## 2. Aplicação do OENE de Zubarev ao modelo

Para aplicar o método de Zubarev é necessário definir o conjunto  $\{P_m\}$  de variáveis de base para a descrição contraída do sistema. Esta escolha pressupõe um estágio dinâmico para o sistema no qual um dado número  $n$  de variáveis macroscópicas  $Q_m(t) = \text{Tr}\{P_m \rho_e(t)\}$ ,  $m=1,2,\dots,n$ , é suficiente para caracterizar o seu estado macroscópico. No nosso modelo, os elétrons, sob a ação da interação coulombiana relaxam à um estado de termalização e homogeneização em um tempo, que nos casos típicos é da ordem de fração de pico-segundos. Por sua vez, os fonons LO, sob a ação de interações mais fracas, apresentam uma evolução mais lenta, de modo que, embora homogeneamente distribuídos no estágio em questão, não estarão termalizados e suas populações devem ser descritas por distribuições características de cada modo. O OENE a ser construído, de acordo com o modelo exposto, é o produto direto do OENE do sistema com o OENE estacionário dos reservatórios, que inclui os fonons A à temperatura  $T_0$ , e os campos de radiação, em particular o laser caracterizado pelos parâmetros  $I_L$  e  $\Omega_L$ . Deste modo o OENE total é

$$\rho_T(t) = \rho_e(t) \otimes \rho_R \quad (13)$$

onde  $\rho_e(t)$  é o OENE do sistema e  $\rho_R$  àquele dos reservatórios. A seguir escolhemos como conjunto de variáveis de base para o siste-

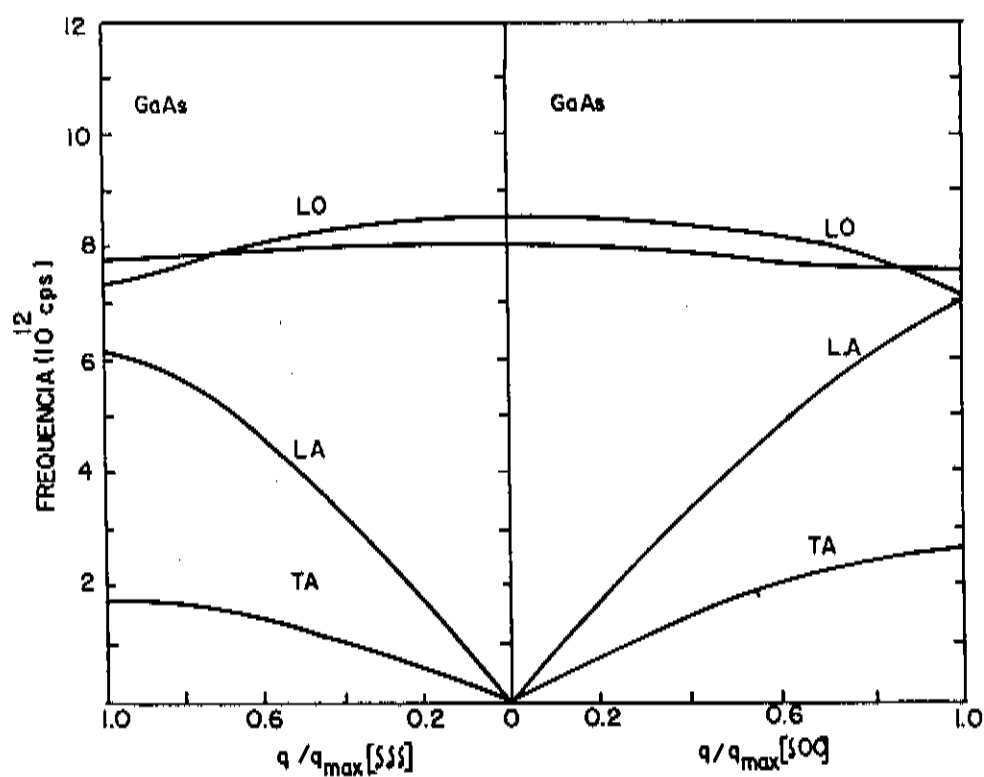


FIG. III.2 - Curva de dispersão para as frequências de fonons no  $\text{AsGa}^*$ .

\*R.Banerjee, X.P. Warshni, Can.Jorn.Phys, 47, 451-462, (1968).

ma

$$\{P_m\} = \{H_E, N_E, \hat{\nu}_{\vec{q}}\} \quad (14)$$

onde  $H_E$  é o Hamiltoniano livre dos elétrons,  $N_E = \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{k}}$  é o operador número para os elétrons e  $\hat{\nu}_{\vec{q}} = \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}}$  é o operador número para os fonons LO no modo  $\vec{q}$ . As macrovariáveis correspondentes ao conjunto (14) são:

$$\{Q_m\} = \{E_E(t), N_E(t), \nu_{\vec{q}}(t)\} \quad (15)$$

onde:

$$\begin{aligned} E_E(t) &= \text{Tr} \left\{ \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{k}} \rho_E(t) \right\} \\ N_E(t) &= \text{Tr} \left\{ \sum_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{k}} \rho_E(t) \right\} \\ \nu_{\vec{q}}(t) &= \text{Tr} \left\{ \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} \rho_E(t) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

onde  $\rho_E(t)$  é o DENE de Zubarev para o sistema.

O correspondente conjunto de variáveis intensivas termodinamicamente conjugados à (15) é

$$\{F_m\} = \{\beta_E(t), -\beta_E(t)\mu_E(t), F_{\vec{q}}(t)\} \quad (17)$$

onde  $\beta_E(t)$ , por analogia com o equilíbrio, está associado à quase-temperatura  $T_E(t)$  dos elétrons por  $\beta_E(t) = 1/k_B T_E(t)$ ,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\mu_E(t)$ , da mesma forma, está associado ao quase-potencial químico dos elétrons, e  $F_{\vec{q}}(t)$ , por extensão, é o parâmetro termodinâmico de não-equilíbrio associado ao operador

número de fonons LO no modo  $\vec{q}$ .

Deste modo, para a elaboração do OENE de Zubarev, o operador auxiliar II-15, para o sistema em causa, toma a forma:

$$\overline{P}_S(t_0) = \exp \left\{ -\phi(t) - \beta_e(t) H_E + \beta_e(t) \mu_e(t) N_E - \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}}(t) \hat{J}_{\vec{q}} \right\} \quad (18)$$

com o fator de normalização:

$$\phi(t) = \ln \text{Tr} \left\{ -\beta_e(t) H_E + \beta_e(t) \mu_e(t) N_E - \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}}(t) \hat{J}_{\vec{q}} \right\}$$

No que segue, visto que nas condições do modelo, o número de elétrons na banda é fixo, temos que  $\dot{N}_e(t) = 0$  e ficamos com um sistema acoplado de duas equações, no caso, uma para a energia dos elétrons e outra para a população dos fonons LO nos modos  $\vec{q}$ . Estas são obtidas aplicando-se as equações de transporte II-109 para o sistema elétron-fonon LO do presente modelo até à 4ª ordem nas intensidades de interação e temos:

$$\begin{aligned} \frac{dE_E(t)}{dt} &= \sum_{i=0}^4 J_E^{(i)}(t) \\ \frac{dJ_{\vec{q}}(t)}{dt} &= \sum_{i=0}^4 J_{\vec{q}}^{(i)}(t) \end{aligned} \quad (19)$$

onde  $J^{(i)}$ ,  $i=1,2,3,4$  são as integrais de colisão instantâneas II-88 à II-90 para o par de variáveis considerado. Podemos contudo antecipar que algumas destas integrais de colisão são nulas. Desde que o traço sobre o operador estatístico auxiliar, tomado sobre um número ímpar de operadores criação e aniquilação é nulo, por força da escolha das variáveis de base, é fácil ver que, pela forma de



$H_1$  em (3), (8), (10) e (12) que

$$\begin{aligned} J_e^{(1)}(t) &= 0 & J_q^{(1)}(t) &= 0 \\ J_e^{(3)}(t) &= 0 & J_q^{(3)}(t) &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

o que remete às formas reduzidas das integrais de colisão em II-98 à II-100. Da mesma forma, também como consequência da escolha da variáveis de base, que comutam com  $H_0$ , temos que

$$J_e^{(0)}(t) = 0 \quad J_q^{(0)}(t) = 0 \quad (21)$$

Desde modo, os termos de 2ª e 4ª ordem nas integrais de colisão se restringem àqueles tipo Born, como mostramos no final do capítulo II (II-119) e (19) se reduz à:

$$\frac{dE_e(t)}{dt} = J_e^{(2)}(t) + J_e^{(4)}(t) \quad (221)$$

$$\frac{dJ_q(t)}{dt} = J_q^{(2)}(t) + J_q^{(4)}(t) \quad (2211)$$

onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} J_e^{(2)}(t) \\ J_q^{(2)}(t) \end{array} \right\} = -\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' \mathcal{T}_R \left\{ [H_1(\tau), [ \left\{ \begin{array}{l} H_E \\ \hat{J}_q \end{array} \right\}, H_1 ] ] \right\} \bar{\rho}(t, 0) \right\} \quad (23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_e^{(4)}(t) \\ J_q^{(4)}(t) \end{array} \right\} = -\frac{1}{(i\hbar)^4} \int_{-\infty}^0 d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \int_{-\infty}^{\tau'} d\tau'' \int_{-\infty}^{\tau''} d\tau''' \mathcal{T}_R \left\{ [H_1(\tau''), [H_1(\tau'), [H_1(\tau), [ \left\{ \begin{array}{l} H_E \\ \hat{J}_q \end{array} \right\}, H_1 ] ] ] ] \right\} \bar{\rho}(t, 0) \right\} \quad (24)$$

O par de equações (22) determina a evolução das macrovariáveis representadas pela energia dos elétrons e a população dos fonons LO. A primeira destas poderia ser substituída por uma equação que determina a variação da quase-temperatura dos elétrons, em lugar da energia, segundo a equação II-121 para as variáveis intensivas. Antecipando que trataremos o problema em condições estacionárias à posteriori, vamos concentrar nossa atenção na 2ª equação do par (22), na qual  $\beta_e$  pode ser tratado como um parâmetro.

### 3. Cálculo das integrais de colisão

O desenvolvimento de integral de colisão (23) para  $\hat{\sigma}_q$ , cujo traço se reduz à soma de dois termos que sobrevivem à combinação das três parcelas de  $H_1$  (eq. III.3) e que são

$$\begin{aligned} & \text{TR} \{ [H_{ELO}(\bar{e}), [\mathcal{U}_q, H_{ELO}]] \bar{\rho}(1/0) \} \\ & \text{TR} \{ [H_{ALO}(\bar{e}), [\mathcal{U}_q, H_{ALO}]] \bar{\rho}(1/0) \} \end{aligned}$$

nos leva, após alguns cálculos, ao resultado:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_q^{(2)}(t) = & \frac{2\pi}{\hbar} |M_q|^2 \{ 1 + \mathcal{U}_q - \mathcal{U}_q e^{\beta_e \hbar \omega_q} \} \sum_k \int_{\hbar \omega_q}^{\infty} \int_{\hbar \omega_q}^{\infty} e^{\beta_e (\omega_q - \omega_k)} \delta(\epsilon_{kq} - \epsilon_k - \hbar \omega_q) \\ & + \frac{2\pi}{\hbar^2} \{ 1 + \mathcal{U}_q - \mathcal{U}_q e^{\beta_e \hbar \omega_q} \} \sum_{\vec{p}} |\tilde{C}_{pq}|^2 \frac{A}{\vec{p}} \frac{A}{q-\vec{p}} \delta(\omega_{q-\vec{p}} + \omega_{\vec{p}} - \omega_q) \end{aligned}$$

(25)

onde:

$$f_{\vec{k}} = \text{Tr} \{ \hat{c}_{\vec{k}}^+ \hat{c}_{\vec{k}} \bar{\rho}(t_0) \} = (e^{\beta(t)(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))} + 1)^{-1} \quad (26)$$

que tem a forma de uma distribuição de Fermi-Dirac instantânea;

$$\nu_{\vec{q}} = \text{Tr} \{ \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} \rho(t) \} = \text{Tr} \{ \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} \bar{\rho}(t_0) \} \quad (27)$$

é a distribuição dos fonons LO dado em (16), levando em conta a condição II-5,

$$\nu_{\vec{p}}^A = \text{Tr} \{ \hat{a}_{\vec{p}}^+ \hat{a}_{\vec{p}} \bar{\rho}(t_0) \} = (e^{\beta(t) \epsilon_{\vec{p}}^A} + 1)^{-1} \quad (28)$$

já que tratamos o banho de fonons acústicos como estando em equilíbrio com o reservatório térmico à temperatura  $T_0$ ;

$$|\tilde{C}_{\vec{p}\vec{q}}|^2 = |C_{\vec{p}\vec{q}}|^2 + C_{\vec{p}\vec{q}}^* C_{\vec{q}-\vec{p},\vec{q}} \quad (29)$$

tendo-se usado que

$$\text{Tr} \{ \hat{a}_{\vec{p}}^+ \hat{a}_{\vec{q}}^+ \bar{\rho}(t_0) \} = \text{Tr} \{ \hat{a}_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{q}} \bar{\rho}(t_0) \} = 0 \quad (30)$$

A integral de colisão da equação (24) para  $\hat{v}_{\vec{q}}$ , devido à presença do comutador múltiplo, exige uma elaborada e longa tarefa de cálculo. O Hamiltoniano  $H_1$ , com as respectivas parcelas dadas em (3), aparece quatro vezes no comutador de (24), o que perfaz 45 possibilidades de arranjo destas parcelas. Estaremos particularmente interessados naqueles arranjos que resultem em contribuições bilineares às populações de fonons LO, basicamente  $H_{\text{ELO}}$  quatro vezes e  $H_{\text{ALO}}$  quatro vezes, com um arranjo cada. Também devemos levar em conta termos em que aparecem duas vezes  $H_{\text{ELO}}$  e duas

vezes  $H_{ALO}$ , resultando em seis arranjos, que, embora dêem uma contribuição linear às populações de fonons LO, respondem pelo peculiar processo de troca de energia do sistema elétron-fonon LO com os campos de radiação, em particular com o laser, de 4ª ordem na teoria de relaxação devido ao processo de intermediação de fonons LO e elétrons, impossível de ser tratado na teoria linear de relaxação (2ª ordem nas intensidades de interação), devido a não conservação de momentum e energia nos processos intra-banda. Na verdade, somente três destes arranjos sobrevivem, pois os demais iniciam com o comutador  $[\hat{V}_{\vec{q}}, H_R]$ , que é nulo. Outros arranjos, resultantes de diversas combinações das parcelas de  $H_1$  se anulam por conterem o comutador  $[\hat{V}_{\vec{q}}, H_R]$  de início, ou por resultarem em combinações de número ímpar de operadores criação e aniquilação de bosons, que tornam nulos os traços devido à peculiar escolha das variáveis de base que aparecem em  $\bar{P}(t,0)$ , ou ainda por resultarem em traços de pares de operadores para fonons A do tipo (30). Finalmente, ocorrem outros arranjos de combinações de parcelas de  $H_1$  que fornecem somente contribuições lineares às populações de fonons e visto serem correções de 4ª ordem nas intensidades de interação podem ser desprezadas quando comparadas às contribuições de 2ª ordem nas intensidades de interação contidas em  $J_{\vec{q}}^{(2)}(t)$ . A tabela III.1 resume todas estas discussões.

Explicitamente, os termos que sobrevivem no comutador múltiplo (24) são as somas

$$\begin{aligned}
 & \text{Tr} \{ [H_R(\tau''), [H_R(\tau'), [H_{ELO}(\tau), [\hat{V}_{\vec{q}}, H_{ELO}]]]] \bar{P}(\tau, 0) \} \\
 & + \text{Tr} \{ [H_{ELO}(\tau''), [H_R(\tau'), [H_R(\tau), [\hat{V}_{\vec{q}}, H_{ELO}]]]] \bar{P}(\tau, 0) \} \\
 & + \text{Tr} \{ [H_R(\tau''), [H_{ELO}(\tau'), [H_R(\tau), [\hat{V}_{\vec{q}}, H_{ELO}]]]] \bar{P}(\tau, 0) \} \quad (31)
 \end{aligned}$$

ARRANJOS DAS PARCELAS DE $H_1$	Nº DE ARRANJOS	CONTRIBUIÇÃO A $v_{\vec{q}}$
$4 H_{ELO}$	1	bilinear
$3 H_{ELO} + 1 H_R$	4	zero
$2 H_{ELO} + 2 H_R$	6	linear (alimentação)
$1 H_{ELO} + 3 H_R$	4	zero
$3 H_{ELO} + 1 H_{ALO}$	4	zero
$2 H_{ELO} + 2 H_{ALO}$	6	linear
$1 H_{ELO} + 3 H_{ALO}$	4	linear
$4 H_R$	1	zero
$3 H_R + 1 H_{ALO}$	4	zero
$2 H_R + 2 H_{ALO}$	6	linear
$1 H_R + 3 H_{ALO}$	4	zero
$4 H_{ALO}$	1	bilinear

TABELA III.1 - Arranjos de 1 a 2 tipos distintos de operadores de  $H_1$  e o tipo de contribuição à população de fonons. Arranjos com três tipos distintos de operadores de  $H_1$  não contribuem à  $v_{\vec{q}}$  e estão omitidos. Zero quer dizer que o comutador e/ou traço se anulam.

que se referem aos processos de interação com os campos de radiação sob mediação mútua de elétrons e fonons-LO, mais:

$$TR \left\{ [H_{ELO}(\vec{\epsilon}''), [H_{ELO}(\vec{\epsilon}'), [H_{ELO}(\vec{\epsilon}), [\hat{\rho}_q, H_{ELO}]]]] \right\} \bar{\rho}(\vec{\epsilon}, 0) \quad (32i)$$

$$TR \left\{ [H_{ALO}(\vec{\epsilon}''), [H_{ALO}(\vec{\epsilon}'), [H_{ALO}(\vec{\epsilon}), [\hat{\rho}_q, H_{ALO}]]]] \right\} \bar{\rho}(\vec{\epsilon}, 0) \quad (32ii)$$

para as contribuições bilineares nas populações dos fonons-LO.

A contribuição para  $J_q^{(4)}(t)$  proveniente do grupo de comutadores múltiplos (31), referente à interação do sistema elétron-fonon LO com os campos de radiação, é:

$$\begin{aligned} J_q^{(4)}(t)/R &= \frac{2\pi}{\hbar} |M_q|^2 \sum_{\vec{k}, \vec{s}, \mu} \left| \frac{G_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}, \mu}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}+\hbar\Omega_s}} - \frac{G_{\vec{k}, \vec{s}, \mu}}{\epsilon_{\vec{k}, \vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\Omega_s} \right|^2 \times \\ &\int_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} \int_{\vec{k}} e^{i\beta(t)(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))} \left\{ \nu_{\vec{s}, \mu}^F (1 + \nu_{\vec{q}}) - \nu_{\vec{q}}^F (1 + \nu_{\vec{s}, \mu}^F) e^{i\beta(t)\hbar(\omega_{\vec{q}} - \Omega_s)} \right\} \times \\ &\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} + \hbar\Omega_s) \\ &+ \frac{2\pi}{\hbar} |M_q|^2 \sum_{\vec{k}, \vec{s}, \mu} \left| \frac{G_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{s}, \mu}}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \hbar\Omega_s} - \frac{G_{\vec{k}, \vec{s}, \mu}}{\epsilon_{\vec{k}, \vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\Omega_s} \right|^2 \times \\ &\int_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} \int_{\vec{k}} e^{i\beta(t)(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))} \left\{ (1 + \nu_{\vec{s}, \mu}^F) (1 + \nu_{\vec{q}}) - \nu_{\vec{s}, \mu}^F \nu_{\vec{q}}^F e^{i\beta(t)\hbar(\omega_{\vec{q}} + \Omega_s)} \right\} \times \\ &\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} - \hbar\Omega_s) \end{aligned} \quad (33)$$

onde:

$$\nu_{\vec{s}\mu}^F = \text{Tr} \left\{ \hat{f}_{\vec{s}\mu}^+ \hat{f}_{\vec{s}\mu} \bar{\rho}(t_0) \right\} \quad (34)$$

é o número de fons de freqüência  $\Omega_s$  e índice de polarização  $\mu$ . A expressão (33) contém as seguintes contribuições no que se refere à interação com os campos de radiação:

- i) absorção de radiação do laser e recombinação à freqüência deste;
- ii) recombinação espontânea e induzida e auto-absorção com o reservatório de radiação nas demais freqüências.

Como já foi dito, esta segunda contribuição será desprezada em nosso tratamento, visto ser uma correção de 4ª ordem na interação, associada aos termos lineares em  $v_{\vec{q}}$ , que negligenciamos quando comparado com as contribuições de segunda ordem contidas em  $J_{\vec{q}}^{(2)}(t)$ . Deste modo, restringindo-nos às contribuições relevantes, as somas em (33) excluem todos os modos de radiação, exceto àquele,  $\vec{s}_L$ , associado à freqüência  $\Omega_L$  do laser. Desprezando também o momentum do foton frente àquele do elétron ( $\vec{s}_L \ll |\vec{k}|$ ) e considerando  $\nu_{\vec{s}_L\mu_L}^F \gg 1$ , (33) se reduz nestas condições à:

$$\begin{aligned} J_{\vec{q}}^{(4)}(t)/R &= \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}_{\vec{q}}|^2 \left\{ 1 + \nu_{\vec{q}}^0 - \nu_{\vec{q}}^0 e^{\beta_2(t)} \frac{\hbar(\omega_{\vec{q}} - \Omega_{\vec{s}}^*)}{\hbar} \right\} \times \\ &\sum_{\vec{k}, \mu_L} \left| \frac{G_{\vec{k}\vec{q}, -\vec{s}_L, \mu_L} - G_{\vec{k}, -\vec{s}_L, \mu_L}}{\hbar \Omega_{\vec{s}_L}} \right|^2 \nu_{\mu_L \vec{s}_L}^F \int \vec{k} \vec{q} \int \vec{k} e^{\beta_2(t)} (G_{\vec{k}}^* \mu(t)) \times \\ &\mathcal{S}(G_{\vec{k}\vec{q}} - G_{\vec{k}} - \hbar \omega_{\vec{q}} + \hbar \Omega_{\vec{s}_L}^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\pi}{\hbar} |M_q|^2 \left\{ 1 + \frac{1}{q} - \frac{1}{q} e^{\beta_2(\hbar)(u_q + \sqrt{2} \hat{s}_2)} \right\} \times \\
& \sum_{\vec{k}, \mu_L} \left| \frac{G_{\vec{k}+\vec{q}, \pm \hat{s}_2, \mu_L} - G_{\vec{k}, \pm \hat{s}_2, \mu_L}}{\hbar \Omega_{\hat{s}_2}} \right|^2 \frac{\nu_{\hat{s}_2, \mu_L}^F}{\int \vec{k} \cdot \vec{q}} \int \vec{k} \cdot \vec{q} e^{\beta_2(\hbar)(G_{\vec{k}, \mu_L(\hbar)})} \times \\
& S(G_{\vec{k}+\vec{q}} - G_{\vec{k}} - \hbar u_q - \hbar \Omega_{\hat{s}_2})
\end{aligned} \tag{35}$$

Pelo uso de (11), os elementos de matriz em (35) são:

$$\sum_{\mu_L} \left| \frac{G_{\vec{k}+\vec{q}, \pm \hat{s}_2, \mu_L} - G_{\vec{k}, \pm \hat{s}_2, \mu_L}}{\hbar \Omega_{\hat{s}_2}} \right|^2 \frac{\nu_{\hat{s}_2, \mu_L}^F}{\int \vec{k} \cdot \vec{q}} = \frac{2\pi e^2 I_L \sum_{\mu_L} |\hat{\epsilon}_{\pm \hat{s}_2, \mu_L} \cdot \vec{q}|^2}{(m^*)^2 c \Omega_{\hat{s}_2}^4} \tag{36}$$

onde temos usado, em consequência do teorema de Poynting, que a intensidade do laser é:

$$I_L = \frac{\nu_{\hat{s}_2, \mu_L}^F \hbar \Omega_{\hat{s}_2} c}{V} \tag{37}$$

Resulta também, que:

$$\hat{\epsilon}_{\pm \hat{s}_2, \mu_L} \cdot \vec{q} = q \cos \phi_{\pm \hat{s}_2, \mu_L} = \pm q \sin \theta_{\hat{s}_2, q} \cos \varphi_{\mu_L} \tag{38}$$

pelo teorema de adição, onde os ângulos e vetores envolvidos em (38), com os dois sentidos de polarização do foton, estão ilustrados na figura III.3. Na medida em que estamos tratando com um laser não-polarizado, podemos substituir a soma sobre os índices de



polarização em (35) por uma média sobre todas as direções azimutais, de modo que

$$\sum_{\mu_L} \cos^2 \varphi_{\mu_L} \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2 \varphi = \frac{1}{2}$$

e obtemos que:

$$\sum_{\mu_L} \left| \hat{e}_{\pm \vec{s}_L, \mu_L} \cdot \vec{q} \right|^2 = \frac{1}{2} q^2 \sin^2 \theta_{\vec{s}_L, \vec{q}} \quad (39)$$

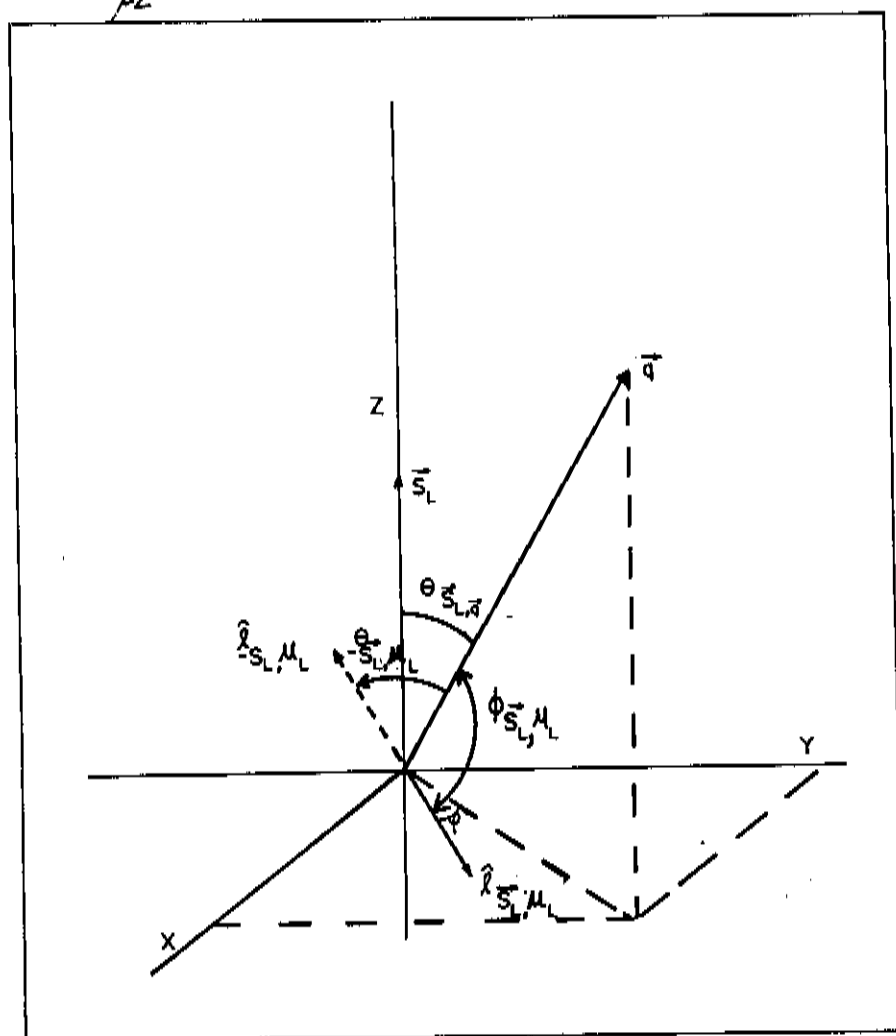


FIG. III.3 - Ângulos e vectores envolvidos no desenvolvimento de (38).

A contribuição para  $J_{\vec{q}}^{(4)}(t)$  proveniente da interação de Fröhlich, obtido a partir do cálculo sobre o comutador múltiplo (32i) em (24) é:

$$\begin{aligned}
 J_{\vec{q}}^{(4)} / E_0 &= \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 \sum_{\vec{k}, \vec{s}} |M_{\vec{s}}|^2 \left| \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{s}}} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}, \vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{s}}} \right|^2 \\
 &\times \int_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} \int_{\vec{k}} e^{i\frac{\beta}{\hbar}(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))} \left\{ \frac{1}{\vec{s}}(1+\frac{1}{\vec{q}}) - \frac{1}{\vec{q}}(1+\frac{1}{\vec{s}}) e^{i\frac{\beta}{\hbar}(\hbar(\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{s}}))} \right\} \\
 &\times S(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{s}}) \\
 &+ \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 \sum_{\vec{k}, \vec{s}} |M_{\vec{s}}|^2 \left| \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{s}}} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}, \vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{s}}} \right|^2 \\
 &\times \int_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} \int_{\vec{k}} e^{i\frac{\beta}{\hbar}(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))} \left\{ (1+\frac{1}{\vec{q}})(1+\frac{1}{\vec{s}}) - \frac{1}{\vec{q}}\frac{1}{\vec{s}} e^{i\frac{\beta}{\hbar}(\hbar(\omega_{\vec{q}} + \omega_{\vec{s}}))} \right\} \\
 &\times S(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{s}})
 \end{aligned}
 \tag{40}$$

Finalmente, a contribuição para  $J_{\vec{q}}^{(4)}(t)$  proveniente da interação anarmônica, obtido a partir do cálculo sobre o comutador múltiplo (32ii) em (24) é:

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\vec{s}} X_{\vec{q}\vec{s}}^{(-)} \left\{ (1+\nu_{\vec{q}}) \nu_{\vec{s}} - \nu_{\vec{q}} (1+\nu_{\vec{s}}) e^{\beta_0(\vec{k})/\hbar} (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{s}}) \right\} \\
& + \sum_{\vec{s}} X_{\vec{q}\vec{s}}^{(+)} \left\{ (1+\nu_{\vec{q}}) (1+\nu_{\vec{s}}) - \nu_{\vec{s}} \nu_{\vec{q}} e^{\beta_0(\vec{k})/\hbar} (\omega_{\vec{q}} + \omega_{\vec{s}}) \right\} \\
& + \sum_{\vec{s}} Z_{\vec{q}\vec{s}} \left\{ (1+\nu_{\vec{q}}) \nu_{\vec{s}} - \nu_{\vec{q}} (1+\nu_{\vec{s}}) e^{\beta_0/\hbar} (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{s}}) \right\} \quad (42)
\end{aligned}$$

onde:

$$A_{\vec{q}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}+\vec{q}} f_{\vec{k}} e^{\beta_0(\vec{k})/\hbar} S(\vec{G}_{\vec{k}+\vec{q}} - \vec{G}_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \quad (43i)$$

$$B_{\vec{q}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\tilde{C}_{\vec{q}}|^2 \sum_{\vec{p}} \frac{\nu_{\vec{p}}^A \nu_{\vec{q}-\vec{p}}^A}{\vec{p}} S(\omega_{\vec{q}-\vec{p}}^A + \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{q}}) \quad (43ii)$$

$$S_{\vec{q}}^{(\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 \lambda_{\vec{S},\vec{q}}^{\pm} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}+\vec{q}} f_{\vec{k}} e^{\beta_0(\vec{k})/\hbar} S(\vec{G}_{\vec{k}+\vec{q}} - \vec{G}_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} \pm \hbar\omega_{\vec{q}}) \quad (43iii)$$

$$X_{\vec{q}\vec{s}}^{(\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 |M_{\vec{s}}|^2 \sum_{\vec{k}} \left| \frac{1}{E_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{\vec{s}}} - \frac{1}{E_{\vec{k}+\vec{s}} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{\vec{s}}} \right|^2 \times$$

$$\int_{\vec{k}} \int_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} S(E_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{s}} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} \pm \hbar\omega_{\vec{s}}) \quad (43iv)$$

$$Z_{\vec{q}\vec{s}} = \frac{8\pi}{\hbar^4} |\tilde{C}_{\vec{q}}|^2 |\tilde{C}_{\vec{s}}|^2 \sum_{\vec{p}} \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{p}}} \frac{1}{\vec{p}} \frac{1}{\vec{p}+\vec{q}-\vec{s}} S(\omega_{\vec{p}+\vec{q}-\vec{s}}^A - \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{q}} + \omega_{\vec{s}})}{(\omega_{\vec{s}+\vec{p}}^A + \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{s}})^2} \quad (43v)$$

com:

$$\lambda_{\vec{s},\vec{q}}^L = \frac{2\pi e^2 I_L q^2 \sin^2 \theta_{\vec{s},\vec{q}}}{2(m^*)^2 \Omega_{\vec{s}}^4 c} \quad (44)$$

em (43iii) proveniente da substituição de (39) em (36) e desta em (35), enquanto que em (43ii) e (43v) foi assumido que o coeficiente (24), oriundo dos elementos de matriz de interação anarmônica, depende somente do segundo índice.

Vamos analisar a seguir as diferentes contribuições à taxa de população de fonons-LO em (42). Os primeiros dois termos em (43) são lineares nas populações de fonons LO, provenientes da aproximação linear na teoria de relaxação, enquanto que os restantes, com contribuições lineares e bilineares, são provenientes da 4ª ordem em teoria de relaxação. O coeficiente  $A_{\vec{q}}$  de (43i) pode representar uma excitação ou uma relaxação no modo dos fonons-LO, dependendo se a quantidade entre colchetes do correspondente termo

em (42) é positiva ou negativa. O segundo termo em (42), aquele do coeficiente  $B_{\vec{q}}$ , expressão (43ii), é um termo de relaxação ao reservatório térmico via interação anarmônica. O terceiro e quarto termos em (42), com coeficientes  $S^{(-)}$  e  $S^{(+)}$  respectivamente, dados em (43iii), estão associados à efeitos de bombeamento proveniente do laser, àquele de  $S_{\vec{q}}^{(-)}$  podendo ser de excitação ou relaxação e o de  $S_{\vec{q}}^{(+)}$  necessariamente de relaxação. Os termos associados aos coeficientes  $X_{\vec{q}\vec{s}}^{(\pm)}$  e  $Z_{\vec{q}\vec{s}}$ , de 4ª ordem na interação de Fröhlich e na interação anarmônica respectivamente,  $X_{\vec{q}\vec{s}}^{(+)}$  sempre produzindo relaxação ao sistema de elétrons na sua parte bilinear, enquanto  $X_{\vec{q}\vec{s}}^{(-)}$  e  $Z_{\vec{q}\vec{s}}$  podem produzir excitação ou relaxação ao modo nas parcelas bilineares, dependendo do sinal na diferença  $\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{s}}$ . Desde que a relação de frequências para os fonons-LO usualmente é máxima no centro da zona e mínimo no extremo no nosso modelo de semicondutor (fig. III.3), as contribuições bilineares aos termos com coeficientes  $X_{\vec{q}\vec{s}}^{(-)}$  e  $Z_{\vec{q}\vec{s}}$  em (42) levam a um aumento na população daqueles modos em que  $\vec{q}$  é grande, nas vizinhanças do extremo da zona de Brillouin, pois neste caso  $\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{s}} < 0$ . Isto acontece em detrimento daqueles modos com  $\vec{q}$  pequeno, que como veremos, são os preferencialmente excitados no processo de transferência de energia bombeado do laser ao sistema. Este efeito, no entanto, somente deve passar a ser relevante para altos níveis de intensidade da fonte. É interessante observar que os coeficientes em (43) satisfazem certas condições de simetria que se farão úteis mais adiante. É fácil mostrar que através de permutações adequadas de índices, fazendo uso das deltas de conservação, que os três últimos coeficientes em (43) satisfazem as condições:

$$\begin{aligned}
X_{\vec{s}\vec{q}}^{(-)} &= e^{\beta_0 \hbar (\omega_q - \omega_s)} X_{\vec{q}\vec{s}}^{(-)} \\
X_{\vec{s}\vec{q}}^{(+)} &= X_{\vec{q}\vec{s}}^{(+)} \\
Z_{\vec{s}\vec{q}} &= e^{\beta_0 \hbar (\omega_q - \omega_s)} Z_{\vec{q}\vec{s}}
\end{aligned} \tag{45}$$

Por outro lado, assumindo que a zona de Brillouin apresenta uma simetria de inversão de centro; de modo que

$$\omega_{-\vec{q}} = \omega_{\vec{q}}, \quad \omega_{-\vec{p}}^A = \omega_{\vec{p}}^A, \quad \epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_{-\vec{k}} \tag{46}$$

também é fácil notar em decorrência, que

$$A_{-\vec{q}} = A_{\vec{q}}, \quad S_{-\vec{q}}^{(\mp)} = S_{\vec{q}}^{(\mp)}, \quad X_{-\vec{q},-\vec{s}}^{(\mp)} = X_{\vec{q}\vec{s}}^{(\mp)} \tag{47}$$

e também, desde que se supõem que

$$\tilde{C}_{-\vec{q}} = \tilde{C}_{\vec{q}} \tag{48}$$

temos:

$$B_{-\vec{q}} = B_{\vec{q}}, \quad Z_{-\vec{q},-\vec{s}} = Z_{\vec{q}\vec{s}} \tag{49}$$

Isto leva à conclusão, visto que os coeficientes permanecem invariantes frente as trocas de  $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$ , que a equação (42) é idêntica para  $v_{\vec{q}}$  e  $v_{-\vec{q}}$ , de modo que  $v_{-\vec{q}}$  é indistinguível de  $v_{\vec{q}}$  (modelo isotrópico). A adição de um campo elétrico, por exem-

plo, quebra esta simetria, e as condições acima não seriam mais válidas, tal que as equações para  $v_{\vec{q}}$  e  $v_{-\vec{q}}$  seriam diferentes.

### 5. Cálculo dos coeficientes lineares

Em seguimento, queremos calcular os coeficientes (43i) à (43iii), associados às contribuições lineares à taxa das populações de fonons-L0 da equação (42). Vamos assumir condições de excitação altas, de modo que a distribuição de Fermi-Dirac pode ser aproximada por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann  $f_{\vec{k}}^{MB}$ , com quase-temperatura  $T_e$ . Deste modo

$$f_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{\Omega} \frac{1}{e^{\beta_e(t)(\epsilon_{\vec{k}} - \mu(t))}} = A(t) \frac{1}{\Omega} e^{-\beta_e(t)\epsilon_{\vec{k}}} = f_{\vec{k}}^{MB} \quad (50)$$

com:

$$A(t) = \frac{\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{MB}}{\sum_{\vec{k}} \frac{1}{\Omega} e^{-\beta_e(t)\epsilon_{\vec{k}}}} = \frac{N}{\sum_{\vec{k}} \frac{1}{\Omega} e^{-\beta_e(t)\epsilon_{\vec{k}}}} = \frac{4\pi^3 N}{V} \left( \frac{\beta_e(t) \hbar^2}{2\pi m^*} \right)^{3/2} \quad (51)$$

onde  $N/V$  é a concentração de elétrons na amostra. A soma sobre os estados eletrônicos foi efetuado fazendo-se

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{4\pi^3} \int d^3\vec{k} = \frac{V}{4\pi^3} \int k^2 dk d(\cos\theta) d\varphi \quad (52)$$

onde levamos em conta o fator de degenerescência do spin do elétron.

A contribuição linear da interação de Fröhlich (43i) com a aproximação (50) e fazendo-se uso da respectiva delta de conservação, toma a forma:

$$A_{\vec{q}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 e^{-\frac{\beta(\hbar)\hbar\omega_{\vec{q}}}{2}} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{MB} S(\vec{G}_{\vec{B}-\vec{q}} - \vec{G}_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \quad (53)$$

que após o desenvolvimento de soma em  $\vec{k}$ , conforme cálculo efetuado no apêndice D, resulta:

$$A_{\vec{q}} = \frac{4\pi^2}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^2 \sqrt{m^* \beta(\hbar)} (\bar{\epsilon}_{\infty}^{-1} - \bar{\epsilon}_0^{-1})}{\hbar} \frac{N}{V} \frac{\omega_{\vec{q}}}{q^3} e^{-\frac{\beta(\hbar)\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{q}{2} + \frac{m^* \omega_{\vec{q}}}{\hbar q}\right)^2} \quad (54)$$

com a substituição de (9) e (51).

A contribuição linear devido ao bombeamento de energiado laser, com o uso de aproximação (50) e de respectiva delta de conservação, toma a forma:

$$S_{\vec{q}}^{(\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 \lambda_{\vec{q},9}^L e^{-\frac{\beta(\hbar)\hbar}{2} \Delta^{(\mp)}} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{MB} S(\vec{G}_{\vec{k}-\vec{q}} - \vec{G}_{\vec{k}} - \hbar \Delta^{(\mp)}) \quad (55)$$

com  $\Delta^{(\mp)} = \omega_{\vec{q}} \mp \Omega_{\vec{S}_L}$ . Conforme cálculo do apêndice D, resulta:

$$S_{\vec{q}}^{(\mp)} = \frac{4\pi^2}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^4 \sqrt{\beta(\hbar)} (\bar{\epsilon}_{\infty}^{-1} - \bar{\epsilon}_0^{-1})}{\hbar (m^*)^{3/2} \Omega_{\vec{S}_L}^4 c} I_{\vec{L}, \text{em } \vec{S}_L, 9} \frac{N \omega_{\vec{q}}}{V q} e^{-\frac{\beta(\hbar)\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{q}{2} + \frac{m^* \Delta^{(\mp)}}{\hbar q}\right)^2} \quad (56)$$

com a substituição de (9), (44) e (51).



frequência dos fonons-LO no centro da zona <sup>(a)</sup>	$\omega_o = 5.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
frequência dos fonons-LO no extremo de zona <sup>(a)</sup>	$\omega_Q = 4.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
frequência dos fonons A no extremo de zona <sup>(a)</sup>	$\omega_Q^A = 4.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
número de onda no extremo de zona <sup>(c)</sup>	$Q = 5.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
velocidade do som <sup>(e)</sup>	$v_S = 5 \times 10^5 \text{ cm/s}$
constante dielétrica de alta frequência <sup>(b)</sup>	$\epsilon_\infty = 11.1$
constante dielétrica estática <sup>(b)</sup>	$\epsilon_o = 12.5$
massa efetiva do elétron <sup>(b)</sup>	$m^* = 6.4 \times 10^{-29} \text{ g}$
volume da célula unitária <sup>(c)</sup>	$v_{CEL} = 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$
tempo de relaxação característico dos fonons-LO <sup>(d)</sup>	$= 10 \text{ ps}$

(a) J.L.T. Waugh, G. Dolling - Phys. Rev., 132, 6, 2410-2412 (1963)

(b) S. Visvanathan - Phys. Rev., 120, 2, 376-380 (1960)

(c) R. Banerjee, Y.P. Varshni, Canadian Journal of Physics, 47, 451-462 (1969)

(d) A.R. Vasconcellos, R. Luzzi, Sol. State Comm., 44, 7, 1019-1024 (1982)

(e) B.R. Nag, "Theory of Electrical Transport in Semiconductors" (Pergamon Pres, 1972)

TABELA III.2 - Parâmetros característicos para o AsGa.

A figura III.4 mostra as curvas para os coeficientes  $S_{\vec{q}}^{(\mp)}$  em termos de quantidades reduzidas adimensionais

$$S_{\vec{q}}^{(\mp)} = S_{\vec{q}}^{(\mp)} / \omega_0, \quad \vartheta = \left( \frac{\hbar}{2m^* \omega_0} \right)^{1/3} q \quad (57)$$

sendo  $\omega_0$  a frequência dos fonons LO no centro de zona de Brillouin, usando parâmetros típicos do AsGa, relacionados na tabela III.2, cuja estrutura característica para as curvas de dispersão das frequências dos fonons, LO e A, está mostrado na figura III.2. Foram traçadas para os valores típicos de  $I_0 = 10^{10}$  erg/cm<sup>2</sup>s = 1 kw/cm<sup>2</sup> para a intensidade do laser,  $\Omega_{\vec{S}_L} = 3.2\omega_0$  para a frequência do laser,  $N/V = 10^{17}$  elétrons/cm<sup>3</sup> para a concentração eletrônica,  $T_e = 300K$  para a quase-temperatura dos elétrons, considerando um ângulo mais favorável ( $\theta_{\vec{S}_L, \vec{q}} \approx 90^\circ$ ) e desprezando a dispersão para as frequências dos fonons-LO ( $\omega_{\vec{q}} \approx \omega_0$ ). Como se pode observar da eq. (56), a intensidade do laser e a concentração dos portadores afetam unicamente a altura das curvas. Nota-se, para os valores dados, que o coeficiente  $S_{\vec{q}}^{(+)}$  é cerca de quatrocentas vezes menor do que  $S_{\vec{q}}^{(-)}$ , o que prioriza a absorção. Também se observa que as curvas  $S_{\vec{q}}^{(\mp)}$  se distribuem por uma estreita região do espaço  $\vec{q}$ , correspondentes à pequenos valores de  $\vec{q}$ , onde a interação com o laser apresenta valores de pico ( $v \approx 1.3$  para  $S_{\vec{q}}^{(-)}$  e  $v \approx 1.8$  para  $S_{\vec{q}}^{(+)}$ ), se comparados ao valor  $v \approx 21$  para o extremo de zona de Brillouin. Portanto, pequenos valores de  $\vec{q}$ , nas imediações do centro da zona de Brillouin, apresentam forte absorção de energia do laser, enquanto que para a maior parte de zona, abrangendo valores intermediários e grandes de  $\vec{q}$ , a absorção é muito fraca. Desta forma, existe uma região privilegiada do espaço recíproco, onde um reduzido número de modos, se comparado a zona inteira, absorvem energia do laser. Isto grosseiramente representa menos de  $10^{-3}$  dos modos

de toda a zona de Brillouin, implicando que o mecanismo de excitação que estamos usando é pouco eficiente, resultado da restrição sobre a conservação de energia e momentum nos processos de absorção de radiação por mediação dos elétrons.

Por fim, a figura III.5 mostra a curva para o coeficiente  $A_{\vec{q}}$ , também em grandezas reduzidas adimensionais em termos da transformação (57), para as mesmas concentração e temperatura. Vemos que está centrado em torno de  $v \approx 0.5$  e também distribuído por uma região restrita do espaço recíproco. Nas condições em que foi calculado, está associado a um típico termo de relaxação para o sistema de elétrons, podendo se associar à um termo de bombeamento na condição em que  $\beta_e < \beta_0$ .

O coeficiente associado à contribuição linear do termo anarmônico, (43ii), que assegura a relaxação de energia dos fônons-LO ao reservatório térmico via fônons A, depois de alguns cálculos e aproximações, apresentados no apêndice E, resulta na forma aproximada:

$$B_{\vec{q}} \simeq \frac{|\tilde{C}_{\vec{q}}|^2 V}{2\pi \beta_0^e \hbar^4 v_s^3} \quad (58)$$

onde  $v_s$  é a velocidade do som no meio, resultante da aproximação de Debye, com  $\omega_p^A = v_s |\vec{p}|$ . A quantidade  $|\tilde{C}_{\vec{q}}|^2$ , relacionada aos elementos de matriz do Hamiltoniano de interação anarmônica, até aqui mantida em aberto, pode ser estimada através da aproximação do tempo de relaxação

$$B_{\vec{q}} \{1 + 2\frac{1}{q} - 2\frac{1}{q} e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{q}}}\} \simeq - \frac{2\frac{1}{q} - 2\frac{1}{q^0}}{\tilde{C}_{\vec{q}}} \quad (59)$$

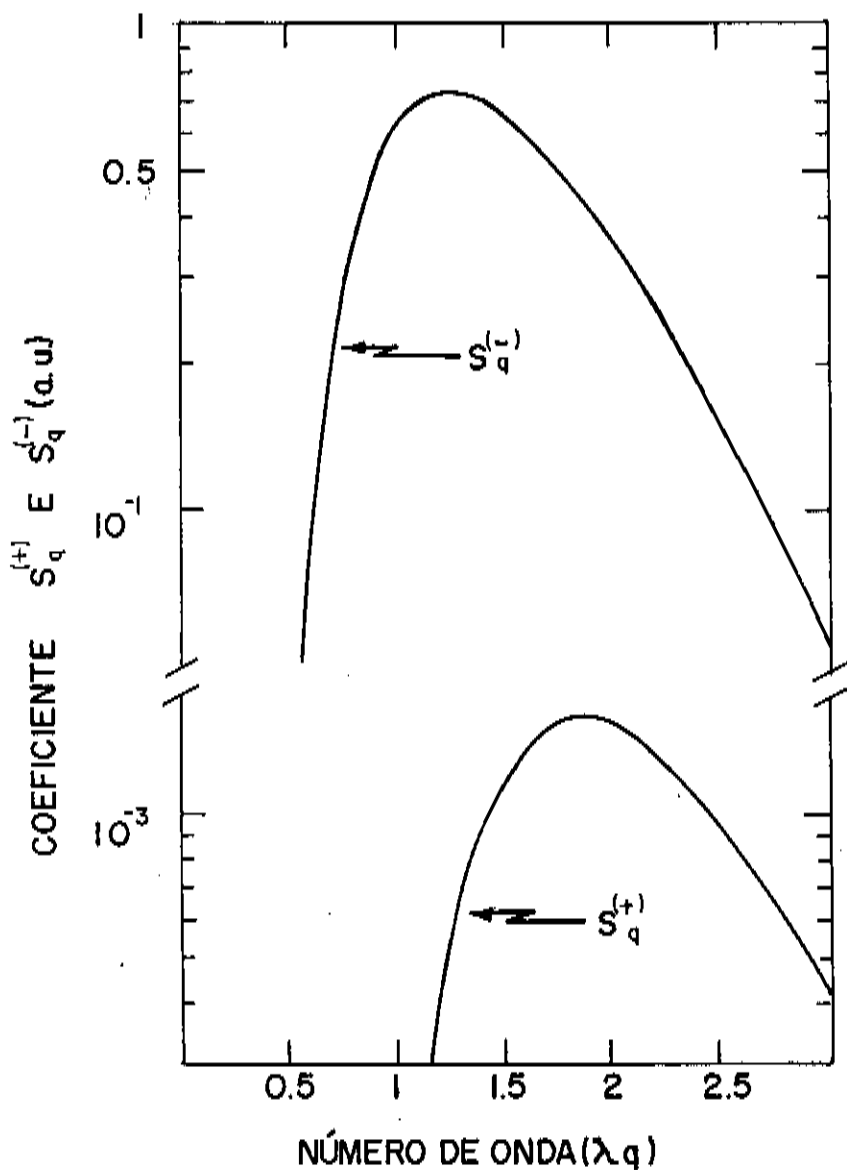


FIG. III.4 - Gráfico dos coeficientes  $S_q^{(\mp)}$ , associados ao bombeamento de energia do laser aos fonons-L0, contra o número de onda. O fator de escala é  $\lambda = 1/\hbar/2m\omega_0$  e vale  $38.04 \text{ \AA}$  para AsGa.

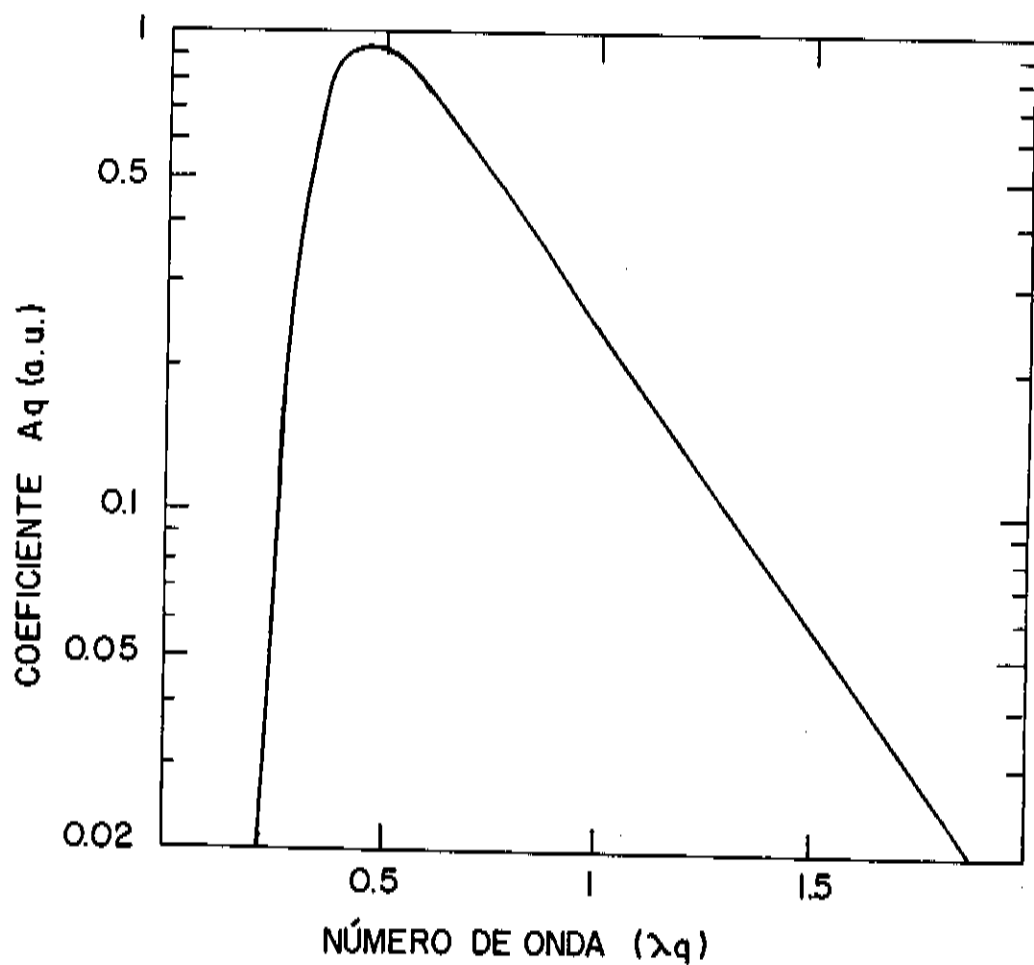


FIG. III.5 - Curva do coeficiente  $A_q$ , associado à efeitos de relaxação devidos à interação elétron-fonon LO, contra número de onda (fator de escala  $\lambda = 38.04 \text{ \AA}$ ).

onde  $\tau_q$  é o tempo de relaxação para os fonons-LO e  $v_q^0$  é a distribuição destes no equilíbrio, à temperatura do banho. Resulta de (59) que

$$B_q = v_q^0 / \tau_q \quad (60)$$

que substituído em (58) fornece:

$$|\tilde{C}_q|^2 = \frac{2\pi \beta_0^2 \hbar^4 v_s^3 v_q^0}{V \tau_q} \quad (61)$$

Isto completa a análise dos coeficientes associados aos termos lineares em (42).

## 6. Proposta de um modelo simplificado para estimar as populações de fonons-LO.

No sentido de obter algum resultado quantitativo do sistema de equações não-lineares (42) para as populações de fonons-LO no estado estacionário, devemos recorrer à alguma modelagem do sistema. Basicamente esta consiste em reduzir todos os modos da zona de Brillouin à dois conjuntos relevantes de modos representativos, com aproximação à um modelo à dois modos degenerados, com o qual esperamos obter uma versão simplificada do sistema (42). Temos dois argumentos viáveis para justificar esta modelagem. Primeiro, como está ilustrado nas figuras III-4 e III-5, o bombeamento de energia do laser para o sistema, sob mediação mútua de elétrons e fonons-LO, representado pelos coeficientes  $S_q^{(\mp)}$ , mais as trocas diretas via interação de Fröhlich, com absorção ou relaxação representado pelo coeficiente  $A_q$ , são seletivas no sentido de que a

absorção efetiva ocorre em uma região restrita e de pequenos valores para os modos dos fonons-LO. Todos os demais modos, em termos de variáveis reduzidas adimensionais, situados no intervalo intermediário de  $v \approx 2$  até  $v \approx 22$ , permanecem praticamente inalterados durante o processo. Segundo, os coeficientes  $X_{\vec{q}s}^{(-)}$  e  $Z_{\vec{q}s}^{+}$ , associados aos termos bilineares tem o efeito de transferir a energia dos modos com pequenos valores de  $q$  para aqueles com valores mais altos de  $q$ , desembocando nos modos situados no extremo da zona de Brillouin, que serão os beneficiários finais deste processo de transferência de energia. Portanto, ficamos, de fato, com dois conjuntos relevantes de modos, que desempenham papel efetivo no processo de absorção, enquanto os demais, na região intermediária, abrangendo quase totalidade da zona, pouca participação tem no processo. Podemos, então, restringir o sistema de equações (42) à somente estes dois conjuntos de modos, aqueles com valores de  $q$  situados na região onde a absorção é efetiva, por exemplo, àqueles valores para os modos que caem à  $e^{-1}$  do valor de pico de  $S_{\vec{q}}^{(-)}$  (fig. III.4) e o outro conjunto que abrange os modos que diferem em frequência dos valores dos modos do extremo de zona de Brillouin, por digamos, no máximo, por menos do que 10% da largura de todo o espectro de frequências. Por fim, dois modos, um no primeiro conjunto, na região de valores reduzidos de  $\vec{q}$ , e outro no segundo conjunto, os modos do extremo da zona, são escolhidos como representativos para todos os outros modos em cada conjunto. Estamos, desta forma, recorrendo à um modelo simplificado de dois modos, com uma degenerescência, para cada modo representativo, igual ao número de modos em cada conjunto relevante. Deve-se salientar que este é um tratamento para o problema que reflete um comportamento qualitativo, com resultados quantitativos grosseiros nas estimativas.

Os dois modos representativos que escolhemos, para ilus

trar cada conjunto, são, em unidades reduzidas adimensionais,  $v \approx 1.2$  na região dos modos alimentados e  $v \approx 21$  no extremo da zona. Os intervalos estabelecidos para ambos estes conjuntos de modos relevantes são  $0.5 < v < 1.8$  num caso e  $20 < v < 22$  no outro caso, trabalhando com os parâmetros do AsGa. Para construir as equações conforme esta modelagem, vamos denotar por  $q$  o número de onda representativo da região dos modos pequenos e por  $Q$  àqueles do extremo da zona. É claro que, devido à simetria do modelo, temos de considerar de fato quatro modos,  $\pm \vec{q}$  e  $\pm \vec{Q}$ , nas somas dos termos oriundos da 4ª ordem na teoria de relaxação, mas somente dois modos na população dos fonons-L0, pois  $v_{-\vec{q}} = v_{\vec{q}}$  e  $v_{-\vec{Q}} = v_{\vec{Q}}$ .

Para simplificar a notação, vamos introduzir as seguintes abreviações nos termos com soma na equação (42):

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{s}, \vec{q}}^{(1,0)} &\equiv (1 + \gamma_q) \gamma_s - \gamma_q (1 + \gamma_s) e^{\beta_{1,0} \hbar (\omega_q - \omega_s)} \\ \chi_{\vec{s}, \vec{q}}^L &\equiv (1 + \gamma_q) (1 + \gamma_s) - \gamma_q \gamma_s e^{\beta_{1,0} \hbar (\omega_q + \omega_s)} \end{aligned} \quad (62)$$

e que satisfazem, devido à simetria de inversão de centro na zona de Brillouin, as condições:

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{q}, \vec{s}}^{(1,0)} &= - \gamma_{\vec{s}, \vec{q}}^{(1,0)} e^{\beta_{1,0} \hbar (\omega_q - \omega_s)} \\ \chi_{\vec{q}, \vec{s}}^L &= \chi_{\vec{s}, \vec{q}}^L \end{aligned} \quad (63)$$



e obtemos para a modelagem com dois conjuntos de modos representativos da equação (42) as formas:

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathcal{V}}_q = & A_q \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_q}{\mathcal{V}_q^{(1)}} \right\} + B_q \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_q}{\mathcal{V}_q^{(2)}} \right\} + S_q^{(-)} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_q}{\mathcal{V}_q^{(2)}} \right\} + S_q^{(+)} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_q}{\mathcal{V}_q^{(2)}} \right\} \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{q, \bar{q}}^{(-)} y_{q, \bar{q}}^{(e)} + X_{q, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, q}^{(e)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{q, \bar{q}}^{(-)} y_{q, \bar{q}}^{(e)} + X_{q, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, q}^{(e)}) \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{q, \bar{q}}^{(+)} x_{q, \bar{q}}^{(e)} + X_{q, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, q}^{(e)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{q, \bar{q}}^{(+)} x_{q, \bar{q}}^{(e)} + X_{q, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, q}^{(e)}) \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (Z_{q, \bar{q}} y_{q, \bar{q}}^{(0)} + Z_{q, \bar{q}} y_{\bar{q}, q}^{(0)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (Z_{q, \bar{q}} y_{q, \bar{q}}^{(0)} + Z_{q, \bar{q}} y_{\bar{q}, q}^{(0)}) \quad (641)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathcal{V}}_{\bar{q}} = & A_{\bar{q}} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_{\bar{q}}}{\mathcal{V}_{\bar{q}}^{(1)}} \right\} + B_{\bar{q}} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_{\bar{q}}}{\mathcal{V}_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} + S_{\bar{q}}^{(-)} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_{\bar{q}}}{\mathcal{V}_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} + S_{\bar{q}}^{(+)} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{V}_{\bar{q}}}{\mathcal{V}_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)} + X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)} + X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-)} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)}) \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)} + X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)} + X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+)} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(e)}) \\
 & + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (Z_{\bar{q}, \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(0)} + Z_{\bar{q}, \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(0)}) + \sum_{\{\pm \bar{q}\}} (Z_{\bar{q}, \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(0)} + Z_{\bar{q}, \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(0)}) \quad (6411)
 \end{aligned}$$

onde:

$$\mathcal{V}_{(q, \bar{q})}^{(i)} = (e^{\beta_2 \omega_k \Delta^{(i)}} - 1)^{-1} \quad (65)$$

$$\Delta^{(1)} \equiv \omega_{q, \bar{q}} ; \quad \Delta^{(2)} \equiv \omega_{q, \bar{q}} - \Omega_{\Sigma} ; \quad \Delta^{(3)} \equiv \omega_{q, \bar{q}} + \Omega_{\Sigma}$$

e:

$$\mathcal{V}_{q, \bar{q}}^0 = (e^{\beta_0 \hbar \omega_{q, \bar{q}}} - 1)^{-1} \quad (66)$$

e onde

$$\sum_{\{\pm \vec{q}\}} \quad e \quad \sum_{\{\pm \vec{q}\}}$$

representam as somas sobre os valores de  $\vec{q}$  e  $\vec{Q}$ , compreendidos entre as camadas esféricas correspondentes aos intervalos de valores de modos  $q$  e  $Q$ , entre o mínimo e o máximo de cada conjunto.

Muitos termos e coeficientes das equações (64) serão nulos ou podem ser agrupados devido às condições de simetria. Desta forma, vemos facilmente de (62) que

$$\begin{aligned} y_{-\vec{q}, \vec{q}}^{(2,0)} &= y_{\vec{q}, \vec{q}}^{(2,0)} = 0 \\ y_{-\vec{Q}, \vec{Q}}^{(1,0)} &= y_{\vec{Q}, \vec{Q}}^{(1,0)} = 0 \end{aligned} \quad (67)$$

enquanto que da forma dos coeficientes (43iv)

$$X_{\vec{q}, -\vec{q}}^{(+)} = X_{\vec{Q}, -\vec{Q}}^{(+)} = 0 \quad (68)$$

e

$$X_{\vec{Q}, \vec{Q}}^{(+)} = 0 \quad (69)$$

esta última decorrente quando  $\vec{Q}$  é um vetor do extremo de zona da rede recíproca. Também podem ser desprezados os coeficientes  $A_{\vec{Q}}$  e  $S_{\vec{Q}}^{(\mp)}$  que assumem valores muito pequenos no extremo de zona. Por fim, devido às condições de simetria, os seguintes agrupamentos se verificam:

$$X_{\vec{0}, \pm \vec{q}}^{(-)} = e^{\beta_2(t) \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{0}})} X_{\vec{q}, \pm \vec{0}}^{(-)}$$

$$X_{\vec{0}, \pm \vec{q}}^{(+)} = X_{\vec{q}, \pm \vec{0}}^{(+)}$$

$$Z_{\vec{0}, \pm \vec{q}} = e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{0}})} Z_{\vec{q}, \pm \vec{0}}$$

$$y_{-\vec{q}, \vec{0}}^{(1,0)} = y_{\vec{q}, \vec{0}}^{(1,0)} = e^{-\beta_{(1,0)} \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{0}})} y_{\vec{0}, \vec{q}}^{(1,0)}$$

$$x_{-\vec{q}, \vec{0}}^{(2)} = x_{\vec{q}, \vec{0}}^{(2)} = x_{\vec{0}, \vec{q}}^{(2)} \quad (70)$$

Desta forma, o par de equações (64) se reduz à:

$$\begin{aligned} \dot{\nu}_{\vec{q}} = & A_{\vec{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(0)}} \right\} + B_{\vec{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(0)}} \right\} + \sum_{\vec{q}}^{(-)} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(0)}} \right\} + \sum_{\vec{q}}^{(+)} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(0)}} \right\} \\ & + \sum_{\{\pm \vec{0}\}} (X_{\vec{q}, -\vec{0}}^{(-)} + X_{\vec{q}, \vec{0}}^{(-)}) y_{\vec{0}, \vec{q}}^{(1)} + \sum_{\{\pm \vec{0}\}} (X_{\vec{q}, -\vec{0}}^{(+)} + X_{\vec{q}, \vec{0}}^{(+)}) x_{\vec{0}, \vec{q}}^{(2)} \\ & + \sum_{\{\pm \vec{q}\}} X_{\vec{q}, \vec{q}}^{(+)} x_{\vec{q}, \vec{q}}^{(2)} + \sum_{\{\pm \vec{0}\}} (Z_{\vec{q}, -\vec{0}} + Z_{\vec{q}, \vec{0}}) y_{\vec{0}, \vec{q}}^{(0)} \end{aligned} \quad (711)$$

$$\begin{aligned} \dot{\nu}_{\vec{0}} = & B_{\vec{0}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{0}}}{\nu_{\vec{0}}^{(0)}} \right\} - \sum_{\{\pm \vec{q}\}} (X_{\vec{q}, -\vec{0}}^{(-)} + X_{\vec{q}, \vec{0}}^{(-)}) y_{\vec{0}, \vec{q}}^{(1)} \\ & + \sum_{\{\pm \vec{q}\}} (X_{\vec{q}, -\vec{0}}^{(+)} + X_{\vec{q}, \vec{0}}^{(+)}) x_{\vec{0}, \vec{q}}^{(2)} - \sum_{\{\pm \vec{q}\}} (Z_{\vec{q}, -\vec{0}} + Z_{\vec{q}, \vec{0}}) y_{\vec{0}, \vec{q}}^{(0)} \end{aligned} \quad (7211)$$

As somas sobre os modos em cada conjunto ou região no espaço recíproco são entendidas, dentre desta modelagem, como:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\{\vec{q}\}} (X_{\vec{q}-\vec{Q}}^{(-)} + X_{\vec{q},\vec{Q}}^{(-)}) y_{\vec{Q},\vec{q}}^{(e)} &= (X_{\vec{q}-\vec{Q}}^{(-)} + X_{\vec{q},\vec{Q}}^{(-)}) y_{\vec{Q},\vec{q}}^{(e)} \sum_{\{\vec{q}\}} \\
 &= (X_{\vec{q}-\vec{Q}}^{(-)} + X_{\vec{q},\vec{Q}}^{(-)}) y_{\vec{Q},\vec{q}}^{(e)} \frac{V}{8\pi^3} \int_{\text{CAMADA}} d^3\vec{q} \\
 &= (X_{\vec{q}-\vec{Q}}^{(-)} + X_{\vec{q},\vec{Q}}^{(-)}) y_{\vec{Q},\vec{q}}^{(e)} \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (q_{\text{MAX}}^3 - q_{\text{MIN}}^3) \\
 &= (X_{\vec{q}-\vec{Q}}^{(-)} + X_{\vec{q},\vec{Q}}^{(-)}) y_{\vec{Q},\vec{q}}^{(e)} S_{\vec{q}} \quad (73)
 \end{aligned}$$

onde  $q_{\text{min}}$  é o limite inferior e  $q_{\text{max}}$  é o limite superior dos modos na região, com

$$S_{\vec{q}} = \frac{V}{8\pi^3} (q_{\text{MAX}}^3 - q_{\text{MIN}}^3) \quad (74)$$

representando a degenerescência dos modos na região. Obtemos assim, para o conjunto (72) a forma final:

$$\begin{aligned}
\dot{\nu}_{\bar{q}} = & A_{\bar{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\bar{q}}}{\nu_{\bar{q}}^{(1)}} \right\} + B_{\bar{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\bar{q}}}{\nu_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} + S_{\bar{q}}^{(-)} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\bar{q}}}{\nu_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} + S_{\bar{q}}^{(+)} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\bar{q}}}{\nu_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} \\
& + \tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-) \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} + \tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+ \bar{q}} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} + \tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+ \bar{q}} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} + \tilde{Z}_{\bar{q}, \bar{q}}^{\bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} \quad (751)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\nu}_{\bar{q}} = & B_{\bar{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\bar{q}}}{\nu_{\bar{q}}^{(2)}} \right\} - \tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(-) \bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} + \tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+ \bar{q}} x_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} - \tilde{Z}_{\bar{q}, \bar{q}}^{\bar{q}} y_{\bar{q}, \bar{q}}^{(2)} \\
& \quad \quad \quad (7511)
\end{aligned}$$

onde :

$$\tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(\mp) \bar{q}} \equiv (X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(\mp)} + X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(\mp)}) S_{\bar{q}}(\bar{q}) \quad (761)$$

$$\tilde{Z}_{\bar{q}, \bar{q}}^{\bar{q}} \equiv (Z_{\bar{q}, \bar{q}} + Z_{\bar{q}, \bar{q}}) S_{\bar{q}}(\bar{q}) \quad (7611)$$

$$\tilde{X}_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+ \bar{q}} \equiv X_{\bar{q}, \bar{q}}^{(+)} S_{\bar{q}} \quad (76111)$$

## 7. Avaliação dos coeficientes dos termos bilineares

Dentro do contexto de modelagem proposta temos agora condições de avaliar, de forma aproximada, os coeficientes  $X_{\vec{s}\vec{q}}^{(\mp)}$  e  $Z_{\vec{s}\vec{q}}$ , na medida que um dos modos indicados é de extremo de zona.

Os coeficientes  $X_{\vec{s}\vec{q}}^{(\mp)}$  de (42iv), tomam a seguinte forma, quando se usa a aproximação (50) e a respectiva delta de conservação:

$$X_{\vec{q}, \pm \vec{Q}}^{(\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 |M_{\vec{Q}}|^2 e^{-\beta_2(\hbar)\hbar(\omega_{\vec{q}} \mp \omega_{\vec{Q}})} \times$$

$$\sum_{\vec{k}} \int_{\vec{k}}^{\text{MB}} \left| \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{q} \mp (\pm \vec{Q})} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \pm \hbar\omega_{\vec{Q}}} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k} \mp (\pm \vec{Q})} - \epsilon_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{\vec{Q}}} \right|^2 \times$$

$$\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q} \mp (\pm \vec{Q})} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar(\omega_{\vec{q}} \mp \omega_{\vec{Q}})) \quad (77)$$

Nas condições da modelagem, desprezando  $|\vec{q}|$  frente à  $|\vec{Q}|$ , e seguindo cálculo similar àquele do apêndice D, obtemos para (76i)

$$\tilde{X}_{\vec{q}, \vec{Q}}^{(\mp)\vec{Q}(\vec{q})} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{q}}|^2 |M_{\vec{Q}}|^2 \frac{4m^*}{\hbar^4} \frac{N}{V} \left( \frac{\beta_2(\hbar)\hbar^2}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{V}{2Q} \times$$

$$\exp \left\{ -\frac{\beta_2(\hbar)\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{Q}{2} + \frac{m^*(\omega_{\vec{q}} \mp \omega_{\vec{Q}})}{\hbar Q} \right)^2 \right\} \times$$

$$\left\{ \left( \frac{1}{\omega_{\vec{q}} + \frac{\hbar}{m^*} \vec{q} \cdot \vec{Q}} - \frac{1}{\omega_{\vec{q}}} \right)^2 + \left( \frac{1}{\omega_{\vec{q}} - \frac{\hbar}{m^*} \vec{q} \cdot \vec{Q}} - \frac{1}{\omega_{\vec{q}}} \right)^2 \right\} \delta_{\vec{Q}}(\vec{q}) \quad (78)$$

Observamos que, por um dos modos envolvidos ser um vector do extremo de zona, o exponencial em (78) resulta ser muito pequena, da ordem de  $10^{-63}$ , e os coeficientes  $\tilde{\chi}_{qQ}^{(\mp)Q(q)}$  podem ser desprezados em (75). Isto significa que o acoplamento entre os modos alimentados pelo laser e aqueles do extremo da zona devidos à interação de Fröhlich na 4ª ordem na teoria de relaxação podem ser desprezados. O mesmo não ocorre porém ao coeficiente  $\chi_{qq}^{(+ )q}$  em (75), que com o uso da aproximação (50) e respectiva delta de conservação, toma, após desenvolvimento similar aquele do apêndice D, a forma:

$$\tilde{\chi}_{\vec{q}\vec{q}}^{(+)\vec{q}} = \frac{(2\pi)^2}{\hbar} \frac{|M_{\vec{q}}|^4}{q^5} \frac{AV}{4\pi^3} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^3 \frac{m^*}{\beta(t)\hbar^2} \times \\ \exp \left\{ - \frac{\beta(t)\hbar^2}{2m^*} \left( q + \frac{m^* \omega_{\vec{q}}}{\hbar} \right)^2 \right\} S_{\vec{q}} \quad (79)$$

com A dado por (51), que está associado ao termo

$$\left( 1 + \frac{2q}{q} \right)^2 - \frac{2q^2}{q} e^{\frac{2\beta(t)\hbar\omega_{\vec{q}}}{\hbar}} \equiv \left( 1 + \frac{2q}{q} (e^{\frac{\beta(t)\hbar\omega_{\vec{q}}}{\hbar} + 1}) \right) \left( 1 - \frac{2q}{2q} \frac{\omega_{\vec{q}}}{q} \right) \quad (80)$$

e representa, para  $T_e = 300k$ , uma relaxação ao sistema de elétrons, como, no caso, o termo associado à  $A_{\vec{q}}$ .

O coeficiente relacionado à interação anarmônica na 4ª ordem de aproximação na teoria de relaxação (a forma (43v)), resulta, com as aproximações e cálculos efetuados no apêndice F, dentro da modelagem seguida, na forma:

$$\bar{Z}_{\vec{q}, \pm \vec{Q}} = \frac{8\pi}{\hbar^4} \frac{|\tilde{C}_{\vec{q}}|^2 |\tilde{C}_{\vec{Q}}|^2}{(\omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{Q}})^2} \frac{2\pi V}{8\pi^3 v_s^3 \beta_0^2 \hbar^2} \frac{\omega_{\vec{Q}}^A - (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}})}{\omega_{\vec{Q}}^A + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}}} \quad (81)$$

e que substituído em (76ii), após substituição de (61) fornece:

$$\bar{Z}_{\vec{q}, \vec{Q}}^{\vec{q}(\vec{Q})} = \frac{8\pi v_{\vec{q}}^0 v_{\vec{Q}}^0}{V \tau_{\vec{q}} \tau_{\vec{Q}}} \frac{\beta_0^2 \hbar^2 v_s^3}{(\omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{Q}})^2} \frac{\omega_{\vec{Q}}^A - (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}})}{\omega_{\vec{Q}}^A + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}}} S_{\vec{q}(\vec{Q})} \quad (82)$$

## 8. Discussão dos resultados

Na medida em que os coeficientes  $\chi_{\vec{q}\vec{Q}}^{(+)\vec{Q}(\vec{q})}$  são desprezíveis, (75) assume a forma:

$$\begin{aligned} \dot{\nu}_{\vec{q}} = & A_{\vec{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(1)}} \right\} + B_{\vec{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(0)}} \right\} + S_{\vec{q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\lambda_{\vec{q}}} \right\} \\ & + \tilde{\chi}_{\vec{q}, \vec{q}}^{(+)\vec{q}} \left\{ 1 + \frac{\nu_{\vec{q}}}{\gamma} (e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{q}} + 1)} + 1) \right\} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(1)}} \right\} \\ & + \tilde{Z}_{\vec{q}, \vec{Q}}^{\vec{Q}} \left\{ (1 + \frac{\nu_{\vec{q}}}{\gamma}) \nu_{\vec{Q}} - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\gamma} (1 + \frac{\nu_{\vec{Q}}}{\gamma}) e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}})} \right\} \end{aligned} \quad (891)$$

$$\dot{\nu}_{\vec{Q}} = B_{\vec{Q}} \left\{ 1 - \frac{\nu_{\vec{Q}}}{\nu_{\vec{Q}}^{(0)}} \right\} - \tilde{Z}_{\vec{q}, \vec{Q}}^{\vec{q}} \left\{ (1 + \frac{\nu_{\vec{q}}}{\gamma}) \nu_{\vec{Q}} - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\gamma} (1 + \frac{\nu_{\vec{Q}}}{\gamma}) e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{Q}})} \right\} \quad (8911)$$



onde introduzimo

$$S_{\vec{q}} \equiv S_{\vec{q}}^{(-)} + S_{\vec{q}}^{(+)} \quad (90)$$

$$\lambda_{\vec{q}}^{-1} = \frac{1}{\alpha_{\vec{q}} + 1} \left\{ \frac{\alpha_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}^{(2)}} + \frac{1}{\nu_{\vec{q}}^{(3)}} \right\} \quad (91)$$

com:

$$\alpha_{\vec{q}} = S_{\vec{q}}^{(-)} / S_{\vec{q}}^{(+)} \quad (92)$$

Nas condições que estabelecemos ( $T_e = 300\text{k}$  e  $\Omega_{S_L} = 3.2\omega_0$ )  $\lambda_{\vec{q}}$  é sempre negativo.

Consideremos, inicialmente, o caso completamente linearizado, onde são negligenciados os termos com  $\tilde{X}_{qQ}^{(+)} q$  e  $\tilde{Z}_{qQ}^{(q)}$  em (89). Obtemos então:

$$\begin{aligned} \dot{\nu}_{\vec{q}} &= a_{\vec{q}} - b_{\vec{q}} \nu_{\vec{q}} \\ \dot{\nu}_{\vec{q}} &= B_{\vec{q}} - \frac{B_{\vec{q}} \nu_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}} = B_{\vec{q}} - \frac{\nu_{\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{q}}} \end{aligned} \quad (93)$$

com:

$$\begin{aligned} a_{\vec{q}} &= A_{\vec{q}} + B_{\vec{q}} + S_{\vec{q}} \\ b_{\vec{q}} &= \frac{A_{\vec{q}}}{\nu_{\vec{q}}} + \frac{1}{\epsilon_{\vec{q}}} + \frac{S_{\vec{q}}}{\lambda_{\vec{q}}} \end{aligned} \quad (94)$$

As equações (93) podem ser integradas e fornecem as soluções, com  $T_e$  constante:

$$\begin{aligned} \nu_{\vec{q}} &= \frac{a_{\vec{q}}}{b_{\vec{q}}} (1 - e^{-\frac{b_{\vec{q}} t}{\tau_{\vec{q}}}}) + \nu_{\vec{q}}^0 e^{-\frac{b_{\vec{q}} t}{\tau_{\vec{q}}}} \\ \nu_{\vec{Q}} &= \nu_{\vec{Q}}^0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\vec{Q}}}}) + \nu_{\vec{Q}}^0 e^{-\frac{t}{\tau_{\vec{Q}}}} \end{aligned} \quad (95)$$

que mostram que se pode atingir um estado estacionário com valores  $a_{\vec{q}}/b_{\vec{q}}$  para  $\nu_{\vec{q}}$  e  $\nu_{\vec{Q}}^0$  para  $\nu_{\vec{Q}}$  para tempos muito maiores do que os tempos de relaxação característicos  $b_{\vec{q}}^{-1}$  e  $\tau_{\vec{Q}}$ . A figura III.6 mostra valores estacionários na população dos fonons-LO alimentados, em termos do número de onda, para algumas intensidades do laser abaixo do limiar crítico linear, acima do qual  $\nu_{\vec{q}}$  tende a infinito. Isto é um resultado espúrio e simplesmente significa que acima do limiar de intensidade nenhum estado estacionário é atingido, mas  $\nu_{\vec{q}}$  segue um crescimento contínuo no tempo, linearmente para  $b_{\vec{q}} = 0$  e exponencialmente para  $b_{\vec{q}} < 0$ .

A figura III.7 mostra as curvas, no estado estacionário, para a população de fonons-LO, no modo representativo daqueles alimentados pelo laser ( $\nu \approx 1.2$ , em unidade reduzidas adimensionais), contra valores da intensidade do laser quando os coeficientes dos termos não-lineares são incluídos. O gráfico abrange a região intermediária de intensidades do laser onde ocorre a explosão do linear (linha achuriada), mostrando também a correção devido aos termos não-lineares (linha cheia), que já se tornam sensíveis nesta escala.

Contudo, a não-linearidade começa realmente a adquirir relevância na região de altas intensidades da fonte, onde, a partir de um certo valor ( $\sim 12 \text{ TW/cm}^2$  nas condições dadas) os modos

do extremo da zona passam a ser brusca e preferencialmente alimentados, passando à subtrair a energia dos modos de menor número de onda. Conforme está ilustrado na figura III.8, nessa região, os modos que recebem diretamente a energia do laser atingem um nível de saturação, com uma população da ordem de  $1.6 \times 10^5$ , enquanto àqueles do extremo da zona vão sendo amplificados, aumentando suas populações, linearmente com a intensidade do laser. Como mostra a figura III.8, tal crescimento é muito abrupto, dando lugar à que ocorra uma grande amplificação para pequenos incrementos da intensidade do laser acima do valor limite ( $\sim 12 \text{ TW/cm}^2$ ). Nestas condições de alta excitação é fácil deduzir as seguintes formas assintóticas para as populações de fonons-LO no estacionário:

$$\nu_q \sim \frac{1}{\sum_{\bar{q}, \bar{Q}} \bar{S}_{\bar{Q}} (e^{\beta_0 \hbar (\omega_q - \omega_{\bar{Q}})} - 1)} \quad (96)$$

para as populações de modos alimentados, e

$$\nu_{\bar{Q}} \sim \nu_q \bar{S}_{\bar{Q}} \frac{S_q}{S_{\bar{Q}}} \left\{ \frac{S_q}{|\lambda_q|} - \left( \frac{A_q}{\nu_q \bar{S}_q} + \frac{1}{\bar{S}_q} + \frac{\sum_{\bar{q}, \bar{Q}}^{(H)} \bar{S}_{\bar{Q}} \nu_{\bar{q}}}{\nu_q} \right) \right\} \quad (97)$$

para àqueles do extremo de zona, com  $g_{\bar{q}}^e = e^{\beta_e \hbar \omega_{\bar{q}}} + 1$ , e lembrando que  $S_{\bar{q}}$  aumenta linearmente com a intensidade do laser. A forma (97) nos fornece uma estimativa do valor limite que deve ter a intensidade do laser, a partir do qual os modos do extremo da zona passam a ser fortemente populados. Para  $T_e = 300\text{K}$ ,  $\Omega_{SL}^+ = 3.2\omega_0$ , e concentração de  $10^{17}$  elétrons/cm<sup>3</sup>, isto está na casa das dezenas de  $\text{TW/cm}^2$  calculadas. Desta forma, vemos que as não-linearidades, como resultado da relaxação para o banho e para os elétrons, permitem atingir, para qualquer intensidade do laser, um estado esta

cionário.

Por outro lado, é desejável obter alguma informação acerca da dependência temporal das soluções do sistema (89). A solução para  $v_q$  está mostrada graficamente nas curvas da figura III.9 para alguns valores da intensidade do laser. Basicamente, para intensidades de até  $2\text{GW}/\text{cm}^2$ , o estado estacionário é atingido em tempos de ordem de picossegundos. Desta forma, o sistema pode evoluir para estados estacionários para pulsos de laser cuja duração é da ordem de nanossegundos.

Para finalizar, é importante frisar, como já foi dito anteriormente, que a modelagem e as aproximações que foram feitas nos fornecem somente uma estimativa grosseira do problema, mas confiamos que ela contenha a descrição qualitativa adequada. Outro ponto importante é que a quase-temperatura dos elétrons foi tomada como constante e igual àquela do banho, entrando então unicamente como um parâmetro, pois evitamos a equação de evolução da energia dos elétrons (e consequentemente de sua quase-temperatura) que acompanha a equação de evolução das populações de fonons-LO. Acreditamos que esta quase-temperatura do sistema de elétrons deve aumentar com a intensidade do laser, mas de qualquer forma seu efeito modificaria unicamente os resultados numéricos, sem introduzir diferenças qualitativas significativas. Também se verificou que valores muito altos de intensidade do laser são necessários para que os efeitos não-lineares sejam notáveis. No caso do semicondutor polar, tomando o AsGa como prototipo, isto corresponde a situações extremas que não são experimentalmente acessíveis. Mesmo um laser operando com pulsos da ordem de nanossegundos bombearia para o sistema energias da ordem de dezenas de  $\text{Joules}/\text{cm}^3$ , que levariam a um superaquecimento da amostra e eventual fusão do material. Tais níveis de intensidade de fonte decorrem da ineficácia do método de bombeamento usado para transferir energia ao sis

tema. Contudo, acreditamos que a modelagem desenvolvida, embora tenha frustrado nossas expectativas quanto ao semicondutor, mostra que as não-linearidades introduzem efeitos novos e interessantes e que a sistemática desenvolvida deve ter sucesso, quantitativamente, em sistemas de matéria condensada energizada através de processos mais eficientes de excitação, sistemas biológicos como àquele de Fröhlich e mesmo semicondutores sob a ação de campos elétricos intensos.

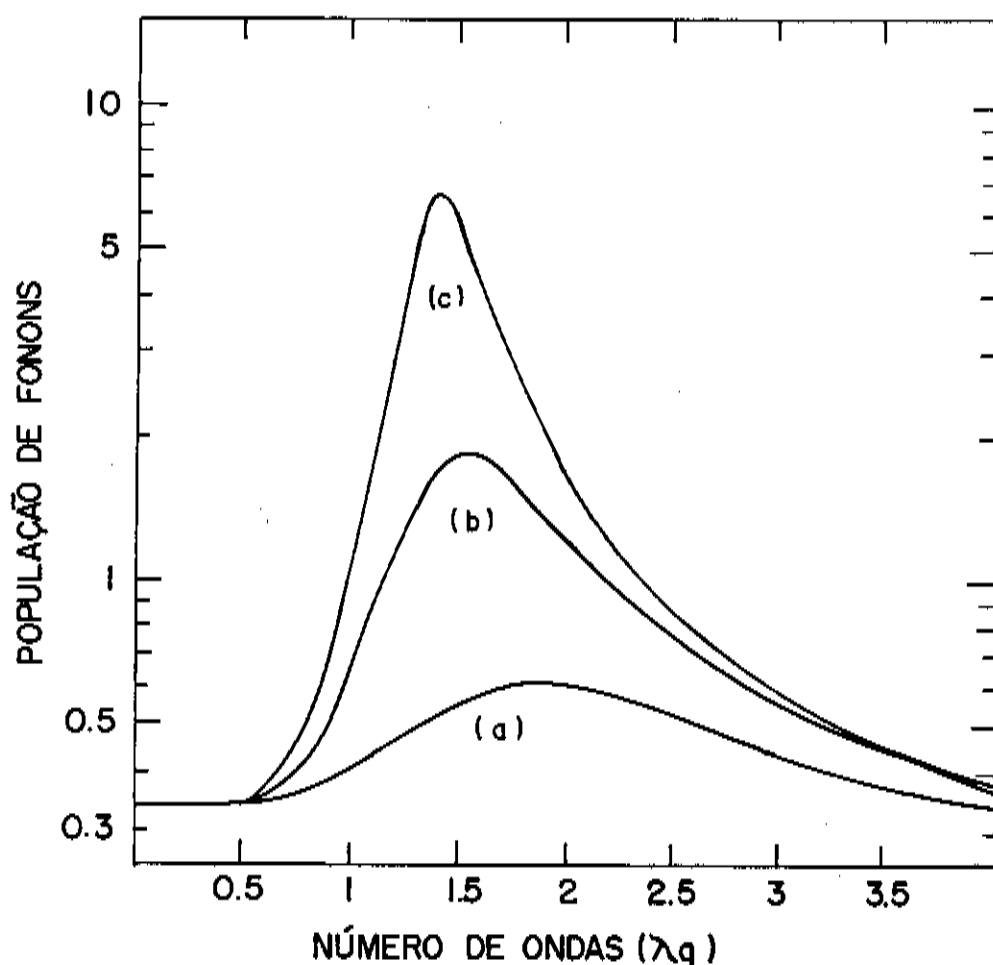


FIG. III.6 - População de fonons-LO no estado estacionário para diversos valores de intensidade do laser, abaixo do limiar crítico linear contra número de onda ( $\lambda=38.04\text{\AA}$ ): a)  $0.1\text{GW/cm}^2$ , b)  $0.5\text{GW/cm}^2$ , c)  $1\text{GW/cm}^2$ .

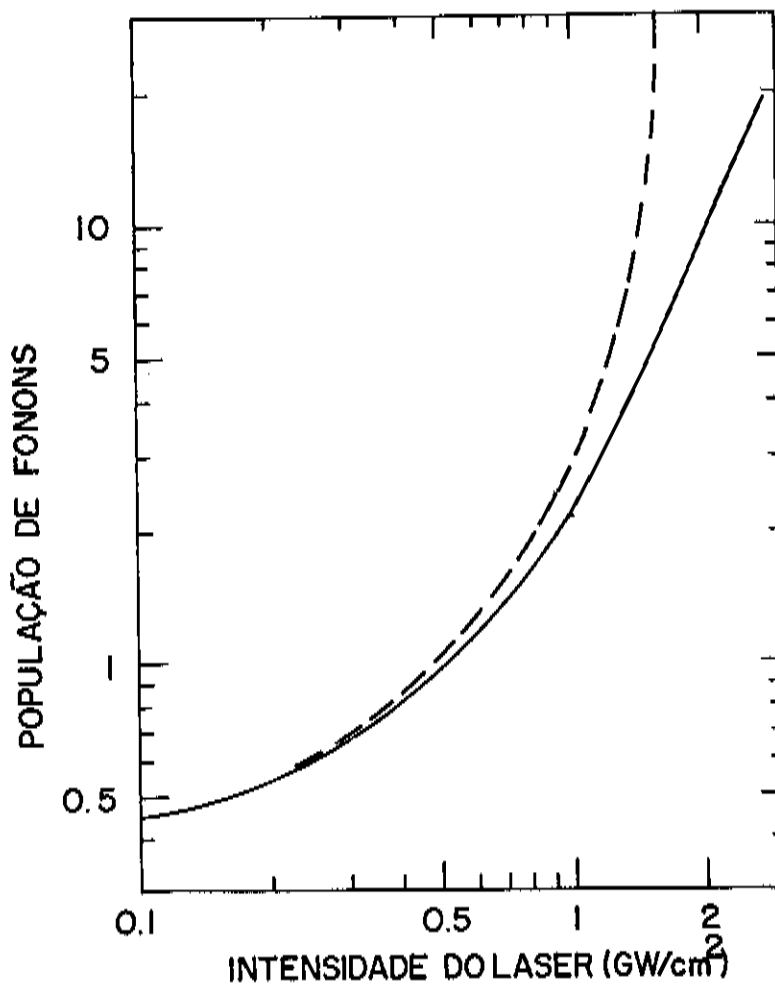


FIG. III.7 - População de fonons-LO bombeados pelo laser, no estado estacionário contra intensidade do laser. Curva achuriada quando efeitos não-lineares são desprezados e a curva cheia, que inclui o efeito não-linear.

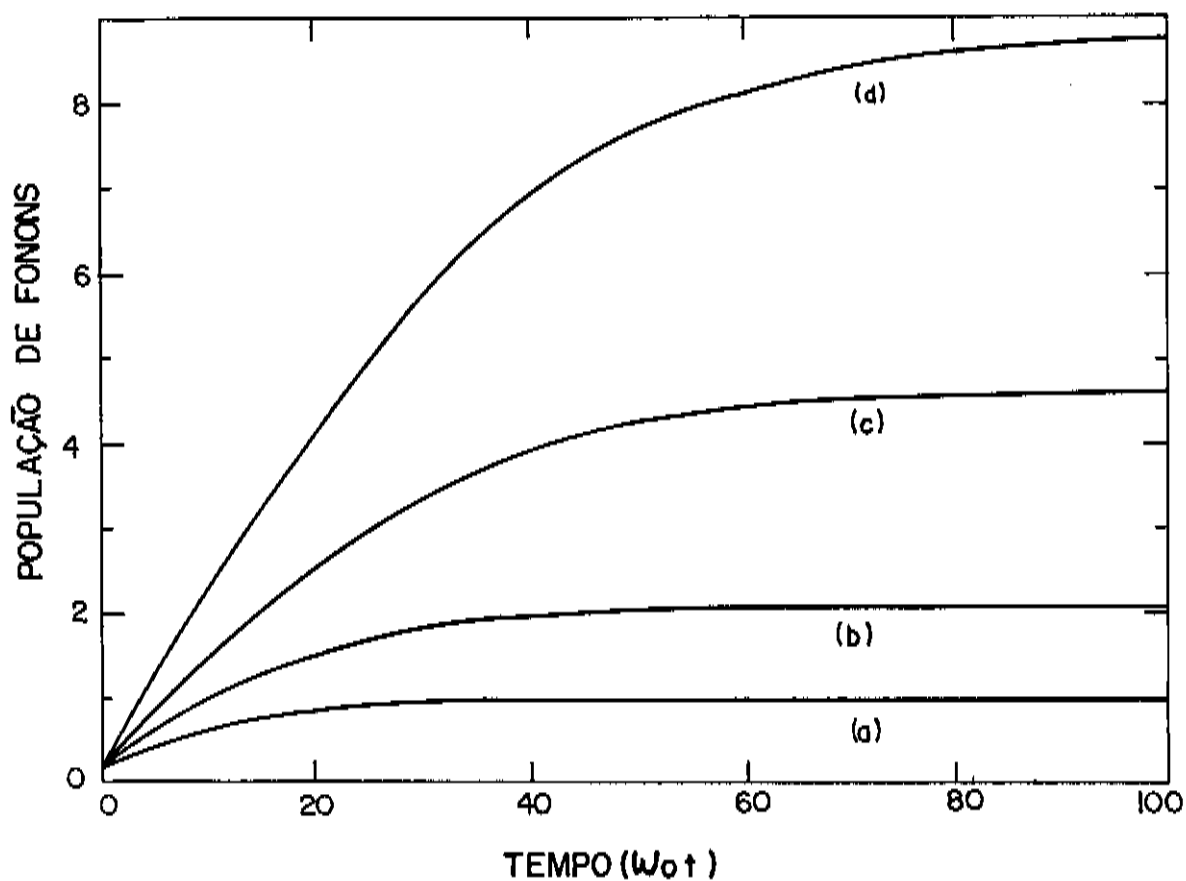


FIG. III.9 - Evolução temporal para os fonons LO diretamente alimentados do laser para diversas intensidades  
 a) 0.5 GW/cm²; b) 1 GW/cm²; c) 1.5 GW/cm²; d) 2 GW/cm²  
 no AsGa. ( $\omega_0^{-1} = 1.85 \times 10^{-13}$  s).



## CAPÍTULO IV

## CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Como acabamos de ver, partindo do algoritmo de ensemble de Gibbs e seguindo um procedimento variacional, que segue a linha de pensamento de Jaynes, e no qual é introduzida a irreversibilidade por uma hipótese ad hoc e feita uma conexão com uma termodinâmica generalizada, constroi-se um operador estatístico de não-equilíbrio que nos leva à elaboração de uma teoria de transporte quântica não-linear, capaz de lidar com sistemas de muitos corpos longe do equilíbrio termodinâmico. Foi de fundamental importância nesta elaboração, a separação do Hamiltoniano na forma II-38, junto com a propriedade II-47 (a condição de simetria de Zubarev-Peletninskii), que permitiu que se chegasse à formular equações de evolução não-lineares e não-Markovianas na forma de uma expansão nas interações fracas para as macrovariáveis do sistema, tratadas como médias no sentido de Bogoliúbov de um conjunto de variáveis dinâmicas escolhidas para descrever o sistema em um estágio apropriado. Estas equações de evolução, usando uma terminologia de Mori<sup>29</sup>, são compostos de um termo de precessão oriundo de  $H_0$ , uma correção de primeira ordem em  $H_1$  e efeitos de relaxação (de segunda ordem em  $H_1$  para cima), apresentadas numa forma que lembra a representação de interação da mecânica quântica. Esta é a essência da formulação de Zubarev ao OENE, cujas principais vantagens são a transparência e fácil aplicabilidade às situações físicas reais, além da utilidade na discussão de questões teóricas fundamentais em mecânica estatística de não-equilíbrio.

As equações de evolução da teoria de transporte são constituidas na forma de uma série de quantidades, as integrais de co-

lisão II-57 contendo efeitos de memória, seguindo um processo elaborado em ordens crescentes de iteração do OENE. Em uma etapa seguinte estes efeitos de memória, contidos nos  $\Omega^{(n)}$ , são transferidos a um operador de evolução (que chamamos  $\mathcal{G}$ , eq. II-64), que nos permite reorganizar estas integrais de colisão com memória em um novo conjunto de integrais de colisão, os  $J^{(n)}$  das equações II-88-90, instantâneos no tempo. Isto sugere que cada  $\Omega^{(n)}$  ( $n \geq 2$ ) das equações II-57, seja tratado como um funcional de todos os  $J^{(m)}$  ( $m \geq 2$ ), na forma  $\Omega^{(n)} = \Omega^{(n)}\{J^{(m)}\}$ ,  $n, m \geq 2$ , como está ilustrado na tabela II.1, de tal forma que os  $J^{(m)}$  ( $m \geq n$ ) carregam os efeitos de memória de cada  $\Omega^{(n)}$  em termos de ordens crescentes na intensidade de interação. É importante ressaltar que a expansão é obtida pelo rearranjo das séries de perturbação para as equações de evolução sem quaisquer hipóteses no que se refere à natureza Markoviana dos processos e portanto levando em conta plenamente os efeitos de memória. Foram dadas expressões explícitas até a 4ª ordem, tanto aos  $\Omega^{(n)}$  (eq. II-57), como para os  $J^{(n)}$  (eq. II-88 à II-90).

As integrais de colisão  $J^{(n)}$  apresentam características interessantes. Primeiro, se mostra que na assim chamada teoria linear de relaxação, que consiste em reter contribuições até à 2ª ordem em  $H_1$ , isto é, mantendo somente  $J^{(0)}$ ,  $J^{(1)}$  e  $J^{(2)}$ , as equações de transporte são Markovianas. Os efeitos de memória estão contidos nas integrais de colisão com  $n > 2$ . É mostrado também que a produção de entropia é no mínimo de 2ª ordem na intensidade de interação, e portanto Markoviana até essa ordem. Segundo, as integrais de colisão  $J^{(n)}$ ,  $n \geq 3$ , são basicamente compostas de três tipos de contribuições. Uma é o resultado direto das colisões no sentido de poder ser identificado com os termos de uma série de Born de ordem  $n$  na teoria de perturbação mediada sobre o estado estatístico definido pelo operador auxiliar  $\bar{p}(t, 0)$ . Esta contribuição, particularmente, se assemelha em  $J^{(2)}$  à "golden rule" da mecânica

quântica mediada sobre o ensemble de não-equilíbrio. Outro conjunto de contribuições (contidos em  $(2)J^{(2)}$ ,  $(3)J^{(3)}$  e  $(4)J^{(4)}$  na tabela II.1) resulta de variações nas  $n-1$  integrais de colisão anteriores devido à variação das macrovariáveis  $Q(t)$ . Finalmente há aquelas contribuições devido à evolução prévia no tempo das variáveis intensivas  $F(t)$ , que não aparecem em  $J^{(2)}$  (e são os termos  $(2)J^{(3)}$ ,  $(2)J^{(4)}$  e  $(3)J^{(4)}$  nas ordens superiores). Estas três contribuições diferentes são efeitos de dissipação resultantes de "forças viscosas", variações no estado das macrovariáveis e da história prévia do sistema. É tentador relacionar estas contribuições àquelas dadas por Coleman no que se refere à termodinâmica de materiais viscoelásticos<sup>30</sup> e conjecturar se tal separação é característica geral dos sistemas dissipativos sobre os quais se fundamenta o método do OENE.

Como uma aplicação à teoria elaborada no capítulo II, consideramos como efeitos de relaxação não-lineares influenciam o estado macroscópico de não-equilíbrio de semicondutores fotoexcitados, o que requer uma teoria de transporte não-linear que transcenda a teoria Markoviana linear de relaxação. No semicondutor polarizado tipo n, os fonons são fotoexcitados por intermediação dos elétrons (absorção por portadores livres), devido à restrições sobre a conservação de energia e momentum. Foi mostrado que em de coerência, somente uma estreita região do espaço recíproco, aquela associada aos modos próximo ao centro da zona de Brillouin são excitados pelo laser, enquanto os outros, abrangendo a maior parte do espaço recíproco, que vai dos valores intermediários aos grandes do número de onda, pouco são afetados pelo laser. Os modos afetados pelo laser tem populações que crescem com a intensidade, e na ausência de efeitos não-lineares na relaxação, existe um valor crítico de intensidade do laser, acima do qual a população cresce continuamente sem atingir um estado estacionário. A primeira manifestação de não-linearidade é justamente se opor a este processo, permitindo o estabelecimento de um estado estacionário em

qualquer nível de excitação. Isto permite que em altos níveis de fotoexcitação, termos não-lineares associados à relaxação ao banho e ao sistema de elétrons se tornem responsáveis pela transferência de energia dos modos de número de onda baixos para aqueles do extremo de zona de Brillouin. Esta transferência de energia é eficiente na presença de não-linearidades e faz com que, atingido um estado estacionário, as populações dos modos alimentados diretamente pelo laser atinjam um nível de saturação, enquanto os modos do extremo de zona crescem rapidamente com a potência do laser, após o fenômeno se manifestar subitamente à uma dada intensidade crítica.

Estes resultados foram estimados a partir de uma modelagem, na qual reduzimos um sistema acoplado de  $\sim 10^{23}$  modos à um sistema com dois modos representativos com degenerescência igual ao número de modos de cada conjunto relevante participando do processo. Embora isto forneça resultados grosseiros, acreditamos conter uma descrição qualitativa adequada ao problema. É de notar que tomamos a quase-temperatura do sistema de elétrons como constante e igual àquela do banho, sem introduzir explicitamente a equação de evolução para o sistema de elétrons, mas é de esperar que ela cresça com a intensidade da fonte, embora acreditamos que este efeito não introduza diferenças qualitativas novas porém afete numericamente os resultados. Deve se notar também os altos valores para a intensidade do laser necessários para que os efeitos não-lineares sejam notáveis. Para o caso do AsGa, nosso protótipo de semicondutor polar, isto corresponde a situações não acessíveis experimentalmente, pois tais intensidades implicam em um bombeamento de energia ao sistema em um nível que levaria à produzir danos na amostra. Isto decorre do fato de o método de bombeamento usado ser bastante ineficiente. No entanto, isto deve servir de encorajamento, para realizar, dentro desta mesma modelagem, experimentos

em que métodos mais eficientes de absorção de energia, tais como a substituição dos elétrons por buracos, o que implica em lidar com massas efetivas maiores e concentrações maiores, que sob frequências de excitação apropriadas, podem baixar a intensidade crítica a níveis toleráveis, levando a mostrar que não-linearidades podem efetivamente levar a efeitos novos e interessantes, de modo à que sistemas de matéria condensada exibam condições mais eficazes e acessíveis de excitação. Isto pode ocorrer em sistema biológicos como aqueles referidos por Fröhlich, incluindo os elétrons, ou em semicondutores sob a ação de campos elétricos intensos, como em futuro pretendemos desenvolver.

Por fim valores crescentes da população de fonons com o aumento da intensidade do laser implica em valores crescentes da amplitude destes modos, que podem se tornar comparáveis ao espaçamento da rede e levar à uma instabilidade dos modos polares. É interessante conjecturar se isto não poderia provocar uma transição de fase à uma estrutura dissipativa auto-ordenada com uma ordem espacial que consiste em uma quebra de simetria levando a uma duplicação do parâmetro de rede. Esta possibilidade requer uma extensão do conjunto de macrovariáveis no método do OENE, incorporando as amplitudes de Fourier dos deslocamentos das vibrações polares. Isto pode resultar em uma manifestação de coerência de ordem de longo alcance nos sistemas biológicos imaginados por Fröhlich.

## APÊNDICE A

Demonstração da equação II-50

$$[\bar{\rho}(t,0), H_0] = \sum_{k,l} \frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial \theta_k(t)} \alpha_{kl} \theta_l(t) \quad A.1$$

A partir da seguinte regra de derivação de operadores:

$$\frac{\partial}{\partial t} e^A = \int_0^1 d\alpha e^{\alpha A} \frac{\partial A}{\partial t} e^{-\alpha A} e^A \quad A.2$$

se tem para  $\bar{\rho}(t,0)$ , definido em II-15, que

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial F_m(t)} = - \int_0^1 d\alpha (\bar{\rho}(t,0))^\alpha (P_m - Q_m(t)) (\bar{\rho}(t,0))^{-\alpha} \bar{\rho}(t,0) \quad A.3$$

onde se faz uso também de II-31. Por outro lado, da conhecida fórmula de Kubo

$$[\bar{e}^A, B] = \int_0^1 d\beta \bar{e}^{\beta A} [B, A] e^{\beta A} e^{-A} \quad A.4$$

se tem que:

$$\begin{aligned} [\bar{\rho}(t,0), H_0] &= \int_0^1 d\alpha (\bar{\rho}(t,0))^\alpha [H_0, \sum_m F_m(t) P_m] (\bar{\rho}(t,0))^{-\alpha} \bar{\rho}(t,0) \\ &= \sum_{m,n} F_m(t) \alpha_{mn} \int_0^1 d\alpha (\bar{\rho}(t,0))^\alpha (P_m - Q_m(t)) (\bar{\rho}(t,0))^{-\alpha} \bar{\rho}(t,0) \\ &= - \sum_{m,n} F_m(t) \alpha_{mn} \frac{\partial \bar{\rho}(t,0)}{\partial F_n(t)} \end{aligned} \quad A.5$$

que decorre de A.3 e da condição II-47. Desta mesma condição também se obtém que

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \left[ H_0, \sum_m F_m(t) P_m \right] \bar{\rho}(t, 0) \right\} &= \sum_{m,n} F_m(t) \alpha_{mn} \text{Tr} \{ P_n \bar{\rho}(t, 0) \} \\ &= \sum_{m,n} F_m(t) \alpha_{mn} Q_n(t) = 0 \end{aligned} \quad \text{A.6}$$

devido à que

$$\left[ \sum_m F_m(t) P_m, \bar{\rho}(t, 0) \right] = 0 \quad \text{A.7}$$

A derivação de A.6 relativamente à  $Q_1(t)$  fornece

$$\sum_m F_m(t) \alpha_{m\ell} + \sum_{m,n} \frac{\partial F_m(t)}{\partial Q_\ell(t)} \alpha_{mn} Q_n(t) = 0 \quad \text{A.8}$$

e desta forma para A.5:

$$\begin{aligned} - \sum_{m,n} F_m(t) \alpha_{mn} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial F_n(t)} &= \sum_{m,n,\ell} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial F_n(t)} \frac{\partial F_m(t)}{\partial Q_\ell(t)} \alpha_{n\ell} Q_\ell(t) \\ &= \sum_{m,n,\ell} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial F_n(t)} \frac{\partial F_m(t)}{\partial Q_\ell(t)} \alpha_{n\ell} Q_\ell(t) \\ &= \sum_{n,\ell} \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial Q_n(t)} \alpha_{n\ell} Q_\ell(t) \end{aligned} \quad \text{A.9}$$

onde se usou que

$$\frac{\partial F_n(t)}{\partial \theta_r(t)} = \frac{\partial F_r(t)}{\partial \theta_n(t)} \quad \text{A.10}$$

que resulta de II-32, e

$$\frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial \theta_r(t)} = \sum_l \frac{\partial \bar{p}(t,0)}{\partial F_l(t)} \frac{\partial F_l(t)}{\partial \theta_r(t)} \quad \text{A.11}$$

e isto demonstra A.1.

## APÊNDICE B

Demonstração da equação II-93

$$e^{\mathcal{L}_0(t)} (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} = e^{-i\mathcal{H}_0/\hbar} (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} e^{i\mathcal{H}_0/\hbar} \quad \text{B.1}$$

A expansão do lado esquerdo de B.1 fornece

$$e^{\mathcal{L}_0(t)} (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} = (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} + \mathcal{L}_0(t) (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} + \frac{\mathcal{L}_0^2(t)}{2!} (\bar{p}(t,0))^{\pm\alpha} + \dots$$

B.2



De outra conhecida relação de derivação de operadores

$$\frac{\partial T^\lambda}{\partial \theta_k} = \lambda \int_0^1 d\beta T^{\beta\lambda} \left( \frac{\partial}{\partial \theta_k} \ln T \right) T^{-\beta\lambda} T^\lambda \quad \text{B.3}$$

se obtém para o termo de 1ª ordem na expansão B.2:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0(t) (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\alpha} &= \sum_k \mathcal{J}_k^{(0)} \frac{\partial (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\alpha}}{\partial \theta_k(t)} \\ &= \sum_k \mathcal{J}_k^{(0)} (\pm\alpha) \int_0^1 d\beta (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial \theta_k} (-\phi - \sum_l F_l P_l) (\bar{\rho}(t,0))^{\mp\beta\alpha} (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\alpha} \\ &= \mp\alpha \sum_{k,l} \mathcal{J}_k^{(0)} \frac{\partial F_l(t)}{\partial \theta_k(t)} \int_0^1 d\beta (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\beta\alpha} (P_l - \theta_k(t)) (\bar{\rho}(t,0))^{\mp\beta\alpha} (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\alpha} \\ &= \frac{\mp\alpha}{i\hbar} \sum_{k,l} F_l(t) \alpha_k \int_0^1 d\beta (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\beta\alpha} (P_k - \theta_k(t)) (\bar{\rho}(t,0))^{\mp\beta\alpha} (\bar{\rho}(t,0))^{\pm\alpha} \end{aligned} \quad \text{B.4}$$

onde se fez uso de II-31 e também, desde que

$$\sum_k F_k(t) \mathcal{J}_k^{(0)} = 0 \quad \text{B.5}$$

que derivada relativamente a  $Q_1(t)$  resulta

$$\sum_k \frac{\partial J_k^{(0)}}{\partial \theta_\ell} F_k + \sum_k J_k^{(0)} \frac{\partial F_k}{\partial \theta_\ell} = 0 \quad \text{B.6}$$

de modo que

$$\sum_k J_k^{(0)} \frac{\partial F_k}{\partial \theta_\ell} = \sum_k J_k^{(0)} \frac{\partial F_k}{\partial \theta_\ell} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k F_k(t) \alpha_{k\ell} \quad \text{B.7}$$

em vista a A.10 e do fato de que

$$\frac{\partial J_k^{(0)}}{\partial \theta_\ell} = -\frac{1}{i\hbar} \alpha_{k\ell} \quad \text{B.8}$$

Por outro lado, da fórmula de Kubo A.4:

$$\begin{aligned} [(\bar{p}(t_0))^{\pm\alpha}, H_0] &= [e^{\mp\alpha(\phi + \sum F_\ell P_\ell)}, H_0] \\ &= \int_0^1 d\beta (\bar{p}(t_0))^{\pm\beta\alpha} [H_0, \pm\alpha \sum F_\ell P_\ell] (\bar{p}(t_0))^{\mp\beta\alpha} (\bar{p}(t_0))^{\pm\alpha} \\ &= \pm\alpha \sum_{\ell n} F_\ell \alpha_{\ell n} \int_0^1 d\beta (\bar{p}(t_0))^{\pm\beta\alpha} (P_n - Q_n H) (\bar{p}(t_0))^{\mp\beta\alpha} (\bar{p}(t_0))^{\pm\alpha} \end{aligned} \quad \text{B.9}$$

fazendo-se uso de II-47 e de A.6. Comparando B.9 e B.4 obtém-se:

$$\mathcal{L}_0(t) (\bar{\rho}(t_0))^{\pm\alpha} = -\frac{1}{i\hbar} [(\bar{\rho}(t_0))^{\pm\alpha}, H_0] \quad \text{B.10}$$

$$\mathcal{L}_0^2(t) (\bar{\rho}(t_0))^{\pm\alpha} = -\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{L}_0(t) (\bar{\rho}(t_0))^{\pm\alpha}, H_0] = \frac{1}{(i\hbar)^2} [[(\bar{\rho}(t_0))^{\pm\alpha}, H_0], H_0] \quad \text{B.11}$$

e assim por diante, repetidamente. Substituindo-se estas formas em B.2 e lembrando II-75, obtém-se B.1. Em particular, se  $\pm\alpha = 1$ , resulta II-74.

## APÊNDICE C

Demonstração de II-95

$$e^{\alpha\tau\mathcal{L}_0(t)} \frac{\partial F_m(t)}{\partial \theta_k(t)} = \sum_{i,j} M_{im}(-\alpha\tau) \frac{\partial F_i(t)}{\partial \theta_j(t)} M_{jk}(-\alpha\tau) \quad \text{C.1}$$

Parte-se da expansão em série

$$e^{\alpha\tau\mathcal{L}_0} \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} = \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} + \alpha\tau\mathcal{L}_0 \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} + \frac{(\alpha\tau)^2}{2!} \mathcal{L}_0^2 \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} + \dots \quad \text{C.2}$$

onde no termo de 1ª ordem:

$$\mathcal{J}_0(t) \frac{\partial F_m(t)}{\partial \mathcal{Q}_\ell(t)} = \sum_l \mathcal{J}_l^{(0)} \frac{\partial^2 F_m(t)}{\partial \mathcal{Q}_\ell(t) \partial \mathcal{Q}_l(t)} \quad \text{C.3}$$

A primeira derivada, relativamente à  $\mathcal{Q}_1(t)$ , de B.5 é:

$$-\frac{1}{i\hbar} \sum_n F_n(t) \alpha_{nl} + \sum_n \mathcal{J}_n^{(0)} \frac{\partial F_n(t)}{\partial \mathcal{Q}_\ell(t)} = 0 \quad \text{C.4}$$

onde foi usado B.8. Uma segunda derivada, relativamente à  $\mathcal{Q}_1(t)$  fornece:

$$-\frac{1}{i\hbar} \sum_n \frac{\partial F_n(t)}{\partial \mathcal{Q}_i(t)} \alpha_{nl} - \frac{1}{i\hbar} \sum_n \frac{\partial F_n(t)}{\partial \mathcal{Q}_\ell(t)} \alpha_{ni} + \sum_n \mathcal{J}_n^{(0)} \frac{\partial^2 F_n(t)}{\partial \mathcal{Q}_i(t) \partial \mathcal{Q}_\ell(t)} = 0 \quad \text{C.5}$$

de modo que após algumas permutações de índices, e usando A.10, e o fato que

$$\frac{\partial^2 F_\ell(t)}{\partial \mathcal{Q}_i(t) \partial \mathcal{Q}_n(t)} = \frac{\partial^2 F_\ell(t)}{\partial \mathcal{Q}_n(t) \partial \mathcal{Q}_i(t)} \quad \text{C.6}$$

resulta:

$$\mathcal{L}_0 \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \left( \frac{\partial F_n}{\partial \theta_k} \alpha_{nm} + \frac{\partial F_n}{\partial \theta_m} \alpha'_{nk} \right) \quad \text{C.7}$$

Repetindo este procedimento se obtém:

$$\mathcal{L}_0^2 \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_{n,l} \left( \frac{\partial F_l}{\partial \theta_k} \alpha'_{ln} \alpha_{nm} + \frac{\partial F_l}{\partial \theta_n} \alpha_{lk} \alpha_{nm} + \frac{\partial F_l}{\partial \theta_m} \alpha'_{ln} \alpha'_{nk} + \frac{\partial F_l}{\partial \theta_n} \alpha'_{lm} \alpha'_{nk} \right) \quad \text{C.8}$$

e assim por diante.

Neste ponto define-se uma matriz C, com elementos:

$$C_{mk} = \frac{\partial F_m}{\partial \theta_k} = C_{km} = C_{mk}^T \quad \text{C.9}$$

onde  $C^T$  indica a matriz transposta de C, de modo que C é simétrica, que juntamente com a matriz A, definida em II-78, permite que se escreva para D.1, em forma matricial, a partir de D.8 e D.9 :

$$\mathcal{L}^{\alpha\epsilon} \mathcal{L}_0 C = C + \frac{\alpha\epsilon}{i\hbar} (A^T C + C A) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\alpha\epsilon}{i\hbar} \right)^2 (A^T A^T C + A^T C A + C A A + A^T C A) + \dots \quad \text{C.10}$$

de modo que coletando os termos obtém-se

$$\begin{aligned}
e^{\alpha \bar{c} A} C &= \left( C + \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} CA + \frac{(\alpha \bar{c})^2}{(i\hbar)^2} \frac{1}{2!} CAA + \dots \right) + \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} A^T \left( C + \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{2!} \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} 2CA + \frac{1}{3!} \left( \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} \right)^2 3CAA + \dots \right) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} \right)^2 A^T A^T \\
&\quad \left( C + \frac{2}{3!} \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} 3CA + \dots \right) + \dots \\
&= \left( 1 + \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} A^T + \frac{1}{2!} \left( \frac{\alpha \bar{c}}{i\hbar} \right)^2 A^T A^T + \dots \right) C e^{\alpha \bar{c} A / i\hbar} \\
&= e^{\alpha \bar{c} A^T / i\hbar} C e^{\alpha \bar{c} A / i\hbar} \\
&= \left( e^{-i\alpha \bar{c} A / \hbar} \right)^T C \left( e^{-i\alpha \bar{c} A / \hbar} \right) \\
&= M^T(-\alpha \bar{c}) C M(-\alpha \bar{c})
\end{aligned}$$

C.11

a última linha resultando da definição II-78. C.11 escrita em termos de elementos de matriz resulta em C.1.

#### APÊNDICE D

Queremos desenvolver a soma:

$$\frac{I}{q} = \sum_{\vec{k}} \int_{\vec{k}}^{MB} S(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \Delta_{\vec{q}})$$

D.I

Introduzindo III-50 e III-51 lembrando que  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , temos:

$$I_{\vec{q}} = 4\pi^3 \frac{N}{V} \left( \frac{\beta_z(t) \hbar^2}{2\pi m^*} \right)^{3/2} \frac{m^*}{\hbar^2 q} \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-\beta_z(t) \epsilon_{\vec{k}}}}{k} \delta \left( \cos \theta + \frac{q}{2k} - \frac{m^* \Delta_{\vec{q}}}{\hbar^2 k q} \right) \quad \text{D.II}$$

Pela passagem da soma à integral, como em III-52, obtemos, depois de resolvida a integral em  $\varphi$  e feita a transformação  $x = -\cos \theta$ :

$$I_{\vec{q}} = N \frac{\beta_z(t)}{q} \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\lambda k^2}{e} k dk \int_{-1}^{+1} dx \delta(x - x_i) \quad \text{D.III}$$

onde:

$$\lambda = \frac{\beta_z(t) \hbar^2}{2m^*} \quad \text{D.IV}$$

e:

$$x_i = \frac{q}{2k} - \frac{m^* \Delta_{\vec{q}}}{\hbar^2 k q} \quad \text{D.V}$$

A integral em  $x_i$  é igual a unidade desde que

$$-1 < x_i < 1, \quad \text{D.VI}$$

o que impõem sobre os limites da integral em  $k$  a condição de que

$$k > \left| \frac{q}{2} - \frac{m^* \Delta_{\vec{q}}}{\hbar^2 q} \right| \quad \text{D.VII}$$

Deste modo:

$$\overline{I}_{\vec{q}} = \frac{N}{2} \frac{(\beta \hbar)}{q} \left( \frac{2m^*}{\pi \beta \hbar^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\lambda \left( \frac{q}{2} - \frac{m^* \Delta_{\vec{q}}}{\hbar^2 q} \right)^2 \right\} \quad \text{D.VIII}$$

Se  $\Delta_{\vec{q}} = \hbar \omega_{\vec{q}}$ , obtemos, substituindo  $I_{\vec{q}}$  de (DVIII) em III-53, a expressão III-54, se  $\Delta_{\vec{q}} \equiv \Delta^{(\mp)} = \hbar(\omega_{\vec{q}} \mp \Omega_{\vec{q}})$ , obtemos, substituindo  $I_{\vec{q}}$  de (DVIII) em III-55 a expressão III-56.

#### APÊNDICE E

Queremos desenvolver a soma:

$$\overline{I}_{\vec{q}}^A = \sum_{\vec{p}} \nu_{\vec{p}}^A \nu_{\vec{q}-\vec{p}}^A \delta(\omega_{\vec{q}-\vec{p}}^A + \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{q}}) \quad \text{E.I}$$

com  $\nu_{\vec{p}}^A$  dado em III-28. Fazendo a passagem da soma à integral:

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d^3\vec{p} = \frac{V}{8\pi^3} \int p^2 dp d(-\cos\theta) d\varphi \quad \text{E.II}$$

e assumindo as aproximações:

$$\begin{aligned} e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} - 1 &\sim \beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A \\ e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{q}-\vec{p}}^A} - 1 &\sim \beta_0 \hbar (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{p}}^A) \end{aligned} \quad \text{E.III}$$



esta última em decorrência da delta de conservação, obtemos, considerando ainda a aproximação de Debye, em que  $\omega_p^A = v_s |\vec{p}|$ , que:

$$I_{\vec{q}}^A = \frac{2\pi V}{8\pi^3} \frac{1}{(\beta_0 \hbar)^3 v_s} \int_0^\infty \frac{p dp}{\omega_q - v_s p} \int_0^\pi d(-\cos\theta) \delta(v_s^2 \sqrt{p^2 + q^2 - 2pq \cos\theta} + v_s p - \omega_q) \quad \text{E.IV}$$

As aproximações (E.III) resultam em considerar unicamente como contribuições relevantes àqueles processos envolvendo números de onda dos fonons A na faixa intermediária da zona para menos, dentro de nossa finalidade em obter resultados mais qualitativos do que exatos.

Fazendo em (E.IV) a transformação  $x = -\cos\theta$ , obtemos, depois de alguns cálculos sobre a função delta e seus argumentos, que:

$$I_{\vec{q}}^A = \frac{2\pi V}{8\pi^3 (\beta_0 \hbar)^3 v_s} \int_0^\infty \frac{dp}{\omega_q - v_s p} \frac{|\omega_q - v_s p|}{v_s^2 q} \int_{-1}^{+1} dx \delta(x - x_i) \quad \text{E.V}$$

onde:

$$x_i = \frac{\omega_q^2 - v_s^2 q^2 - 2\omega_q v_s p}{2v_s^2 p q} \quad \text{E.VI}$$

é a raiz de função do argumento da delta. A integral em  $x$  é igual a unidade, desde que

$$-1 < x_i < 1$$

## APÊNDICE F

Queremos desenvolver a soma

$$I_{\vec{q}, \pm \vec{Q}}^Z = \sum_{\vec{p}} \frac{e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} v_{\vec{p}}^A v_{\vec{p} \mp \vec{q} \mp \vec{Q}}^A}{(\omega_{\pm \vec{Q} - \vec{p}}^A + \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)^2} S(\omega_{\vec{p} \mp \vec{q} \mp \vec{Q}}^A - \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{q}}^A + \omega_{\vec{Q}}^A) \quad \text{F.I}$$

com  $v_{\vec{p}}^A$  dado em III-28 Como no caso em interesse  $\vec{Q}$  é um vector do extremo de zona de Brillouin, as relações de dispersão para os acústicos podem ser aproximadas pela chamada condição de "nesting":

$$\begin{aligned} \omega_{\vec{p} \mp \vec{q} \mp \vec{Q}}^A &\simeq \omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{p} \mp \vec{q}}^A \\ \omega_{\pm \vec{Q} - \vec{p}}^A &\simeq \omega_{\vec{p} \mp \vec{Q}}^A \simeq \omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{p}}^A \end{aligned} \quad \text{F.II}$$

de modo que F.I se torna:

$$I_{\vec{q}, \pm \vec{Q}}^Z = \frac{1}{(\omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)^2} \sum_{\vec{p}} \frac{e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} S(\omega_{\vec{p} \mp \vec{q}}^A + \omega_{\vec{p}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)}{(e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} - 1)(e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{p}}^A + \omega_{\vec{q}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)} - 1)} \quad \text{F.III}$$

onde  $\omega_{\vec{q}\vec{Q}}^A = \omega_{\vec{Q}}^A - (\omega_{\vec{q}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)$ , que, conforme a estrutura de bandas do AsGa, mostrada na figura III.2 é positiva. Ao passar de soma para a integral em F.III, resulta:

$$I_{\vec{q}, \pm \vec{Q}}^Z = \frac{1}{(\omega_{\vec{Q}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)^2} \frac{2\pi V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A}}{(e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} - 1)(e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{p}}^A + \omega_{\vec{q}}^A - \omega_{\vec{Q}}^A)} - 1)} \times \\ \int_0^\pi d(-\cos\theta) S(v_s \sqrt{p^2 + q^2 + 2pq \cos\theta} + v_s p - \omega_{\vec{Q}}^A) \quad \text{F.IV}$$

onde usamos a aproximação de Debye  $\omega_p^A = v_s p$  na delta. Restringin-  
do-nos por um momento à integral em  $\theta$ , na qual fazemos a trans-  
formação  $x = -\cos\theta$ , temos:

$$\int_{-1}^{+1} dx \delta(v_s \sqrt{p^2 + q^2} - 2pqx + v_s p - \sqrt{q^2}) = \frac{|v_s p - \sqrt{q^2}|}{v_s^2 pq} \int_{-1}^{+1} dx \delta(x - x_i)$$

F.V

onde:

$$x_i = \frac{v_s^2 q^2 + 2\sqrt{q^2} v_s p - \sqrt{q^2}}{2v_s^2 pq}$$

F.VI

A integral em (F.V) é igual a unidade se

$$-1 < x_i < 1$$

ou

$$-2v_s^2 pq < v_s^2 q^2 + 2\sqrt{q^2} v_s p - \sqrt{q^2} < 2v_s^2 pq$$

F.VII

Dois casos resultam da desigualdade (F.VII):

$$i) \quad v_s q + \sqrt{q^2} > 0 \quad e \quad v_s q - \sqrt{q^2} < 0$$

de modo que

F.VIII

$$\frac{-\sqrt{q^2} - v_s q}{2v_s} < p < \frac{\sqrt{q^2} + v_s p}{2v_s}$$

$$ii) \quad v_s q + \sqrt{q^2} > 0 \quad e \quad v_s q - \sqrt{q^2} > 0$$

de modo que

$$p > \frac{v_s q + \sqrt{q^2}}{2v_s}$$

F.IX

Dentro da estrutura de bandas do AsGa para os fonons , seguindo a modelagem proposta, a condição (i) é a mais possível em ocorrer. Acrescentando, ainda, as seguintes aproximações:

$$e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} - 1 \sim \beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A$$

$$e^{\beta_0 \hbar (\omega_{\vec{p}}^A + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}})} - 1 \sim \beta_0 \hbar (\omega_{\vec{p}}^A + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}})$$

$$e^{\beta_0 \hbar \omega_{\vec{p}}^A} \sim 1$$

F.X

justificadas no apêndice E , obtêm os para (F.IV):

$$I_{\vec{q}, \pm \vec{q}}^Z = \frac{1}{(\omega_{\vec{q}}^A - \omega_{\vec{q}})^2} \frac{2\pi V}{8\pi^3 (\beta_0 \hbar)^2 q v_s^4} \int_{\frac{-\Omega_{\vec{q}\vec{q}} - v_s q}{2v_s}}^{\frac{\Omega_{\vec{q}\vec{q}} + v_s q}{2v_s}} \frac{dp (\Omega_{\vec{q}\vec{q}} - v_s p)}{(v_s p + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}})} \quad \text{F.XI}$$

onde tomamos  $|v_s p - \Omega_{\vec{q}\vec{q}}| = \Omega_{\vec{q}\vec{q}} - v_s p$ , resultando após alguns cálculos, em:

$$I_{\vec{q}, \pm \vec{q}}^Z = \frac{1}{(\omega_{\vec{q}}^A - \omega_{\vec{q}})^2} \frac{2\pi V}{8\pi^3 v_s^3 (\beta_0 \hbar)^2} \frac{\omega_{\vec{q}}^A - (\omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}})}{\omega_{\vec{q}}^A + \omega_{\vec{q}} - \omega_{\vec{q}}} \quad \text{F.XII}$$

Substituindo (F.XII) em III-43v resulta III-81 que substituindo em III-76ii nos fornece III-82.

## B I B L I O G R A F I A

01. H. Haken, Synergetics (Springer, Berlin-Heidelberg, 1978).
02. G. Nicolis e I. Prigogine, Self-organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, New York, 1977).
03. L. Boltzmann, Lectures on Gas Theory (University of California, Berkeley, 1964).
04. a) J.M. Ziman, Eletrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids (Clarendon, Oxford, 1960).  
b) P.L. Taylor, A Quantum Approach to the Solid State (Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. Jersey, 1970)
05. S. Chapman, T. Cowling, Mathematical Theory of Non-uniform Gases (Cambridge Un. Press, 1939; 2ª edição, 1952).
06. C.M. Snowden, Rep. Prog. Phys., 48, 223 (1985).
07. D. Forster, Hydrodynamics Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions (Benjamin, Reading, MA, 1975).
08. N.N. Bogoliubov, Lectures in Statistical Physics, vol. II (Gordon and Breach, New York, 1970).
09. E.T. Jaynes, Phys. Rev. 106, 620 (1957); *ibid.*, 108, 171 (1957); e em: The Maximum Entropy Formalism, editado por R.D. Levine e M. Tribus (MIT Press, Cambridge, MA, 1978).
10. B. Robertson, Phys. Rev., 144, 151, (1966); e em: The Maximum Entropy Formalism, editado por R.D. Levine e M. Tribus (MIT Press, Cambridge, MA, 1978).

11. R.A. Piccirelli, Phys. Rev., 175, 77 (1968).
12. D.N. Zubarev, Noravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamika (Izd. Nauka, Moškwa, 1971) [Tradução inglesa: Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Consultants Bureau, New York , 1974)].
13. a) R. Luzzi e A.R. Vasconcellos em: Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy I, editado por R.R. Alfano (Academic, New York, 1984).  
 b) A.C. Algarte e R. Luzzi, Phys. Rev., B27, 7563 (1983).  
 c) R. Luzzi e A.R. Vasconcelos, J. Raman Spectroscopy, 10, 28 (1981); *ibid*, 14, 39 (1983).  
 d) V.N. Freire, A.R. Vasconcelos e R. Luzzi, Solid State Electron., 31, 497 (1988); Phys. Rev.B, 39, 13264 (1984).  
 e) T. Tomé, A.R. Vasconcellos e R. Luzzi, Physica, 144B , 376 (1987).  
 f) A.S. Esperidião, A.R. Vasconcelos e R. Luzzi, Solid State Commun., 73, 673 (1990).
14. A.I. Akhiezer, S.V. Peletminskii, Methods of Statistical Physics (Pergamon, Oxford, 1981).
15. L.A. Pokrowskii, Soviet Physics, Doklady, 13, 1216 (1969).
16. I. Prigogine, Int. J. Quantum Chem., Symp., 9, 443-456 (1975); *ibid*. ref. 2.
17. H. Fröhlich, Int. J. Quantum Chem., 2, 641-649 (1968); Nature, 228, 1093 (1970); Phys. Lett., 44A, 385 (1973); Phys. Lett., 51A, 21-22 (1975); Advances in Eletronics and Eletron Physics, 53, 85-162 (Academic Press, New York, 1980); Collective Phenomena, 3, 139-146 (1981).

18. T.M. Wu e S. Austin, Phys. Lett., 64A, 151-152 (1977); J. Theor. Biol., 71, 209-214 (1978).
19. A. Szent-Giörgy, Int. J. Quantum Chem. Quant. Biol., Symp., 2, 45-90 (1976).
20. a) A. Szent-Giörgy, Int. J. Quantum Chem. Quant. Biol., Symp. 4, 179-184 (1977).  
b) A. Szent-Giörgy e J.C. McLaughlin, Int. J. Quantum Chem. Quant. Biol., Symp., 5, 137-141 (1978).
21. J.A. Tuszinski, R. Paul, R. Chatterjee, S.R. Srenivasan, Phys. Rev. A, 30, 2666-2675 (1984).
22. R.E. Mills, Phys. Rev. A, 28, 379-394 (1983).
23. R. Zwangig, Prog. Theor. Phys. Suppl., 64, 74 (1978), em Perspectives in Statistical Physics, editado por H.J. Raveche (North Holland, Amsterdam, 1981).
24. H. Grabert, Projection Operator Techniques in Non-equilibrium Statistical Mechanics (Springer, Berlin, 1982).
25. I. Prigogine; Acta Phys. Austriaca, Suppl X, 401 (1973).
26. N.N. Bogoliubov; em Studies in Statistical Mechanics I, editado por J. de Boer e G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).
27. H. Mori, Prog. Theor. Phys., 33, 423 (1965).
28. J.A. Kosh e J.C. Tsang, Proc. 18 - Int. Conf. Phys. Semic, editado por O. Engström (World Scientific, Singapore, 1986).

29. H. Mori, I. Oppenheim e J. Ross, em: *Studies in Statistical Mechanics I*, editado por J. de Boer e G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1962).
30. B.D. Coleman, *Ach. Rat. Mech. An.*, 17, 1 (1964); *ibid* 17, 230 (1964); B.D. Coleman e M.E. Gurtin, *J. Chem. Phys.*, 47, 597 (1967); B.D. Coleman e V.I. Mizel, *J. Chem. Phys.*, 40, 1116 (1964); B.H. Lavenda, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, ch. IV (Mac-Millan, London, 1979).