

EVOLUÇÃO TEMPORAL DE EXCITAÇÕES ELEMENTARES
EM SEMICONDUTORES FORTEMENTE FOTOEXCITADOS

Antonio Carlos Sales Algarte

Orientador

Prof.Dr. Roberto Luzzi

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

Agradecimentos

Ao Prof. Roberto Luzzi,
pela orientação e apoio.

A Áurea Rosas Vasconcellos e ao
Antonio José da Costa Sampaio,
pelas constantes e proveitosas discussões.

RESUMO

É apresentado um método que permite, a partir de primeiros princípios, obter equações de transporte generalizadas com as quais é possível estudar sistemas longe do equilíbrio térmico.

Usando esse método obtivemos equações de transporte não lineares que descrevem os processos irreversíveis que ocorrem em experimentos do tipo "bombeamento-prova". Conseguiu-se, dessa forma, analisar a termodinâmica de não equilíbrio e os processos de relaxação em semicondutores polares submetidos a altos níveis de excitação ótica. Calculamos também a função número de ocupação para diferentes modos de fônons longitudinais óticos. A equação cinética para essa função é escrita em termos dos parâmetros termodinâmicos relevantes que descrevem o estado macroscópico de não equilíbrio. Em ambos os casos os resultados obtidos são comparados com dados experimentais referentes ao GaAs.

ABSTRACT

We present a method that using a first principle theory allow us for the determination of nonlinear transport equations which describe irreversible processes in far from equilibrium systems.

This method is applied to study the nonequilibrium thermodynamics and kinetics of evolution of relaxation processes in polar semiconductors under high levels of optical excitation. We also calculate the time-evolution of the number occupation function of different longitudinal optical phonon modes. The kinetic equation for this function is written in terms of the relevant thermodynamic parameters that describe the nonequilibrium macroscopic state of the system.

Comparison of theory with results obtained in experiments of ultra-fast time resolved optical spectroscopy of GaAs is done, obtaining a good agreement.

ÍNDICE

Capítulo I	- Introdução	1
Capítulo II	- Um Método de Tratamento para Sistemas Fora do Equilíbrio	5
II.1.	Introdução	5
II.2.	O Operador Estatístico para Sistemas Fora do Equilíbrio	5
II.3.	Equações de Transporte Generalizadas	19
Capítulo III	- Evolução Temporal do Plasma Fotoexcitado em Semicondutores Quentes	29
III.1.	Introdução	29
III.2.	O Modelo Considerado	30
III.3.	Definição do Conjunto $\{P_m\}$ e Obtenção das Equações de Transporte Generalizadas	36
III.4.	Estudo de Situações Específicas e Compara- ção com Resultados Experimentais	49
Capítulo IV	- Conclusões e Comentários	76
Apêndice	85
Referências	90

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento, sempre crescente, dos sistemas eletrônicos vem solicitando da tecnologia de semicondutores, na qual eles se baseiam, um grau cada vez maior de integração, miniaturização e rapidez de operação. (1)

Assim, a medida que esses dispositivos tornam-se menores e mais velozes coloca-se o problema de se entender os processos ultra-rápidos nos semicondutores uma vez que é desses processos que dependerá seu desempenho. O desenvolvimento de sistemas de lasers que operam em pico-segundo e de técnicas de medida em ótica não-linear tem permitido o estudo experimental, com tempo de resolução de pico-segundo e mesmo sub-pico-segundo, de muitos efeitos tais como: relaxação de elétrons quentes, espalhamento inter-vale, espalhamento elétron-elétron e decaimento de fonons óticos (2). Esses métodos de medida são, basicamente, três: 1º, observação direta usando detetores de alta velocidade, 2º, "gating" ótico não linear e, 3º, método de "bombeamento-prova". Os dois primeiros são empregados usualmente para medidas de emissão enquanto que o terceiro é utilizado no estudo de propriedades óticas tais como transmissão, reflexão, etc. (2)

As situações acima citadas consideram sistemas que estão muito distantes do equilíbrio estatístico e a termodinâmica linear dos processos irreversíveis torna-se inadequada para sua análise. Aqui o problema que se coloca é mais geral: "como tratar sistemas fora do equilíbrio?"

Esse é um velho problema, e suas origens podem ser

identificadas nos trabalhos pioneiros de Bernoulli⁽³⁾, Herapath⁽⁴⁾, Joule⁽⁵⁾ e Krönig⁽⁶⁾, trabalhos esses que marcam o início da teoria cinética dos gases. Logo depois, Clausius⁽⁷⁾ introduziu o conceito de caminho livre médio e o famoso "Stosszahlansatz" (hipótese sobre o número de colisões) que tanta repercussão iria ter nos desenvolvimentos posteriores. Finalmente, com Maxwell⁽⁸⁾, (lei de distribuição das velocidades moleculares, "equação de transporte de Maxwell") estava aberto o caminho para a obra de Boltzmann. No trabalho de Boltzmann dois pontos são fundamentais: o "Teorema H" no qual, pela primeira vez, se estabelece uma relação entre o movimento molecular e a tendência, dos sistemas físicos, de se aproximarem, e permanecerem no estado de equilíbrio; e a "equação de transporte de Boltzmann", a primeira equação cinética na história da Mecânica Estatística, que descreve o comportamento de um gás diluído.⁽⁹⁾

Por essa época surgiram também as primeiras controvérsias sobre os fundamentos da teoria. São conhecidas as objeções, de Loschmidt, baseada no caráter reversível das leis da mecânica, e de Zermelo, baseada no "teorema da recorrência", de Poincaré, que estabelece que um sistema isolado e de tamanho finito retornará a uma vizinhança, arbitrariamente próxima, de seu estado inicial. Essas controvérsias deram motivo a muitas discussões e o problema da compatibilidade das leis microscópicas reversíveis com a irreversibilidade macroscópica até os dias de hoje não está satisfatoriamente elucidado.

A partir daí a teoria dos processos irreversíveis vai apresentar, basicamente, dois tipos de problemas. Um deles, o problema prático, como obter equações que descrevam o

comportamento de sistemas específicos. O outro, o problema de princípios, como justificar essas equações, tendo em vista as objeções acima citadas. (10)

Nos anos seguintes a Boltzmann o aspecto prático teve um maior desenvolvimento. Chapman e Enskog desenvolveram um método, baseado em aproximações sucessivas, que permite obter soluções particulares da equação de Boltzmann (11). Apareceram também várias equações cinéticas tais como: a equação de Landau para gases com interação fraca, a equação de Vlasov para plasmas, a equação de Fokker-Planck para o movimento Browniano, a equação de Pauli para átomos ou moléculas emitindo e absorvendo radiação, etc...

O ideal, entretanto, seria obter equações de transporte generalizadas, ou seja, que não estivessem, desde sua origem, associadas a um caso particular e, que ao mesmo tempo, contribuíssem para esclarecer o problema da aproximação ao equilíbrio.

A realização desse programa nos leva imediatamente à equação de Liouville, posto que, essa equação contém a máxima informação possível concernente à evolução do sistema.

Desenvolvimentos nessa direção devem-se a Yvon, Born e Green, Kirkwood, Bogoliubov (12) culminando com a, agora famosa, hierarquia BBGKY. A partir daí o número de publicações nesse campo tem se multiplicado a cada ano. Novos métodos e formalismos são frequentemente propostos, entre outros podemos citar os trabalhos de Mori (13), Zwanzig (14), Prigogine e a "escola de Bruxelas" (12,15) e, um método que para nós tem particular interesse, trata-se do "Formalismo da Entropia Máxima". Esse formalismo, proposto por Jaynes (16), apresenta ampla possibilidade de aplicação a estudo de fenômenos não lineares em

diversas áreas das ciências naturais, humanas e tecnológicas.

Baseados nesse formalismo Robertson⁽¹⁷⁾ e Zubarev⁽¹⁸⁾ desenvolveram métodos de estudo de situações de não equilíbrio, i.e. que permitem escrever equações de transporte não-lineares que descrevem a evolução termodinâmica irreversível de sistemas de muitos corpos. A vantagem do método de Zubarev é que ele permite escrever essas equações de uma maneira simples e direta para um grande número de situações. Sendo assim, o método parece ser particularmente adequado para a análise de processos cinéticos e de relaxação em semicondutores, ou seja, para tratar os fenômenos ultra-rápidos anteriormente comentados.

Podemos, agora, definir os objetivos desse trabalho. Pretendemos aplicar o método de Zubarev na análise de sistemas longe do equilíbrio térmico visando: 1º, um melhor conhecimento dos fenômenos físicos associados aos processos ultra-rápidos em semicondutores, 2º, verificar a potencialidade do método quando aplicado a problemas práticos a fim de compreender suas características, buscando, dessa forma, um conhecimento melhor das técnicas de tratamento de sistemas fora do equilíbrio.

Com esse fim, no cap. II apresentaremos o método e o utilizaremos, tendo em vista as aplicações que pretendemos fazer, para obter um sistema de equações de transporte generalizadas. No cap. III usaremos esse sistema de equações no estudo do comportamento de um semicondutor altamente excitado por bombeamento óptico. Consideraremos diversas situações experimentais e compararemos esses dados com os resultados que viermos a obter. Finalmente, o cap. IV é dedicado a comentários gerais e conclusões.

UM MÉTODO DE TRATAMENTO PARA SISTEMAS FORA DO EQUILÍBRIO

II.1. Introdução

Enquanto que a Mecânica Estatística das situações de equilíbrio é uma disciplina bem estabelecida, o mesmo não ocorre para as situações de não equilíbrio. Aqui, como vimos no capítulo anterior, um grande número de tratamentos tem sido propostos sem que, até o momento, uma formulação geral tenha sido alcançada. Vimos também que existem dois problemas básicos, 1º, como conciliar a irreversibilidade com as leis da mecânica, que, como se sabe, são reversíveis e, 2º, como obter equações de transporte generalizadas que descrevam o comportamento do sistema considerado.

Vejamos como tratar esses problemas seguindo o método proposto por Zubarev⁽¹⁸⁾. Primeiramente construiremos um operador estatístico que descreve sistemas fora do equilíbrio, em seguida usaremos esse operador para obter as equações de transporte.

II.2. O Operador Estatístico para Sistemas Fora do Equilíbrio

A idéia central é generalizar o "ensemble" estatístico de Gibbs ao caso de não equilíbrio. Consideremos, portanto, um "ensemble" associado à situação de não equilíbrio, descrito por uma função de distribuição $\rho(p, q, t)$ onde p são as coordenadas generalizadas de momento, q as de posição e t o tempo. Sabemos que essa função é a solução da equação de Liouville, ou seja, corresponde a resolvermos um sistema de

2S equações independentes, onde S é o número de graus de liberdade, dadas as condições iniciais, o que está desde logo, fora de cogitação. Observamos, entretanto, que se esse sistema atingir a situação de equilíbrio teremos $\rho(p, q, t) \rightarrow \rho(E, \vec{P}, \vec{L})$ onde E, energia, \vec{P} , momento e \vec{L} , momento angular, são as integrais primeiras das equações de movimento. Ocorreu, portanto, uma "contração" no número de variáveis necessárias à descrição do sistema. Coloca-se, assim, a pergunta. É possível uma "descrição contraída" estando o sistema ainda numa situação de não equilíbrio?

Segundo Bogoliubov⁽¹⁹⁾ isso é possível desde que o sistema, na sua aproximação ao equilíbrio, possua tempos de relaxação de ordem de grandeza diferentes. Uma situação na qual tal condição ocorre é, por exemplo, o caso de um gás contido num recipiente de volume V. Nesse caso teremos os seguintes tempos: a) tempo de interação

$$\tau_1 = \frac{r_0}{\bar{v}}$$

onde r_0 é o alcance da força de interação e \bar{v} a velocidade média.

b) tempo entre colisões

$$\tau_2 = \frac{\lambda}{\bar{v}}$$

onde λ é o caminho livre médio.

c) tempo de relaxação macroscópica

$$\tau_3 = \frac{L}{\bar{v}}$$

onde L é um comprimento macroscópico característico do sistema.

Se o gás não for muito diluído existirá um tempo t , tal que

$$\tau_2 < t \ll \tau_3$$

no qual será atingido o estado de equilíbrio local, i.e. o equilíbrio será estabelecido em elementos de volume macroscopicamente pequenos mas, que podem conter um grande número de partículas. A partir daí o sistema tenderá ao equilíbrio no tempo característico τ_3 . E, o estudo dessa evolução temporal poderá ser feito usando-se, ao invés do conjunto de variáveis $\{p, q\}$, o conjunto $\{h(\vec{r}), n(\vec{r})\}$ onde $h(\vec{r})$ e $n(\vec{r})$ são, respectivamente, a densidade de energia e de número de partículas associados aos elementos de volume. Houve, portanto, uma "contração" no número de variáveis necessárias à descrição do sistema. (20)

Obviamente não é necessário que nos restrinjamos a situações nas quais se atinja o estado de equilíbrio local como no exemplo citado. De um modo geral podemos dizer que, se o sistema está muito afastado das condições de equilíbrio a sua descrição exige uma informação muito completa, eventualmente é necessário o conhecimento do conjunto $\{p, q\}$, mas, a medida que o tempo passa a "não homogeneidade" do sistema vai se atenuando, de acordo com a sucessão de tempos característicos, e a informação necessária à sua descrição torna-se cada vez menor até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, obtemos uma "descrição contraída" na qual o número de variáveis é muito menor que o número de graus de liberdade do sistema.

Consideremos, portanto, um sistema para o qual exista uma hierarquia de tempos de relaxação

$$\tau_{\mu} < \tau_1 < \tau_2 \dots < \tau_n < \tau_{eq} \quad (1)$$

onde τ_{μ} é o tempo necessário à primeira contração, τ_n define o regime a ser estudado e τ_{eq} é o tempo necessário para a relaxação ao equilíbrio final.

Seja um regime particular definido pela desigualdade

$$\tau_{\mu} < t < \tau_n \quad (2)$$

Para esse regime teremos, um conjunto $\{P_m\}$ de variáveis contraídas necessárias à sua descrição.

É importante ressaltar aqui, que a escolha do regime e, conseqüentemente, do conjunto $\{P_m\}$, é um problema específico a cada sistema físico estudado e está intimamente relacionada com a informação experimental disponível.

Passemos agora à construção do operador estatístico associado ao sistema que, de agora em diante será considerado quântico.

Consideremos o sistema descrito pelo hamiltoniano $H(t)$, onde a dependência explícita no tempo aparece devido a presença, possível, de campos externos.

Seja $\rho(t)$ o operador estatístico que satisfaz a equação de Liouville:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + iL(t)\rho(t) = 0 \quad , \quad (3a)$$

onde

$$iL(t)\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [\rho(t), H(t)] \quad . \quad (3b)$$

A solução formal dessa equação é:

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0) \quad . \quad (4)$$

Sendo o operador de evolução temporal dado por:

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H(t) U(t, t_0) \quad , \quad (5)$$

$$U(t_1, t_2) = T \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_2}^{t_1} dt H(t) \right\} \quad . \quad (6)$$

T é o operador de ordenação cronológica⁽²¹⁾.

O resultado (4) é de muito pouca utilidade a menos que $\rho(t_0)$, a condição inicial, seja conhecida.

Vejamos como o conceito de hierarquia de tempos de relaxação, anteriormente discutido, nos ajuda na resolução desse problema. Para isso vamos introduzir um operador auxiliar $\bar{\rho}(t)$ que descreve o estado de não equilíbrio no sentido de que os valores médios do conjunto de variáveis $\{P_m\}$ com respeito a $\rho(t)$ sejam iguais aos valores médios com respeito a $\bar{\rho}(t)$ e, admitimos que no tempo inicial, t_0 , os operadores $\rho(t)$ e $\bar{\rho}(t)$ sejam iguais. Portanto, teremos:

$$\langle P_m | t \rangle = \langle P_m | t \rangle_0 \quad , \quad (7)$$

onde $\langle \dots | t \rangle$ e $\langle \dots | t \rangle_0$ indicam, respectivamente, os valores

médios calculados com respeito a $\rho(t)$ e $\bar{\rho}(t)$.

E,

$$\rho(t_0) = \bar{\rho}(t_0) \quad . \quad (8)$$

Tomando $t_0 = -\infty$ a condição inicial para $\rho(t)$ passa a ser escrita como:

$$\rho(-\infty) = \bar{\rho}(-\infty) \quad . \quad (9)$$

Definindo o operador $\Lambda(t_1, t_2)$ tal que,

$$\Lambda(t_1, t_2) \rho(t_1) \equiv U^\dagger(t_1, t_2) \rho(t_1) U(t_1, t_2) = \rho(t_2) \quad . \quad (10)$$

Aplicando esse operador a ambos os membros de (9),

$$\Lambda(-\infty, t) \rho(-\infty) = \Lambda(-\infty, t) \bar{\rho}(-\infty) \quad , \quad (11)$$

ou,

$$\Lambda(t+t_0, t) \rho(t+t_0) = \rho(t) = \Lambda(t+t_0, t) \bar{\rho}(t+t_0) \quad ; \quad t_0 \rightarrow -\infty \quad . \quad (12)$$

Logo, o valor médio de um operador A qualquer será dado por:

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle_t &= T_r \{ A \rho(t) \} = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} T_r \{ A \Lambda(t+t_0, t) \bar{\rho}(t+t_0) \} = \\
&= \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} T_r \{ A \Lambda(t+t_1) \bar{\rho}(t+t_1) \} = \\
&= \lim_{\epsilon \rightarrow +0} T_r \left\{ A \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \Lambda(t+t_1) \bar{\rho}(t+t_1) \right\} .
\end{aligned} \tag{13}$$

Uma vez que, para qualquer função arbitrária de x , $f(x)$, definida em $x = -\infty$ e, para qual $\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = f(-\infty)$ podemos escrever a seguinte igualdade:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \epsilon \int_{-\infty}^0 dx' e^{\epsilon x'} f(x') . \tag{14}$$

O que pode ser verificado se integrarmos, por partes, o segundo membro da eq. (14).

Tendo em vista o resultado (13) podemos escrever $\rho(t)$ como:

$$\rho(t) = \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \Lambda(t+t_1, t) \bar{\rho}(t+t_1) . \tag{15}$$

E, o valor médio de qualquer operador associado ao sistema será dado pelo traço desse operador com $\rho(t)$ seguido do processo de limite $\epsilon \rightarrow +0$.

Temos agora que obter uma forma explícita para $\bar{\rho}(t+t_1)$. Vamos construí-lo usando o conjunto de variáveis contraídas $\{P_m\}$ e de tal forma que, se o sistema estiver em equilíbrio, coincida com a distribuição de Gibbs. Ou seja:

$$\bar{\rho}(t+t_1) = \exp\{-\phi - \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r})\} \quad , \quad (16a)$$

onde ϕ é obtido a partir da condição de normalização

$$T_r \bar{\rho}(t+t_1) = 1 \quad , \quad (16b)$$

$$\phi = \ln T_r \exp\{-\sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r})\} \quad . \quad (16c)$$

Notamos que os termos F_m e P_m estão relacionados pela equação:

$$\frac{\delta\phi}{\delta F_m(\vec{r}, t)} = -\langle P_m(\vec{r}) | t \rangle_0 \quad , \quad (17)$$

portanto, ainda por analogia com a situação de equilíbrio, vamos considerá-los como os parâmetros termodinâmicos conjugados às variáveis P_m .

Substituindo (16a) em (15) teremos:

$$\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \exp\{-\psi - \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1)\} \quad . \quad (18a)$$

Dada a condição de normalização,

$$T_r \rho(t) = 1 \quad , \quad (18b)$$

obtemos:

$$\psi = \ln T_r \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \exp\{-\sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1)\} \quad . \quad (18c)$$

O operador $\rho(t)$ também pode ser escrito como:

$$\rho(t) = \exp\{-\psi - \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1)\} \quad , \quad (19a)$$

$$\psi = \ln \text{Tr} \exp\{-\varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1)\} \quad , \quad (19b)$$

que é completamente equivalente a forma anterior^(22,23).

De agora em diante, tendo como objetivo a facilidade de cálculo, utilizaremos o operador estatístico de não equilíbrio na forma dada pelas equações (19a), (19b).

A fim de obtermos uma notação mais compacta definamos um conjunto de operadores $B_m(\vec{r}, t)$ como:

$$B_m(\vec{r}, t) \equiv \overbrace{F_m(\vec{r}, t) P_m(\vec{r})}^{\text{~~~~~}} \equiv \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1) \quad . \quad (20)$$

A operação assim definida, e indicada pela linha ondulada, é denominada como: "tomar a parte "quase-invariante" do operador correspondente".

Escrevendo $\rho(t)$ em termos dos $B_m(\vec{r}, t)$ teremos:

$$\rho(t) = Q^{-1} \exp\{- \sum_m \int d\vec{r} B_m(\vec{r}, t)\} \quad , \quad (21a)$$

$$Q = T_T \exp\{- \sum_m \int d\vec{r} B_m(\vec{r}, t)\} \quad . \quad (21b)$$

Vejamos agora se esse operador satisfaz a equação de Liouville.

A partir de

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = Q^{-1} (-\exp\{-\sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\}) \int_0^1 d\tau \exp\{\tau \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} \sum_m \int \frac{B_m(\vec{r}, t)}{\partial t} d\vec{r} \times$$

$$\times \exp\{-\tau \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} + \frac{\partial Q^{-1}}{\partial t} \exp\{-\sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} \quad (22)$$

e usando que

$$\frac{\partial B_m(\vec{r}, t)}{\partial t} = \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{\partial F_m(\vec{r}, t+t_1)}{\partial t} P_m(\vec{r}, t_1) \quad , \quad (23)$$

$$\frac{\partial Q^{-1}}{\partial t} = Q^{-1} \langle \chi \rangle_m \int \frac{\partial B_m(\vec{r}, t)}{\partial t} d\vec{r} | t \rangle \quad , \quad (24)$$

obtemos:

%

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\epsilon \sum_m \int d\vec{r} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} [\langle P_m(\vec{r}, t_1) | t \rangle - P_m(\vec{r}, t_1)] \frac{\partial F_m(\vec{r}, t+t_1)}{\partial t} \right] \rho(t) \quad (25)$$

Por outro lado,

$$[\rho, H] = Q^{-1} \int_0^1 d\tau \exp\{-\tau \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} [H, \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}] \times$$

$$\times \exp\{\tau \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} \exp\{-\sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} \quad (26)$$

onde,

$$[H, \sum_m \int B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}] = \sum_m \int d\vec{r} \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} F_m(\vec{r}, t+t_1) [H, P_m(\vec{r}, t_1)] =$$

$$= \sum_m \int d\vec{r} i \hbar \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} F_m(\vec{r}, t+t_1) \frac{dP_m(\vec{r}, t_1)}{dt_1} \quad , \quad (27)$$

pois $P_m(\vec{r}, t_1)$ satisfaz a equação de Heisenberg

$$i\hbar \frac{d P_m(\vec{r}, t_1)}{dt_1} = [P_m(\vec{r}, t_1), H] + i\hbar \frac{\partial P_m(\vec{r}, t_1)}{\partial t_1} \quad (28)$$

e, no nosso caso

$$\frac{\partial P_m(\vec{r}, t_1)}{\partial t_1} = 0 \quad (29)$$

Usando a equação (26) e (27) teremos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\rho, H] = & \left\{ \int_m d\vec{r} \int_0^1 d\tau \exp\{-\tau \Sigma \int_m B_m(\vec{r}, t) d\vec{r}\} \left[\varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} F_m(\vec{r}, t+t_1) \right] \right. \\ & \left. \times \frac{dP_m(\vec{r}, t_1)}{dt_1} \right] \exp\left\{ \tau \Sigma \int_m B_m(\vec{r}, t) d\vec{r} \right\} \rho(t) \end{aligned} \quad (30)$$

Combinando as equações (25) e (30) podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t), H] = & \varepsilon \left\{ \Sigma \int_m d\vec{r} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \left[(\langle P_m(\vec{r}, t_1) | t \rangle - P_m(\vec{r}, t_1)) \frac{\partial F_m(\vec{r}, t+t_1)}{\partial t} \right. \right. \\ & \left. \left. + \int_0^1 d\tau \exp\{-\tau \Sigma \int_m d\vec{r} B_m(\vec{r}, t)\} F_m(\vec{r}, t+t_1) \frac{dP_m(\vec{r}, t_1)}{dt_1} \exp\{\tau \Sigma \int_m d\vec{r} B_m(\vec{r}, t)\} \right] \right\} \rho(t) \end{aligned} \quad (31)$$

Vemos, portanto, que o operador estatístico definido pelas equações (21a) e (21b) é solução da equação de Liouville no limite $\epsilon \rightarrow 0$, daí porque B_m foi chamada parte "quase-invariante". Assim, construir o operador $\rho(t)$ a partir da parte "quase-invariante" dos operadores $F_m P_m$ é equivalente a introdução de uma fonte na equação de Liouville, a qual viola a simetria da equação com respeito a inversão temporal e é responsável pelo aparecimento da irreversibilidade. A operação de tomar a parte "quase-invariante" seleciona uma classe de soluções da equação de Liouville, as soluções retardadas, que descrevem a evolução do sistema numa direção privilegiada do tempo, a mesma que corresponde às equações fenomenológicas. Se tivéssemos tomado

$$B_m(\vec{r}, t) = \epsilon \int_0^{+\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} F_m(\vec{r}, t+t_1) P_m(\vec{r}, t_1) \quad , \quad (32)$$

obteríamos a solução adiantada, que leva a uma evolução temporal inversa a da situação anterior.

Lembramos que essa mesma técnica foi aplicada por Gell-Mann e Goldberger à equação de Schrödinger no desenvolvimento da teoria do espalhamento. (24)

A fim de melhor verificarmos qual a relação entre ρ e $\bar{\rho}$ definamos, ainda por analogia com a situação de equilíbrio, um operador entropia como:

$$\hat{S}(t, 0) = - \ln \bar{\rho}(t) = \phi + \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t) P_m(\vec{r}) \quad ,$$

onde a primeira dependência no tempo vem dos parâmetros F_m e a segunda dos operadores P_m , e um operador produção de entropia

$$\hat{\sigma}(t,0) = \frac{d\hat{S}(t,0)}{dt} = - \frac{d}{dt} \ln \bar{\rho}(t) \quad . \quad (34)$$

Usando a equação (34) vamos obter o valor médio da produção de entropia:

$$\langle \frac{d\hat{S}(t,0)}{dt} | t \rangle_0 = - T_R \left\{ \frac{d \ln \bar{\rho}(t)}{dt} \bar{\rho}(t) \right\} = 0 \quad (35)$$

Assim, não há produção de entropia com a distribuição auxiliar e, portanto, ela não descreve processos dissipativos.

Tomando a parte "quase-invariante" de $\hat{S}(t,0)$ teremos

$$\begin{aligned} \hat{S}(t,0) &= - \ln \bar{\rho} = \psi + \sum_m \int d\vec{r} F_m(\vec{r}, t) P_m(\vec{r}) \\ &= \psi + \sum_m \int d\vec{r} B_m(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (36)$$

e, também, integrando por partes,

$$\hat{S}(t,0) = \epsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \hat{S}(t+t_1, t_1) = \hat{S}(t,0) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{d\hat{S}(t+t_1, t_1)}{dt_1} \quad (37)$$

Com as equações (36) e (37) podemos rescrever (19a)

como:

$$\rho(t) = \exp\{-\tilde{S}(t,0)\} = \exp\{-S(t,0) + \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{dS(t+t_1, t_1)}{dt_1}\} \quad (38)$$

Usando o operador auxiliar $K(\tau)$, tal que:

$$\exp\{(A+B)\tau\} = K(\tau) \exp\{A\tau\} \quad ; \quad K(0) = 1 \quad , \quad (39a)$$

$$K(\tau) = 1 + \int_0^\tau dt_1 K(\tau_1) \exp\{A\tau_1\} B \exp\{-A\tau_1\} \quad , \quad (39b)$$

onde A e B são operadores quaisquer (ver ref. 18, § 12.3), obtemos

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \left[1 + \int_0^1 K(\tau_1) \exp\{-\tilde{S}(t,0)\tau_1\} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{dS(t+t_1, t_1)}{dt_1} \exp\{S(t,0)\tau_1\} d\tau_1 \right] \exp\{-S(t,0)\} \\ &= \bar{\rho}(t) + \left[\int_0^1 K(\tau_1) \exp\{-\tilde{S}(t,0)\tau_1\} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{dS(t+t_1, t_1)}{dt_1} \exp\{S(t,0)\tau_1\} d\tau_1 \right] \bar{\rho}(t) = \\ &= \bar{\rho}(t) + \rho_i(t) \end{aligned} \quad (40)$$

Assim, podemos escrever o operador estatístico do não-equilíbrio como a soma de dois termos, um dos quais, $\bar{\rho}$, não descreve processos dissipativos. O outro, $\rho_i = \rho - \bar{\rho}$ será, então, o responsável pelos processos de relaxação, ou seja, pela produção de entropia, e, conseqüentemente, pela evolução temporal.

II.3. Equações de Transporte Generalizadas

Passemos agora a considerar o segundo problema apontado na introdução desse capítulo, ou seja, a obtenção de equações de transporte generalizadas que nos permitam descrever a evolução do sistema. Essas equações que relacionam a variação do comportamento temporal médio de grandezas físicas observáveis com o movimento das partículas que o constituem, são equações integro-diferenciais não lineares com ampla gama de aplicações, desde sistemas físico-químicos a biológicos, e sua obtenção permanece um campo de estudo ainda em aberto.

Vejamos como o método que estamos desenvolvendo nos permite escrever equações de transporte generalizadas de uma forma direta e sem recorrer a hipóteses adicionais.

Como as grandezas necessárias à descrição do sistema constituem o conjunto $\{P_m\}$ anteriormente definido obtemos as equações desejadas tomando as médias, com a distribuição de não equilíbrio, das equações de movimento dos operadores que constituem esse conjunto.

$$\frac{d}{dt} \langle P_m | t \rangle_0 = \frac{d}{dt} \langle P_m | t \rangle = \langle \dot{P}_m | t \rangle = \langle \frac{1}{i\hbar} [P_m, H] | t \rangle, \quad (41)$$

ou, usando a eq. (40),

$$\begin{aligned}
\langle \dot{P}_m | t \rangle &= T_r \left[\frac{1}{i\hbar} [P_m, H] (\bar{\rho}(t) + \rho_1(t)) \right] = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H] | t \rangle_0 + \\
&+ \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \langle [P_m, H] \int_0^1 d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n [e^{-S(t,0)\tau_n} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \\
&\times \frac{dS(t+t_1, t_1)}{dt_1} e^{-S(t,0)\tau_n} \dots e^{-S(t,0)\tau_1} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{dS(t+t_1, t_1)}{dt_1} e^{-S(t,0)\tau_1}] | t \rangle_0
\end{aligned}
\tag{42}$$

E temos, portanto, um sistema de equações de transporte dadas como uma soma de termos o que nos permite, em princípio, obter resultados em qualquer ordem desejada de aproximação.

Tendo em mente as aplicações que pretendemos fazer escreveremos essas equações numa forma apropriada.

Para isso façamos as seguintes hipóteses:

1. Estudaremos somente a evolução temporal sem nos preocuparmos com a distribuição espacial.

2. Consideraremos uma situação na qual o hamiltoniano do sistema possa ser escrito como:

$$H = H_0 + H_1 \tag{43}$$

onde H_0 é o hamiltoniano das partículas livres ou quase-partículas e, H_1 o hamiltoniano das interações.

3. Vamos restringir nossa análise ao caso no qual os operadores P_k satisfazem a condição:

$$[H_0, P_k] = \sum_{\ell} \alpha_{k\ell} P_{\ell} \tag{44}$$

onde $\alpha_{k\ell}$ são coeficientes numéricos.

Procedendo como anteriormente teremos a distribuição auxiliar:

$$\bar{\rho}(t) = \exp \left\{ -\phi - \sum_k F_k(t) P_k \right\} \quad , \quad (45a)$$

$$\phi(t) = \ln T_r \exp \left\{ - \sum_k F_k(t) P_k \right\} \quad , \quad (45b)$$

a distribuição de não equilíbrio,

$$\rho(t) = \exp \left\{ -\psi - \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_k F_k(t+t_1) P_k(t_1) \right\} \quad , \quad (46a)$$

$$\psi(t) = \ln T_r \exp \left\{ -\varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_k F_k(t+t_1) P_k(t_1) \right\} \quad , \quad (46b)$$

a entropia,

$$S(t) = -\langle \ln \bar{\rho} | t \rangle_0 = -\langle \ln \bar{\rho} | t \rangle = \phi + \sum_k F_k(t) \langle P_k | t \rangle \quad , \quad (47)$$

e a taxa de produção de entropia,

$$\sigma(t) = \dot{S}(t) = \sum_k F_k(t) \frac{d\langle P_k | t \rangle}{dt} \quad . \quad (48)$$

Usando as eqs. (43) e (44), a equação (41) pode ser escrita como:

$$\frac{d\langle P_k | t \rangle}{dt} = - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} \alpha_{k\ell} \langle P_{\ell} | t \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [P_k, H_1] | t \rangle \quad (49)$$

onde o primeiro termo a direita corresponde a evolução livre e, o segundo é o termo de colisão.

Podemos obter também equações para os parâmetros associados F_k ,

$$\frac{dF_k}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial S}{\partial \langle P_k | t \rangle} = \sum_{\ell} \frac{\partial F_k}{\partial \langle P_{\ell} | t \rangle} \frac{d \langle P_{\ell} | t \rangle}{dt} \quad , \quad (50)$$

ou, usando a eq. (49)

$$\frac{dF_k}{dt} = - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell m} \frac{\partial F_k}{\partial \langle P_{\ell} | t \rangle} \alpha_{\ell m} \langle P_m | t \rangle + \sum_{\ell} \frac{\partial F_k}{\partial \langle P_{\ell} | t \rangle} \frac{1}{i\hbar} \langle [P_{\ell}, H_1] | t \rangle \quad . \quad (50)$$

Notando que:

$$\sum_{k\ell} F_k \alpha_{k\ell} P_{\ell} = [H_0, \sum_k F_k P_k]$$

obtemos

$$\sum_{k\ell} F_k \alpha_{k\ell} \langle P_{\ell} | t \rangle_0 = \langle [H_0, \sum_k F_k P_k] | t \rangle_0 = 0 \quad (51)$$

diferenciando essa equação com respeito a F_m , multiplicando por $\frac{\partial F_i}{\partial \langle P_m | t \rangle}$ e somando em m ficamos com:

$$\sum_{m\ell} \frac{\partial F_i}{\partial \langle P_m | t \rangle} \alpha_{m\ell} \langle P_{\ell} | t \rangle + \sum_{mk\ell} F_k \alpha_{k\ell} \frac{\partial F_i}{\partial \langle P_m | t \rangle} \frac{\partial \langle P_{\ell} | t \rangle}{\partial F_m} = 0 \quad , \quad (52)$$

ou, usando as relações

$$\frac{\partial \langle P_{\ell} | t \rangle}{\partial F_m} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial F_m \partial F_{\ell}} = \frac{\partial \langle P_m | t \rangle}{\partial F_{\ell}} \quad , \quad (53)$$

$$\sum_i \frac{\partial F_i}{\partial \langle P_m | t \rangle} \frac{\partial \langle P_m | t \rangle}{\partial F_\ell} = \delta_{i\ell} \quad , \quad (54)$$

chegamos a que

$$\sum_{m\ell} \frac{\partial F_i}{\partial \langle P_m | t \rangle} \alpha_{m\ell} \langle P_\ell | t \rangle + \sum_k F_k \alpha_{ki} = 0 \quad . \quad (55)$$

Usando esse resultado a eq. (50) pode ser escrita como:

$$\frac{dF_k}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_\ell \alpha_{\ell k} F_\ell + \frac{1}{i\hbar} \sum_\ell \frac{\partial F_k}{\partial \langle P_\ell | t \rangle} \langle [P_\ell, H_1] | t \rangle \quad (56)$$

Vejamos como a eq. (56) juntamente com a eq. (28) nos permitem escrever a distribuição de não equilíbrio de outra forma.

Integrando por partes o expoente de ρ , dado na eq. (46a) resulta

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \sum_k F_k(t+t_1) P_k(t_1) &= \sum_k F_k(t) P_k - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \sum_k \left[F_k(t+t_1) \frac{dP_k(t_1)}{dt_1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{dF_k(t+t_1)}{dt_1} P_k(t_1) \right] \quad , \quad (57) \end{aligned}$$

substituindo os valores das derivadas usando as eqs. (28) e (56) obtemos:

$$\rho(t) = Q^{-1} \exp \{-A+B\} \quad , \quad (58a)$$

onde:

$$A = \sum_k F_k(t) P_k \quad , \quad (58b)$$

e

$$B = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_k \left[\frac{1}{i\hbar} F_k(t+t_1) [P_k(t_1), H_1(t_1)] + \sum_{\ell} \frac{\partial F_k(t+t_1)}{\partial P_{\ell}} \langle [P_{\ell}, H_1] | t+t_1 \rangle P_k(t_1) \right] \quad (58c)$$

Usaremos o operador estatístico escrito nessa forma para calcularmos os valores médios que aparecem na eq. (49).

Aplicando as eqs. (39a) e (39b) para expandir $\rho(t)$ podemos obter o termo de colisão, definido como:

$$J_k \equiv \frac{1}{i\hbar} \langle [P_k, H_1] | t \rangle \quad , \quad (59)$$

em série de potências da interação.

Como será mostrado no capítulo seguinte, para as aplicações que pretendemos fazer, basta considerarmos os termos da expansão até segunda ordem. Uma vez que J_k é de primeira ordem na interação, se expandirmos $\rho(t)$ até primeira ordem e calcularmos J_k obteremos um resultado que inclui termos até segunda ordem.

Sendo assim faremos a aproximação $K(t_1) = 1$ e escreveremos (58a) como:

$$\rho(t) \approx \left\{ 1 + \int_0^1 d\tau (e^{-A\tau} B e^{A\tau} - \langle e^{-A\tau} B e^{A\tau} | t \rangle_0) \right\} \bar{\rho}(t) \quad . \quad (60)$$

Empregando essa equação para obter o valor médio em (59) vemos que o termo de colisão pode ser escrito como:

$$J_k \approx J_k^{(1)} + J_k^{(2)} \quad (61)$$

com,

$$J_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_k, H_1] | t \rangle_0 \quad (62)$$

e

$$J_k^{(2)} = J_k^{(2)'} + J_k^{(2)''} \quad (63)$$

onde,

$$J_k^{(2)'} = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] | t) F_{\ell}(t+t_1) \quad (64a)$$

$$J_k^{(2)''} = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; P_{\ell}(t_1) | t) \frac{\partial F_{\ell}(t+t_1)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m(t_1)] | t \rangle_0 \quad (64b)$$

Foi usada a seguinte notação para a função de correlação:

$$\langle C; C' | t \rangle = \int_0^1 d\tau \langle C(e^{-A\tau} C' e^{A\tau} - \langle C' | t \rangle_0) | t \rangle_0 \quad (65)$$

Dentro das aproximações que estamos considerando os termos (64a) e (64b) podem ser escritos numa forma mais simples. Damos em seguida o resultado deixando para um apêndice os detalhes de cálculo.

$$J_k^{(2)'} = \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), [H_1, P_k]] | t \rangle_0 \quad (66a)$$

$$J_k^{(2)''} = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; P_{\ell} | t) \frac{\partial F_{\ell}(t)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m] | t \rangle_0 \quad (66b)$$

Mas, notando que:

$$([H_1, P_k]; P_\ell | t) = i\hbar \frac{\partial J_k^{(1)}}{\partial F_\ell} \quad , \quad (67)$$

teremos,

$$J_k^{(2)''} = \frac{-i}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), P_m \frac{\partial J_k^{(1)}}{\partial \langle P_m | t \rangle}] | t \rangle_0 \quad , \quad (68)$$

e, portanto,

$$J_k^{(2)} = \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), [H_1, P_k] + i\hbar \sum_m P_m \frac{\partial J_k^{(1)}}{\partial \langle P_m | t \rangle}] | t \rangle_0 \quad . \quad (69)$$

Podemos também obter equações de transporte para os parâmetros termodinâmicos conjugados.

Vejamos como isso pode ser feito. A partir da eq. (17) podemos escrever que:

$$\frac{\delta \langle P_i | t \rangle_0}{\delta F_j} = - \frac{\delta^2 \phi}{\delta F_j \delta F_i} \quad . \quad (70)$$

Mas, essa derivada pode ser obtida numa outra forma:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle P_i | t \rangle_0}{\delta F_j} &= \frac{\delta}{\delta F_j} \text{Tr} \{ P_i \bar{\rho}(t) \} = \\ &= \int_0^1 d\tau \langle P_i (\langle P_j | t \rangle_0 - e^{-A\tau} P_j e^{A\tau}) | t \rangle_0 = -\langle P_i; P_j | t \rangle \quad . \end{aligned} \quad (71)$$

Derivando a eq. (17) com relação ao tempo ficamos

com:

$$\frac{d}{dt} \langle P_i | t \rangle_0 = \langle \dot{P}_i | t \rangle = - \frac{d}{dt} \frac{\delta \phi}{\delta F_i} = \sum_{\ell} \frac{\delta \langle P_{\ell} | t \rangle_0}{\delta F_i} \dot{F}_{\ell} \quad (72)$$

Usando as eqs. (70) e (71) obtemos:

$$\langle \dot{P}_i | t \rangle = - \sum_j (P_j; P_i | t) \dot{P}_j = - \sum_j \frac{\delta^2 \phi}{\delta F_j \delta F_i} \dot{F}_j \quad (73)$$

Definindo a matriz M_{ji} como:

$$M_{ji} = \frac{\delta^2 \phi}{\delta F_j \delta F_i} \quad (74)$$

e, lembrando que,

$$\sum_m \frac{\delta^2 \phi}{\delta F_j \delta F_m} \frac{\delta^2 S}{\delta \langle P_m | t \rangle_0 \delta \langle P_i | t \rangle_0} = - \delta_{ji} \quad (75)$$

podemos reescrever a eq. (73) como,

$$\dot{F}_j = - \sum_i M_{ji}^{-1} \langle \dot{P}_i | t \rangle = \sum_i \frac{\delta^2 S}{\delta \langle P_j | t \rangle_0 \delta \langle P_i | t \rangle_0} \langle \dot{P}_i | t \rangle \quad (76)$$

Obtivemos, portanto, dois conjuntos de equações

$$\langle \dot{P}_k | t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\ell} \alpha_{k\ell} \langle P_{\ell} | t \rangle + J_k \quad (77a)$$

com

$$J_k \approx J_k^{(1)} + J_k^{(2)} \quad , \quad (77b)$$

e

$$\dot{F}_k(t) = - \sum_{\ell} M_{k\ell}^{-1}(t) \langle \dot{P}_{\ell} | t \rangle \quad , \quad (78)$$

com os quais é possível descrever, dentro das aproximações consideradas, a evolução temporal de sistemas fora do equilíbrio.

CAPÍTULO III

EVOLUÇÃO TEMPORAL DO PLASMA FOTOEXCITADO EM SEMICONDUTORES QUENTES

III.1. Introdução

Nesse capítulo aplicaremos o método anteriormente descrito ao estudo de semicondutores em estados longe do equilíbrio térmico.

Mais especificamente consideraremos um plasma em semicondutor altamente excitado. Esse estado pode ser obtido submetendo-se o sistema, ou seja o semicondutor, a fontes de energia externa intensa tais como, feixes de partículas, campos elétricos, iluminação por laser. Nessas condições atingimos aquelas situações citadas no capítulo I e cuja importância tecnológica tivemos ocasião de ressaltar.

O estudo do plasma em semicondutor altamente excitado é ainda interessante por oferecer à análise uma extensa gama de fenômenos e permitir a escolha de vários parâmetros tais como: energia de Fermi, frequência de ciclotron, de plasma, de fonons, diferentes relações de dispersão, diferentes portadores com as respectivas massas efetivas, etc. (25,26)

Do ponto de vista experimental uma técnica que tem sido largamente empregada nesse estudo é a espectroscopia ótica. Com o desenvolvimento de lasers que operam em tempos de pico-segundo, e mesmo menores, essa técnica vem se revelando de importância fundamental. Considerando uma experiência típica com um semicondutor intrínseco ela consiste em submeter esse semicondutor a um pulso intenso de radiação o qual, via absorção por um ou dois ftons, gera uma densidade alta de pares

elêtron-buraco. Durante a duração do pulso, ou usualmente após certo intervalo, um segundo pulso, que pode ter ou não a mesma frequência mas, de intensidade muito mais fraca, é usado como pulso de prova, testando a absorção, a transmissão ou o espalhamento. Ou, em outro caso, pode-se medir diretamente a luminescência. Esse tipo de experiência permite seguir a evolução temporal do estado de não equilíbrio numa escala de pico-segundo.

Com essa possibilidade de análise experimental o plasma em semicondutor altamente excitado revela-se um sistema cujo estudo não só é muito interessante em si mesmo mas, também, como instrumento de teste para métodos teóricos de tratamento de situações longe do equilíbrio.

III.2. O Modelo Considerado

Vejamos agora como obter as equações de transporte generalizadas que descrevem a situação acima citada.

Para isso consideremos o seguinte modelo: um semicondutor polar, intrínseco, de "gap" direto e, como estamos interessados em medidas óticas, usaremos a aproximação de banda parabólica, que é uma média sobre a estrutura de bandas real.⁽²⁷⁾ Esse sistema está em contato com um banho térmico a temperatura T_b , e é excitado por uma fonte intensa de radiação (laser), incorporada ao hamiltoniano na forma de um campo clássico. A energia absorvida é usada na criação de pares elêtron-buraco que vão constituir um sub-sistema de portadores o qual pode perder o seu excesso de energia por três canais: a) interação com os modos longitudinais óticos (interação de Fröhlich), b) interação com os modos acústicos (potencial de deformação), c) emissão de radiação

eletromagnética, por recombinação (aproximação dipolar).

Como a fonte de excitação é intensa a densidade de portadores torna-se muito grande e, ainda, sendo o tempo de colisão muito pequeno, as colisões portador-portador são muito mais eficientes nas trocas de energias que os outros processos considerados. Nessas condições os portadores termalizarão entre si e, podemos definir para eles uma temperatura efetiva T diferente da temperatura do banho.

A interação dos portadores com os modos óticos pode gerar populações não equilibradas de fonons. Essas populações serão caracterizadas por uma temperatura efetiva T_{LO} .

Suporemos que a eficiência da interação dos modos acústicos com o banho é tal que a temperatura desses modos permanece constante e igual a T_b .

Entre os modos óticos e acústicos consideramos a existência da interação anarmônica.

Suporemos ainda que a interação do sistema com o banho se dá unicamente por intermédio dos fonons acústicos uma vez que a transferência de calor para o banho é essencialmente um processo de difusão.

Processos de recombinação não radiativa tais como recombinação assistida por plasmons, por fonons, e efeito Auger, não foram considerados posto que são processos de segunda ordem e podem ser desprezados face a recombinação direta. Desprezamos também a auto-absorção e a recombinação estimulada uma vez que só contribuem de forma relevante em situações muito próximas do equilíbrio, que não será o nosso caso.

A situação acima descrita está resumida nas figuras 1 e 2.

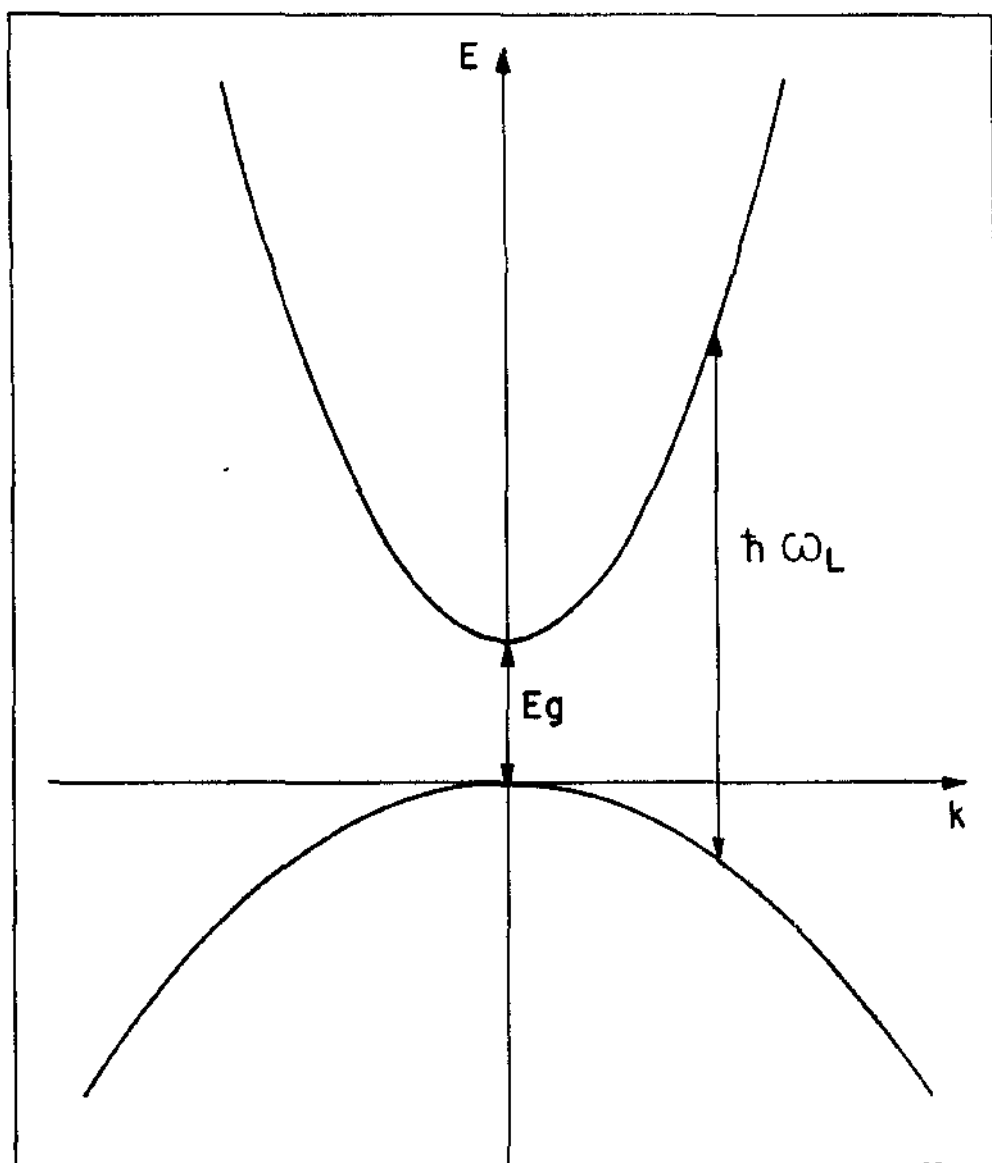


Fig. 1 E_g é a energia do "gap", $\hbar\omega_L$ a energia do foton do campo de radiação externa (laser).

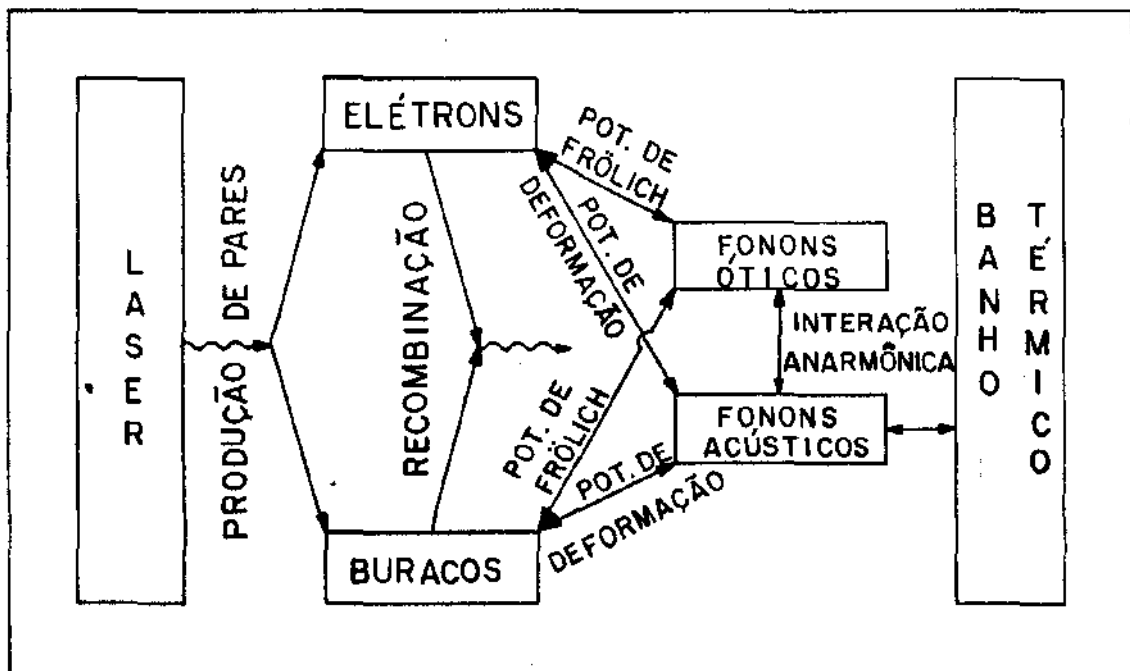


Fig. 2 Diagrama de blocos do modelo considerado

O hamiltoniano desse sistema pode ser escrito como:

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

onde H_0 refere-se aos sub-sistemas livres e H_1 às interações, i.é.

$$H_0 = H_P + H_{LO} + H_A \quad , \quad (2a)$$

$$H_1 = H_{PL} + H_{PR} + H_{PLO} + H_{PA} + H_{LOA} \quad . \quad (2b)$$

Nas equações acima H_P é o hamiltoniano dos portadores (elétrons e buracos)

$$H_P = H_e + H_h = \sum_{\underline{k}} (E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) C_{\underline{k}}^+ C_{\underline{k}} + \sum_{\underline{k}} \epsilon_{\underline{k}}^h h_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}} \quad , \quad (3)$$

$$\epsilon_{\underline{k}}^e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad ; \quad \epsilon_{\underline{k}}^h = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$$

m_e e m_h são as massas efetivas nas bandas de condução e valência respectivamente.

H_{LO} é o hamiltoniano dos fonons longitudinais óticos

$$H_{LO} = \sum_{\underline{q}} \hbar \omega_{LO} g_{\underline{q}}^+ g_{\underline{q}} \quad . \quad (4)$$

H_A é o hamiltoniano dos fonons acústicos

$$H_A = \sum_j \hbar \Gamma_j b_j^+ b_j \quad . \quad (5)$$

H_{PL} é o hamiltoniano da interação dos portadores com a fonte de excitação (laser)

$$H_{PL} = \sum_{\underline{k}} G_L e^{i\omega_L t} h_{\underline{k}}^+ c_{\underline{k}} + h.c. \quad (6a)$$

$$G_L = \frac{-e}{2m\omega_L} \sqrt{\frac{2\langle E^2 \rangle}{\epsilon_\infty}} \langle v\vec{k} | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{u}_{\underline{k}}^+ \cdot \vec{p} | c\vec{k} \rangle \quad , \quad (6b)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico associado à radiação do laser, \vec{k} o vetor de onda e $\vec{u}_{\underline{k}}$ o vetor unitário de polarização. v e c indicam as bandas de valência e condução, \vec{p} é o operador momento linear do elétron. ϵ_∞ é a constante dielétrica ótica.

H_{PR} é o hamiltoniano associado a recombinação dos portadores

$$H_{PR} = \sum_{\alpha \underline{k}, \underline{k}} G_{\underline{R}} C_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}}^+ a_{\alpha \underline{k}}, + h.c. \quad , \quad (7a)$$

$$G_{\underline{R}} = \frac{-e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V k' \epsilon_{\infty}}} \langle c_{\underline{k}} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \hat{u}_{\alpha \underline{k}} \cdot \vec{p} | v_{\underline{k}} \rangle \quad , \quad (7b)$$

onde V é o volume ativo da amostra e α o índice de polarização. Os outros fatores são definidos de forma similar ao caso anterior.

H_{PLO} é o hamiltoniano da interação portadores-fonons LO

$$H_{PLO} = \sum_{\underline{q}} U_{\underline{q}} (g_{-\underline{q}}^+ + g_{\underline{q}}) C_{\underline{k}+\underline{q}}^+ C_{\underline{k}} + \sum_{\underline{q}} U_{\underline{q}} (g_{-\underline{q}}^+ + g_{\underline{q}}) h_{\underline{k}+\underline{q}}^+ h_{\underline{k}} \quad , \quad (8a)$$

$$U_{\underline{q}} = ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V}} \omega_{LO}^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{1}{q \epsilon(q; t)} \equiv U_0 \frac{1}{q \epsilon(q; t)} \quad , \quad (8b)$$

onde, com $\epsilon(q, t) = 1 + \frac{\lambda^2(t)}{q^2}$

$$\lambda^2(t) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} n(t) \beta(t)$$

levamos em conta a blindagem⁽²⁸⁾. $n(t)$ é a densidade de portadores e $\beta(t) = \frac{1}{k_B T(t)}$, k_B é a constante de Boltzmann. Como λ depende do tempo por intermédio dos termos $n(t)$ e $\beta(t)$ deve ser obtido de forma autoconsistente. Nas aplicações que faremos a seguir esse fato é incorporado automaticamente no cál

culo numérico.

H_{PA} é o hamiltoniano da interação portadores-fonons acústicos.

$$H_{PA} = \sum_{\vec{k}\vec{j}} M_j^e (b_{\vec{j}} + b_{-\vec{j}}^+) C_{\vec{k}+\vec{j}}^+ C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}\vec{j}} M_j^h (b_{\vec{j}} + b_{-\vec{j}}^+) h_{\vec{k}+\vec{j}}^+ h_{\vec{k}} \quad , \quad (9a)$$

$$M_j^{e,h} = iD^{e,h} \sqrt{\frac{\hbar j}{2\rho Vs}} \equiv M_0^{e,h} j^{1/2} \quad , \quad (9b)$$

onde $D^{e,h}$ é o parâmetro de acoplamento do potencial de deformação, ρ a densidade do material e s a velocidade do som no material.

H_{LOA} é o hamiltoniano da interação fonons óticos-fonons acústicos.

$$H_{LOA} = \sum_{\vec{q}\vec{j}} V_{\vec{q}\vec{j}} g_{\vec{q}}^+ b_{\vec{j}-\vec{q}}^+ + h.c. \quad . \quad (10)$$

Como não conhecemos os elementos de matriz $V_{\vec{q}\vec{j}}$ usaremos, nos cálculos posteriores, a aproximação do tempo de relaxação.

III.3. Definição do Conjunto $\{P_m\}$ e obtenção das equações de transporte generalizadas

Dado o sistema, acima caracterizado, o problema que se coloca é conhecer o seu comportamento, seja durante a aplicação do pulso do laser, seja depois de terminada a excitação.

Para aplicarmos o método desenvolvido no cap. II temos que definir o conjunto $\{P_m\}$ de variáveis contraídas necessárias à descrição do sistema. Como vimos, a escolha desse

conjunto depende, na escala de tempo, do regime a ser estudado. Assim, é preciso conhecer τ_{μ} , o tempo necessário à primeira contração. Na situação que estamos considerando dois fatores são importantes: a) fizemos a hipótese de que era possível atribuir ao sub-sistema de portadores uma temperatura efetiva T , ora, para que isso ocorra devemos ter $\tau_{\mu} \gg \tau_c$, onde τ_c é o tempo de colisão entre os portadores, a fim de permitir a redistribuição da energia; b) queremos considerar o sub-sistema de portadores como um plasma, para que isso ocorra devemos ter condições de densidade e temperatura tais que não possa haver a formação de excitons, o que nos leva a um τ' que dependerá das características do material e da fonte de excitação.

Portanto, teremos a seguinte condição na definição de τ_{μ}

$$\tau_{\mu} > \begin{cases} \tau_c \\ \tau' \end{cases} \quad (11)$$

Uma vez satisfeita essa condição o sistema pode ser descrito pelo modelo anteriormente definido e, para tempos $t \gg \tau_{\mu}$, escolhemos o conjunto $\{P_m\}$ como:

$$\{P_m\} = \{H_P, H_{LO}, N_e, N_h\} \quad (12)$$

onde N_e é o número de elétrons e N_h o de buracos. E, consequentemente, fica também definido o conjunto dos parâmetros termodinâmicos conjugados

$$\{F_m\} = \{\beta(t), \beta_{LO}(t), -\beta(t)\mu_e(t), -\beta(t)\mu_h(t)\} \quad (13)$$

que associamos, por analogia com o caso de equilíbrio, às temperaturas efetivas, $\beta(t) = \frac{1}{k_B T(t)}$, $\beta_{LO}(t) = \frac{1}{k_B T_{LO}(t)}$ e aos potenciais químicos efetivos de elétrons e buracos, $\mu_e(t)$ e $\mu_h(t)$.

Vamos agora obter as equações de transporte generalizadas para as variáveis P_m . Da eq. (77a.II) temos

$$\langle \dot{H}_P | t \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \alpha_{P_m} \langle P_m | t \rangle + J_P \quad (14)$$

mas,

$$\frac{1}{i\hbar} \sum_m \alpha_{P_m} \langle P_m | t \rangle = \langle [H_G, H_P] | t \rangle = 0 \quad , \quad (15)$$

e,

$$J_P = J_P^{(1)} + J_P^{(2)} \quad .$$

Pela eq. (62.II)

$$J_P^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [H_P, H_1] | t \rangle_0 \quad . \quad (16)$$

Calculando o comutador,

$$[H_P, H_1] = [H_P, H_{PL}] + [H_P, H_{PR}] + [H_P, H_{PLO}] + [H_P, H_{PA}] \quad (17)$$

$$[H_P, H_{PL}] = \sum_{\tilde{k}} G_L^* e^{-i\omega_L t} (E_g + \epsilon_{\tilde{k}}^e + \epsilon_{\tilde{k}}^h) \tilde{h}_{\tilde{k}}^+ \tilde{c}_{\tilde{k}}^+ + h.c. \quad . \quad (18)$$

$$[H_P, H_{PR}] = \sum_{\alpha K k} G_R (E_g + \epsilon_k^e + \epsilon_k^h) h_k^+ c_k^+ a_{\alpha K} + h.c. \quad (19)$$

$$[H_P, H_{PLO}] = \sum_{kq} U_q (\epsilon_k^e - \epsilon_{k+q}^e) (g_q + g_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k + \sum_{kq} U_q (\epsilon_k^h - \epsilon_{k+q}^h) (g_q + g_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k + \sum_{kq} U_q (\epsilon_k^e - \epsilon_{k+q}^e) (g_q + g_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k + \sum_{kq} U_q (\epsilon_k^h - \epsilon_{k+q}^h) (g_q + g_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k \times h_{k+q}^+ h_k \quad (20)$$

$$[H_P, H_{PA}] = \sum_{kj} M_j^e (\epsilon_k^e - \epsilon_{k+j}^e) (b_j + b_{-j}^+) c_{k+j}^+ c_k + \sum_{kj} M_j^h (\epsilon_k^h - \epsilon_{k+j}^h) (b_j + b_{-j}^+) c_{k+j}^+ c_k \times h_{k+j}^+ h_k \quad (21)$$

Vemos que, quando tomamos o traço desses comutadores com $\bar{\rho}$ eles se anulam. Portanto:

$$J_P^{(1)} = 0 \quad (22)$$

E, com esse resultado, obtemos:

$$J_P = J_P^{(2)} \quad (23)$$

Assim, na aproximação considerada, a equação de transporte generalizada para H_P fica:

$$\langle \dot{H}_P | t \rangle = - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), [H_1, H_P]] | t \rangle_0 \quad (24)$$

Os termos correspondentes a recombinação (R), a interação com o laser (L), com os fonons LO(LO) e com os fonons acústicos (A) podem ser escritos separadamente,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle = \langle \dot{H}_p | t \rangle_L + \langle \dot{H}_p | t \rangle_R + \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO} + \langle \dot{H}_p | t \rangle_A \quad (25)$$

Passemos agora a obtenção de cada um desses termos:

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_L = \langle \dot{H}_p | t \rangle_L^e + \langle \dot{H}_p | t \rangle_L^h \quad (26)$$

onde e e h indicam elétrons e buracos respectivamente.

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle^e &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle \sum_{\underline{k}\underline{k}'} G_L^* G_L(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) [C_{\underline{k}}^+(t_1) h_{\underline{k}}^+(t_1), \\ & h_{\underline{k}}^-, C_{\underline{k}}^-] e^{-i\omega_L t_1} - \sum_{\underline{k}\underline{k}'} G_L G_L^*(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) [h_{\underline{k}}^-(t_1) C_{\underline{k}}^-(t_1), h_{\underline{k}}^+, C_{\underline{k}}^+] e^{i\omega_L t_1} | t \rangle_0 = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \{ \sum_{\underline{k}\underline{k}'} |G_L|^2(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) e^{i\hbar^{-1}(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_L)t_1} (\langle C_{\underline{k}}^+ C_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 \langle h_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 \\ & - \langle h_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 \langle C_{\underline{k}}^+ C_{\underline{k}}^- | t \rangle_0) \delta_{\underline{k}\underline{k}'} - \sum_{\underline{k}\underline{k}'} |G_L|^2(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) e^{-i\hbar^{-1}(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_L)t_1} \\ & (\langle C_{\underline{k}}^+ C_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 \langle h_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 - \langle C_{\underline{k}}^+ C_{\underline{k}}^- | t \rangle_0 \langle h_{\underline{k}}^+ h_{\underline{k}}^- | t \rangle_0) \delta_{\underline{k}\underline{k}'} = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \sum_{\underline{k}} |G_L|^2(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e) (e^{i\hbar^{-1}(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_L)t_1} + \\ & + e^{-i\hbar^{-1}(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_L)t_1}) [f_{\underline{k}}^e f_{\underline{k}}^h - (1-f_{\underline{k}}^e)(1-f_{\underline{k}}^h)] \quad (27) \end{aligned}$$

Empregamos, também, a seguinte notação:

$$\langle \underline{C}_k^+ \underline{C}_k | t \rangle_0 \equiv f_k^e(t) = \{ \exp \{ \beta(t) [E_g + \epsilon_k^e - \mu^e(t)] \} + 1 \}^{-1} \quad (28)$$

$$\langle \underline{h}_k^+ \underline{h}_k | t \rangle_0 \equiv f_k^h(t) = \{ \exp \{ \beta(t) [\epsilon_k^h - \mu^h(t)] \} + 1 \}^{-1} \quad (29)$$

$$\langle \underline{C}_k \underline{C}_k^+ | t \rangle_0 = 1 - f_k^e(t) \quad (30)$$

$$\langle \underline{h}_k \underline{h}_k^+ | t \rangle_0 = 1 - f_k^h(t) \quad (31)$$

Definindo $\Omega \equiv \hbar^{-1} (E_g + \epsilon_k^e + \epsilon_k^h - \hbar \omega_L)$ a eq. (27) fica:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_P | t \rangle_L^e &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \underbrace{\Sigma |G_L|^2 (E_g + \epsilon_k^e)}_{\substack{\text{---} \\ \text{---} \\ \text{---}}} (e^{i\Omega t_1} + e^{-i\Omega t_1}) \underbrace{\{ f_k^e f_k^h - (1 - f_k^e)(1 - f_k^h) \}}_{\substack{\text{---} \\ \text{---} \\ \text{---}}} = \\ &= \underbrace{\Sigma |G_L|^2 (E_g + \epsilon_k^e) \{ 1 - f_k^e - f_k^h \}}_{\substack{\text{---} \\ \text{---} \\ \text{---}}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{\epsilon + i\Omega} + \frac{1}{\epsilon - i\Omega} \right\} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \Sigma |G_L|^2 (E_g + \epsilon_k^e) \{ 1 - f_k^e - f_k^h \} \delta(\Omega) \quad , \quad (32) \end{aligned}$$

uma vez que:

$$\delta(\Omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\Omega - i\epsilon} - \frac{1}{\Omega + i\epsilon} \right\} .$$

Do mesmo modo teremos:

$$\langle \hat{H}_P | t \rangle_L^h = \frac{2\pi}{\hbar^2} \Sigma |G_L|^2 \epsilon_k^h \{ 1 - f_k^e - f_k^h \} \delta(\Omega) \quad . \quad (33)$$

Portanto,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_L = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\underline{k}} |G_L|^2 (E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h) \{ 1 - f_{\underline{k}}^e - f_{\underline{k}}^h \} \delta(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_L) \quad (34)$$

E, com um procedimento análogo ao que acabamos de realizar, podemos obter os outros termos da eq. (25).

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle_R = & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha \underline{K} \underline{k}} |G_R|^2 (E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h) \{ f_{\alpha \underline{K}}^R (1 - f_{\underline{k}}^e) (1 - f_{\underline{k}}^h) \\ & - (1 + f_{\alpha \underline{K}}^R) f_{\underline{k}}^e f_{\underline{k}}^h \} \delta(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_{\underline{K}}) \end{aligned}$$

Onde $f_{\alpha \underline{K}}^R$ é a distribuição dos fons e $\hbar\omega_{\underline{K}}$ sua energia. Mas, como estamos desprezando a auto-absorção $f_{\alpha \underline{K}}^R = 0$, portanto:

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_R = \frac{-2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha \underline{K} \underline{k}} |G_R|^2 (E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h) f_{\underline{k}}^e f_{\underline{k}}^h \delta(E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e + \epsilon_{\underline{k}}^h - \hbar\omega_{\underline{K}}) \quad (35)$$

O termo associado à interação com os fons LO fica:

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO} = \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^e + \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^h \quad (36)$$

com,

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^e = & \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\underline{k} \underline{q}} |U_q|^2 (\epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^e - \epsilon_{\underline{k}}^e) \{ f_{\underline{k}}^e f_{\underline{k}}^e (1 - f_{\underline{k}+\underline{q}}^e) \\ & - (1 + f_{\underline{k}}^e) f_{\underline{k}+\underline{q}}^e (1 - f_{\underline{k}}^e) \} \delta(\hbar\omega_{LO} - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^e - \epsilon_{\underline{k}}^e) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\underline{k}\underline{q}} |U_{\underline{q}}|^2 (\epsilon_{\underline{k}}^e - \epsilon_{\underline{k}-\underline{q}}^e) \{ f_{\underline{k}-\underline{q}}^f f_{\underline{k}}^e (1 - f_{\underline{k}}^e) - (1 + f_{\underline{k}}^f) f_{\underline{k}}^e (1 - f_{\underline{k}-\underline{q}}^e) \} \delta(\hbar\omega_{LO} - \epsilon_{\underline{k}}^e - \epsilon_{\underline{k}-\underline{q}}^e) = \\
& = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\underline{k}\underline{q}} |U_{\underline{q}}|^2 \hbar\omega_{LO} e^{\beta(t) [E_{\underline{q}} + \epsilon_{\underline{k}}^e - \mu^e(t)]} \{ 1 - e^{[\beta_{LO}(t) - \beta(t)] \hbar\omega_{LO}} \} \\
& \times f_{\underline{k}}^f f_{\underline{k}}^e (\epsilon_{\underline{k}}^e) f_{\underline{k}-\underline{q}}^e (\epsilon_{\underline{k}}^e - \hbar\omega_{LO}) \delta(\hbar\omega_{LO} - \epsilon_{\underline{k}}^e - \epsilon_{\underline{k}-\underline{q}}^e) \quad , \quad (37)
\end{aligned}$$

onde

$$f^{\pm} = \{ \exp \{ \beta_{LO}(t) \hbar\omega_{LO} \} - 1 \}^{-1} \quad , \quad (38)$$

é a distribuição dos fonons LO.

Efetuada a soma em \underline{q} teremos:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\underline{q}} & + \frac{V}{8\pi^3} \frac{m}{\hbar^2 k} \int_0^{\infty} q^2 dq \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \frac{q}{q^2 + \lambda^2} \delta\left(\frac{m_e \omega_{LO}}{\hbar k q} + \frac{q}{2k} - \cos\theta\right) = \\
& = \frac{V}{4\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 k} \int_0^{\infty} \frac{q^3}{(q^2 + \lambda^2)^2} dq \int_{-1}^1 dx \delta\left(\frac{m_e \omega_{LO}}{\hbar k q} + \frac{q}{2k} - x\right) = \\
& = \frac{V}{4\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 k} \int_{q_m}^{q_M} \frac{q^3}{(q^2 + \lambda^2)^2} dq \equiv \psi_{LO}^e(k) \quad , \quad (39)
\end{aligned}$$

com os limites da integral dados por

$$q_M = k + \sqrt{k^2 - 2\hbar^{-1} \omega_{LO} m_e} \quad ; \quad q_m = k - \sqrt{k^2 - 2\hbar^{-1} \omega_{LO} m_e} \quad (40)$$

$$k \geq \sqrt{2\hbar^{-1} \omega_{LO} m_e}$$

Substituindo a eq. (39) em (38) obtemos:

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^e = 2\pi\omega_{LO} |U_o|^2 (1 - e^{[\beta_{LO}(t) - \beta(t)]\hbar\omega_{LO}}) f_{\Sigma k}^f e^{\beta(t) [E_g + \epsilon_{\tilde{k}}^e - \mu^e(t)]} \times \\ \times f_{\tilde{k}}^e(\epsilon_{\tilde{k}}^e) f_{\tilde{k}}^e(\epsilon_{\tilde{k}}^e - \hbar\omega_{LO}) \psi_{LO}^e(k) \quad (41)$$

Da mesma forma,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^h = 2\pi\omega_{LO} |U_o|^2 (1 - e^{[\beta_{LO}(t) - \beta(t)]\hbar\omega_{LO}}) f_{\Sigma k}^f e^{\beta(t) [E_g^h + \epsilon_{\tilde{k}}^h - \mu^h(t)]} \times \\ \times f_{\tilde{k}}^h(\epsilon_{\tilde{k}}^h) f_{\tilde{k}}^h(\epsilon_{\tilde{k}}^h - \hbar\omega_{LO}) \psi_{LO}^h(k) \quad (42)$$

O termo associado à interação com os fonons acústicos fica

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_A = \langle \dot{H}_p | t \rangle_A^e + \langle \dot{H}_p | t \rangle_A^h \quad (43)$$

onde

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_A^e = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\tilde{k}, \tilde{j}} |M_j|^2 (\epsilon_{\tilde{k}}^e - \epsilon_{\tilde{k}-\tilde{j}}^e) \{ f_{\tilde{j}}^b f_{\tilde{k}-\tilde{j}}^e (1 - f_{\tilde{k}}^e) - (1 + f_{\tilde{j}}^b) \times \\ \times f_{\tilde{k}}^e (1 - f_{\tilde{k}-\tilde{j}}^e) \} \delta(\hbar\Gamma_{\tilde{j}} - \epsilon_{\tilde{k}}^e - \epsilon_{\tilde{k}-\tilde{j}}^e) \quad (44)$$

com

$$f_{\tilde{j}}^b = \{ \exp(\beta_o \hbar\Gamma_{\tilde{j}}) - 1 \}^{-1} \approx \frac{1}{\beta_o \hbar\Gamma_{\tilde{j}}} \quad (45)$$

$$\beta_o = \frac{1}{k_B T_b}$$

obtemos

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_A^e = \frac{2\pi}{\hbar} |M_0|^2 \left\{ \frac{\beta(t)}{\beta_0} - 1 \right\} \sum_{\underline{k}} e^{\beta(t) [E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e - \mu^e(t)]} f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e) \times \\ \times \sum_j \hbar s_j^2 f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e - \hbar \Gamma_j) \delta(\hbar \Gamma_j - \epsilon_{\underline{k}}^e - \epsilon_{\underline{k}-j}^e) \quad (46)$$

Somando nos índices j

$$\sum_j \rightarrow \frac{V \hbar s}{4\pi^2} \int_0^\infty j^4 dj \int_0^\pi \text{sen} \theta d\theta f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e - \hbar \Gamma_j) \delta(\hbar \Gamma_j - \epsilon_{\underline{k}}^e - \epsilon_{\underline{k}-j}^e) \quad , \quad (47)$$

e, com a aproximação $f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e - \hbar \Gamma_j) = f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e) - \hbar \Gamma_j \frac{df^e(\epsilon_{\underline{k}}^e)}{d\epsilon_{\underline{k}}^e}$

teremos

$$\sum_j \rightarrow \frac{V s}{4\pi^2} \frac{m}{\hbar k} \psi_A^e(\underline{k}) \quad , \quad (48)$$

onde

$$\psi_A^e(\underline{k}) \equiv f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e) \frac{j_M^4}{4} - \frac{df^e(\epsilon_{\underline{k}}^e)}{d\epsilon_{\underline{k}}^e} \hbar s \frac{j_M^5}{5} \quad , \quad (49)$$

$$j_M = 2k - \frac{2m_e s}{\hbar} \quad ; \quad k \geq \frac{m_e s}{\hbar}$$

Finalmente

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_A^e = \frac{|M_0|^2 V m_e s}{2\pi \hbar^2} \left\{ \frac{\beta(t)}{\beta_0} - 1 \right\} \sum_{\underline{k}} k^{-1} e^{\beta(t) [E_g + \epsilon_{\underline{k}}^e - \mu^e(t)]} f^e(\epsilon_{\underline{k}}^e) \psi_A^e(\underline{k}) \quad (50)$$

Da mesma forma teremos:

$$\langle \dot{H}_P | t \rangle_A^h = \frac{|M_0|^2 v_m h^s}{2\pi \hbar^2} \left\{ \frac{\beta(t)}{\beta_b} - 1 \right\} \sum_k^{-1} e^{\beta(t)} [\epsilon_k^h - \mu^h(t)] f^h(\epsilon_k^h) \psi_A^h(k) \quad (51)$$

A equação de transporte generalizada para a variável H_{LO} será dada por:

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle = -\langle \dot{H}_P | t \rangle_{LO} + \langle \dot{H}_{LO} | t \rangle_A \quad (52a)$$

com

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle_A = \frac{-v}{v_c} \hbar \omega_{LO} \frac{f^f - f_o^f}{\tau} \quad (52b)$$

onde v_c é o volume da célula unitária,

$$f_o^f \equiv \left\{ \exp(\beta_b \hbar \omega_{LO}) - 1 \right\}^{-1} \quad (53)$$

Como foi dito anteriormente, a interação com os fonons acústicos foi tratada na aproximação do tempo de relaxação.

$$\tau^{-1} = \left(\frac{2\pi v_c}{\hbar^2 v} \right) \sum_{q, j, j'} |v_{qj}|^2 (1 + f_j^b + f_{j'}^b) \delta(\omega_{LO} - \Gamma_j - \Gamma_{j'}) \delta_{q, j+j'} \quad (54)$$

Essa quantidade, que está associada a taxa de transferência de energia dos fonons óticos para a rede, será considerada como um parâmetro ajustável.

Por sua vez, a equação de transporte generalizada para a variação do número de portadores será:

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle = \langle \dot{N}_e | t \rangle_L + \langle \dot{N}_e | t \rangle_R \quad , \quad (55a)$$

onde

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle_L = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\tilde{k}} |G_L|^2 \{1 - f_{\tilde{k}}^e - f_{\tilde{k}}^h\} \delta(E_g + \epsilon_{\tilde{k}}^e + \epsilon_{\tilde{k}}^h - \hbar\omega_L) \quad (55b)$$

e

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle_R = \frac{-2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha K \tilde{k}} |G_R|^2 f_{\tilde{k}}^e f_{\tilde{k}}^h \delta(E_g + \epsilon_{\tilde{k}}^e + \epsilon_{\tilde{k}}^h - \hbar\omega_K) \quad (55c)$$

devendo ser levado em conta que

$$\langle \dot{N}_h | t \rangle = \langle \dot{N}_e | t \rangle \quad (56)$$

pois estamos considerando um semicondutor intrínseco.

As equações (25), (52a), (55a) e (56) formam o conjunto de equações de transporte generalizadas para as variáveis $\{P_m\}$.

Um outro conjunto de equações independentes pode ser obtido se usarmos o resultado (73.II). Teremos:

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_P | t \rangle = & -(H_P, H_P | t) \dot{\beta}(t) + (H_P, N_e | t) [\beta(t) \dot{\mu}_e(t) + \dot{\beta}(t) \mu_e(t)] + \\ & + (H_P, N_h | t) [\beta(t) \dot{\mu}_h(t) + \dot{\beta}(t) \mu_h(t)] \quad , \quad (57) \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned} (H_P, H_P | t) = & \int_0^1 d\tau T_\tau \{H_P e^{-\tau S} (H_P - \langle H_P | t \rangle_\sigma) e^{(\tau-1)S}\} = \\ = & \langle H_P H_P | t \rangle_\sigma - \langle H_P | t \rangle_\sigma \langle H_P | t \rangle_\sigma = \sum_{\tilde{k}} (E_g + \epsilon_{\tilde{k}}^e)^2 f_{\tilde{k}}^e (1 - f_{\tilde{k}}^e) + \sum_{\tilde{k}} \epsilon_{\tilde{k}}^h{}^2 f_{\tilde{k}}^h (1 - f_{\tilde{k}}^h) \quad . \quad (58) \end{aligned}$$

Da mesma forma teremos:

$$(H_p, N_e | t) = \sum_k (E_g + \epsilon_k^e) f_k^e (1 - f_k^e) \quad (59)$$

$$(H_p, N_h | t) = \sum_k \epsilon_k^h f_k^h (1 - f_k^h) \quad (60)$$

Substituindo (58), (59) e (60) em (57) ficamos com:

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle = & \left\{ \sum_k (E_g + \epsilon_k^e) f_k^e (1 - f_k^e) \mu_e(t) + \sum_k \epsilon_k^h f_k^h (1 - f_k^h) \mu_h(t) - \right. \\ & - \sum_k (E_g + \epsilon_k^e)^2 f_k^e (1 - f_k^e) - \sum_k \epsilon_k^h f_k^h (1 - f_k^h) \left. \right\} \dot{\beta}(t) + \left\{ \sum_k (E_g + \epsilon_k^e) f_k^e \times \right. \\ & \times (1 - f_k^e) \beta(t) \left. \right\} \dot{\mu}_e(t) + \left\{ \sum_k \epsilon_k^h f_k^h (1 - f_k^h) \beta(t) \right\} \dot{\mu}_h(t) \quad (61) \end{aligned}$$

Com um procedimento semelhante teremos:

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle = - (H_{LO}, H_{LO} | t) \dot{\beta}_{LO}(t) = - \frac{V}{c} (\hbar \omega_{LO})^2 f^f (1 + f^f) \dot{\beta}_{LO}(t) \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \langle \dot{N}_e | t \rangle = & \left\{ \sum_k f_k^e (1 - f_k^e) \mu_e(t) - \sum_k (E_g + \epsilon_k^e) f_k^e (1 - f_k^e) \right\} \dot{\beta}(t) + \\ & + \left\{ \sum_k f_k^e (1 - f_k^e) \beta(t) \right\} \dot{\mu}_e(t) \quad (63) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \dot{N}_h | t \rangle = & \left\{ \sum_k f_k^h (1 - f_k^h) \mu_h(t) - \sum_k \epsilon_k^h f_k^h (1 - f_k^h) \right\} \dot{\beta}(t) + \\ & + \left\{ \sum_k f_k^h (1 - f_k^h) \beta(t) \right\} \dot{\mu}_h(t) \quad (64) \end{aligned}$$

Combinando as equações (25), (52a), (55a) e (56) com (61), (62), (63) e (64) obtemos um sistema de equações integro-diferenciais não lineares para as variáveis $\beta(t)$, $\beta_{LO}(t)$, $\mu_e(t)$

e $\mu_h(t)$ cuja solução, dadas as condições iniciais apropriadas, permite a descrição da evolução temporal do sistema físico.

III.4. Estudo de Situações Específicas e Comparação com Resultados Experimentais

Tendo obtido esse conjunto de equações, vamos agora aplicá-lo ao estudo de situações para as quais existem resultados experimentais.

O sistema físico a ser considerado será o GaAs submetido, em cada caso, a diferentes condições de excitação.

Para resolvermos o sistema de equações temos que determinar as condições iniciais no tempo t_0 , ou seja, temos que conhecer $\beta(t_0)$, $\beta_{LO}(t_0)$, $\mu_e(t_0)$ e $\mu_h(t_0)$. Esse conjunto de valores corresponde a "preparação" do sistema num dado estado e deve ser fornecido por via experimental. Entretanto, como veremos a seguir, esses valores podem ser obtidos de uma forma menos restritiva se fizermos algumas hipóteses concernentes às trocas de energias nos instantes iniciais do experimento. Convém observar que nos casos a serem considerados não se pode evitar esse tipo de tratamento uma vez que a experiência não fornece valores que permitam incluir, nos cálculos, intervalos de tempo que temos interesse em analisar.

Tomando $t_0 = \tau_\mu$ que, como vimos, (eq. 11), deve ser maior que τ_c e τ' . O valor de τ_c está entre 0,01 e 0,1 ps.^(29,30). Já, o tempo τ' dependerá da situação experimental específica uma vez que, a partir do início da excitação, ($t=0$), devemos esperar que a concentração de portadores atinja valores da ordem de $n(t_0) \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a fim de estarmos do lado metálico da transição de Mott de tal forma que eles possam ser tratados como um líquido de Fermi, e, o tempo necessário para que a concentra-

ção acima seja atingida dependerá da intensidade da excitação e do coeficiente de absorção. Assim, t_0 assume valores que dependem de cada caso estudado.

Se a energia do foton absorvido na criação do par elétron-buraco for $\hbar\omega_L$ podemos escrever, usando o teorema da equipartição da energia, que:

$$\beta(0) = \frac{3}{\hbar\omega_L - E_g} \quad (62)$$

Sendo ν o número de fonons LO, com energia $\hbar\omega_{LO}$, produzidos, por portador, pelo decaimento dos portadores para o fundo da banda no tempo t_0 , usando o teorema da conservação da energia e fazendo a hipótese de que toda energia cedida pelos portadores foi transferida para os fonons LO, (o que é razoável pois o semiconductor considerado é polar), teremos:

$$\beta(t_0) = \frac{\beta(0)}{1 - \frac{\nu\hbar\omega_{LO}}{3} \beta(0)} \quad , \quad (63)$$

$$\beta_{LO}(t_0) = \frac{1}{\hbar\omega_{LO}} \ln \left(1 + \frac{1}{\nu\nu_c n(t_0) + f_0^f} \right) \quad (64)$$

Uma vez conhecidos $\beta(t_0)$ e $n(t_0)$, usando as equações:

$$n_e(t_0) = \frac{1}{[\beta(t_0)]^{3/2}} \frac{\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x - \eta_e(t_0)} + 1} dx \quad , \quad (65)$$

e

$$n_h(t_0) = \frac{1}{[\beta(t_0)]^{3/2}} \frac{\sqrt{2m_h^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x - \eta_h(t_0)} + 1} dx \quad ,$$

teremos

$$\mu_e(t_0) = \frac{\eta_e(t_0)}{\beta(t_0)} + E_g \quad (67)$$

$$\mu_h(t_0) = \frac{\eta_h(t_0)}{\beta(t_0)} \quad (68)$$

Assim, a determinação das condições iniciais fica dependendo de um parâmetro, ν , cujo valor, em cada caso, é escolhido em função da comparação dos resultados teóricos com os experimentais, nas regiões para as quais esses dados existem.

Finalmente, como última hipótese, consideramos como retangular a forma do pulso de excitação.

Outros parâmetros, característicos do GaAs, necessários à solução do sistema são dados na tabela abaixo.

$\hbar\omega_{LO} = 37 \text{ meV} \text{ (a)}$	$\alpha_2^0 = .02 \text{ cm/MW} \text{ (c)}$
$\epsilon_0 = 12 \text{ (a)}$	$D^e = 7. \text{ eV} \text{ (d)}$
$\epsilon_\infty = 11 \text{ (a)}$	$D^h = 3.5 \text{ eV} \text{ (d)}$
$m_e = .068 m_0 \text{ (b)}$	$v_c = 1.8 \text{ g/cm}^3 \text{ (e)}$
$m_h = .5 m_0 \text{ (b)}$	$\rho = 5.31 \text{ g/cm}^3 \text{ (e)}$
$E_g(0) = 1.52 \text{ eV}^* \text{ (b)}$	$s = 5.22 \times 10^5 \text{ cm/s} \text{ (e)}$

(a) J.D. Dou and D. Redfield, Phys. Rev. B2, 594 (1972)

(b) S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley-Interscience, 1969)

(c) Coeficiente de absorção a dois ftons, J.M. Ralston e R.K. Chang, Appl. Phys. Lett. 15, 164 (1969).

(d) C. Jacoboni and L. Reggiani, Adv. in Phys. 28, 493 (1979)

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

* Dependência do "gap" com a temperatura:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{5.8 \times 10^{-4} T^2}{T+300}$$

Passemos agora ao estudo de situações experimentais específicas. Apresentaremos, a seguir, os resultados dos cálculos numéricos, deixando sua discussão e comentário para o próximo capítulo. Consideraremos, primeiramente, três casos, que correspondem a três condições experimentais diferentes.

Primeiro caso (A)

Condições do experimento: ⁽³¹⁾

Características da fonte de excitação

I (intensidade da radiação)	$4,1 \times 10^{27}$ eV/cm ² s
$\hbar\omega_L$ (energia do foton)	4 eV
t_p (tempo de duração do pulso)	1 ps

T_b (temperatura da rede)	300 K
-----------------------------	-------

Para obter as condições iniciais tomamos:

t_0 (tempo de microrrelaxação)	0,1 ps
$n(t_0)$ (concentração de portadores)	$1,0 \times 10^{18}$ cm ⁻³
ν (nº de fonons LO produzidos por portador)	20

Condições iniciais:

$\beta(t_0)$	$1,63$ eV ⁻¹	$\mu^e(t_0)$	-0,94 eV
$\beta_{LO}(t_0)$	$38,5$ eV ⁻¹	$\mu^h(t_0)$	-3,36 eV

Tempo de relaxação anarmônico

τ (tempo de relaxação anarmônico) = 30 ps

Com esses dados podemos resolver, usando métodos numéricos, o sistema de equações integro-diferenciais anteriormente obtido. Os resultados encontrados são mostrados nas figuras seguintes.

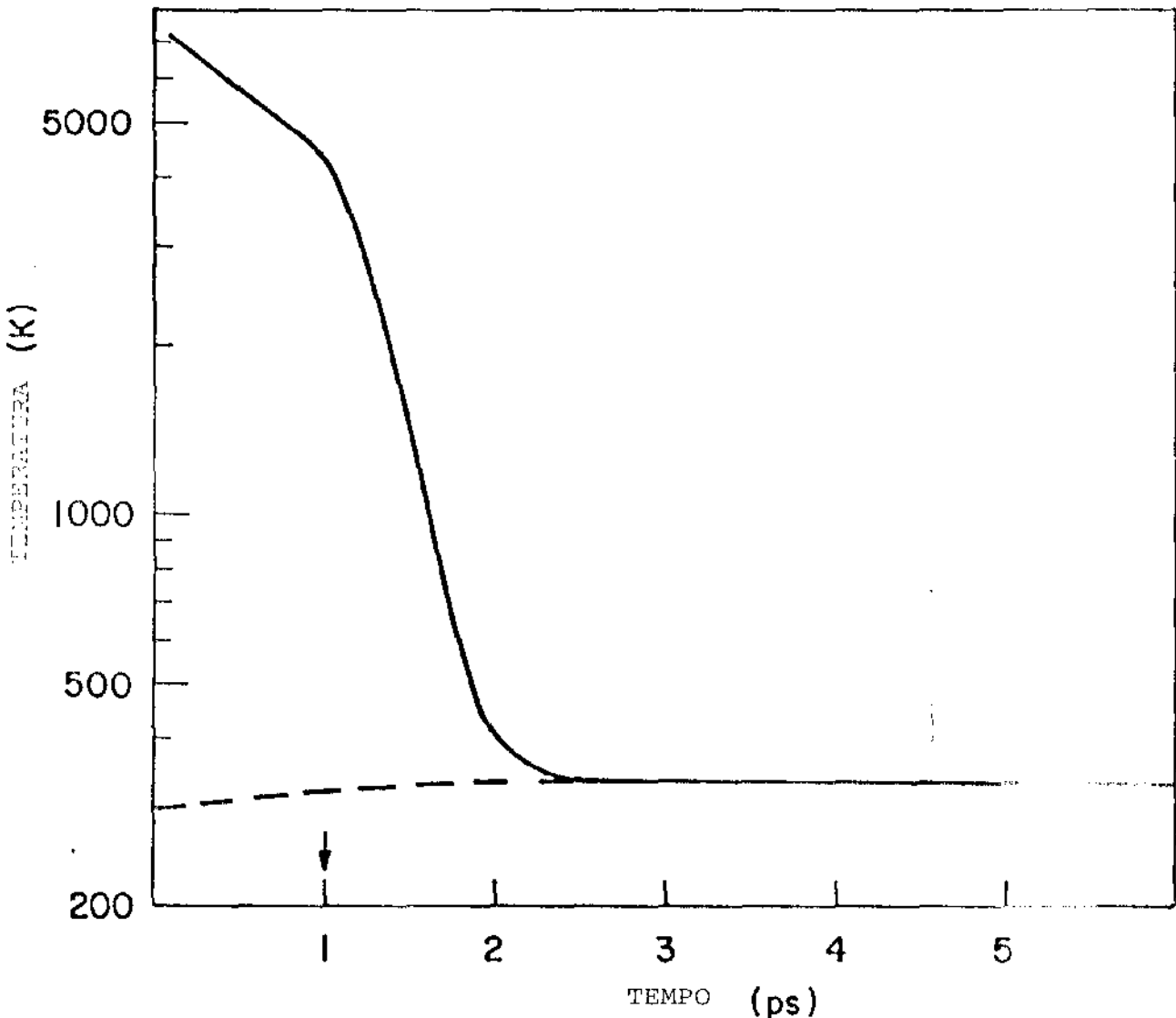


Fig. 3. Evolução da temperatura efetiva dos portadores (linha contínua) e fonons LO (linha tracejada). A seta indica o fim do pulso.

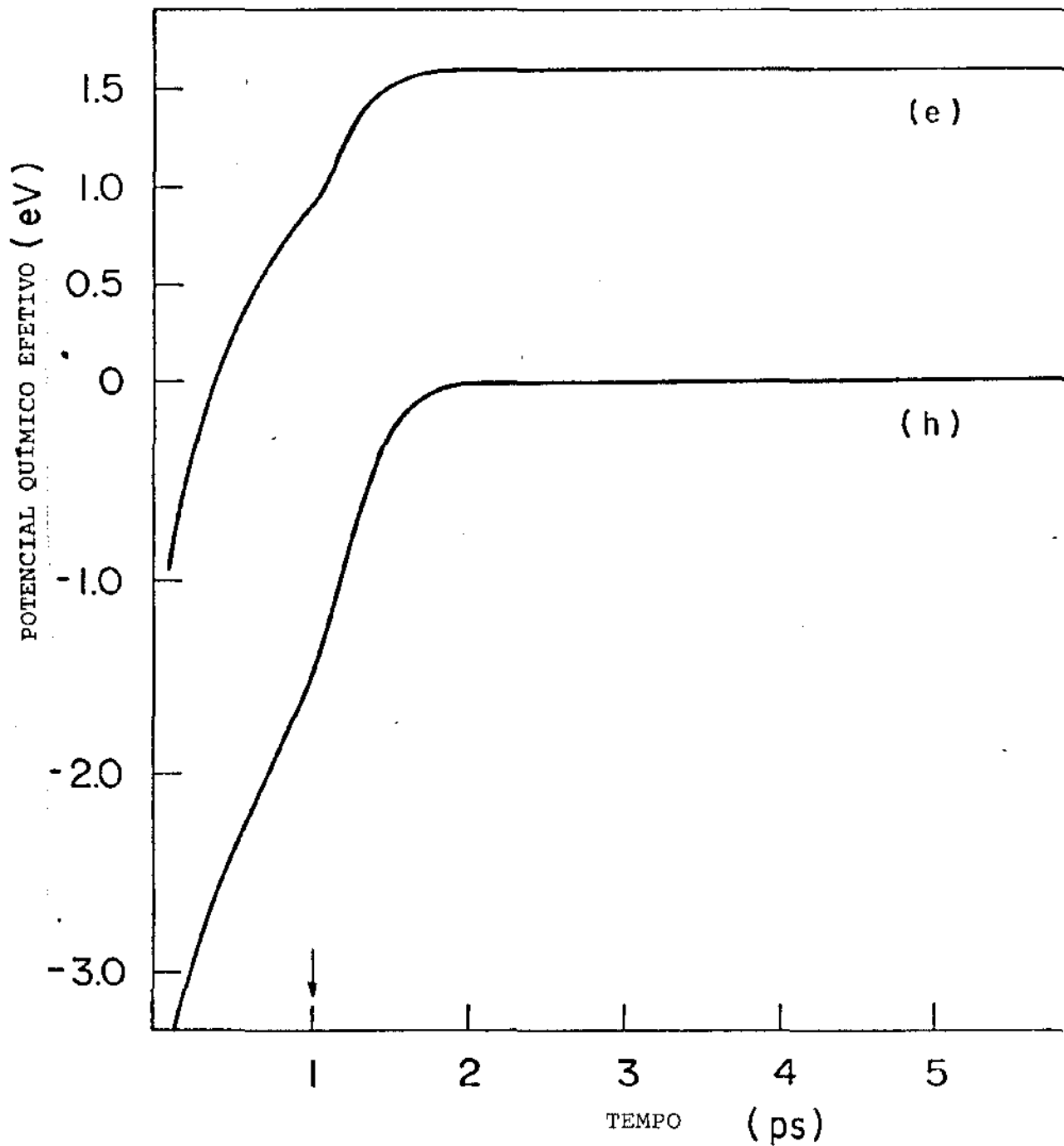


Fig. 4. Evolução dos potenciais químicos efetivos dos elétrons (e) e buracos (h). O zero da energia corresponde ao topo da banda de valência. A seta indica o fim do pulso.

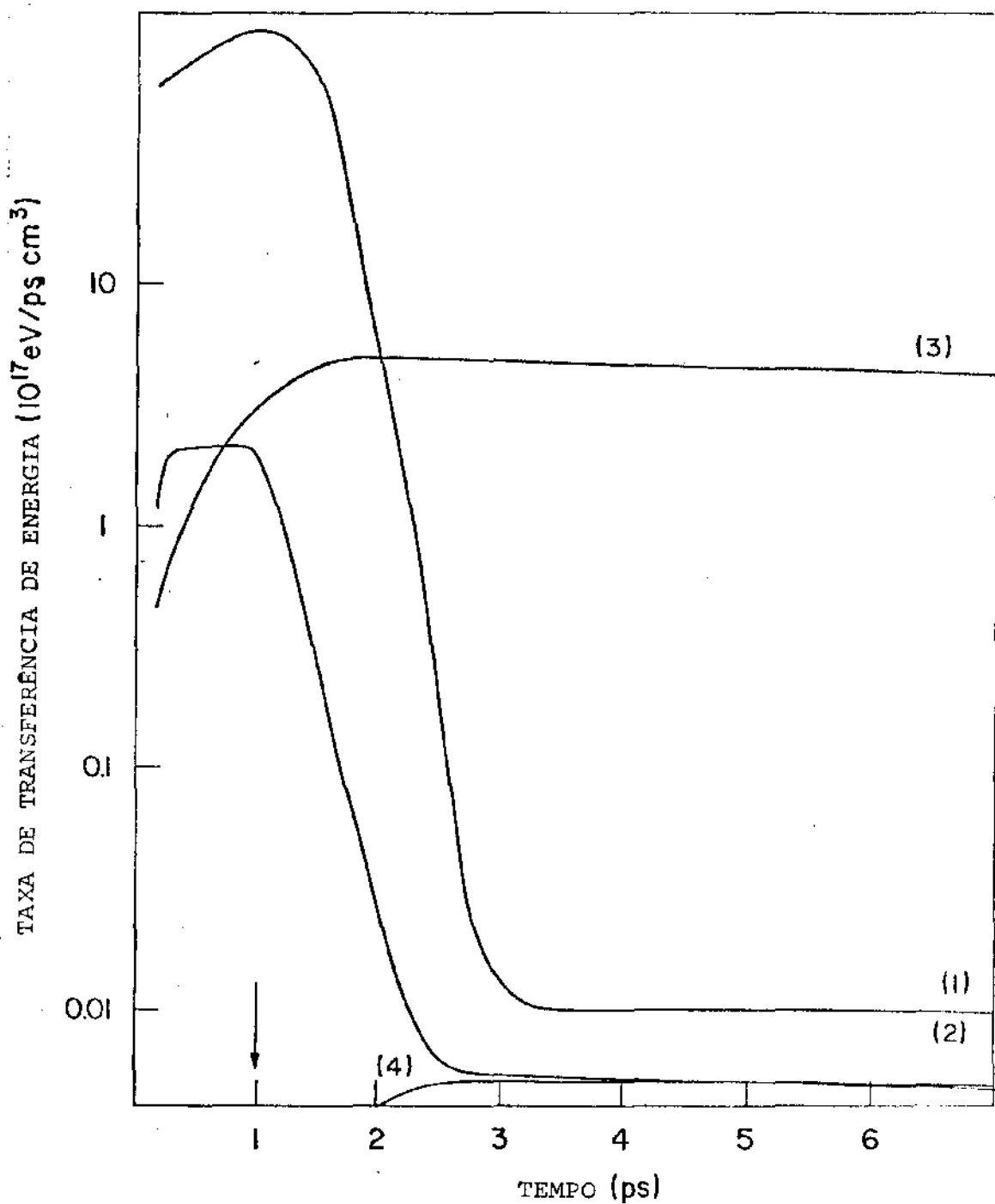


Fig. 5. Taxas de transferência de energia. Dos portadores para os fonons LO(1) e para os fonons acústicos (2). Dos fonons LO aos fonons acústicos (3). Pela recombinação elétron-buraco (4). A seta indica o fim do pulso.

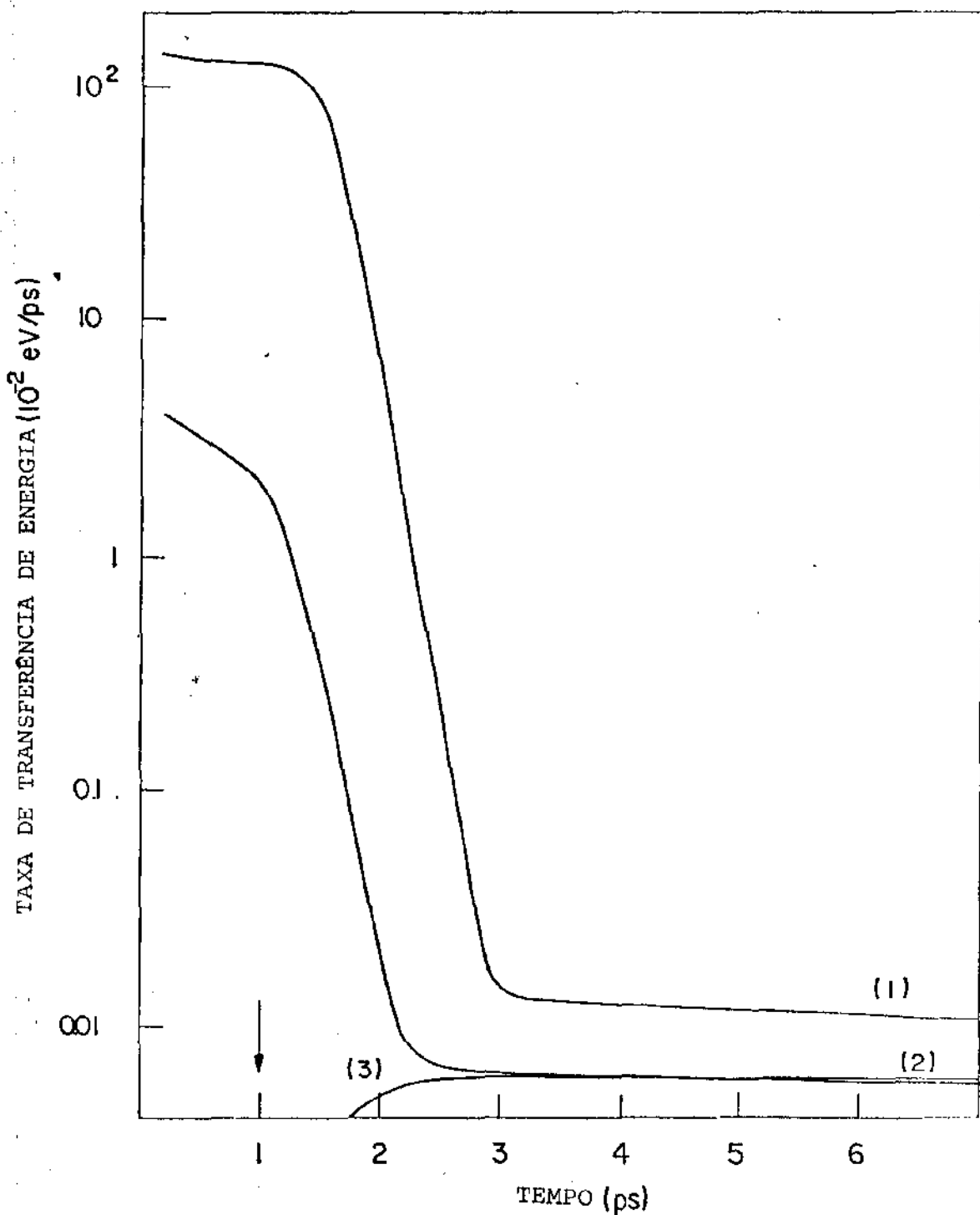


Fig. 6. Taxas de transferência de energia por par de portadores. Para os fonons LO (1). Para os fonons acústicos (2). Por recombinação (3). A seta indica o fim do pulso.

Segundo caso. (B)

Condições do experimento: (32)

Características da fonte de excitação

I (intensidade da radiação)	$1,25 \times 10^{26} \text{ eV/cm}^2 \text{ s}$
$\hbar\omega_L$ (energia do foton)	1,64 eV
t_p (tempo de duração do pulso)	0,5 ps
<hr/>	
T_b (temperatura da rede)	10 K

Para obter as condições iniciais tomamos:

t_0 (tempo de microrrelaxação)	0,1 ps
$n(t_0)$ (concentração de portadores)	$4,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
ν (nº de fonons LO produzidos por portador)	1

Condições iniciais:

$\beta(t_0)$	$36,15 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^e(t_0)$	1,45 eV
$\beta_{LO}(t_0)$	$318,9 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^h(t_0)$	-0,151 eV

Tempo de relaxação anarmônico:

τ	60 ps
--------	-------

Os resultados obtidos são mostrados nas figuras seguintes.

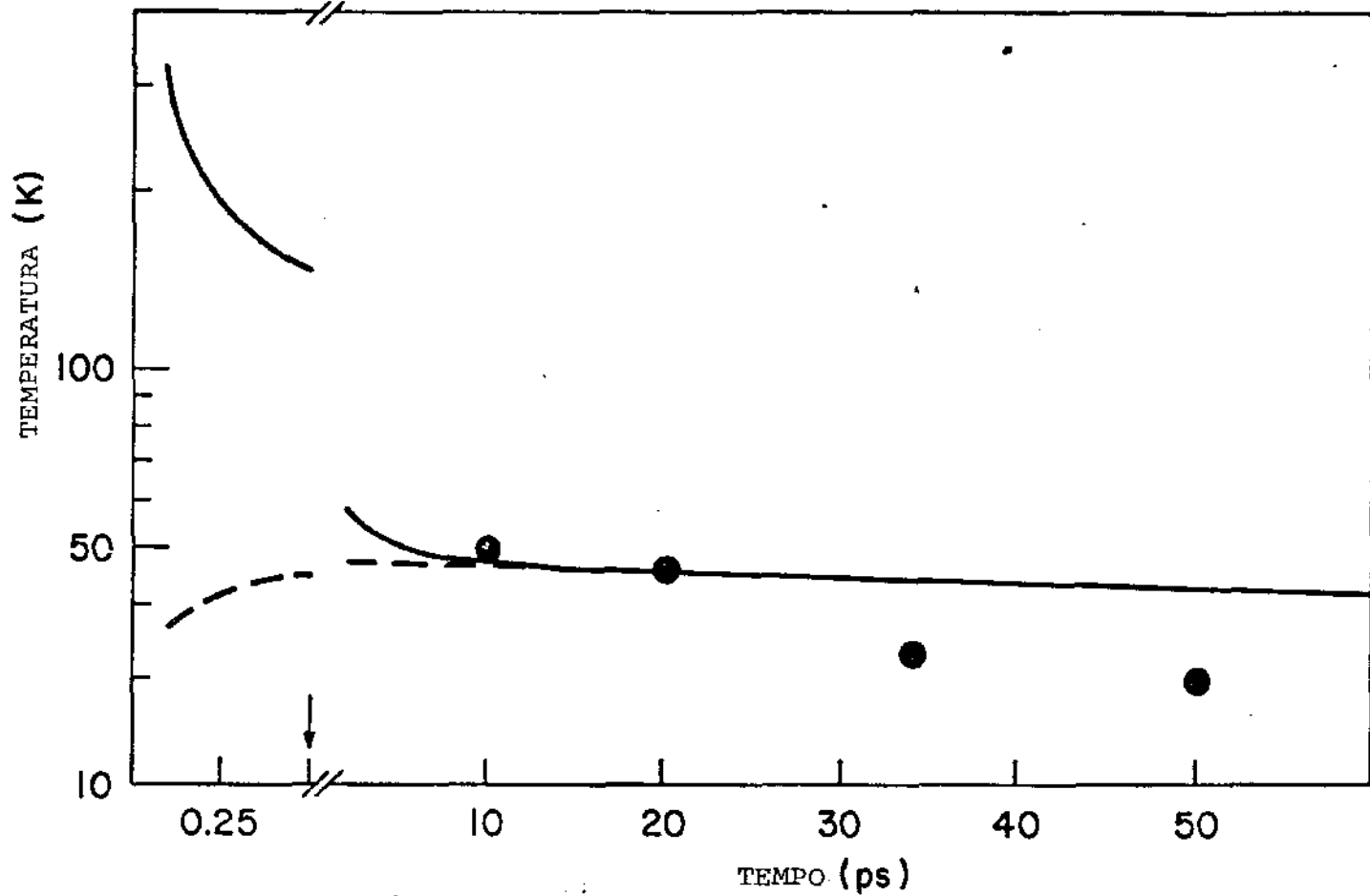


Fig. 7. Evolução da temperatura efetiva dos portadores (linha contínua) e fonons LO (linha tracejada). Os pontos correspondem a valores experimentais. A seta indica o fim do pulso.

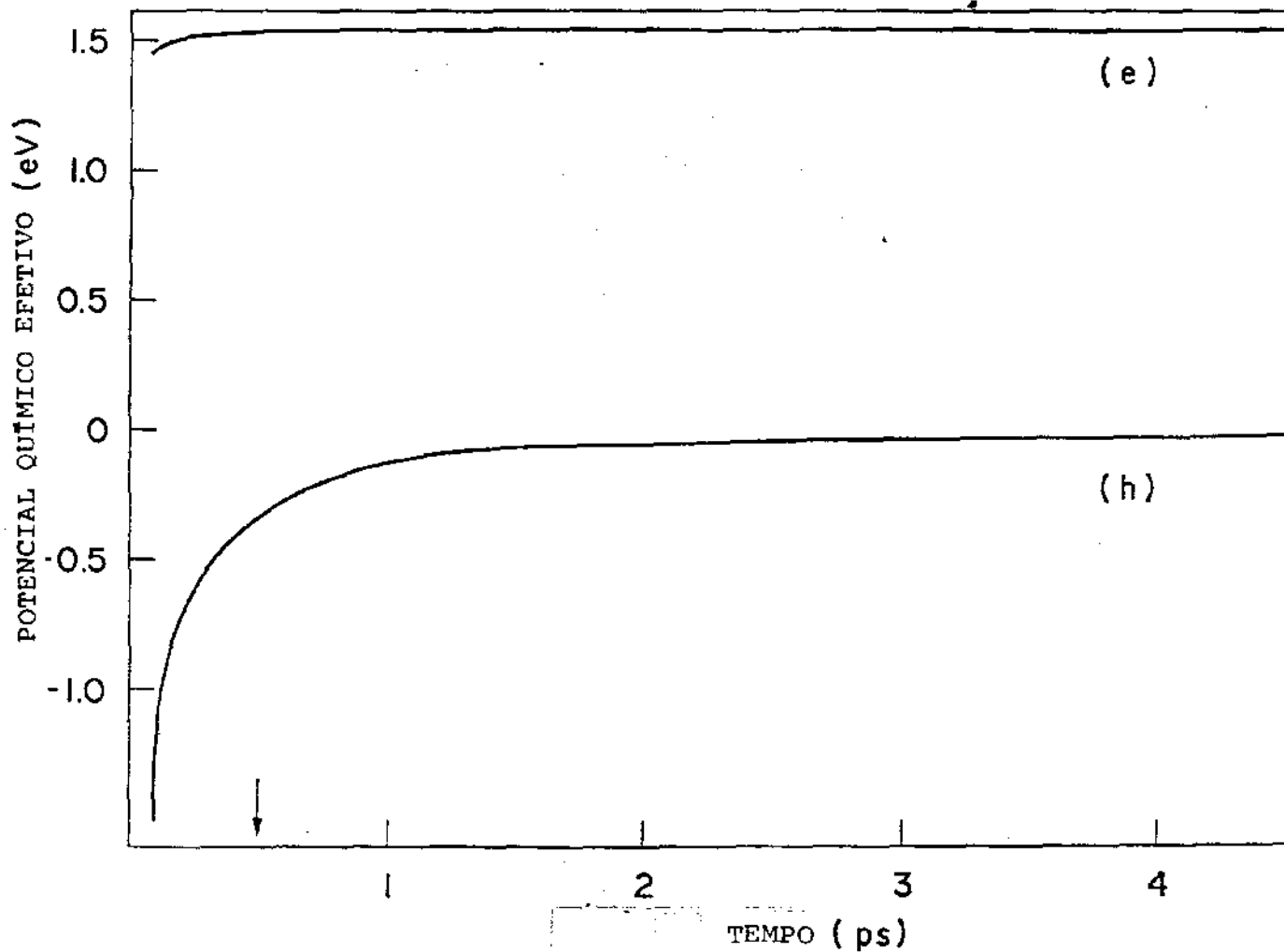


Fig. 8. Evolução dos potenciais químicos efetivos dos elétrons (e) e buracos (h). O zero da energia corresponde ao topo da banda de valência. A seta indica o fim do pulso.

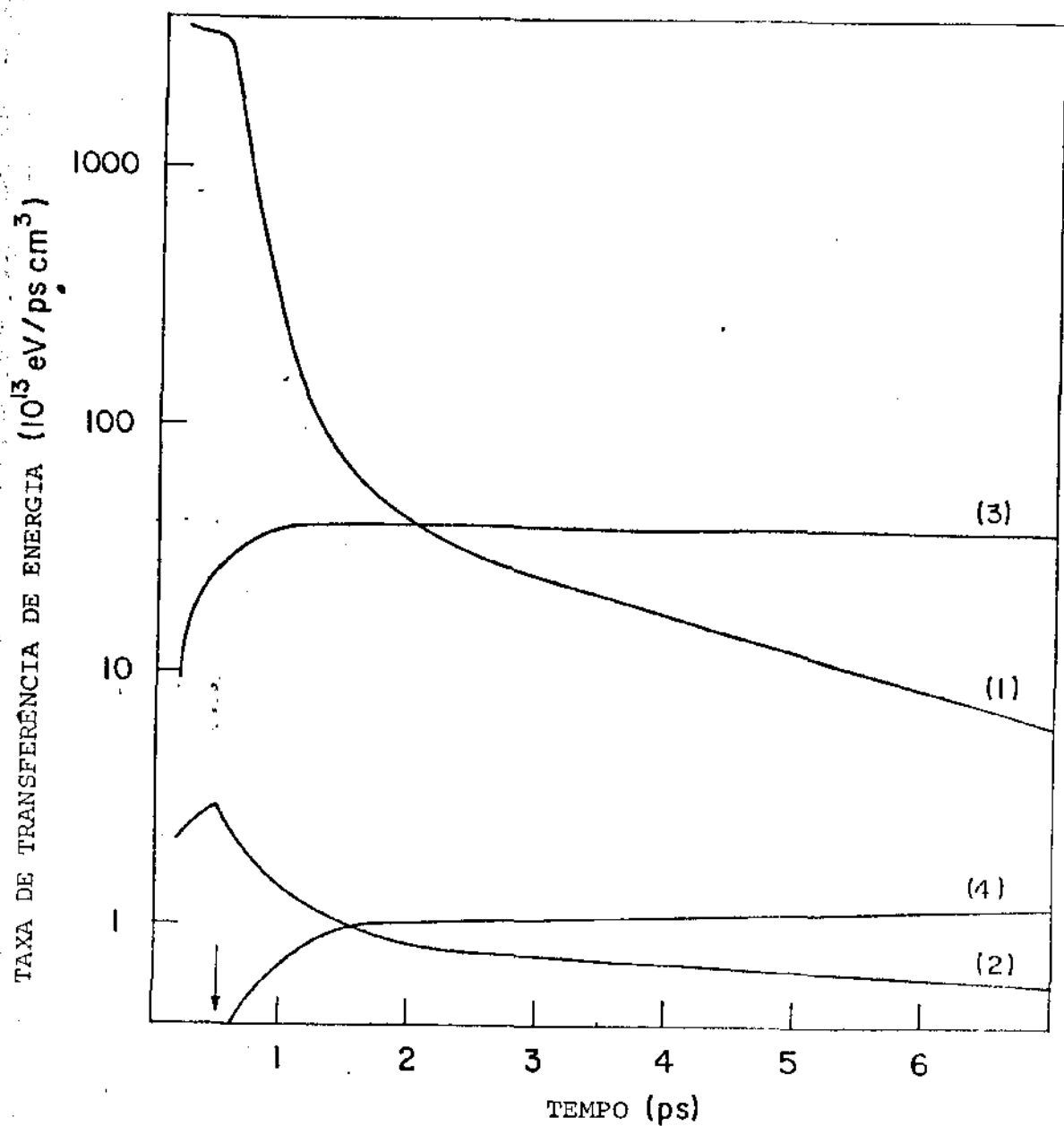


Fig. 9. Taxas de transferência de energia. Dos portadores para os fonons LO (1) e para os fonons acústicos (2). Dos fonons LO aos fonons acústicos (3). Pela recombinação elétron-buraco (4). A seta indica o fim do pulso.

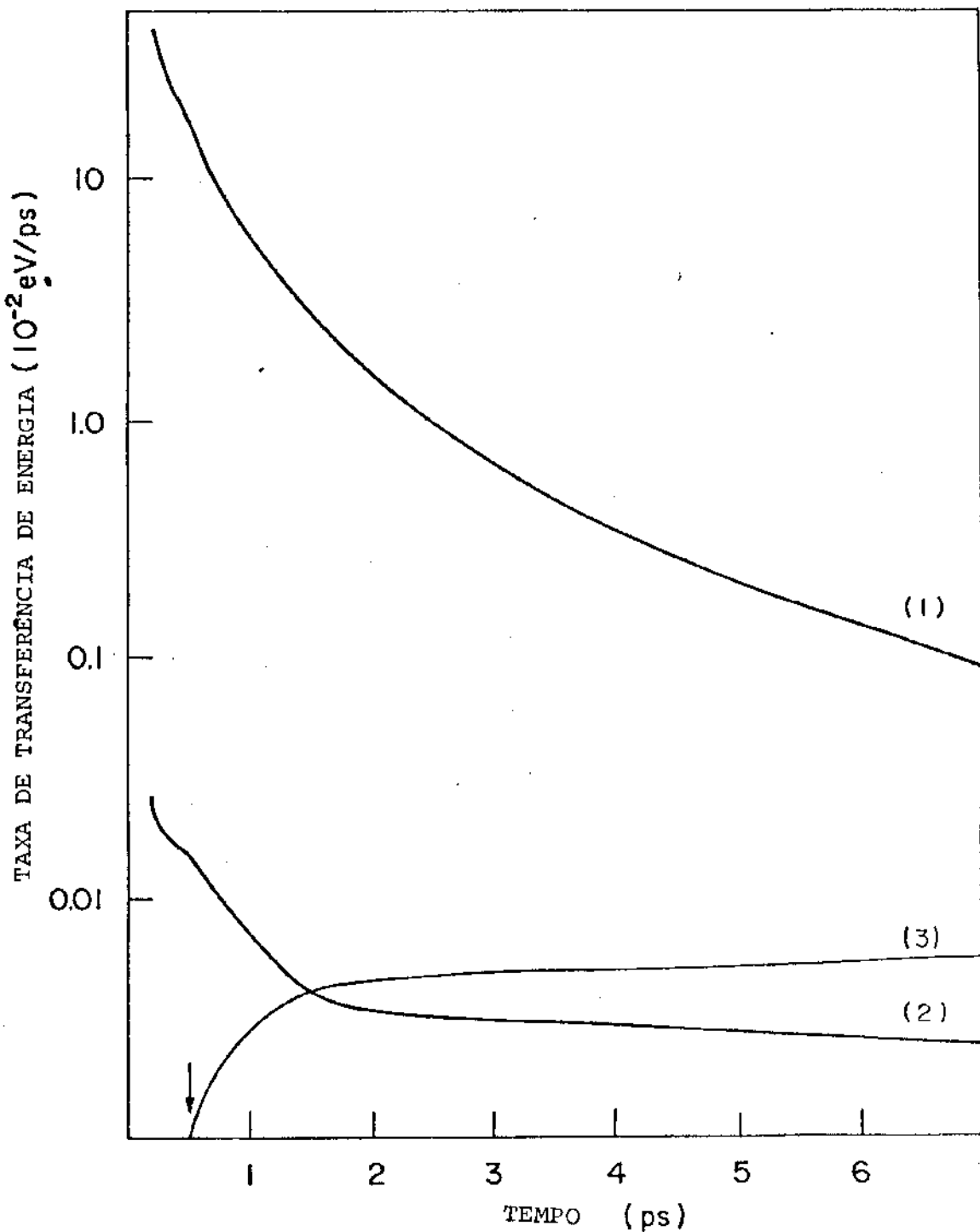


Fig. 10. Taxas de transferência de energia por par de portadores. Para os fonons LO (1). Para os fonons acústicos (2). Por recombinação (3). A seta indica o fim do pulso.

Terceiro caso. (C)

Condições do experimento: (33)

Características da fonte de excitação*

I (intensidade da radiação)	$2,37 \times 10^{27} \text{ eV/cm}^2 \text{ s}$
$\hbar\omega_L$ (energia do foton)	1,17 eV
t_p (tempo de duração do pulso)	25 ps

T_b (temperatura da rede)	7,2 K
-----------------------------	-------

Para obter as condições iniciais tomamos:

t_0 (tempo de microrrelaxação)	1 ps
$n(t_0)$ (concentração de portadores)	$8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
ν (nº de fonons LO produzidos por portador)	6

Condições iniciais:

$\beta(t_0)$	$5,093 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^e(t_0)$	0,133 eV
$\beta_{LO}(t_0)$	$315,3 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^h(t_0)$	-1,90 eV

Tempo de relaxação anarmônico

τ	60 ps
--------	-------

* Nesse experimento a absorção era a dois ftons, assim a eq. (33) foi escrita como:

$$\langle \dot{n}_p | t \rangle_L = VI^2 \alpha_2^0 \{ 1 - f_{\tilde{k}}^e - f_{\tilde{k}}^h \}$$

Para α_2^0 , coeficiente de absorção a dois ftons, usamos o valor experimental, dado na tabela 1.

Os resultados obtidos são mostrados nas figuras seguintes.

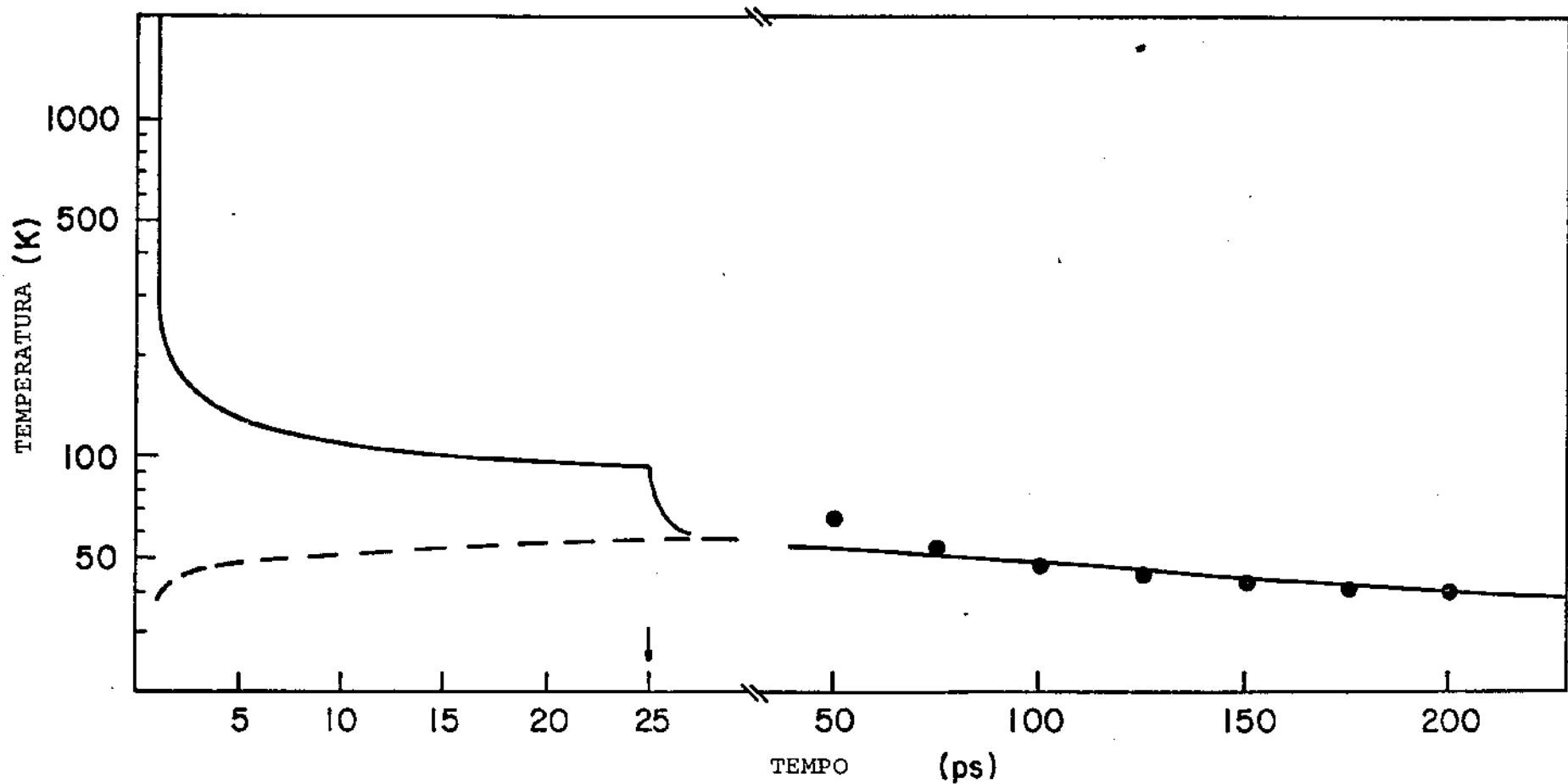


Fig. 11. Evolução da temperatura efetiva dos portadores (linha contínua) e fonons LO (linha tracejada). Os pontos correspondem a valores experimentais. A seta indica o fim do pulso.

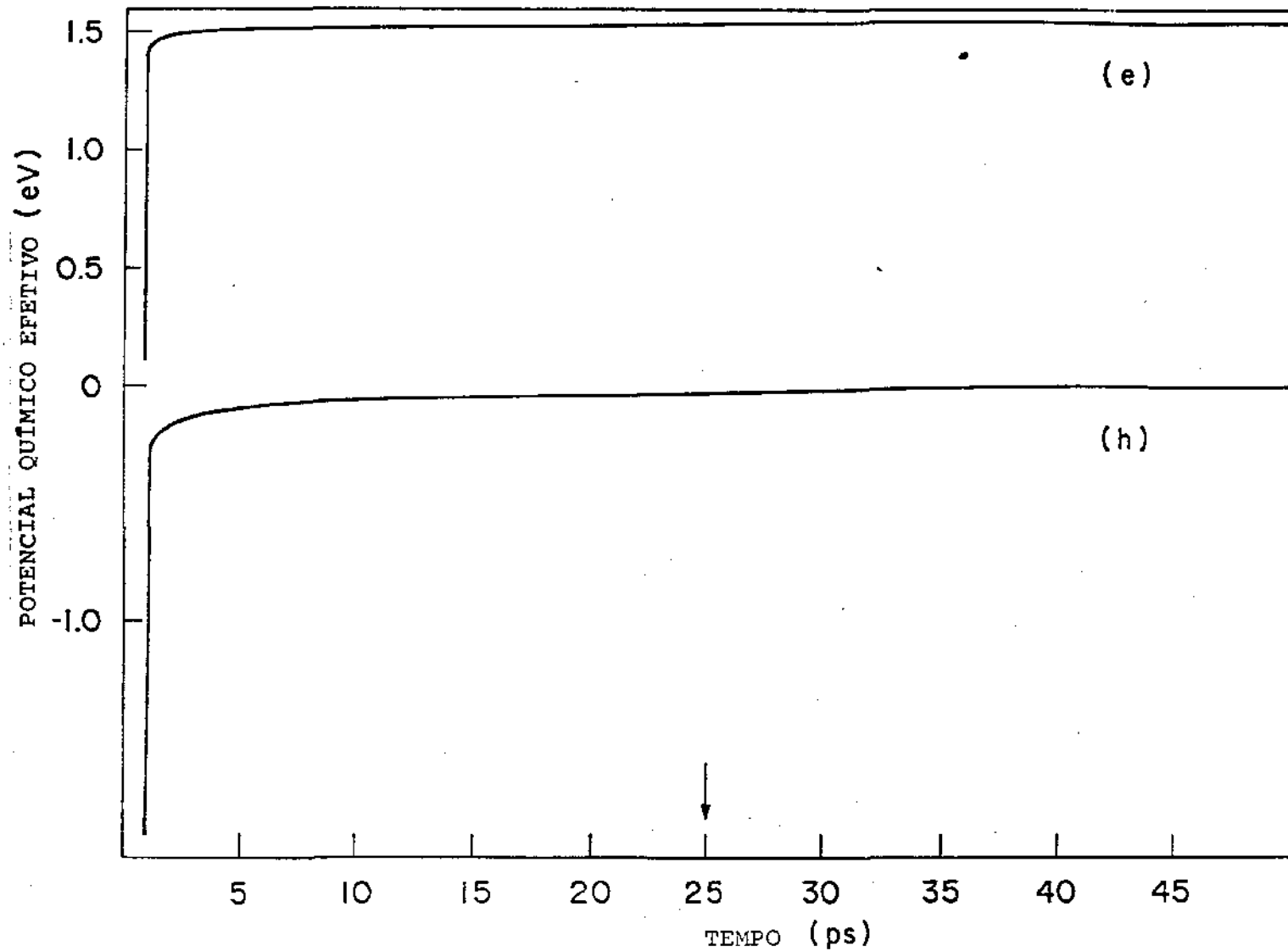


Fig. 12. Evolução dos potenciais químicos efetivos dos elétrons (e) e buracos (h). O zero energia corresponde ao topo da banda de valência. A seta indica o fim do pulso.

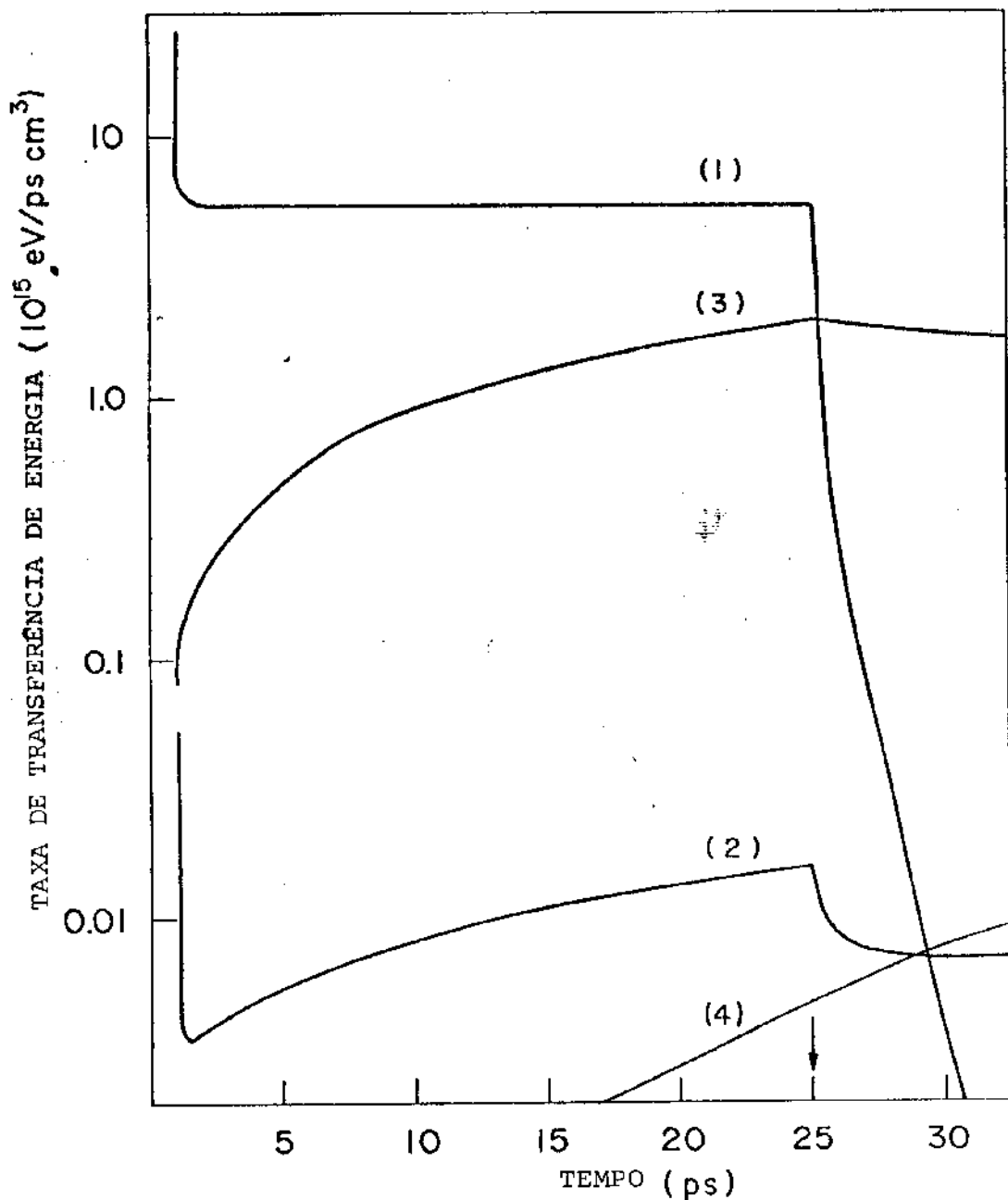


Fig. 13. Taxas de transferência de energia. Dos portadores para os fonons LO (1) e para os fonons acústicos (2). Dos fonons LO para os fonons acústicos (3). Pela recombinação elétron-buraco (4). A seta indica o fim do pulso.

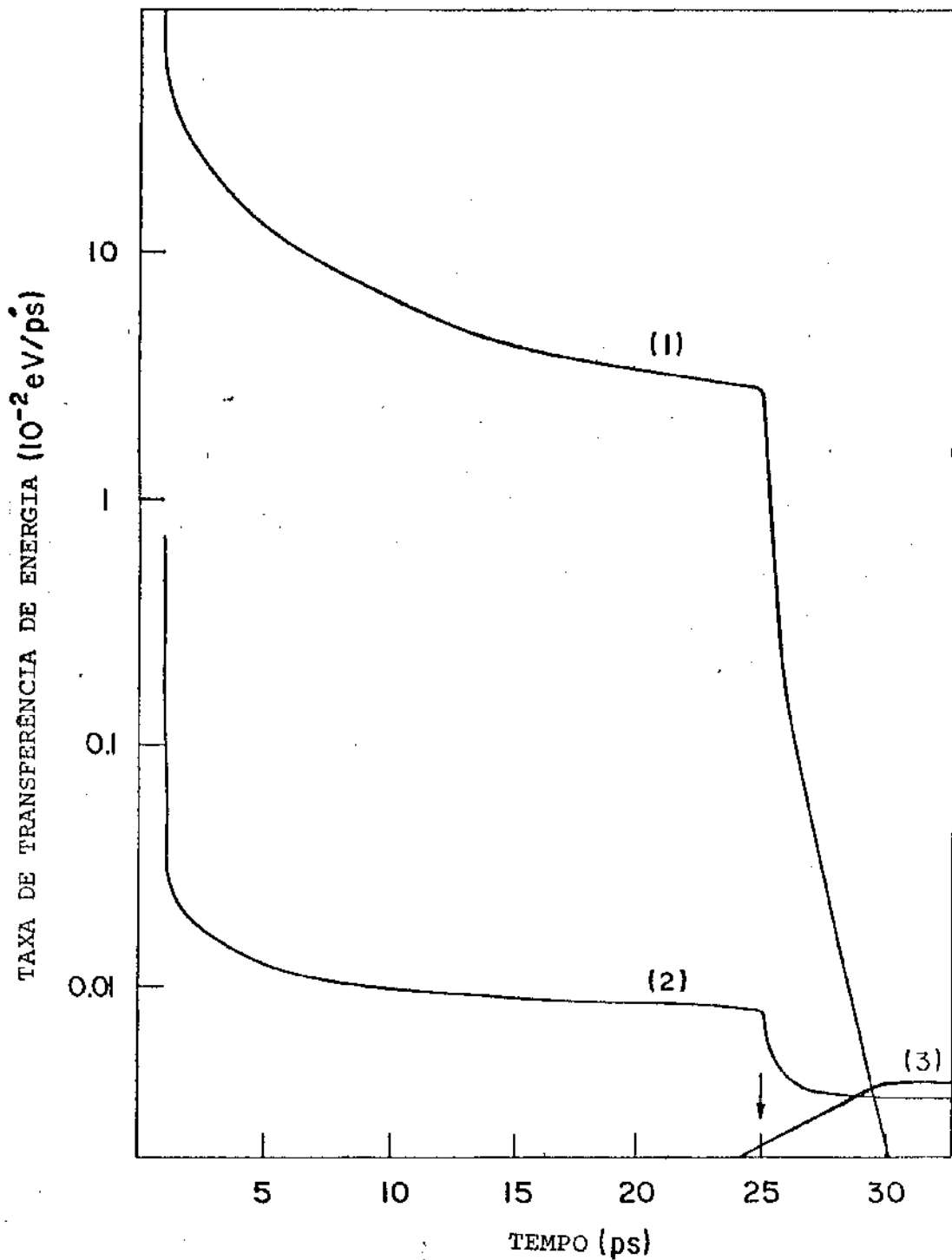


Fig. 14. Taxas de transferência de energia por par de portadores. Para os fonons LO (1). Para os fonons acústicos (2). Por recombinação (3). A seta indica o fim do pulso.

A temperatura T_{LO} , anteriormente obtida, está relacionada com a energia do sub-sistema de fonons LO. Essa energia, entretanto, não se distribui uniformemente entre todos os modos uma vez que os operadores de colisão dependem, explicitamente, do vetor de onda \vec{q} .

Nessa secção vamos obter uma equação de transporte generalizada que descreve a evolução temporal do número de ocupação dos diferentes modos. Esse resultado completará a análise do estado termodinâmico do sistema altamente excitado que estamos estudando. Medidas recentes, usando técnicas de espectroscopia Raman com resolução temporal⁽³⁴⁾, permitirão a comparação dos nossos resultados com valores experimentais.

A equação de transporte generalizada para o número de fonons LO num modo \vec{q} pode ser escrita, usando-se (77aII), como:

$$\dot{f}_{\vec{q}} = \frac{d}{dt} \langle g_{\vec{q}}^+ g_{\vec{q}} \rangle = \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), [H_1, g_{\vec{q}}^+ g_{\vec{q}}]] \rangle |t\rangle_0 \quad (67)$$

Os parâmetros termodinâmicos do sistema podem ser obtidos como nos casos anteriormente considerados e, então, utilizados para resolver essa equação.

Procedendo como nos casos anteriores obteremos:

$$\dot{f}_{\vec{q}} = \dot{f}_{\vec{q}}^{(e)} + \dot{f}_{\vec{q}}^{(h)} - \frac{f_{\vec{q}} - f_0}{\tau_{\vec{q}}} \quad (68)$$

onde

$$\dot{f}_{\vec{q}}^{(e)} = \frac{2\pi m}{\hbar^3} |U_0|^2 \frac{1}{q^3} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{k} \{ (1+f_{\vec{q}}) e^{\beta(t) [E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e - \mu^e(t)]} - \dots \}$$

$$- f_{\underline{q}} e^{\beta(t) [E_{\underline{q}} + \epsilon_{\underline{k}} - \mu^e(t) + \hbar\omega_{LO}]} \} f_{\underline{k}+\underline{q}}^e f_{\underline{k}}^e \delta\left(\frac{q}{2k} - \frac{m_e \omega_{LO}}{\hbar k q} + \cos\theta\right) \quad (69)$$

é o termo associado à interação com os elétrons.

$$f_{\underline{q}}^h = \frac{2\pi m_h}{\hbar^3} |U_0|^2 \frac{1}{q} \sum_{\underline{k}} \frac{1}{k} \{ (1+f_{\underline{q}}) e^{\beta(t) [\epsilon_{\underline{k}}^h - \mu^h(t)]} - f_{\underline{q}} e^{\beta(t) [\epsilon_{\underline{k}}^h - \mu^h(t) + \hbar\omega_{LO}]} \} f_{\underline{k}+\underline{q}}^h f_{\underline{k}}^h \delta\left(\frac{q}{2k} - \frac{m_h \omega_{LO}}{\hbar k q} + \cos\theta\right) \quad (70)$$

é o termo associado à interação com os buracos e $\frac{f_{\underline{q}} - f_{\underline{0}}^f}{\tau_q}$ é o termo associado à interação anarmônica, para o qual foi usada a aproximação do tempo de relaxação. O parâmetro τ_q é obtido a partir de resultados experimentais.

Consideraremos, a seguir, duas situações.

Primeiro caso.

Condições do experimento: (34)

Características da fonte de excitação

I (intensidade da radiação)	$9,12 \times 10^{24} \text{ eV/cm}^2 \text{ s}$
$\hbar\omega_L$ (energia do foton)	2,16 eV
t_p (tempo de duração do pulso)	2,5 ps
T_b (temperatura da rede)	77 K

Para obter as condições iniciais tomamos:

t_0 (tempo de microrrelaxação)	0,1 ps
$n(t_0)$ (concentração de portadores)	$4,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
ν (nº de fonons LO produzidos por portador)	1

Condições iniciais:

$\beta(t_0)$	$4,894 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^e(t_0)$	0,384 eV
$\beta_{LO}(t_0)$	$151,0 \text{ eV}^{-1}$	$\mu^h(t_0)$	-1,66 eV

Para o valor inicial de f_q consideramos duas situações obtidas a partir do resultado experimental correspondentes a, aproximadamente, 55% e 60% do valor do pico. O valor de q foi escolhido de forma a corresponder ao valor experimental.

$f_q^{(1)}(t_0)$	0,29	$f_q^{(2)}(t_0)$	0,45	q	$7,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$
------------------	------	------------------	------	-----	--------------------------------------

Tempo de relaxação anarmônico

τ	50 ps	τ_q	7 ps
--------	-------	----------	------

O valor de τ foi obtido seguindo o mesmo procedimento dos casos anteriores e, o de τ_q , da ref. (34).

Os resultados são mostrados nas figuras seguintes.

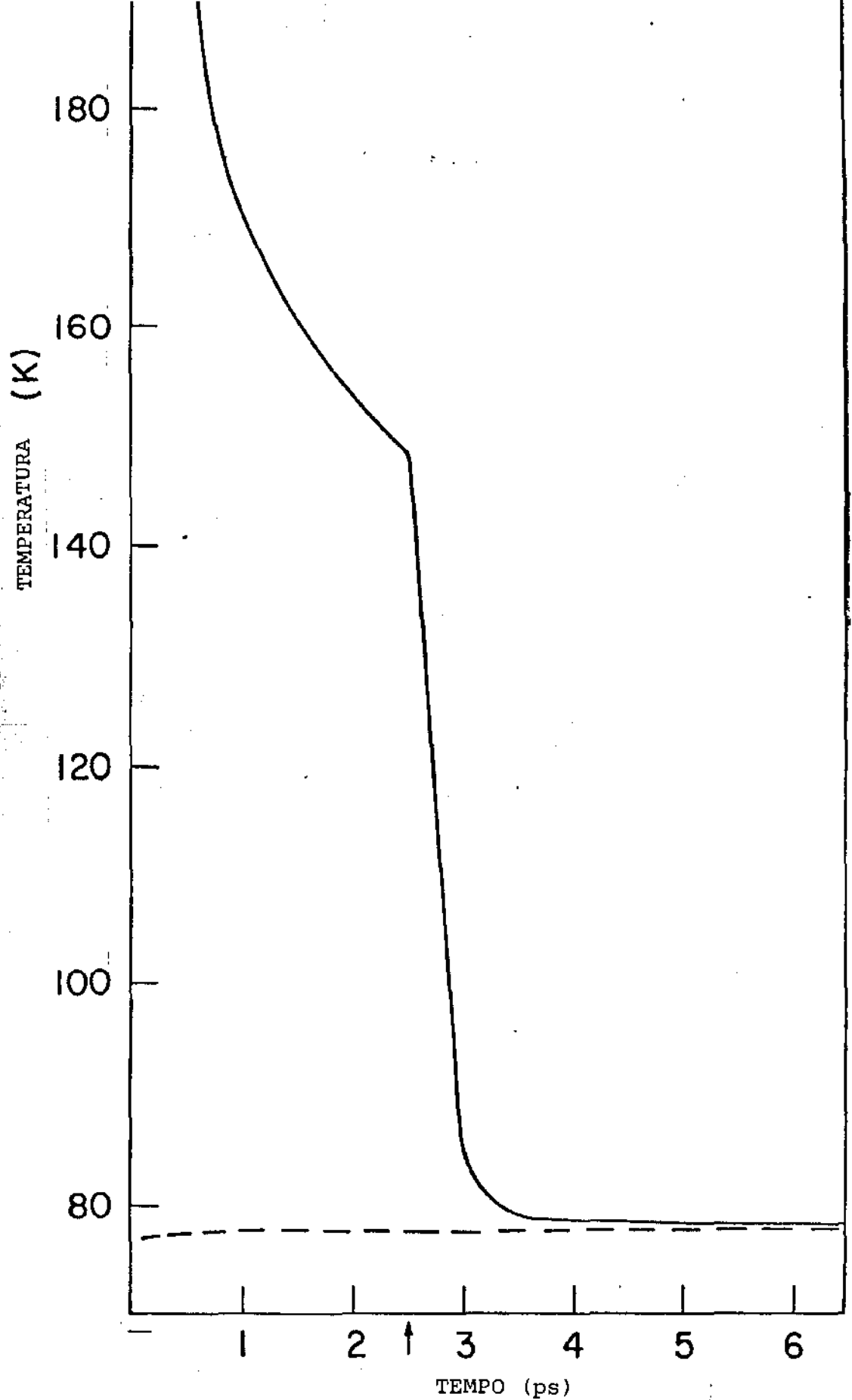


Fig. 15. Evolução da temperatura efetiva dos portadores (linha contínua) e fonons LO (linha tracejada). A seta indica o fim do pulso.

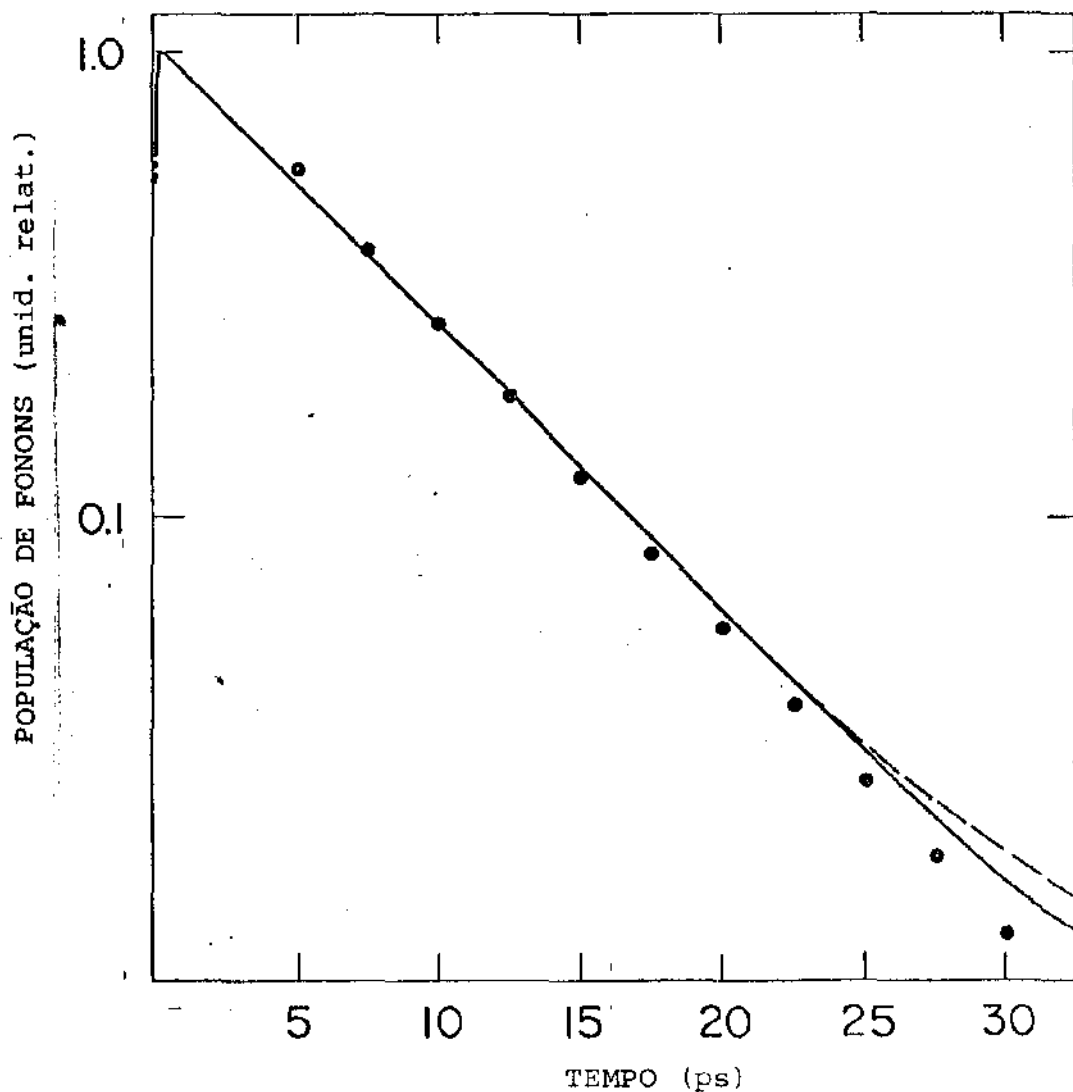


Fig. 16. Evolução da população de fonons no modo $q = 7,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. A linha contínua corresponde a condição inicial $f_q(t_0) = 0,45$ e a linha tracejada a $f_q(t_0) = 0,29$. Os pontos correspondem a valores experimentais.

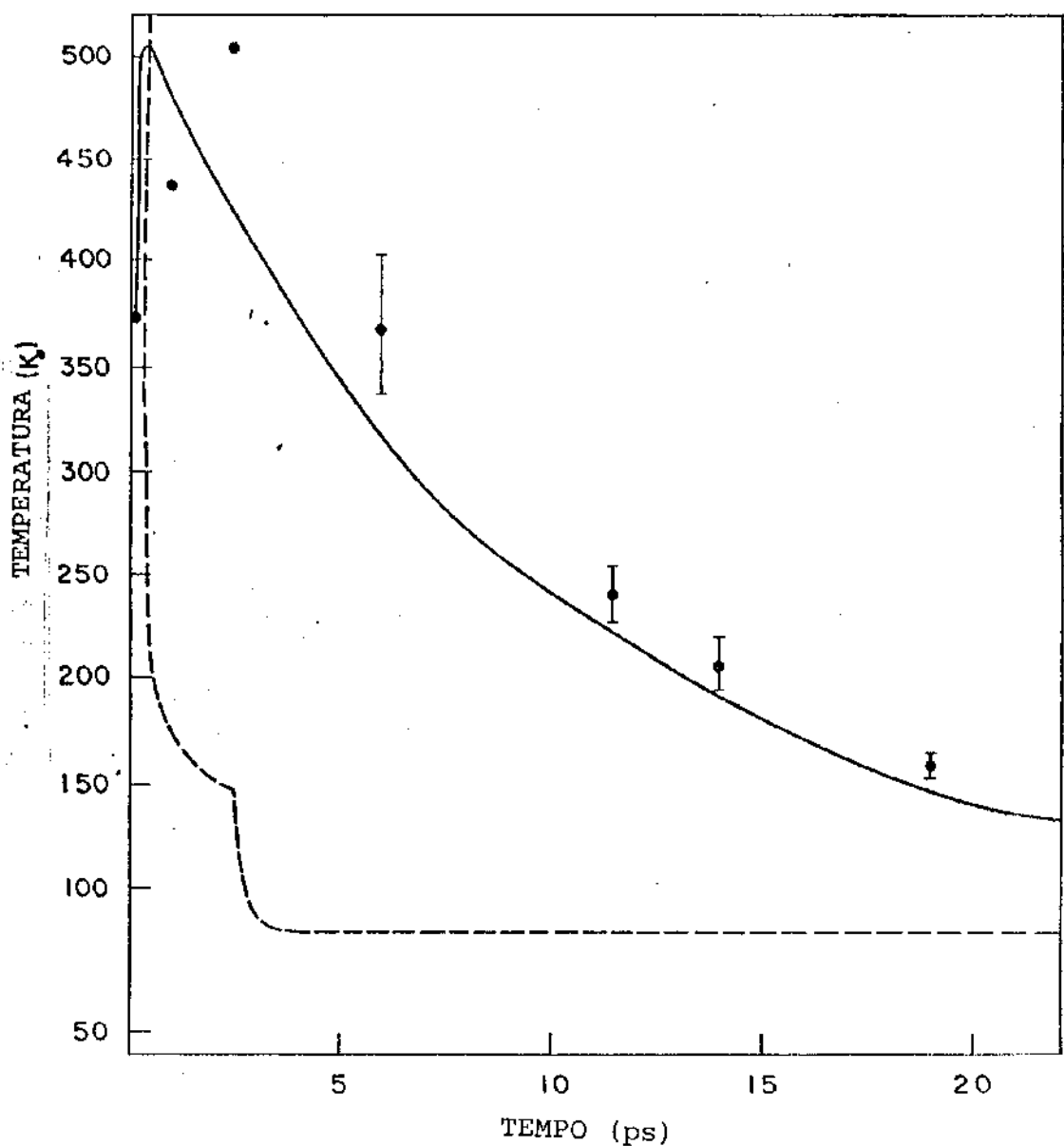


Fig. 17. Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (linha tracejada) e dos fonons LO no modo $q = 7,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Os pontos correspondem a valores experimentais.

Segundo caso.

A fim de melhor esclarecer o problema consideramos também uma situação oposta ao caso anterior, isto é, um pulso de duração maior e uma temperatura da rede mais baixa. Como condições experimentais foram tomadas as mesmas que as do terceiro caso citados a pg. 62 .

Consideramos três valores diferentes para q

q (cm ⁻¹)	f _q (t ₀)
1,0x10 ⁶	0,026
7,0x10 ⁵	0,074
4,0x10 ⁵	0,390

Tempo de relaxação anarmônico

$$\tau_q = 10 \text{ ps}$$

Esse valor foi obtido a partir da ref. (35).

Os resultados são mostrados nas figuras seguintes.

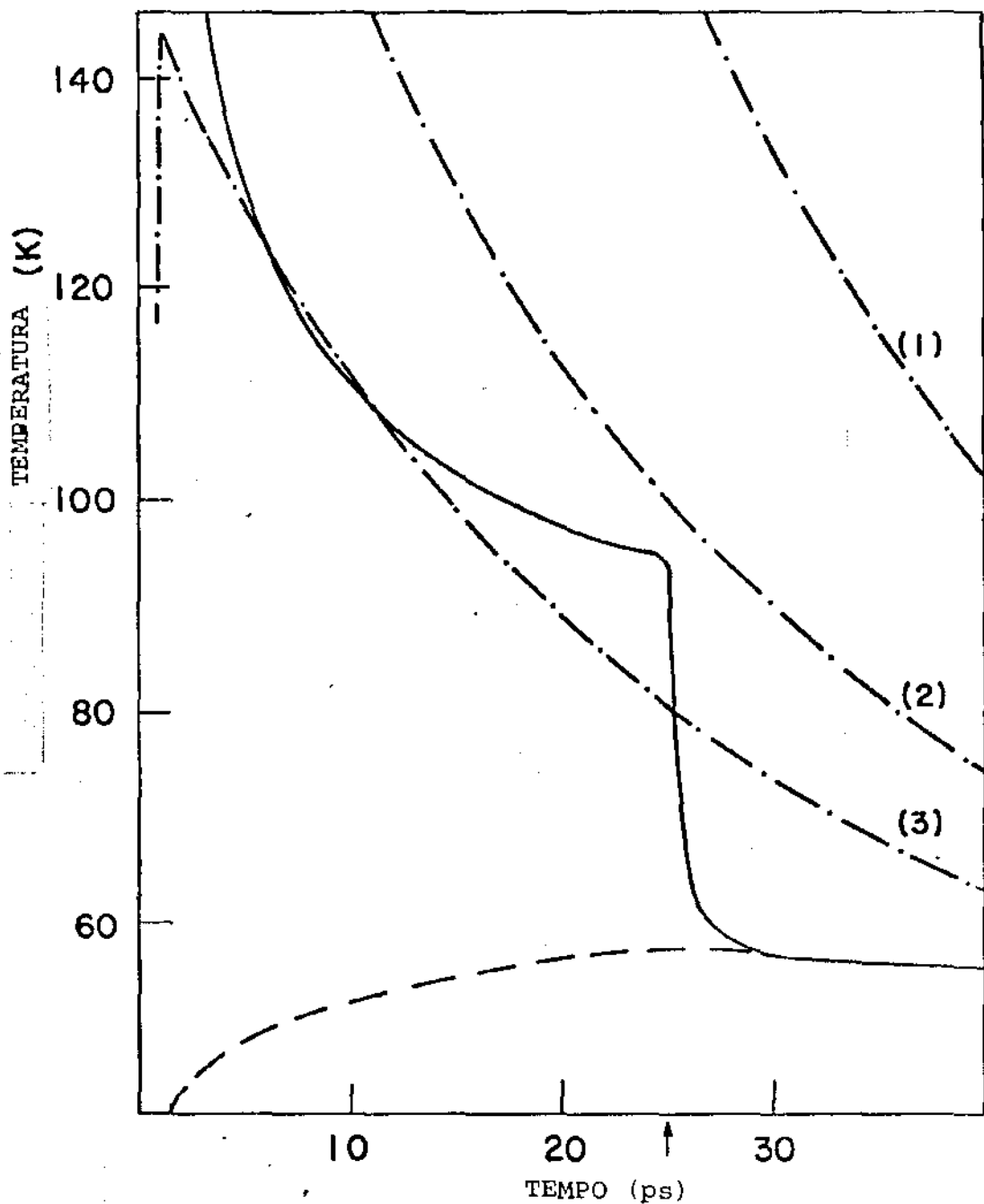


Fig. 18. Evolução da temperatura efetiva dos portadores (linha contínua), fonons LO (linha tracejada) e fonons nos modos $q = 4,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (1), $q = 7,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (2) e $q = 1,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (3). A seta indica o fim do pulso.

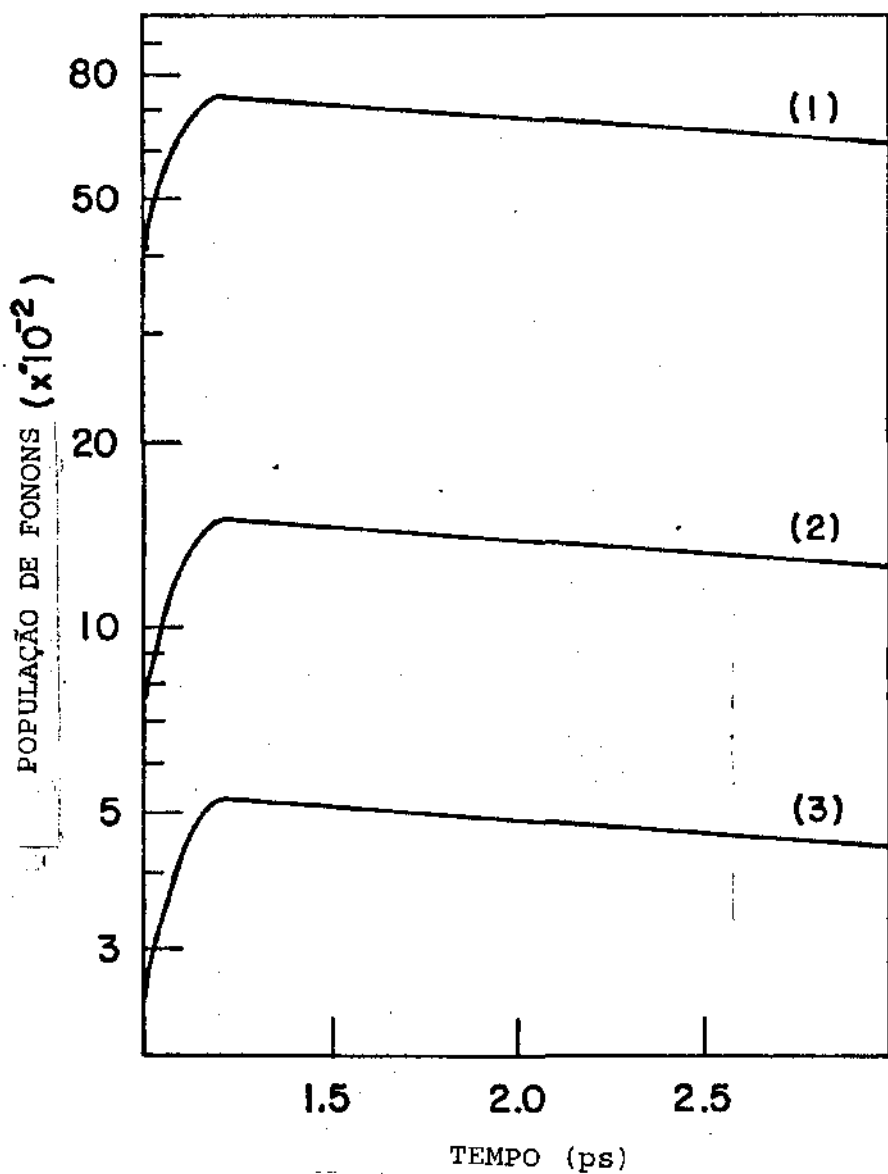


Fig. 19. Evolução da população de fonons nos modos:
 $q = 4,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (1), $q = 7,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (2) e
 $q = 1,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (3).

CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Como já tivemos ocasião de observar, o progresso da pesquisa científica e as exigências do desenvolvimento tecnológico tem mostrado a importância do estudo de situações de não equilíbrio. No que se refere ao estudo de semicondutores um grande esforço, tanto experimental quanto teórico, tem sido feito nessa direção. Fundamentalmente o que se procura entender é o comportamento dos diversos tipos de excitações elementares associadas ao sistema na situação de não equilíbrio e, conseqüentemente das taxas de transferência de energia entre esses sub-sistemas. Do ponto de vista teórico esse estudo tem sido feito pela construção de equações integro-diferenciais, para as variáveis relevantes, de uma forma intuitiva (29,36,37,38). Há, portanto, a necessidade de um tratamento mais sistemático do problema.

Um dos objetivos desse trabalho foi mostrar que o método desenvolvido no cap. II responde, de maneira bastante satisfatória a essa necessidade uma vez que permite: 1º, considerar o problema a partir de um estado arbitrário, 2º, carregar os efeitos de memória, 3º, evidenciar os efeitos termo-mecânicos. Por outro lado devemos observar que uma de suas características fundamentais é dada pelo parâmetro τ_μ , o tempo de micro-relaxação, que é o tempo a partir do qual torna-se possível a descrição macroscópica do sistema, ou seja, podemos escolher um conjunto de variáveis P_m necessárias a essa descrição e escrever para essas variáveis, um conjunto de equações de transporte. A evolução temporal do sistema é dada pela solução des

sas equações. É claro que para obter essa solução temos que ter as condições iniciais que, no estudo de situação concretas, sã podem ser obtidas experimentalmente. Isso mostra que, para um emprego efetivo do método, o trabalho teórico tem que ser desenvolvido conjuntamente com o experimental.

Várias aplicações, feitas no cap. III, mostram o método "em ação". Notamos que, mesmo considerando a menor ordem de aproximação, ou seja, tomando $K(\tau_1) = 1$ e obtendo o termo de colisão expandido até segunda ordem nas interações, os resultados concordam de forma satisfatória com os dados experimentais e várias conclusões interessantes sobre o comportamento do semiconductor podem ser tiradas.

Como consequência das aproximações feitas as equações de transporte generalizadas tomam um aspecto que formalmente corresponde a equações do tipo Boltzmann, na aproximação de Born, porém contendo as funções de distribuição instantâneas para todas as excitações elementares envolvidas. Nessa aproximação os termos de colisão correspondentes aos diferentes processos de espalhamento não apresentam efeitos de interferência entre si, nem modificações do tipo termo-mecânica. Outra consequência é que essas equações tornam-se markovianas perdendo, portanto, os efeitos de memória.

Como podemos ver, as equações obtidas correspondem, mesmo nessa mais baixa ordem, ao tratamento intuitivo de Elci et al. ⁽²⁹⁾

Ainda quanto às aproximações, faremos um comentário sobre a hipótese feita de que os fonons acústicos permanecem constantemente em equilíbrio com o reservatório a temperatura T_b . Os fonons acústicos seriam aquecidos principalmente devido a energia transferida dos fonons óticos via interação

anarmônica. Para amostras de GaAs com um volume ativo de dimensões lineares em torno de alguns micrometros, e usando valores típicos para a condutividade térmica e calor específico, encontramos que o esfriamento, por difusão de calor, ocorre numa escala de tempo de 10 a 100 ns para temperaturas da rede entre 10 e 300 K. Portanto, em princípio, o aquecimento dos fonons acústicos deve ser considerado. Entretanto, se $T_A(t)$ for a temperatura efetiva instantânea dos fonons acústicos e C_A e C_{LO} as contribuições aos calores específicos instantâneos devidas, respectivamente, aos fonons acústicos e óticos teremos:

$$\left| \frac{dT_A}{dT_{LO}} \right| = \left| \frac{\dot{T}_A}{\dot{T}_{LO}} \right| = \frac{C_{LO}}{C_A} \left| \frac{-\langle \dot{H}_P | t \rangle_A - \langle H_{LO} | t \rangle_A}{-\langle \dot{H}_P | t \rangle_{LO} + \langle H_{LO} | t \rangle_A} \right|$$

e, desde que o valor absoluto do termo que envolve as transferências de energia é menor ou, no máximo, da ordem de um e, uma vez que $\frac{C_{LO}}{C_A}$ é muito menor que um, a baixas temperaturas, ou próximo de um, na temperatura ambiente, duas situações podem ser consideradas. A baixas temperaturas e intervalos de tempo não muito grandes, T_A deve aumentar bem menos que T_{LO} , enquanto que para temperaturas intermediárias até a temperatura ambiente ambas as temperaturas efetivas devem aumentar de forma similar mas, muito pouco acima da temperatura do reservatório. Portanto, a aproximação usada, $T_A = T_B$ não altera, significativamente, os resultados obtidos.

Em seguida faremos algumas considerações sobre os resultados aos quais chegamos pela aplicação do método.

A solução do sistema de equações discutido nos capítulos anteriores fornece os valores das temperaturas do sis

tema de portadores, $T(t)$, e de fonons LO, $T_{LO}(t)$, bem como os potenciais químicos efetivos dos elétrons e buracos, $\mu^e(t)$ e $\mu^h(t)$.

Em todos os casos considerados observamos que o comportamento de T passa por três estágios. No primeiro, que se inicia em T_0 e dura alguns décimos de pico-segundo, ocorre uma queda extremamente rápida de T . O segundo vai até o final do pulso e, a variação na temperatura é menos acentuada que anteriormente, para o caso C, onde a duração do pulso é de 25 ps esse comportamento é evidente (fig. 11). Notamos que há uma tendência de T se manter acima de T_{LO} . Finalmente, após terminado o pulso T cai rapidamente até se igualar a T_{LO} .

O comportamento de T_{LO} depende essencialmente da temperatura da rede, que, no nosso caso era igual a temperatura do banho T_b . Quando o experimento é realizado a temperatura ambiente ($T_b = 300$ K) a concentração de fonons em equilíbrio é da ordem de 10^{21} cm^{-3} e, nas condições experimentais de pulso não muito longo e concentração máxima de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} a produção de fonons LO em excesso é muito pequena, portanto, T_{LO} se afasta muito pouco de T_b . Entretanto, quando a temperatura é baixa, nos casos considerados tínhamos $T_b = 10$ K e $T_b = 7,2$ K, o excesso de fonons produzido pelo decaimento dos portadores para o fundo da banda é maior que a concentração de equilíbrio, sendo assim, T_{LO} torna-se maior que T_b e cresce até se igualar a temperatura T dos portadores. Podemos observar, nas figuras 7 e 11, que após se igualarem essas temperaturas tendem muito lentamente para T_b , apresentando quase que um patamar. Esse comportamento foi observado em várias experiências (32, 33, 39, 40). Yoshida e outros (39) propõe, como explicação para esse quase patamar, o efeito Auger assistido

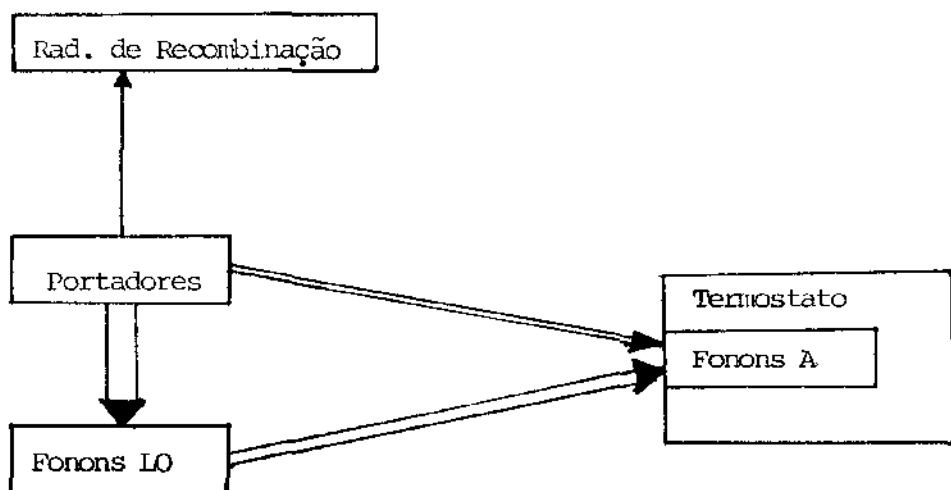
por fonons. Nossos resultados mostram que, embora esse efeito possa contribuir, ele não é estritamente necessário para explicar o longo tempo de relaxação à temperatura T_b .

As figuras 4, 8 e 12 mostram o comportamento dos potenciais químicos efetivos de elétrons e buracos. Notamos, em todos os casos, uma variação rápida e $\mu^e(t)$ e $\mu^h(t)$ correspondendo ao primeiro estágio de variação na temperatura dos portadores. Nessa região o comportamento dos potenciais químicos efetivos é governado pela variação de T , uma vez que a variação na concentração de portadores é muito lenta. No caso A, a variação de T no terceiro estágio, pode ser visto na fig. 3, é muito grande, esse efeito pode ser notado na fig. 4. Notamos, também, que o gás de portadores tende, rapidamente, nos casos estudados entre 1 e 2 ps, do estado clássico inicial, a um estado final quântico degenerado.

A solução do sistema de equações permite também o conhecimento das taxas de transferência de energia entre os sub-sistemas considerados, fig. 2. Nos três casos estudados o tempo de aplicação da excitação externa (t_p) não foi suficiente para que se atingisse a saturação assim, a taxa de transferência de energia do laser para o sistema permanece praticamente constante. Obtivemos os seguintes valores: $1,9 \times 10^{19}$ eV/ps cm³, $6,6 \times 10^{17}$ eV/ps cm³ e $1,8 \times 10^{16}$ eV/ps cm³ para os casos A, B e C respectivamente. Para a interação, portadores-fonons óticos, portadores-fonons acústicos, anarmônica e para a recombinação, as variações da energia com o tempo em função do tempo são mostradas nas figuras 7, 9 e 13. Como podemos ver, durante a aplicação o pulso, o principal canal de transferência de energia é a interação de Fröhlich, porém, terminado o pulso seu valor cai muito rapidamente, o que é natural, uma

vez que é nessa região que as temperaturas T e T_{LO} vão se igualar. Assim, logo após o final do pulso, passa a predominar a interação anarmônica que é o principal mecanismo para o sistema retornar ao estado de equilíbrio. A interação com os fonons acústicos via potencial de deformação tem uma influência muito pequena na diminuição da energia dos portadores. O mesmo pode ser dito para as perdas de energia por recombinação. A taxa correspondente a essa interação cresce com o tempo e, inclusive, torna-se mais importante que a devida ao potencial de deformação. Para intervalos de tempo mais longos, quando T_{LO} , e conseqüentemente T , aproxima-se de T_b a variação de energia dos portadores devido a recombinação torna-se o canal predominante. Lembramos, no entanto, que aqui outros canais não considerados passam a ser importantes.

Assim, podemos dizer que, durante o tempo no qual o sistema se encontra bastante afastado do equilíbrio os principais canais de transferência de energia são:



Notamos que, nos casos para os quais a temperatura da rede é tal que permite o aparecimento de uma população de fonons LO maior que a concentração de equilíbrio, ou seja, quando há um forte aquecimento desses fonons ocorre o aparecimento de um quase patamar, isto é, as temperaturas T e $T_{LO} = T$ permanecem acima de T_b durante um longo intervalo de tempo.

Até esse ponto tínhamos considerado a temperatura efetiva T_{LO} como um parâmetro termodinâmico associado à energia total do sub-sistema de fonons LO mas, sabemos que, devido a interação com os portadores, os modos de maior comprimento de onda tem uma população maior que os outros, assim podemos atribuir a cada modo um parâmetro T_q que seria a sua temperatura efetiva. A equação cinética para a função de ocupação desses modos foi escrita em termos dos parâmetros termodinâmicos que descrevem o estado macroscópico de não equilíbrio. A variação da população de um modo, (1º caso), ($q = 7,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) é comparada com os resultados experimentais nas figuras 16 e 17. Observamos que, durante a aplicação do pulso, f_q , embora siga o comportamento experimental, não se ajusta perfeitamente a esse resultado devido a forma do pulso utilizado nos cálculos. Depois do pulso, f_q segue, de forma satisfatória, os dados experimentais.

A fig. 18 (2º caso), mostra o comportamento de T_{LO} e T_q para três valores diferentes de q . Para um tempo de 50 ps depois do fim do pulso, quando $T_{LO} = 52 \text{ K}$ obtivemos os seguintes valores para T_q : $T_q(q=4,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}) = 60 \text{ K}$; $T_q(q = 7,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}) = 56 \text{ K}$; e $T_q(q=1,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}) = 54 \text{ K}$. O que nos permite avaliar, para esse caso, o tempo necessário para que ocorra a termalização interna do sistema de fonons LO entre 50 e 60 ps após o pulso.

Notamos, portanto, que o comportamento das populações de modos individuais de fonons LO apresenta-se distinto do comportamento termodinâmico médio do sistema.

Como mostram os resultados acima, obtivemos uma descrição do estado termodinâmico do plasma altamente excitado no semicondutor o que permitiu a análise dos processos ultra-rápidos que nele ocorrem.

Para finalizar faremos algumas observações sobre possíveis futuras extensões desse trabalho.

Uma continuação natural seria incluir os efeitos que não foram considerados permitindo assim estender os cálculos para intervalos de tempo arbitrário, bem como para ordens mais altas de aproximação, evidenciando dessa forma os efeitos de memória e termo-mecânicos. Outro aperfeiçoamento seria adotar uma forma mais realista para o perfil do pulso. A partir daí outros materiais de interesse tecnológico poderiam ser analisados. Ainda sob o ponto de vista de aplicações poderia ser feito um estudo de parâmetros tais como coeficiente de difusão e coeficiente de recombinação não linear que são relevantes para áreas de "recozimento" de semicondutores por laser e "danos causados por radiação de laser". Outro campo de interesse prático que poderia ser considerado é o estudo de transitórios ultra-rápidos em "camadas semicondutoras".

Por outro lado, uma descrição mais completa da termodinâmica de sistemas em não equilíbrio poderia ser obtida utilizando-se a solução do sistema de equações de transporte generalizadas juntamente com os critérios de evolução de Glansdorff e Prigogine. (41,42)

Concluindo, podemos dizer que a grande vantagem do método apresentado é sua simplicidade e clareza, permitindo

definir o problema de forma apropriada e determinar suas limitações dependendo das possibilidades experimentais e tipo de observação, criando, portanto, condições para um estudo sistemático de fenômenos ultra-rápidos em semicondutores altamente excitados, estudo esse que tanto interesse tem despertado atualmente e cujas possibilidades futuras parecem ser bastante amplas.

APÊNDICE

Nesse apêndice vamos mostrar que, partindo das equações (64a.II) e (64b.II) é possível obter (66a.II) e (66b.II).

Considerando primeiramente (64a.II) teremos:

$$\begin{aligned}
 J_k^{(2)} &= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] |t\rangle F_{\ell}(t+t_1) = \\
 &= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \left\{ \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] e^{-A\tau} [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] e^{A\tau} |t\rangle_0 F_{\ell}(t+t_1) + \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] |t\rangle_0 \langle [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] |t\rangle_0 F_{\ell}(t+t_1) \right. \\
 &\hspace{15em} (1)
 \end{aligned}$$

Mas, usando o seguinte resultado:

$$\frac{d}{d\tau} e^{-A\tau} H_1(t_1) e^{A\tau} = \sum_{\ell} e^{-A\tau} [H_1(t_1), F_{\ell}(t) P_{\ell}] e^{A\tau} ,$$

e, lembrando que, se queremos manter somente termos até segunda ordem no operador de colisão podemos fazer a aproximação:

$$\sum_{\ell} F_{\ell}(t+t_1) P_{\ell}(t_1) = \sum_{\ell} F_{\ell}(t) P_{\ell} ,$$

verificamos que o primeiro termo, no lado direito de (1) pode ser escrito como:

$$\frac{-1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] e^{-A\tau} [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] e^{A\tau} |t\rangle_0 F_{\ell}(t+t_1) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [\hat{H}_1, P_k] e^{-A\tau} [\hat{H}_1(t_1), \sum_{\ell} F_{\ell}(t+t_1) P_{\ell}(t_1)] e^{A\tau} |t\rangle_0 = \\
&= \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [\hat{H}_1, P_k] e^{-A\tau} [\hat{H}_1(t_1), \sum_{\ell} F_{\ell}(t) P_{\ell}] e^{A\tau} |t\rangle_0 = \\
&= \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} T_R \{ [\hat{H}_1, P_k] (\bar{\rho}(t) \hat{H}_1(t_1) \bar{\rho}(t)^{-1} - \hat{H}_1(t_1)) \bar{\rho}(t) \} = \\
&= \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle \hat{H}_1(t_1), [\hat{H}_1, P_k] \rangle |t\rangle_0
\end{aligned}$$

Considerando, agora, o outro termo, verificamos que,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [\hat{H}_1, P_k] |t\rangle_0 \langle [\hat{H}_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] |t\rangle_0 F_{\ell}(t+t_1) = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [\hat{H}_1, P_k] |t\rangle_0 \langle [\hat{H}_1(t_1), \sum_{\ell} F_{\ell}(t+t_1) P_{\ell}(t_1)] |t\rangle_0 = 0 \quad ,
\end{aligned}$$

pois

$$\langle [\hat{H}_1(t_1), \sum_{\ell} F_{\ell}(t+t_1) P_{\ell}(t_1)] |t\rangle_0 = T_R \{ [\hat{H}_1(t_1), \sum_{\ell} F_{\ell}(t) P_{\ell}] \bar{\rho}(t) \} = 0 \quad ,$$

uma vez que $\sum_{\ell} F_{\ell}(t) P_{\ell}$ e $\bar{\rho}(t)$ comutam.

Portanto:

$$J_k^{(2)'} = \frac{-1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [\hat{H}_1(t_1), [\hat{H}_1, P_k]] \rangle |t\rangle_0 \quad . \quad (2)$$

Reescrevendo a eq. (64b.II)

$$J_k^{(2)''} = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; P_\ell(t_1) | t) \frac{\partial F_\ell(t+t_1)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m(t_1)] | t \rangle_0 =$$

$$= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] e^{-A\tau} \frac{\partial F_\ell(t+t_1)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m(t_1)] | t \rangle_0 \times$$

$$\times (P_\ell(t_1) - \langle P_\ell(t_1) | t \rangle) e^{A\tau} | t \rangle_0 .$$

Se pudermos mostrar que essa expressão depende de t_1 somente através de $H_1(t_1)$ teremos que:

$$J_k^{(2)''} = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] e^{-A\tau} \frac{\partial F_\ell(t)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m] | t \rangle_0 (P_\ell - \langle P_\ell | t \rangle) e^{A\tau} | t \rangle_0 =$$

$$= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle [H_1(t_1), P_m] | t \rangle_0 \int_0^1 d\tau \langle [H_1, P_k] | t \rangle_0 (e^{-A\tau} P_\ell e^{A\tau} - \langle P_\ell | t \rangle_0) | t \rangle_0 \frac{\partial F_\ell(t)}{\partial \langle P_m | t \rangle} .$$

$$= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_{m\ell} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} ([H_1, P_k]; P_\ell | t) \frac{\partial F_\ell(t)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_m] | t \rangle_0 ,$$

que é o resultado (66b.II).

Vamos, então, mostrar que a validade da hipótese feita, ou seja que $J_k^{(2)''}$ depende de t_1 somente por intermédio de $H_1(t_1)$.

Com esse fim fazemos os seguintes cálculos:

$$\frac{\partial \langle P_k | t \rangle}{\partial F_n} = \frac{\partial}{\partial F_n} T_r \{ P_k \bar{\rho}(t) \} = - \frac{\partial^2 \ln Q_0}{\partial F_n \partial P_k} = - \int_0^1 d\tau \langle P_k e^{-A\tau} (P_n - \langle P_n | t \rangle_0) e^{A\tau} | t \rangle_0$$

onde

$$Q_0 = T_r e^{-A}$$

Usando esse resultado teremos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \langle P_k | t \rangle}{\partial F_n} &= \frac{-\partial^2}{\partial F_n \partial F_k} \frac{dQ_0}{dt} = \frac{\partial^2}{\partial F_n \partial F_k} \sum_m \dot{F}_m \langle P_m | t \rangle = \\ &= - \sum_m \frac{\partial^3 \ln Q_0}{\partial F_n \partial F_k \partial F_m} \frac{dF_m}{dt} \end{aligned}$$

mas, usando a eq. (56.II) e tendo em vista que desejamos conservar somente termos até segunda ordem na interação podemos escrever essa equação como:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \langle P_k | t \rangle}{\partial F_n} = \frac{-1}{i\hbar} \sum_{mj} \frac{\partial^3 \ln Q_0}{\partial F_n \partial F_k \partial F_m} \alpha_{jm} F_j \quad (3)$$

Se diferenciarmos a identidade $\sum_{jm} F_j \alpha_{jm} \langle P_m | t \rangle = 0$

com respeito a F_k e F_n vamos obter

$$\sum_{jm} \alpha_{jm} F_j \frac{\partial^3 \ln Q_0}{\partial F_n \partial F_k \partial F_m} + \sum_m \alpha_{nm} \frac{\partial^2 \ln Q_0}{\partial F_k \partial F_m} + \sum_m \alpha_{km} \frac{\partial^2 \ln Q_0}{\partial F_n \partial F_m} = 0$$

Substituindo esse resultado na eq. (3) ficamos com

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \langle P_k | t \rangle}{\partial F_n} = \frac{-1}{i\hbar} \sum_m (\alpha_{nm} \frac{\partial \langle P_k | t \rangle}{\partial F_m} + \alpha_{km} \frac{\partial \langle P_m | t \rangle}{\partial F_n}) \quad (4)$$

Diferenciando a identidade $\sum_n \frac{\partial F_n}{\partial \langle P_m | t \rangle} \frac{\partial \langle P_m | t \rangle}{\partial F_k} = \delta_{nk}$

com respeito a t , usando a eq. (4), multiplicando o resultado por $\frac{\partial F_k}{\partial \langle P_i | t \rangle}$ e somando em k , teremos:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial F_n}{\partial \langle P_i | t \rangle} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \alpha_{kn} \frac{\partial F_k}{\partial \langle P_i | t \rangle} + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \alpha_{mi} \frac{\partial F_n}{\partial \langle P_m | t \rangle} \quad (5)$$

Mas, sabemos também que:

$$\frac{dp_k}{dt} = \frac{-1}{i\hbar} \sum_{\ell} \alpha_{k\ell} P_{\ell} + \frac{1}{i\hbar} [P_k, H_1] \quad (6)$$

Com o auxílio das equações (5) e (6) é possível mostrar, dentro da aproximação considerada, que:

$$\frac{dt}{dt_1} \sum_{m\ell} \left[\frac{\partial F_{\ell}(t+t_1)}{\partial \langle P_m | t \rangle} \langle [H_1(t_1), P_{\ell}(t_1)] | t \rangle_0 (P_{\ell}(t_1) - \langle P_{\ell}(t_1) | t \rangle_0) \right] = 0 ,$$

e, portanto, que a hipótese anteriormente feita é válida.

REFERÊNCIAS

1. K. Hess and N. Holonyak, *Physics Today* 33, 40 (1980); C.V. Shank and D.H. Auston, *Science* 215, 797 (1982).
2. D.H. Auston, *Picosecond Spectroscopy of Semiconductors*, em *Physics of Semiconductors*, B.L.H. Wilson ed. The Institute of Physics, (Bristol, 1978).
3. D. Bernoulli in *Kinetic Theory*, S.G. Brush, Pergamon Press, (London, 1965).
4. J. Herapath, loc. cit. (3).
5. J. Joule, loc. cit. (3).
6. A.K. Krönig, loc. cit. (3).
7. R. Clausius, loc. cit. (3).
8. J.C. Maxwell, loc. cit. (3).
9. L. Boltzmann, loc. cit. (3). Para maiores detalhes sobre a história da teoria cinética dos gases ver também: S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, North-Holland Publishing Company (Amsterdam, 1976).
10. G.V. Chester, *The Theory of Irreversible Processes em Many-Body Problems*, Progress in Physics, a Reprint Series, W.A. Benjamin, (New York, 1969).
11. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons (N.Y., 1964).
12. Para uma descrição desses métodos ver: R. Jancel, *Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics*, Pergamon Press (Oxford, 1970).
13. H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* 33, 423 (1965).
-----, *Prog. Theor. Phys.* 49, 764 (1973).
14. R. Zwanzig, *Boulder Lectures in Theoretical Physics*, 3, 106 (1960).
-----, *Physica* 30, 1109 (1964).

15. R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons (New York, 1975).
16. E.T. Jaynes, *Phys. Rev.* 106, 620 (1957).
_____, *Phys. Rev.* 108, 171 (1957).
17. B. Robertson, *Phys. Rev.* 144, 151 (1966).
-----, *Phys. Rev.* 160, 175 (1968).
-----, em *The Maximum Entropy Formalism*, R.D. Levine and M. Tribus eds., MIT, (Cambridge, 1978).
18. D.N. Zubarev, *Neravnovesnaia i Statcheskaia Termodinamika* Nauka (Moskba, 1970) (*Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, (N.Y., 1974)).
19. N.N. Bogoliubov em *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. I, I. de Boer and G.E. Uhlenbeck eds., North Holland (Amsterdam, 1962).
20. G.E. Uhlenbeck em *Lectures in Statistical Mechanics*, M. Kac, ed. (AMS, Providence, 1963).
21. P. Roman, *Advanced Quantum Theory*, Addison-Wesley (Reading, Massachusetts, 1965).
22. D.N. Zubarev and V.P. Kalashnikov, *Teor. Mat. Fiz.* 7, 372 (1971) (*Theor. Math. Phys.* 7, 600 (1971)).
23. S.V. Tishchenko, *Teor. Mat. Fiz.* 25, 407 (1975) (*Theor. Math. Phys.* 25, 1218 (1976)).
24. M. Gell-Mann and M.L. Goldberger, *Phys. Rev.* 91, 398 (1953).
25. P.M. Platzman and P.A. Wolff, *Solid State Phys. Suppl.* 13, 1 (1973).
26. R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, *Semiconductor Processes Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, R.R. Alfano ed., Academic Press (em preparação).
27. V.L. Bonch-Bruевич, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course 34*, J. Tauc ed., Academic Press (N.Y., 1966).

28. D. Pines, Elementary Excitations in Solids, W.A. Benjamin, (N.Y., 1964).
29. A. Elci, M.O. Scully, A.L. Smirl and J.C. Matter, Phys. Rev. B 16, 191 (1977).
30. P. Motisuke, Tese (UNICAMP, 1977).
31. C.V. Shank, D.H. Auston, E.P. Ippen and O. Teschke, Solid State Commun. 26, 567 (1978).
32. R.F. Leheny, J. Shah, R.L. Fork, C.V. Shank and A. Migus, Solid State Commun. 31, 809 (1979).
33. D. von der Linde and R. Lambrich, Phys. Rev. Lett. 42, 1090 (1979).
34. D. von der Linde, J. Kuhl and H. Klingenberg, Phys. Rev. Lett. 44, 1505 (1980).
35. R.K. Chang, J.M. Ralston and D.E. Keating, in Light Scattering Spectra of Solids I, G.B. Wright ed., Springer (N.Y. 1969).
36. H.M. van Driel, Phys. Rev. B 19, 5928 (1979).
37. A.L. Smirl, S.C. Moss and J.R. Lindle, Phys. Rev. B 25, 2645 (1982).
38. G.W. Bryant, P. Kelly, D. Ritchie, P. Braunlich and A. Schmid, Phys. Rev. B 25, 2587 (1982).
39. H. Yoshida, H. Saito and S. Shionoya, Phys. Stat. Sol. (b) 104, 331 (1981).
40. M. Pugnet, A. Cornet, J. Collet, M. Brousseau, B.S. Razbirin and G.V. Michailov, Solid State Commun. 36, 85 (1980).
41. P. Glansdorff and I. Prigogine, Physica 20, 773 (1954).
42. P. Glansdorff and I. Prigogine, "Thermodynamics of Structure Stability and Fluctuation", Interscience (N.Y., 1971).