

Este exemplar corresponde a redação final da
Tese defendida pelo aluno Carlos J. F. Machado
e aprovada pela Comissão Julgadora

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA " GLEB WATAGHIN "

Campinas, 16 de agosto de 1985

Aurea Rosas Vasconcellos

PROCESSOS DE RELAXAÇÃO EM SISTEMAS LONGE DO
EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Carlos José Freire Machado

Orientador: Prof^o Dra. Aurea Rosas Vasconcellos

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

Agosto de 1985

AGRADECIMENTOS

À prof^o Aurea Rosas Vasconcellos pela orientação e apoio.

Ao prof^o Roberto Luzzi e ao prof^o Antonio C.S. Algarte pela discussões e disponibilidade sempre que solicitados.

À prof^o Rosa M.O.Couto pelas discussões das experiências cujos dados são utilizados neste trabalho, e pela disponibilidade e apoio sempre presentes.

Aos colegas do "Grupo de Mecânica Estatística de Processos Dinâmicos" Carlos Ceneviva e Tânia Tomé, pelas discussões e apoio recebido.

À Roseclea Lopes pela ajuda quando dos meus passos iniciais no computador.

À Lucilene Coelho de Araújo pelo apoio sempre presente.

À todos aqueles colegas e amigos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

À FAPESP por ter financiado este trabalho na maior parte de seu transcurso.

Ao CNPq e CAPES por terem financiado parte deste trabalho.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin".

Dedico este trabalho à memória de meu pai,
Otaciano Borges Machado Jr.

e à minha família,

minha mãe Lourdes

meu irmão Paulo

minha irmã Adriana

minha tia Argemira

RESUMO

Utilizamos o método do operador estatístico de não-equilíbrio desenvolvido por D.N.Zubarev, baseado no formalismo da entropia máxima de E.T.Jaynes, para derivar um conjunto de equações de transporte que descrevem a evolução temporal de um plasma de semicondutor altamente excitado. A partir deste conjunto de equações obtemos a evolução temporal das variáveis termodinâmicas intensivas de interesse para a descrição do processo de relaxação do plasma, e aplicamos ao estudo dos semicondutores GaAs, CdS e CdSe.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - Princípio da Maximização da Entropia	4
CAPÍTULO II - Operadores Estatísticos e Equações	
Cinéticas	10
II.1 - Operadores Estatísticos	10
II.2 - Equações Cinéticas	16
CAPÍTULO III - Plasma em Semicondutor Altamente	
Excitado	20
CAPÍTULO IV - Resolução Numérica do Sistema de	
Equações	38
IV.1 - Condições Iniciais	38
IV.2 - Resultados Obtidos e Discussão	43
CONCLUSÃO	68
APÊNDICE I	71
APÊNDICE II	73
APÊNDICE III	75
APÊNDICE IV	78
REFERÊNCIAS	83

INTRODUÇÃO

Em 1957 E.T.Jaynes⁽¹⁾, baseando-se nas idéias de C.E.Shannon⁽²⁾ da Teoria de Informação, formulou o assim chamado Princípio da Maximização da Entropia, que fornece um excelente critério, com base em um conhecimento parcial, de construção de uma distribuição de probabilidades, e nos leva a um tipo de dedução estatística que é chamado de "estimativa de entropia máxima".

A Teoria de Informação nasceu formalmente em 1948 com o artigo de Shannon⁽²⁾, e sua aplicação visava então à Teoria Matemática de Informação. A contribuição fundamental dada por Shannon foi ter encontrado uma mensuração para o conhecimento (quantidade de informação) contido em uma certa distribuição de probabilidades.

O conceito de informação na física, com uma inerente conexão com a entropia de Clausius (1864), precede o trabalho de Shannon em muitos anos. Em 1871 James Clerk Maxwell introduziu o papel da informação propondo o seu famoso "demônio de Maxwell" que seria capaz, com suas capacidades, de violar a segunda lei da termodinâmica. A partir daí muitos outros investigadores ponderaram a relação entre observação e informação, por um lado, e a segunda lei, por outro⁽³⁾. Até o trabalho de Shannon, entretanto, não existia nenhuma medida de informação de modo que as discussões anteriores ao seu trabalho não puderam ser quantitativas.

Dentre os vários métodos teóricos para se estudar situações de não-equilíbrio⁽⁴⁾, o Formalismo da Entropia Má-

xima (FEM) de Jaynes⁽¹⁾ veio permitir uma extensão completa do algoritmo de ensembles de Gibbs para se estudar situações longe do equilíbrio termodinâmico.

Baseado no FEM e nas idéias de tempos de relaxação de Bogoliubov⁽⁵⁾; Zubarev⁽⁶⁾ desenvolveu um método teórico que possibilita a obtenção de equações de transporte generalizadas com as quais se pode descrever um série de situações experimentais.

Em nosso trabalho utilizamos o método do operador estatístico de não-equilíbrio desenvolvido por Zubarev para deduzir as equações que governam a evolução temporal de um sistema de portadores em um plasma de semicondutor altamente excitado (PSAE).

No capítulo I expomos quatro axiomas que permitem, de uma maneira rigorosa e compacta, obter os resultados de Shannon; e derivamos o FLM para um conjunto de valores esperados de dadas funções.

No capítulo II expomos o método do operador estatístico de não-equilíbrio de Zubarev; e fazemos a dedução das equações de transporte generalizadas para as variáveis termodinâmicas escolhidas para a descrição do sistema físico de interesse.

No capítulo III consideramos um plasma de semicondutor altamente excitado. Este sistema físico tem sido objeto de pesquisas teóricas e experimentais intensivas nos últimos anos, e possuem um grande interesse tecnológico. Utilizamos as equações de transporte generalizadas deduzidas no capítulo II para obtermos um conjunto de equações de transporte nas variáveis termodinâmicas extensivas escolhidas para a descrição do plasma. Obtemos então um sistema de equações integro-dife-

renciais nas variáveis intensivas, termodinamicamente conjugadas àquelas.

No capítulo IV mostramos como podemos obter o conjunto de condições iniciais para a resolução do sistema de equações integro-diferenciais obtido no capítulo III, através de algumas hipóteses concernentes às trocas de energia nos instantes iniciais da evolução do plasma. Mostramos também os resultados obtidos para os semicondutores estudados e fazemos uma discussão dos mesmos.

CAPÍTULO I

PRINCÍPIO DA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

A necessidade em se decodificar as comunicações em código durante a II Guerra Mundial foi um estímulo essencial para um novo ramo da Teoria da Comunicação: a Teoria de Informação. Nesta teoria a medida de informação, ligada intrinsecamente a uma distribuição de probabilidades, tem um papel vital. Uma mensuração para o conhecimento contido em uma dada distribuição de probabilidades foi encontrado por Shannon⁽²⁾ usando originalmente a linguagem dos "dígitos binários" (só existem duas possíveis respostas: "sim" ou "não", abreviadamente, "bit").

Os resultados derivados por Shannon foram posteriormente colocados sob uma forma rigorosa e compacta por meio de uma formulação axiomática⁽⁷⁾. Estes axiomas descrevem as características da medida de informação de um modo relativamente direto e lúcido: Temos uma variável x que pode assumir os valores discretos x_i ($i=1, \dots, n$), e associado com estes valores o conhecimento parcial que determina x , ou seja, as probabilidades p_i ($i=1, \dots, n$), numa correspondência biunívoca.

Se imaginamos que exista uma grandeza S , que meça de uma maneira única e não ambígua a incerteza desta distri-

buição de probabilidades discreta, esta deve estar sujeita aos seguintes axiomas^(7,8):

Axioma I: A incerteza de uma certa distribuição de probabilidades é inerente a ela mesma, e sua medida S deve ser, portanto, uma função somente das probabilidades, ou seja, $S(p)$ é independente das características individuais dos eventos.

$$S(p) = S(p_1, \dots, p_n) \quad (1)$$

Axioma II: A distribuição homogênea $p_1 = \dots = p_n = 1/n$, deve possuir uma incerteza máxima comparada com qualquer outra distribuição do mesmo conjunto da amostra: Se se tem todas as probabilidades iguais, então cada evento pode ser predito com a mesma "certeza", ao passo que em qualquer outra distribuição se pode ter mais "certeza" sobre um determinado evento do que em outro - probabilidades maior e menor, respectivamente. De modo que a medida S , correspondente à distribuição homogênea, deve ser máxima:

$$S(1/n, \dots, 1/n) \geq S(p_1, \dots, p_n) \quad (2)$$

Axioma III: Se é adicionado ao conjunto da amostra um evento com probabilidade nula, a incerteza da distribuição permanece inalterada, e então

$$S(p_1, \dots, p_n) = S(p_1, \dots, p_n, 0) \quad (3)$$

A formulação do próximo axioma necessita de algumas definições. Consideremos dois conjuntos de amostras: $i=1, \dots, n$ e $v=1, \dots, N$ de eventos. Formemos o produto cartesiano dos dois conjuntos pela introdução do evento

simultâneo (i, v) para a ocorrência dos dois eventos i e v . Estes eventos (i, v) formam um conjunto amostral de nN elementos. A probabilidade de tal evento simultâneo, \bar{p}_{iv} , é dada por,

$$\bar{p}_{iv} = q(v|i)p_i$$

i . É, o produto da probabilidade p_i de i pela probabilidade condicional $q(v|i)$ que v ocorra sob a condição de que a ocorrência de i já é certa. Para um dado i , $q(v|i)$ representa a distribuição de probabilidades para o conjunto dos v . A medida de informação para esta distribuição condicional será chamada $S(q|i)$.

Agora podemos formular o axioma IV.

Axioma IV: Este axioma é necessário para fazer com que a medida de informação seja independente da ordem com que é construída: se diretamente por \bar{p} , ou em passos separados por p e todos os q . O Axioma IV estabelece que

$$S(\bar{p}) = S(p) + \sum_i p_i S(q|i) \quad (4)$$

A soma $\sum_i p_i S(q|i)$ é o valor médio das informações condicionais; podemos pensar que as informações condicionais $S(q|i)$ ocorrem com uma probabilidade p_i . Um exemplo ilustrativo deste axioma é dado no apêndice I

De posse desses axiomas podemos demonstrar (apêndice II) que a medida de informação de Shannon, chamada de entropia⁽⁹⁾ da distribuição de probabilidades, é uma grandeza positiva, que aumenta com o aumento de incerteza, que é aditiva para diferentes causas de incerteza; dada pela seguinte expressão,

$$S(p_1, \dots, p_n) = -k \sum_i p_i \ln p_i, \quad k > 0 \quad (5)$$

Em 1957, Jaynes ⁽¹⁾, baseando-se nas idéias de Shannon, formulou o assim chamado Princípio da Maximização da Entropia (PME): "A distribuição de probabilidades de determinado sistema deve maximizar a entropia S satisfazendo as condições de vínculo impostas pela informação disponível".

Consideremos como dado um conjunto de alternativas mutuamente exclusivas $\{x_i\}$, para a qual é desejado identificar um correspondente conjunto de probabilidades. Existe em adição, dados conhecidos na forma de valores esperados de $m < n$ funções $f_r(x)$; temos então as seguintes condições na atribuição de probabilidades

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad p_i = p_i(x_i) \geq 0 \quad (6)$$

$$F_r \equiv \langle f_r(x) \rangle = \sum_{i=1}^n p_i f_r(x_i), \quad r=1, \dots, m \quad (7)$$

Pelo PME devemos maximizar a entropia, eq. (5), sujeita às condições dadas pelas eqs. (6) e (7). Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange para resolver este problema variacional temos, depois de um rápido cálculo, a seguinte distribuição

$$\begin{aligned} p_i &= \exp\{-\lambda_0 - \lambda_1 f_1(x_i) - \dots - \lambda_m f_m(x_i)\} \\ &= \frac{1}{Z} \exp\{-\lambda_1 f_1(x_i) - \dots - \lambda_m f_m(x_i)\} \end{aligned} \quad (8)$$

O multiplicador de Lagrange λ_0 é identificado por substituição de p_i na eq. (6),

$$\lambda_0 = \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m) \quad (9)$$

onde

$$Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m) = \sum_i \exp\{-\lambda_1 f_1(x_i) - \dots - \lambda_m f_m(x_i)\} \quad (10)$$

é chamada "função de partição".

Determinamos os outros multiplicadores substituindo a expressão (8) dos p_i na eq. (7), que resulta em um conjunto de equações diferenciais acopladas:

$$F_r = - \frac{\partial}{\partial \lambda_r} \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_m), \quad r = 1, \dots, m \quad (11)$$

Estas equações são suficientes para determinar os multiplicadores λ_r , de tal modo que as probabilidades reproduzam os dados iniciais.

Um valor explícito para a entropia máxima é obtido pela substituição de p_i na eq. (5):

$$S = k \ln Z + k \sum_r \lambda_r F_r \quad (12)$$

a constante k é determinada no contexto de cada problema específico.

Tomando o diferencial total da entropia-máxima, eq. (12), encontramos que

$$dS = k \sum_r \lambda_r dF_r \quad (13)$$

i.é, a entropia não tem uma dependência explícita nos multiplicadores de Lagrange λ_r ,

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_r} = 0, \quad \lambda_r = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial F_r} \quad (14)$$

e a eq. (12) tem a forma de uma transformação de Legendre entre as representações (11) e (14).

Notamos que as expressões (5-14) são formalmente idênticas àquelas correspondentes da mecânica estatística. Esta similaridade não estabelece, no entanto, nenhuma conexão entre os dois campos de estudo: a Teoria de Informação e a Mecânica Estatística. Esta conexão pode ser feita somente nos sistemas para os quais a entropia termodinâmica e a entropia da Teoria de Informação aparecem com o mesmo conceito. No caso de uma eventual aplicação à mecânica estatística, o valor esperado das funções f_r aparecem como sendo as variáveis termodinâmicas extensivas, tais como: volume, energia, número de moles e etc.; e os multiplicadores de Lagrange como as variáveis termodinamicamente conjugadas àquelas.

Como exemplo de aplicação do formalismo deduzimos, no apêndice III, as distribuições de probabilidades para sistemas descritos pelos ensembles canônico e gran-canônico.

CAPÍTULO II

OPERADORES ESTATÍSTICOS E EQUAÇÕES CINÉTICAS

II.1 - Operadores Estatísticos

Vários formalismos existem atualmente para tratar de sistemas de muito corpos fora do equilíbrio. Dentre esses merece destacar-se a generalização do algoritmo dos ensembles de Gibbs, que envolve três estágios distintos de cálculo⁽¹¹⁾:

i) Construção do ensemble inicial - o operador estatístico $\rho(t_0)$ - que descreve o estado inicial do sistema de interesse.

ii) Solução do problema dinâmico macroscópico de modo a obter o operador estatístico $\rho(t)$ em todo tempo.

iii) Cálculo das variáveis termodinâmicas de interesse usando $\rho(t)$,

$$Q_m(t) = \langle P_m | t \rangle = \text{Tr}\{P_m \rho(t)\}, \quad m = 1, \dots, n \quad (1)$$

onde $n \ll N$ é o número de variáveis termodinâmicas, com N representando o número de graus de liberdade do sistema. Os operadores P_m ($m = 1, \dots, n$) formam o conjunto base das grandezas dinâmicas que permitem a descrição macroscópica - em termos de seus valores médios Q_m - do sistema. A escolha deste conjunto depende do

problema específico em questão, i.é, do sistema físico particular e das condições iniciais.

Construiremos, a seguir, o operador estatístico de não-equilíbrio $\rho(t)$, que é um funcional do conjunto $\{P_m\}$, nos baseando no PME discutido no cap.I. No caso particular de estarmos tratando com um sistema físico, o conjunto de alternativas mutuamente exclusivas, dito no cap.I, são os diferentes estados mecânicos do sistema.

O operador estatístico de não-equilíbrio^(12,13,14) $\rho(t)$ de um determinado sistema, é a distribuição de probabilidades, sujeita à condição de normalização

$$\text{Tr}\{\rho(t)\} = 1 \quad (2)$$

e às condições suplementares

$$Q_m(t) = \text{Tr}\{P_m \rho(t)\} \quad (3)$$

para todo t no intervalo $-\infty < t < t$. A entropia de informação correspondente é dada por

$$S_i(t) = - \text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\} \quad (4)$$

De acordo com o PME o funcional (4) deverá ser maximizado sujeito à condição de normalização (2) e às condições suplementares (3). Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, o extremo condicional do funcional (4) corresponderá ao extremo incondicional do funcional

$$L\{\rho\} = - \text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\} - \{\Phi(t) - 1\} \text{Tr}\{\rho(t)\} - \int_{-\infty}^t dt \sum_m G_m(t, t) \text{Tr}\{P_m(t-t) \rho(t)\} \quad (5)$$

onde $\hat{\Phi}(t)-1$ e $G_m(t, \hat{t})$ são multiplicadores de Lagrange. Encontramos que

$$\rho(t) = \exp\left[-\hat{\Phi}(t) - \int_{-\infty}^t dt' \sum_m G_m(t, t') P_m(t')\right] \quad (6)$$

os multiplicadores de Lagrange são determinados da condição de normalização (2) e das condições (3). Temos então que

$$\hat{\Phi}(t) = \ln \text{Tr} \exp\left[- \int_{-\infty}^t dt' \sum_m G_m(t, t') P_m(t')\right] \quad (7)$$

Escolhendo os multiplicadores $G_m(t, \hat{t})$ na forma (pode-se mostrar que esta escolha é única se impomos somente a condição de que a entropia de informação seja um extremo no passado remoto⁽¹⁵⁾),

$$G_m(t, \hat{t}) = \epsilon e^{\epsilon(\hat{t}-t)} F_m(\hat{t}) \quad (8)$$

onde $F_m(\hat{t})$ são parâmetros conjugados dos P_m .

Obtemos então a seguinte expressão para $\rho(t)$, fazendo adicionalmente a mudança de variável: $\hat{t} \rightarrow \hat{t} + t$,

$$\rho(t) = \exp\left[-\hat{\Phi}(t) - \epsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \sum_m F_m(t+t') P_m(t')\right] \quad (9)$$

$$\hat{\Phi}(t) = \ln \text{Tr} \exp\left[-\epsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \sum_m F_m(t+t') P_m(t')\right] \quad (9a)$$

no cálculo das médias o parâmetro $\epsilon > 0$ tende a zero depois que o limite termodinâmico tenha sido tomado.

O operador estatístico de não-equilíbrio pode ser escrito na forma mais compacta,

$$\rho(t) = \exp \left[- \Phi(t) - \sum_m P_m F_m(t) \right] \quad (10)$$

$$\Phi(t) = \ln \text{Tr} \exp \left[- \sum_m P_m F_m(t) \right] \quad (10a)$$

onde

$$\begin{aligned} P_m F_m(t) &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} P_m(t') F_m(t+t') \\ &= P_m F_m(t) - \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \left[\dot{P}_m(t') F_m(t+t') + P_m(t') \dot{F}_m(t+t') \right] \end{aligned} \quad (11)$$

e

$$P_m(t) = e^{iHt/\hbar} P_m e^{-iHt/\hbar}$$

$$\dot{P}_m = \frac{1}{i\hbar} [P_m, H], \quad \dot{F}_m = \frac{dF_m(t)}{dt}$$

Usando a eq. (11) podemos escrever ⁽¹⁶⁾

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) + \delta\rho(t) \quad (12)$$

onde

$$\bar{\rho}(t) = \exp \left[- \Phi(t) - \sum_m P_m F_m(t) \right] \quad (13)$$

$$\Phi(t) = \ln \text{Tr} \exp \left[- \sum_m P_m F_m(t) \right] \quad (13a)$$

e

$$\delta\rho(t) = \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \int_0^1 d\tau e^{-\tau \hat{S}(t+t',t)} \hat{S}(t+t',t) e^{(\tau-1)\hat{S}(t+t',t)} \quad (14)$$

onde $\hat{S}(t+\hat{t}, t)$ é o operador de entropia

$$\hat{S}(t, 0) = \phi + \sum_m P_m F_m(t) \quad (15)$$

e

$$\dot{\hat{S}}(t, 0) = \frac{\partial \hat{S}(t, 0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{S}(t, 0), H] \quad (16)$$

$$\dot{\hat{S}}(t, \hat{t}) = e^{iH\hat{t}/\hbar} \dot{\hat{S}}(t, 0) e^{-iH\hat{t}/\hbar}$$

é o operador produção de entropia.

O primeiro argumento de $\hat{S}(t+\hat{t}, t)$ denota a dependência no tempo através dos parâmetros $F_m(t+\hat{t})$, e o segundo argumento denota a dependência no tempo através da representação de Heisenberg dos operadores $P_m(\hat{t})$.

O operador $\bar{\rho}(t)$ é denominado de operador estatístico de grão-grosso, e pode-se mostrar facilmente que ele resulta de aplicar o PME em condições de vínculo instantâneas^(12,17), ou seja, na eq. (3) os Q_m são dados em um certo tempo t ,

$$Q_m(t) = \text{Tr}\{P_m \bar{\rho}(t)\} = \text{Tr}\{P_m \rho(t)\} \quad (17)$$

e deveremos ter, então, o extremo do funcional

$$L(\bar{\rho}) = - \text{Tr}\{\bar{\rho}(t) \ln \bar{\rho}(t)\} - \{\phi(t) - 1\} \text{Tr} \bar{\rho}(t) - \sum_m F_m(t) \text{Tr}\{P_m \bar{\rho}(t)\} \quad (18)$$

A eq. (17) define os parâmetros $F_m(t)$, que são termodinamicamente conjugados às variáveis Q_m no sentido em que

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial F_m(t)} = - Q_m(t) = - \langle P_m | t \rangle_g = - \langle P_m | t \rangle \quad (19)$$

onde $\langle \dots | t \rangle_g$ denota média com o operador estatístico de grão-grosso.

A quantidade

$$S(t) = - \text{Tr} \{ \rho(t) \ln \bar{\rho}(t) \} = \phi(t) + \sum_m F_m(t) Q_m(t) \quad (20)$$

satisfaz que

$$F_m(t) = \frac{\partial S(t)}{\partial Q_m(t)}, \quad \frac{\partial S(t)}{\partial F_m(t)} = 0 \quad (21)$$

i.ê, S depende somente das variáveis termodinâmicas extensivas Q_m e os parâmetros F_m são seus coeficientes diferenciais.

Por analogia com o caso de equilíbrio identificamos esta função como a função entropia da Termodinâmica Generalizada.

O operador $\bar{\rho}$ proporciona os valores instantâneos dos operadores P_m , porém não contém informação sobre os processos irreversíveis que se desenvolvem no sistema, os quais são descritos por $\hat{\rho}$.

A operação indicada pela linha ondulada, na eq.(11), é denominada como: tomar a parte "quase invariante" do operador correspondente. Isto porque os operadores $B_m(t) = P_m F_m(t)$ são soluções da equação de Liouville

$$\frac{\partial}{\partial t} (P_m F_m(t)) + \frac{1}{i\hbar} [(P_m F_m(t)), H] = \epsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \left[\dot{P}_m(t') F_m(t+t') + P_m(t') \dot{F}_m(t+t') \right] \quad (22)$$

quando $\epsilon \rightarrow 0$.

A construção do operador estatístico de não-equilíbrio $\rho(t)$ a partir da parte "quase invariante" do operador $F_m P_m$, feita por Zubarev⁽¹⁸⁾, é equivalente à introdução de uma fonte na equação de Liouville, a qual viola a simetria da equação com respeito à inversão temporal e é responsável pelo aparecimento da irreversibilidade.

II.2 - Equações Cinéticas

Passemos agora à obtenção das equações de transporte generalizadas ^(19,20), de acordo com a eq.(9), do operador estatístico de não-equilíbrio.

Tendo em vista as aplicações que pretendemos fazer, consideremos:

i) Que temos uma situação em que o Hamiltoniano do sistema possa ser escrito como

$$H = H_0 + H_1 \quad (23)$$

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

ii) Que, para descrever um estado de não-equilíbrio para escalas de tempo que não sejam muito pequenas, um conjunto de quantidades $\langle P_m | t \rangle$, onde os parênteses angulares denotam média de não-equilíbrio, é suficiente.

iii) Que os operadores P_m satisfazem relações de comutação simples com o Hamiltoniano das partículas livres

$$[H_0, P_m] = \sum_{im} \alpha_{im} P_m \quad (24)$$

onde α_{im} são certos coeficientes numéricos.

iv) Que estudaremos a evolução temporal do sistema, sem nos preocuparmos com a sua distribuição espacial.

O operador P_m obedece a equação de movimento

$$\frac{\partial P_m}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [P_m, H] = - \frac{1}{i\hbar} \sum_j \alpha_{mj} P_j + \frac{1}{i\hbar} [P_m, H_1] \quad (25)$$

O valor médio da eq. (25), calculado com o operador (9),

$$\frac{\partial \langle P_m | t \rangle}{\partial t} = - \frac{1}{i\hbar} \sum_j \alpha_{mj} \langle P_j | t \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle \quad (26)$$

é a equação cinética generalizada para $\langle P_m | t \rangle$, desde que a média do comutador de P_m com o operador de interação possa ser expressa em termos de P_m por meio das eqs. (9) e (18). O primeiro termo do lado direito da eq. (26) expressa a evolução livre da macrovariável $\langle P_m \rangle$, e o segundo termo é a integral de colisão.

Expressaremos a integral de colisão

$$J_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, H_1] | t \rangle \quad (27)$$

como uma série de potências da interação, utilizando o operador estatístico de não-equilíbrio na forma (20)

$$\rho(t) = \exp \left(- \mathcal{F} - \sum_k F_k(t) P_k + \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \sum_k \frac{1}{i\hbar} \{ [P_k(t'), H_1(t')] F_k(t+t') + \sum_j \frac{\partial F_k(t+t')}{\partial \langle P_j | t \rangle} \langle [P_j, H_1] | t+t' \rangle P_k(t') \} \right) \quad (28)$$

Conservando os termos somente até segunda ordem nas interações descritas por H_1 , obtemos

$$J_m(\dots \langle P_i \rangle \dots) = J_m^{(1)} + J_m^{(2)} \quad (29)$$

onde

$$J_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_k, H_1] | t \rangle_g \quad (30)$$

e

$$J_k^{(2)}(t) = - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \langle [H_1(t), [H_1, P_k] + i\hbar \sum_m P_m \frac{\partial J_k^{(1)}(t)}{\partial \langle P_m | t \rangle_g}] | t \rangle_g \quad (31)$$

Podemos obter equações de transporte também para as variáveis termodinamicamente conjugadas. De acordo com a eq. (20) podemos escrever

$$\frac{\partial \langle P_i | t \rangle_g}{\partial F_j(t)} = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_j \partial F_i} \quad (32)$$

Mas a derivada do lado esquerdo da eq. (32) pode ser escrita através das funções de correlação quânticas

$$(B; C) = \int_0^1 dt \langle B(e^{-\tau \hat{S}}(t, 0) C e^{\tau \hat{S}}(t, 0) - \langle C \rangle_g) \rangle_g \quad (33)$$

De modo que teremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle P_i | t \rangle_g}{\partial F_j(t)} &= \frac{\partial}{\partial F_j(t)} \text{Tr}\{P_i \bar{\rho}(t)\} = \\ &= \int_0^1 dt \langle P_i (\langle P_j | t \rangle_g - e^{-\tau \hat{S}}(t, 0) P_j e^{\tau \hat{S}}(t, 0)) | t \rangle_g = - (P_i; P_j | t) \end{aligned} \quad (34)$$

Derivando agora a eq. (20) com relação ao tempo

$$\frac{d}{dt} \langle P_i | t \rangle = \langle \dot{P}_i | t \rangle = - \frac{d}{dt} \frac{\partial \Phi}{\partial F_i} = \sum_k \frac{\partial \langle P_k | t \rangle_g}{\partial F_i(t)} \dot{F}_k \quad (35)$$

e usando as eqs. (32) e (34), obtemos

$$\langle \dot{P}_i | t \rangle = - \sum_j (P_j; P_i | t) \dot{F}_j \quad (36)$$

Definindo, na eq. (36), os coeficientes das quantidades \dot{F}_j , i.é, as funções de correlação $(P_i; P_j | t)$; como uma matriz M_{ij} podemos, a partir da matriz inversa M_{ij}^{-1} , obter as quantidades \dot{F}_j como uma soma dos $\langle \dot{P}_j | t \rangle$, i.é,

$$\begin{aligned} \dot{F}_j(t) &= - \sum_k M_{jk}^{-1}(t) \langle \dot{P}_k | t \rangle = - \sum_k M_{jk}^{-1}(t) J_k(t) = \\ &= - \sum_k M_{jk}^{-1}(t) \{ J_k^{(0)} + J_k^{(1)} + J_k^{(2)} + \dots \} \end{aligned} \quad (37)$$

onde $J_k^{(0)}$ expressa a evolução livre da macrovariável $\langle P \rangle$. A eq. (37) é usualmente mais prática para fins de cálculo, já que os operadores de colisão J dependem explicitamente das variáveis F e, em geral, são implicitamente das macrovariáveis $\langle P \rangle$.

CAPÍTULO III

PLASMA EM SEMICONDUTOR ALTAMENTE EXCITADO

O estado de Plasma em Semicondutor Altamente Excitado (PSAE)⁽²¹⁾ pode ser obtido submetendo-se o sistema a fontes de energia intensa, tais como: feixes de partículas, campos elétricos e iluminação por "laser".

Os fenômenos físicos que estudamos em nosso trabalho estão associados a processos ultra-rápidos (tempos da ordem de pico-segundo) em semicondutores; o que exige, do ponto de vista experimental, técnicas de medição nesta escala de tempo. Com o desenvolvimento de "lasers" que operam em tempos de pico-segundo, uma técnica que tem sido largamente empregada, e se revelado de importância fundamental, é a espectroscopia óptica.

Considerando uma experiência típica com um semicondutor intrínseco, esta técnica consiste em submeter o semicondutor a um pulso intenso de radiação, o qual, via absorção por um ou dois ftons, gera uma densidade alta de pares eletron-buraco. Durante a duração do pulso do "laser", ou normalmente após um certo intervalo de tempo, um segundo pulso, que pode ter ou não a mesma frequência de radiação, 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. Este tipo de experiência permite seguir a evolução temporal do estado de

não-equilíbrio numa escala de tempo de pico-segundo.

Com essa possibilidade de análise experimental, o plasma em semiconductor 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.

Consideremos então um semiconductor polar de "gap" direto, onde um sistema de portadores criados por um pulso intenso de luz de "laser" está inicialmente em um estado longe do equilíbrio térmico, e relaxa energia através dos fonons óticos e acústicos. Assumimos que a densidade dos fons do "laser" é bastante alta para produzir uma concentração de pares eletrons-buracos no lado metálico da transição de Mott, i.é, estamos tratando com um plasma de semiconductor altamente excitado (Figs.1 e 2). É suposto que algum tipo de espectroscopia "laser" ultra-rápida esteja sendo feita no sistema, no sentido de obter medidas que permitirão complementar e justificar os estudos teóricos.

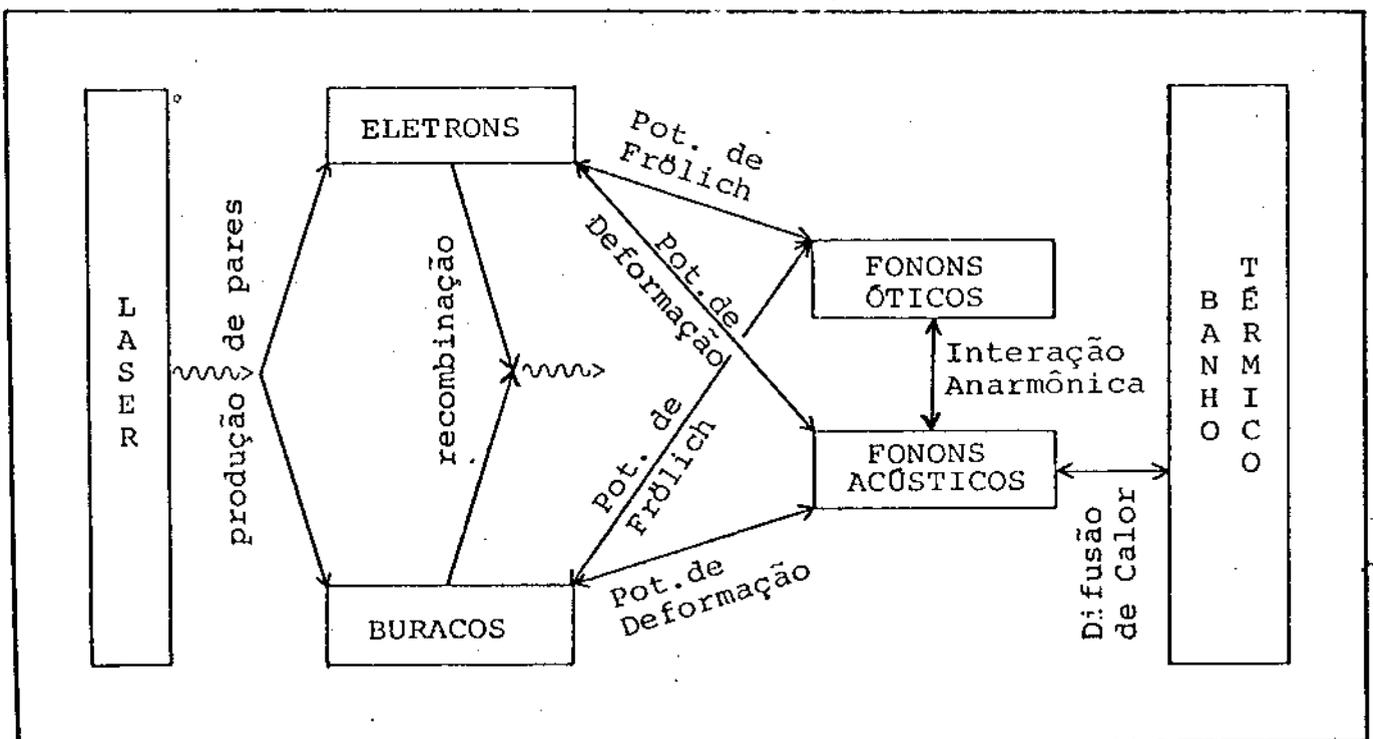


Fig.1- Descrição diagramática dos processos em desenvolvimento no Plasma de Semiconductor Altamente Excitado (PSAE).

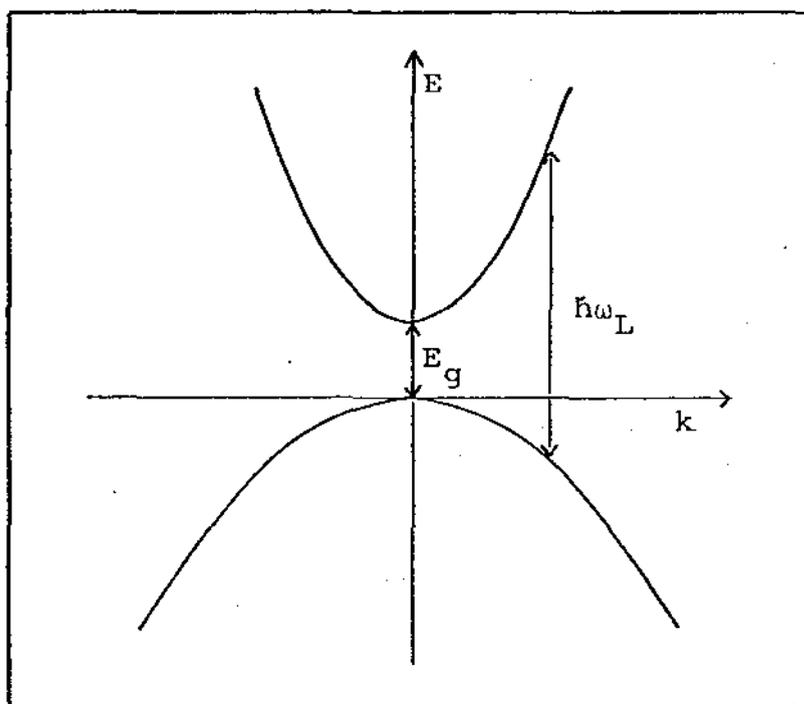


Fig.2- Configuração de bandas do modelo considerado (aproximação de banda parabólica). E_g é a energia do "gap" e $\hbar\omega_L$ a energia do foton do campo de radiação externa.

Para a descrição do estado macroscópico do PSAE escolhemos um grupo de variáveis termodinâmicas. Esta escolha não é universal mas depende do problema experimental a ser considerado; para o caso do PSAE uma escolha apropriada é aquela baseada em (22);

i) A energia interna do sistema de portadores:

$$E_p(t) = \langle H_p | t \rangle$$

ii) A energia interna do sistema de fonons Longitudinais Óticos (LO): $E_{LO}(t) = \langle H_{LO} | t \rangle$

iii) A energia interna dos fonons Acústicos (A):

$$E_A(t) = \langle H_A | t \rangle$$

iv) A concentração de elétrons: $n_e(t) = \langle N_e | t \rangle$

v) A concentração de buracos: $n_p(t) = \langle N_p | t \rangle$

onde

$$\langle \dots | t \rangle = \text{Tr} \{ \dots \rho(t) \} \quad (1)$$

Estas são variáveis termodinâmicas extensivas, e definimos as variáveis termodinamicamente conjugadas como sendo:

i') A temperatura efetiva dos portadores:

$$T_p^*(t) = \beta_p^{-1}(t) / k_B$$

ii') A temperatura efetiva dos fonons LO:

$$T_{LO}^*(t) = \beta_{LO}^{-1}(t) / k_B$$

iii') A temperatura efetiva dos fonons A:

$$T_A^*(t) = \beta_A^{-1}(t) / k_B$$

iv') O potencial químico efetivo dos elétrons: $\mu_e(t)$

v') O potencial químico efetivo dos buracos: $\mu_b(t)$

Onde temos para o Hamiltoniano dos portadores (H_p),

$$H_p = H_e + H_b = \sum_{\vec{k}} (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \quad (2)$$

onde $a_{\vec{k}}^+$ ($a_{\vec{k}}$) é o operador de criação (destruição) de um elétron com momento \vec{k} ; $b_{\vec{k}}^+$ ($b_{\vec{k}}$) é o operador de criação (destruição) de um buraco com momento \vec{k} ; E_g é a energia do "gap"; e $\epsilon_{\vec{k}}^e$ e $\epsilon_{\vec{k}}^b$ são as energias no estado com vetor de onda \vec{k} , do elétron e buraco, respectivamente, com $\epsilon_{\vec{k}}^{e,b} = \hbar^2 k^2 / 2 m_{e,b}$

Para o Hamiltoniano livre dos fonons LO (H_{LO}),

$$H_{LO} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{LO} g_{\vec{q}}^+ g_{\vec{q}} \quad (3)$$

onde $g_{\vec{q}}^+(g_{\vec{q}})$ é o operador de criação (destruição) de um fonon LO com momento \vec{q} ; e ω_{LO} é a freqüência do fonon (modelo de Einstein).

Para o Hamiltoniano livre dos fonons A (H_A),

$$H_A = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}}^A d_{\vec{q}}^+ d_{\vec{q}} \quad (4)$$

onde $d_{\vec{q}}^+(d_{\vec{q}})$ é o operador de criação (destruição) de um fonon A com momento \vec{q} ; e $\omega_{\vec{q}}^A$ é a freqüência do fonon A no modo \vec{q} .

Para o operador do número de eletrons,

$$N_e = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \quad (5)$$

E para o operador do número de buracos,

$$N_b = \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \quad (6)$$

Tendo então o conjunto base das quantidades P_j , i.é., $\{H_p, H_{LO}, H_A, N_e, N_b\}$ o operador estatístico do formalismo da entropia-máxima: o operador estatístico de grão-grosso, é

$$\rho = \rho_R(0) \exp\{-\beta_p (H_p - \mu_e N_e - \mu_b N_b) - \beta_{LO} H_{LO} - \beta_A H_A\} \quad (7)$$

onde $\rho_R(0)$ é a função de distribuição estatística dos reservatórios. O conjunto base das variáveis termodinâmicas é, como já mencionado, $\{E_p(t), E_{LO}(t), E_A(t), n_e(t), n_b(t)\}$, respectivamente.

O Hamiltoniano do sistema descrito pode ser posto como a soma dos dois termos seguintes

$$H = H_0 + H_1 \quad (8)$$

onde H_0 se refere aos subsistemas livres e H_1 às interações, i.é.,

$$H_0 = H_p + H_{LO} + H_A \quad (9)$$

$$H_1 = H_{pR} + H_{pLO} + H_{pA} + H_{LOA} \quad (10)$$

onde H_p , H_{LO} e H_A estão dados nas eqs. (2-4); e H_{pR} é o Hamiltoniano que descreve a recombinação dos portadores,

$$H_{pR} = \sum_{\vec{k}\vec{q}} \{ U_R(\vec{q}) a_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}^+ c_{\vec{q}} + U_R^*(\vec{q}) a_{\vec{k}} b_{\vec{k}} c_{\vec{q}}^+ \} \quad (11)$$

onde $c_{\vec{q}}^+$ ($c_{\vec{q}}$) é o operador de criação (destruição) de fons com momento \vec{q} , e $\vec{k} = \vec{k} + \vec{q}$, por conservação de momento.

H_{pLO} é o Hamiltoniano que descreve a interação portadores fonons LO,

$$H_{pLO} = \sum_{\vec{k}\vec{q}} \{ U_{LO}^e(\vec{q}) g_{\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + U_{LO}^{*e}(\vec{q}) g_{\vec{q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + U_{LO}^b(\vec{q}) g_{\vec{q}}^+ b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + U_{LO}^{*b}(\vec{q}) g_{\vec{q}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \} \quad (12)$$

onde o superescrito nos elementos de matriz da interação designa eletrons (e) e buracos (b), e $\vec{k} = \vec{k} + \vec{q}$.

H_{pA} é o Hamiltoniano que descreve a interação portadores fonons A,

$$H_{pA} = \sum_{\vec{k}\vec{q}} \{ U_A^e(\vec{q}) d_{\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + U_A^{*e}(\vec{q}) d_{\vec{q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + U_A^b(\vec{q}) d_{\vec{q}}^+ b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + U_A^{*b}(\vec{q}) d_{\vec{q}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \} \quad (13)$$

onde $\vec{k} = \vec{k} + \vec{q}$.

E H_{LOA} é o Hamiltoniano que descreve a interação fonons LO - fonons A,

$$H_{LOA} = \sum_{\vec{q}, \vec{j}} \{ v_{\vec{q}, \vec{j}} g_{\vec{q}}^+ d_{\vec{j}}^+ d_{\vec{j}} + v_{\vec{q}, \vec{j}}^* g_{\vec{q}} d_{\vec{j}} d_{\vec{j}}^+ \} \quad (14)$$

onde $\vec{j} = \vec{j} + \vec{q}$.

A derivação do elemento de matriz $U_{LO}^\alpha(q)$, onde α designa eletrons (e) e buracos (b), no caso da interação portadores-fonons LO, foi feita inicialmente por Fröhlich⁽²³⁾ e Callen⁽²⁴⁾ e extendida por Ehrenreich⁽²⁵⁾. Em cristais polares a polarização devido ao fonon LO resulta em uma interação adicional com os portadores, a assim chamada interação de Fröhlich que é, em geral, mais forte que o espalhamento ótico não-polar⁽²⁶⁾. Para portadores com funções de onda com simetria s, o valor absoluto quadrado do elemento de matriz pode ser escrito como⁽²⁵⁾,

$$|U_{LO}^\alpha(\vec{q})|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 e E_{0\alpha}}{V m_\alpha q^2} \quad (15)$$

onde

$$e E_{0\alpha} = \frac{m_\alpha e^2 \hbar \omega}{\hbar^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (16)$$

e m_α é a massa efetiva dos portadores, $E_{0\alpha}$ é um parâmetro de acoplamento definido com dimensão de campo elétrico, e e é a carga eletrônica, V é o volume ativo da amostra, ω é o modo de frequência longitudinal ótico, e ϵ_0 e ϵ_∞ as constantes dielétricas estática e ótica, respectivamente.

Consideremos agora o caso de espalhamento devido diretamente à tensão causada pelas ondas acústicas, i.é, o espalhamento pelo potencial de deformação. A idéia central da aproximação do potencial de deformação ⁽²⁷⁾ é que o elemento de matriz é praticamente igual àquele obtido se trocando o potencial de interação pela variação $\delta\epsilon_0$ do extremo da banda de energia, que seria produzida por uma tensão homogênea de magnitude igual à tensão local em \vec{r} , originada pelo modo de vibração \vec{q} . Como as tensões envolvidas são pequenas, as variações podem ser adequadamente descritas somente com termos lineares na tensão. Temos o resultado ⁽²⁶⁾ que somente ondas longitudinais da rede espalham os portadores. O elemento de matriz deste espalhamento é dado por,

$$|U_A^\alpha(\vec{q})|^2 = \frac{E_{1\alpha}^2 \hbar q}{2gVs} \quad (17)$$

onde $E_{1\alpha}$ é a variação do extremo da banda por unidade de dilatação, s é a velocidade do som, g é a densidade do material e V é o volume ativo da amostra.

Procedendo agora aos cálculos da evolução temporal do conjunto base das quantidades P_j , de acordo com a eq. (25) do cap. II, utilizando o operador estatístico de não-equilíbrio, eq. (9), e com o auxílio das eqs. (29-31) do mesmo capítulo:

Temos, associado com a relaxação da energia dos portadores, os termos relacionados com: a recombinação (R); com a interação com os fonons LO; com a interação com os fonons A,

$$\langle \hat{H}_p | t \rangle = \langle \hat{H}_p | t \rangle_R + \langle \hat{H}_p | t \rangle_{LO} + \langle \hat{H}_p | t \rangle_A \quad (18)$$

onde podemos fazer, para efeito de simplificação dos cálculos,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO} = \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^e + \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO}^b \quad (19)$$

e

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_A = \langle \dot{H}_p | t \rangle_A^e + \langle \dot{H}_p | t \rangle_A^b \quad (20)$$

onde os superescritos indicam interação com elétrons (e) e buracos (b).

Para a equação de transporte da energia dos fonons LO temos,

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle = - \langle \dot{H}_p | t \rangle_{LO} + \langle \dot{H}_{LO} | t \rangle_A \quad (21)$$

E para a variação do número de portadores,

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle = \langle \dot{N}_e | t \rangle_R \quad (22)$$

$$\langle N_b | t \rangle = \langle N_e | t \rangle \quad (23)$$

A relação (23) vem do fato de estarmos considerando um semiconductor intrínseco.

Como os Hamiltonianos de interação envolvem todos a interação de fermions com bosons (com excessão da interação entre os fonons LO e A), podemos fazer um cálculo genérico envolvendo o Hamiltoniano,

$$H_G = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \{ M_{\vec{q}} B_{\vec{q}}^+ E_{\vec{k}}^+ E_{\vec{k}'} + M_{\vec{q}}^* B_{\vec{q}} E_{\vec{k}}^+ E_{\vec{k}'} \} \quad (24)$$

onde $M_{\vec{q}}$ é o elemento de matriz da interação, $E_{\vec{k}}^+(E_{\vec{k}})$ é o operador

de criação (destruição) de fermions e $B_{\vec{q}}^+$ ($B_{\vec{q}}$) é o operador de criação (destruição) de bosons, e $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ por conservação de momento. Com esse Hamiltoniano fazemos os cálculos da evolução temporal da população de fermions com vetor de onda \vec{k} . Os detalhes do cálculo são mostrados no apêndice IV. Temos como resultado,

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} = -\frac{2\pi}{\hbar} \left[\sum_{\vec{k}_1, \vec{q}} |M_{\vec{q}}^{\downarrow}|^2 \left(v_{\vec{q}} f_{\vec{k}} (1-f_{\vec{k}_1}) - (1+v_{\vec{q}}) f_{\vec{k}_1} (1-f_{\vec{k}}) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}_1} + \hbar\omega_{\vec{q}}) + \right. \\ \left. + \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}} |M_{\vec{q}}^{\uparrow}|^2 \left((1+v_{\vec{q}}) f_{\vec{k}} (1-f_{\vec{k}_1}) - v_{\vec{q}} f_{\vec{k}_1} (1-f_{\vec{k}}) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}_1} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right] \quad (25)$$

onde $f_{\vec{k}}$ é a função de distribuição de fermions, $v_{\vec{q}}$ é a função de distribuição de bosons, $\epsilon_{\vec{k}}$ e $\hbar\omega_{\vec{q}}$ são a energia do fermion e boson com momento \vec{k} e \vec{q} , respectivamente ($\omega_{\vec{q}}$ é a frequência de oscilação dos fonons), e os elementos de matriz envolvem:

$M_{\vec{q}}^{\downarrow} = M_{\vec{q}}^{\downarrow}(\vec{k}, \vec{q}; \vec{k}_1)$ a criação de um fermion e um boson de momento \vec{k} e \vec{q} , respectivamente, com a consequente destruição de um fermion com momento \vec{k}_1 ($\vec{k}_1 = \vec{k} + \vec{q}$, no primeiro somatório da eq. (25)). Do mesmo modo $M_{\vec{q}}^{\uparrow} = M_{\vec{q}}^{\uparrow}(\vec{k}_1, \vec{q}; \vec{k})$ ($\vec{k}_1 = \vec{k} - \vec{q}$, no segundo somatório da eq. (25)).

Tendo então a Hamiltoniana de interação dos eletrons com os fonons genéricos da rede (acústicos e longitudinais óticos),

$$H_{eF} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left\{ U_F^e(\vec{q}) B_{\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + U_F^{*e}(\vec{q}) B_{\vec{q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \right\} \quad (26)$$

onde F é igual a A para fonons acústicos e LO para fonons longitudinais óticos. E a evolução temporal do valor esperado da

Hamiltoniana dos eletrons livres, eq. (2),

$$\langle \dot{H}_e | t \rangle = \sum_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}}^e + E_g) \frac{\partial f_{\vec{k}}^e}{\partial t}, \quad f_{\vec{k}}^e = \langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle \quad (27)$$

substituindo a eq. (25) na eq. (27) teremos, depois de algumas transformações,

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_e | t \rangle_F = & - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |U_F^e(\vec{q})|^2 (\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^e - \epsilon_{\vec{k}}^e) \left(f_{\vec{k}+\vec{q}}^e (1-f_{\vec{k}}^e) + \right. \\ & \left. + v_{\vec{q}}^F (f_{\vec{k}+\vec{q}}^e - f_{\vec{k}}^e) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}}^e - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^e + \hbar\omega_{\vec{q}}^F) \end{aligned} \quad (28)$$

onde a função de distribuição dos eletrons, $f_{\vec{k}}^e$, é dada por

$$f_{\vec{k}}^e(t) = \left(\exp \left[\beta_p(t) \{ E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e - \mu^e(t) \} \right] + 1 \right)^{-1} \quad (29)$$

Para a interação dos buracos com os fonons da rede temos, do mesmo modo que para os eletrons, a Hamiltoniana de interação genérica,

$$H_{bF} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \{ U_F^b(\vec{q}) B_{\vec{q}}^+ b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + U_F^{*b}(\vec{q}) B_{\vec{q}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \} \quad (30)$$

e de posse da evolução temporal do valor esperado da Hamiltoniana dos buracos livres, eq. (2),

$$\langle \dot{H}_b | t \rangle = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b \frac{\partial f_{\vec{k}}^b}{\partial t}, \quad f_{\vec{k}}^b = \langle b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \rangle \quad (31)$$

e procedendo do mesmo modo como feito para os eletrons, teremos,

$$\langle \dot{H}_b | t \rangle_F = - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |U_F^b(\vec{q})|^2 (\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^b - \epsilon_{\vec{k}}^b) \left(f_{\vec{k}+\vec{q}}^b (1-f_{\vec{k}}^b) + v_{\vec{q}}^F (f_{\vec{k}+\vec{q}}^b - f_{\vec{k}}^b) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}}^b - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^b + \hbar\omega_{\vec{q}}^F) \quad (32)$$

onde a função de distribuição dos buracos, $f_{\vec{k}}^b$, é dada por

$$f_{\vec{k}}^b(t) = \left[\exp\left\{ \beta_p(t) \left(\epsilon_{\vec{k}}^b - \mu^b(t) \right) \right\} + 1 \right]^{-1} \quad (33)$$

Para a Hamiltoniana associada com a recombinação dos portadores, eq. (11), temos a interação de dois tipos de fermions: eletrons e buracos, e do boson foton. A Hamiltoniana não é idêntica, portanto, à Hamiltoniana genérica dada pela eq. (24). Podemos entretanto escrever a Hamiltoniana de interação eletrôn-buraco na representação de eletrons, como segue,

$$H_R = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \{ U_R(\vec{q}) c_{\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}+\vec{q}} + U_R^*(\vec{q}) c_{\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \} \quad (34)$$

onde c indica eletrôn de condução e v eletrôn de valência, e $\vec{k} = \vec{k} + \vec{q}$. Fazendo os cálculos (ver apêndice IV) encontramos uma expressão de todo idêntica à eq. (25), uma para eletrons de valência (buracos) e outra para eletrons de condução.

Tendo então a Hamiltoniana livre dos eletrons de valência e de condução,

$$H_p = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^c a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^v a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \quad (35)$$

encontramos para a evolução temporal do valor esperado desta Hamiltoniana,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^c \frac{\partial f_{\vec{k}c}}{\partial t} + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^v \frac{\partial f_{\vec{k}v}}{\partial t} \quad (36)$$

$$f_{\vec{k}c} = \langle a_{\vec{k}c}^\dagger a_{\vec{k}c} \rangle, \quad f_{\vec{k}v} = \langle a_{\vec{k}v}^\dagger a_{\vec{k}v} \rangle$$

devido à recombinação,

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle_R = & - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}\vec{q}} |U_R(\vec{q})|^2 (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^b) \left(\eta_{\vec{q}} (1-f_{\vec{k}}^e) (1-f_{\vec{k}}^b) - \right. \\ & \left. - (1+\eta_{\vec{q}}) f_{\vec{k}}^e f_{\vec{k}}^b \right) \delta(E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^b - \hbar\Omega_{\vec{q}}) \end{aligned} \quad (37)$$

onde $\eta_{\vec{q}}$ e $\hbar\Omega_{\vec{q}}$ são a função de distribuição e a energia dos fons com momento \vec{q} , respectivamente. Como estamos desprezando a auto-absorção e a recombinação induzida $\eta_{\vec{q}}=0$, e portanto,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_R = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}\vec{q}} |U_R(\vec{q})|^2 (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^b) f_{\vec{k}}^e f_{\vec{k}}^b \delta(E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^b - \hbar\Omega_{\vec{q}}) \quad (38)$$

As equações (28) e (32) são genéricas em relação aos fons F: acústicos e longitudinais óticos; e temos então as funções de distribuição de fons correspondentes,

$$v_{\vec{q}}^{LO}(t) = \left[\exp\{\beta_{LO}(t) \hbar\omega_{LO}\} - 1 \right]^{-1} \quad (39)$$

$$v_{\vec{q}}^A(t) = \left[\exp\{\beta_A(t) \hbar\omega_{\vec{q}}^A\} - 1 \right]^{-1} \quad (40)$$

Passando agora os somatórios das eqs. (28), (32) e (38) para integrais, de acordo com a relação,

$$\sum_{\vec{k}, \vec{q}} \dots \longrightarrow 2 \left[\frac{v}{(2\pi)^3} \right]^2 \int \int d^3k d^3q \dots \quad (41)$$

Integrando primeiramente na variável k e substituindo as deltas de Dirac teremos, depois de alguns cálculos, o seguinte resultado genérico para as eqs. (28) e (32),

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_F = \sum_{\alpha} \frac{4m_{\alpha}^2}{\beta_p(t) \hbar^4} \frac{v^2}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dq f_{\alpha}^F(q) \quad (42)$$

onde

$$f_{\alpha}^F(q) = \frac{q |U_F^{\alpha}(q)|^2 \omega_q^F \left[\exp\left\{ \left\{ \beta_F(t) - \beta_p(t) \right\} \hbar \omega_q^F \right\} - 1 \right]}{\exp\left\{ -\beta_p(t) \hbar \omega_q^F \right\} - 1}$$

$$v_q^F \{ 1 + v_q^F \} \ln \left[\frac{\exp\{\Delta_{\alpha}^F(q)\} + 1}{\exp\{\Delta_{\alpha}^F(q)\} + \exp\{-\beta_p(t) \hbar \omega_q^F\}} \right] \quad (42a)$$

e

$$\Delta_{\alpha}^F(q) = \beta_p(t) \left[\frac{\hbar^2}{8m_{\alpha} q^2} \left(\frac{2m_{\alpha} \omega_q^F}{\hbar} - q^2 \right) - \mu_{\alpha}(t) \right] \quad (42b)$$

onde α é igual a e para elétrons e b para buracos. O valor absoluto quadrado dos elementos de matriz $U_F^{\alpha}(\vec{q})$ estão dados pelas eqs. (15) e (17). Para manter a generalidade da eq. (42) utili-

zamos a seguinte convenção,

$$\mu_{\alpha}(t) = \begin{cases} \mu_e(t) - E_g & \text{para } \alpha = e \\ \mu_b(t) & \text{para } \alpha = b \end{cases} \quad (43)$$

Procedendo da mesma maneira para a eq. (38), teremos,

$$\langle \dot{H}_p | t \rangle_R = - \frac{4\gamma}{(2\pi)^3 c^3} \int_0^{\infty} dk \left(E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \right)^2 k^2 f_k^e f_k^b \quad (44)$$

onde usamos a seguinte relação para o elemento de matriz associado com a recombinação dos portadores,

$$|U_R(\vec{q})|^2 = \frac{\gamma}{\Omega_q V} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_0^2 \epsilon_{\infty}} \left(\frac{2\pi \hbar}{V} \right)^2 P_{vc}^2 \frac{1}{\Omega_q} \quad (45)$$

onde P_{vc} é o elemento de matriz interbanda do momento linear do eletrón no centro da zona, m_0 é a massa do eletrón em repouso e $m^{*-1} = m_e^{-1} + m_b^{-1}$.

Somando os resultados da eq. (42) com a eq. (44) teremos a evolução temporal da energia dos portadores- eq. (18).

Temos ainda a equação de transporte para o valor médio da energia dos fonons LO (H_{LO}), que será dada pela eq. (21), com

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle_A = - \frac{V}{V_c} \hbar \omega_{LO} \frac{v_0^{LO} - v_0^{LO}}{\tau} \quad (46)$$

onde V_c é o volume da célula unitária e

$$v_0^{LO} = \left(\exp\{\beta_0 \hbar \omega_{LO}\} - 1 \right)^{-1} \quad (47)$$

onde $\beta_0 = 1/k_B T_0$, sendo T_0 a temperatura do reservatório térmico.

A interação com os fonons acústicos foi tratada na aproximação do tempo de relaxação anarmônico τ . Esta quantidade, que está associada com a taxa de transferência de energia dos fonons óticos para a rede, será considerada como um parâmetro ajustável.

Para a evolução temporal do operador do número de eletrons de condução devido ao fenômeno da recombinação obtemos,

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle_R = - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}\vec{q}} |U_R(\vec{q})|^2 f_{\vec{k}}^e f_{\vec{k}}^b \delta(E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^b - \hbar\Omega_{\vec{q}}) \quad (48)$$

e substituindo o somatório na eq. (48) para integrais, de acordo com a eq. (41), teremos,

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle_R = - \frac{4\gamma V}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \int_0^{\infty} dk \left(E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \right) k^2 f_{\vec{k}}^e f_{\vec{k}}^b \quad (49)$$

De posse dos resultados das eqs. (18), (21), (22) e (23), podemos obter um conjunto de equações de transporte para as variáveis termodinamicamente conjugadas, de acordo com a eq. (37) do cap. II.

Para a equação de transporte dos portadores teremos,

$$\begin{aligned} -\langle \dot{H}_p | t \rangle = & (H_p; H_p | t) \dot{\beta}_p(t) + (H_{LO}; H_p | t) \dot{\beta}_{LO}(t) - (N_e; H_p | t) \{ \dot{\beta}_p(t) \mu_e(t) + \\ & + \beta_p(t) \dot{\mu}_e(t) \} - (N_b; H_p | t) \{ \dot{\beta}_p(t) \mu_b(t) + \beta_p(t) \dot{\mu}_b(t) \} \quad (50) \end{aligned}$$

Calculando cada uma das funções de correlação quânticas de acordo com a eq. (34) do cap. II, onde $\hat{S}(t,0)$ é o opera-

dor de entropia, eq. (16) do cap. II, que corresponde ao operador estatístico de grão-grosso dado pela eq. (7); obtemos

$$\langle H_p; H_p | t \rangle = \sum_{\vec{k}} (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e)^2 f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) \quad (51)$$

$$\langle N_e; H_p | t \rangle = \sum_{\vec{k}} (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) = \langle H_p; N_e | t \rangle \quad (52)$$

$$\langle N_b; H_p | t \rangle = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) = \langle H_p; N_b | t \rangle \quad (53)$$

$$\langle H_{LO}; H_p | t \rangle = 0 \quad (54)$$

substituindo as eqs. (51-54) na eq. (50), teremos que,

$$\begin{aligned} \langle \dot{H}_p | t \rangle = & \left[\sum_{\vec{k}} (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) \{ \mu_e(t) - (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) \} f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b \{ \mu_b(t) - \epsilon_{\vec{k}}^b \} f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) \right] \dot{\beta}_p(t) + \\ & \left[\sum_{\vec{k}} (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) \beta_p(t) \right] \dot{\mu}_e(t) + \left[\sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}^b f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) \beta_p(t) \right] \dot{\mu}_b(t) \end{aligned} \quad (55)$$

Procedendo do mesmo modo para as equações de transporte dos fonons LO, do número de eletrons e do número de buracos, teremos

$$\langle \dot{H}_{LO} | t \rangle = - \frac{V}{V_c} (\hbar \omega_{LO})^2 v^{LO} (1 + v^{LO}) \dot{\beta}_{LO}(t) \quad (56)$$

$$\langle \dot{N}_e | t \rangle = \left[\sum_{\vec{k}} \{ \mu_e(t) - (E_g + \epsilon_{\vec{k}}^e) \} f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) \right] \dot{\beta}_p(t) + \left[\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^e (1 - f_{\vec{k}}^e) \beta_p(t) \right] \dot{\mu}_e(t) \quad (57)$$

$$\langle \dot{N}_b | t \rangle = \left(\sum_{\vec{k}} \{ \mu_b(t) - \epsilon_{\vec{k}}^b \} f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) \right) \dot{\beta}_p(t) + \left(\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^b (1 - f_{\vec{k}}^b) \beta_p(t) \right) \dot{\mu}_b(t) \quad (58)$$

A partir das eqs. (55-58) podemos obter um sistema de equações integro-diferenciais em termos da temperatura efetiva dos portadores: $T_p^*(t) = \beta_p^{-1}(t)/k_B$; da temperatura efetiva dos fonons LO: $T_{LO}^*(t) = \beta_{LO}^{-1}(t)/k_B$; do potencial químico efetivo dos eletrons: $\mu_e(t)$; e do potencial químico efetivo dos buracos: $\mu_b(t)$.

CAPÍTULO IV

RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

IV.1 - Condições iniciais

Para resolvermos o sistema de equações integro-diferenciais obtido, temos que determinar as condições iniciais no tempo t_0 (tempo de micro relaxação), i.é, temos que conhecer o conjunto $\{\beta_p(t_0), \beta_{LO}(t_0), \mu_e(t_0), \mu_b(t_0)\}$. Este conjunto de valores corresponde à "preparação" do sistema num dado estado e deve ser fornecido pela experiência. Quando não fornecido diretamente, esses valores podem ser obtidos se fizermos algumas hipóteses concernentes às trocas de energia nos instantes iniciais do experimento e compararmos o resultado do cálculo com aqueles medidos experimentalmente (28,29).

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

$$\beta(0) = \frac{3}{\hbar\omega_L - E_g} \quad (1)$$

Sendo v 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 a energia cedida pelos portadores foi transferida para os fonons LO, (o que é razoável pois os semicondutores considerados são polares), teremos:

$$\beta(t_0) = \frac{\beta(0)}{1 - \frac{v\hbar\omega_{LO}}{3} \beta(0)} \quad (2)$$

$$\beta_{LO}(t_0) = \frac{1}{\hbar\omega_{LO}} \ln \left[1 + \frac{1}{vV_c n(t_0) + f_0^{LO}} \right] \quad (3)$$

onde

$$f_0^{LO} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{LO}/k_B T_0} - 1} \quad (4)$$

onde T_0 é a temperatura da rede e $n(t_0)$ é a concentração de portadores.

Uma vez conhecidos $\beta(t_0)$ e $n(t_0)$, usando a equação

$$n_\alpha(t_0) = n(t_0) = \frac{1}{\{\beta(t_0)\}^{3/2}} \frac{\sqrt{2} m_\alpha^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x - \beta(t_0)\xi_\alpha(t_0)} + 1} \quad (5)$$

onde

$$\xi_\alpha(t_0) = \begin{cases} \mu_e(t_0) - E_g & \text{para } \alpha \equiv e \\ \mu_b(t_0) & \text{para } \alpha \equiv b \end{cases} \quad (6)$$

onde α é igual a e para eletrons e b para buracos; podemos

obter $\mu_e(t_0)$ e $\mu_b(t_0)$.

Deste modo, a determinação das condições iniciais fica dependendo do parâmetro ν , cujo valor, em cada caso, é escolhido em função da comparação dos resultados teóricos com os experimentais.

Em nosso trabalho, estudamos três semicondutores: GaAs, CdS e CdSe; e obtivemos, para cada um destes semicondutores, a evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores e fonons LO; a evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos elétrons e buracos; e a taxa de transferência de energia: 1) dos portadores para os fonons LO; 2) dos portadores para os fonons A; 3) dos fonons LO aos fonons A; 4) pela recombinação elétron-buraco.

Estudamos dois casos experimentais feitos para uma amostra de GaAs, onde foi utilizado o seguinte esquema experimental: A amostra é excitada por um pulso de luz intensa num tempo da ordem de subpicosegundo, e um segundo pulso de baixa intensidade é utilizado para analisar uma propriedade ótica do material, num tempo da ordem de picosegundo após a excitação da amostra. O tempo relativo de atraso na chegada dos dois pulsos na amostra é controlado por um sistema ótico (um interferômetro de Michelson modificado, por exemplo).

Numa das experiências, feita por Shank e col. ⁽²⁸⁾ a temperatura do banho térmico é de 300 K, e a propriedade ótica analisada é a refletividade do material. Na outra, feita por Leheny e col. ⁽²⁹⁾, com a temperatura do banho térmico a 10 K, a propriedade ótica analisada é a absorção do material.

Os dados relativos a estas experiências estão dados na tabela 1, onde: $\hbar\omega_L - E_g$ é a energia de excitação, T_0 é a temperatura da rede, t_0 é o tempo de micro-relaxação, $n(t_0)$ é a concentração de portadores em t_0 , ν é o número de fonons LO produzidos por portador no tempo t_0 , e τ o tempo de relaxação anarmônico. Os valores para o número de fonons LO produzidos por portador (ν) e do tempo de relaxação anarmônico (τ) foram tirados da tese de doutoramento de A.C.S. Algarte⁽³⁰⁾.

Estendemos posteriormente estes dados experimentais para os semicondutores CdS e CdSe, no intuito de fazermos uma comparação do comportamento das grandezas estudadas.

Utilizamos, para os três semicondutores estudados, os parâmetros característicos dados na tabela 2.

TABELA 1. Dados experimentais

	1ª experiência		2ª experiência	
$\hbar\omega_L - E_g$	2,48	eV	0,12	eV
T_0	300	K	10	K
t_0	0,1	ps	0,1	ps
$n(t_0)$	$1,0 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$		$4,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$	
ν	20		1	
τ	30	ps	60	ps

TABELA 2.* Parâmetros característicos dos semicondutores estudados

	GaAs	CdS	CdSe
$\hbar\omega_{LO}$ (meV)	37	38	26
E_g (eV)	1,52	2,58	1,85
m_e/m_0	0,068	0,2	0,13
m_b/m_0	0,5	1,3	0,8
ϵ_0	12	9	9,5
ϵ_∞	11	5	6,5
g (g/cm ³)	5,31	6,7	5,7
s (10 ⁵ cm/s)	5,22	3,34	2,3
V_c (cm ³)	$1,8 \cdot 10^{-22}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
E_{1e} (eV)	7,0	14,5	3,7
E_{1b} (eV)	3,5	10	5,7
eE_{0e} (KeV/cm)	3,5	9	3,3
eE_{0b} (KeV/cm)	29,7	71,0	20,5
P_{vc}^2/m_0 (eV)	8,3	3,3	4,9

* Nesta tabela temos: m_0 é a massa do elétron em repouso; ϵ_0 e ϵ_∞ são as constantes dielétricas estática e ótica, respectivamente; g é a densidade do material; s é a velocidade do som no material; V_c é o volume da célula unitária; $E_{1\alpha}$ é a variação do extremo da banda por unidade de dilatação (no elemento de matriz do potencial de deformação); $E_{0\alpha}$ é um parâmetro de acoplamento definido com dimensão de campo elétrico (no elemento de matriz do potencial de Fröhlich), e P_{vc} é o elemento de matriz interbanda do momento linear do elétron no centro da zona (no elemento de matriz da recombinação). Os valores para a energia do "gap" (E_g) são tomados para a temperatura de 300 K.

IV.2- Resultados Obtidos e Discussão

Em todos os casos estudados notamos que a temperatura efetiva dos portadores (T_p^*) diminui muito rapidamente até se aproximar da temperatura efetiva dos fonons LO (T_{LO}^*), para depois decrescer lentamente, formando quase que um patamar, até chegar à temperatura do banho térmico. T_{LO}^* , em contrapartida, é acrescida inicialmente de alguns graus por efeito da interação portadores-fonons LO, e depois, quando T_p^* e T_{LO}^* estão próximos ($T_p^* \approx 1,2 T_{LO}^*$), começa também a decrescer lentamente por efeito da interação - predominante agora - com os fonons A.

Podemos definir então dois estágios bem distintos no processo de relaxação da temperatura efetiva dos portadores e fonons LO: no primeiro estágio T_p^* decresce muito rapidamente enquanto que T_{LO}^* aumenta de alguns graus até que estas duas temperaturas se aproximem. No segundo estágio T_p^* e T_{LO}^* decrescem lentamente, e quase sempre conjuntamente, até atingir a temperatura do banho térmico (T_0).

Estes estágios são vistos mais claramente no caso em que $T_0 = 10$ K, quando T_{LO}^* é inicialmente de 2 a 3 vezes maior do que T_0 .

Podemos fazer uma análise mais profunda destes estágios por meio da taxa de transferência de energia (TTE), onde notamos que o mecanismo de relaxação predominante inicialmente é a interação portadores-fonons LO, conforme suposto anteriormente no cálculo das condições iniciais (esta suposição falha para os casos do CdS e CdSe com $T_0 = 300$ K). No fim do primeiro estágio, quando T_p^* e T_{LO}^* estão próximos, o mecanismo de interação dominante passa a ser a interação

fonons LO - fonons A, e no fim do processo de relaxação a interação portadores - fonons A é invariavelmente maior que a interação portadores - fonons LO.

Mostramos, juntamente com o gráfico da taxa de transferência de energia, uma tabela da taxa de transferência de energia por unidade de excitação, para alguns tempos escolhidos. As taxas correspondem à interação portadores-fonons LO (P-LO) e a interação portadores-fonons A (P-A), por unidade de portador; e à interação fonons LO-fonons A (LO-A) por unidade de fonon LO. Omitimos destes gráficos e tabelas a taxa de transferência de energia correspondente à recombinação elétron-buraco, por ser esta de ordem muito inferior, nos intervalos de tempo estudados, àquelas mostradas.

Para os potenciais químicos efetivos dos elétrons (μ_e) e buracos (μ_b), notamos que possui uma dependência muito forte de T_p^* , variando muito rápido na região correspondente ao primeiro estágio do processo de relaxação e atingindo invariavelmente um quase patamar tão logo T_p^* e T_{LO}^* estejam próximos, i.é, no fim do primeiro estágio; e relaxando então muito lentamente para o valor do equilíbrio. Temos portanto que a variação de μ_e e μ_b é governada pela variação de T_p^* , uma vez que a variação na concentração de portadores é muito lenta.

Os resultados obtidos para os três semicondutores estudados são mostrados a seguir. (31)

Os gráficos foram traçados de maneira a mostrar o mais abrangentemente possível o fenômeno de relaxação. No caso em que $T_0 = 300$ K foi possível manter a mesma escala no tempo para os gráficos e semicondutor pertinente. A ori-

gem do eixo do tempo foi tomada a partir do tempo de micro-relaxação t_0 .

- Semicondutor: GaAs a $T_0 = 300$ K

O valor inicial das grandezas físicas de interesse, de acordo com as eqs. (2), (3) e (5), são:

$T_p^*(t_0) = 6730$ K	$\mu_e(t_0) = -0,712$ eV
$T_{LO}^*(t_0) = 302$ K	$\mu_b(t_0) = -3,97$ eV

O tempo de relaxação característico é de aproximadamente 5 ps, tanto para T_p^* e T_{LO}^* (Fig.3), como para μ_e e μ_b (Fig.4). A TTE dos portadores para os fonons LO é inicialmente da ordem de 10 vezes maior que para os fonons A (Fig.5), concordando portanto, com a hipótese anteriormente feita para se obter as condições iniciais. No fim do processo de relaxação (depois de 5 ps), a interação fonons LO-fonons A é predominante (Tabela 3).

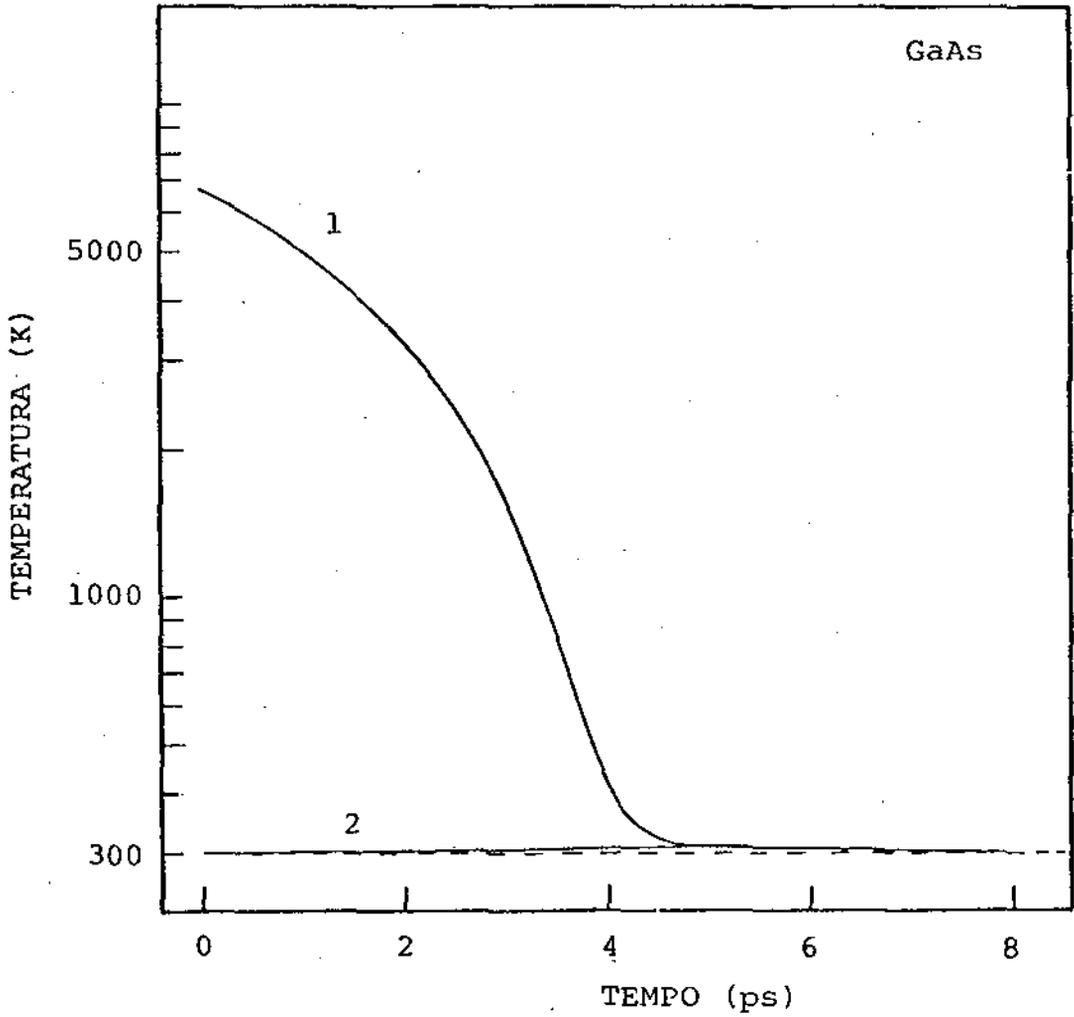


Fig.3- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e dos fonons LO (2).

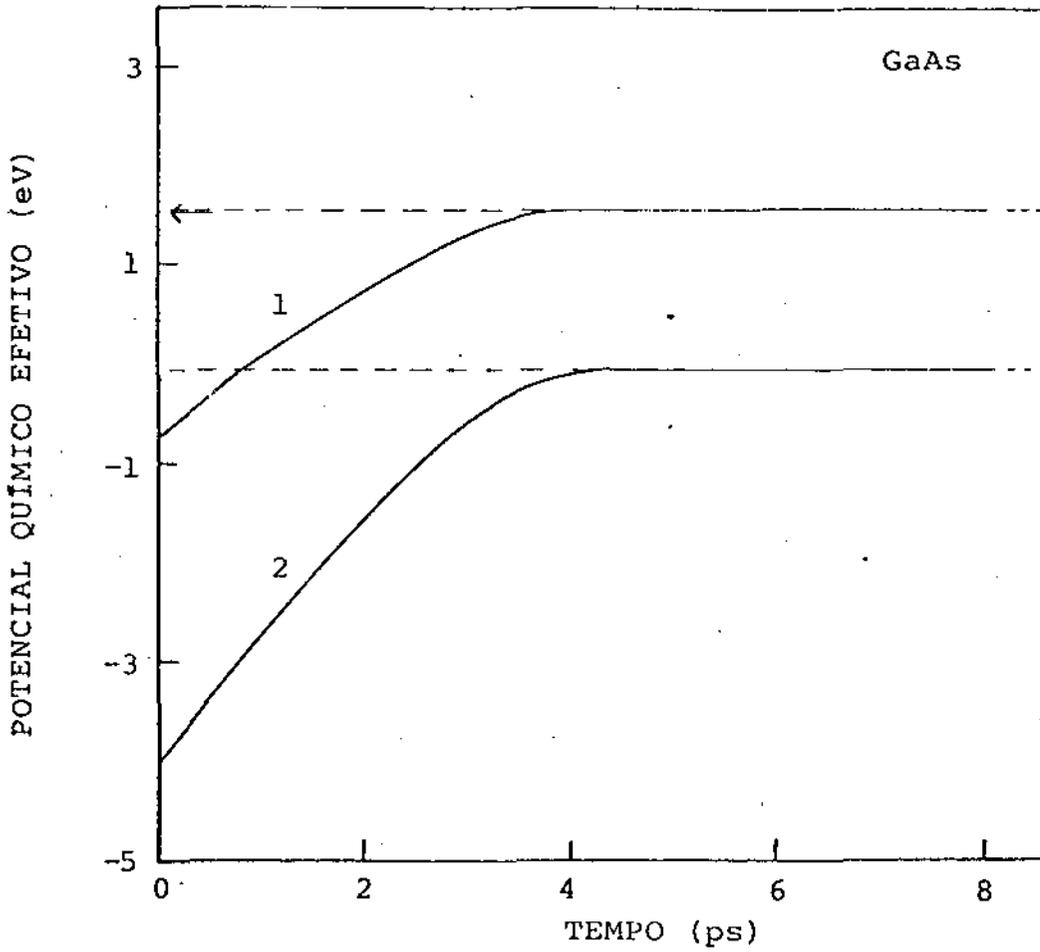


Fig.4- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos eletrons (1) e buracos (2). A seta indica a energia do "gap".

TABELA 3. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o GaAs a $T_0 = 300$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A* (eV/ps)
0	$-4,00 \cdot 10^{-1}$	$-4 \cdot 10^{-2}$	$-1,40 \cdot 10^{-5}$
1	$-4,17 \cdot 10^{-1}$	$-2,98 \cdot 10^{-2}$	$-2,10 \cdot 10^{-5}$
2	$-4,31 \cdot 10^{-1}$	$-1,80 \cdot 10^{-2}$	$-2,80 \cdot 10^{-5}$
4	$-1,10 \cdot 10^{-1}$	$-6,56 \cdot 10^{-4}$	$-3,86 \cdot 10^{-5}$
6	$-3,54 \cdot 10^{-5}$	$-2,48 \cdot 10^{-5}$	$-3,67 \cdot 10^{-5}$
8	$-1,28 \cdot 10^{-5}$	$-2,31 \cdot 10^{-5}$	$-3,44 \cdot 10^{-5}$

* Taxa de transferência de energia por unidade de fonon LO.

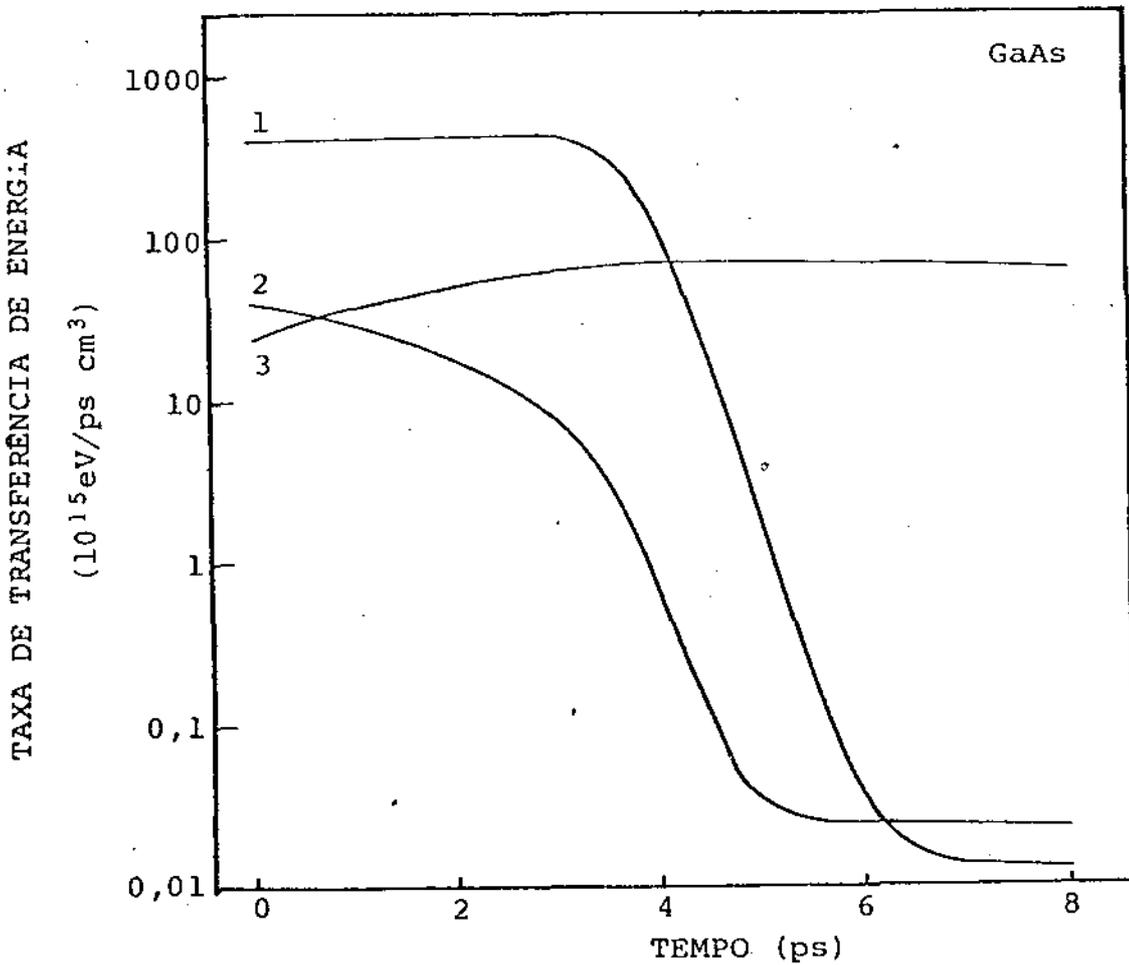


Fig.5- Taxa de transferência de energia: dos portadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

- Semicondutor: GaAs a $T_0 = 10$ K

Neste caso temos:

$$T_p^*(t_0) = 321 \text{ K}$$

$$\mu_e(t_0) = 1,45 \text{ eV}$$

$$T_{LO}^*(t_0) = 36,4 \text{ K}$$

$$\mu_b(t_0) = -0,151 \text{ eV}$$

O tempo de relaxação característico para T_p^* é de 40 ps (Fig.6), 8 vezes maior, portanto, que para o caso de $T_0 = 300$ K. T_{LO}^* chega mais rapidamente à temperatura do banho térmico do que T_p^* (Fig.6), o que pode ser explicado pela taxa de transferência de energia (Fig.8), onde a taxa corresponde à interação fonons LO-fonons A é predominante depois de 3,5 ps de iniciado o processo de relaxação.

Ainda neste caso a hipótese feita para se obter as condições iniciais é satisfeita, com a taxa de transferência de energia dos portadores para os fonons LO sendo aproximadamente 10^3 vezes maior que para os fonons A no início do processo de relaxação (Fig.8).

O gráfico da taxa de transferência de energia (Fig.8) foi traçado de modo a se ter uma visão mais abrangente do processo de relaxação, até tempos superiores àquele do tempo de relaxação para T_p^* .

O potencial químico efetivo apresenta o comportamento discutido anteriormente (Fig.7).

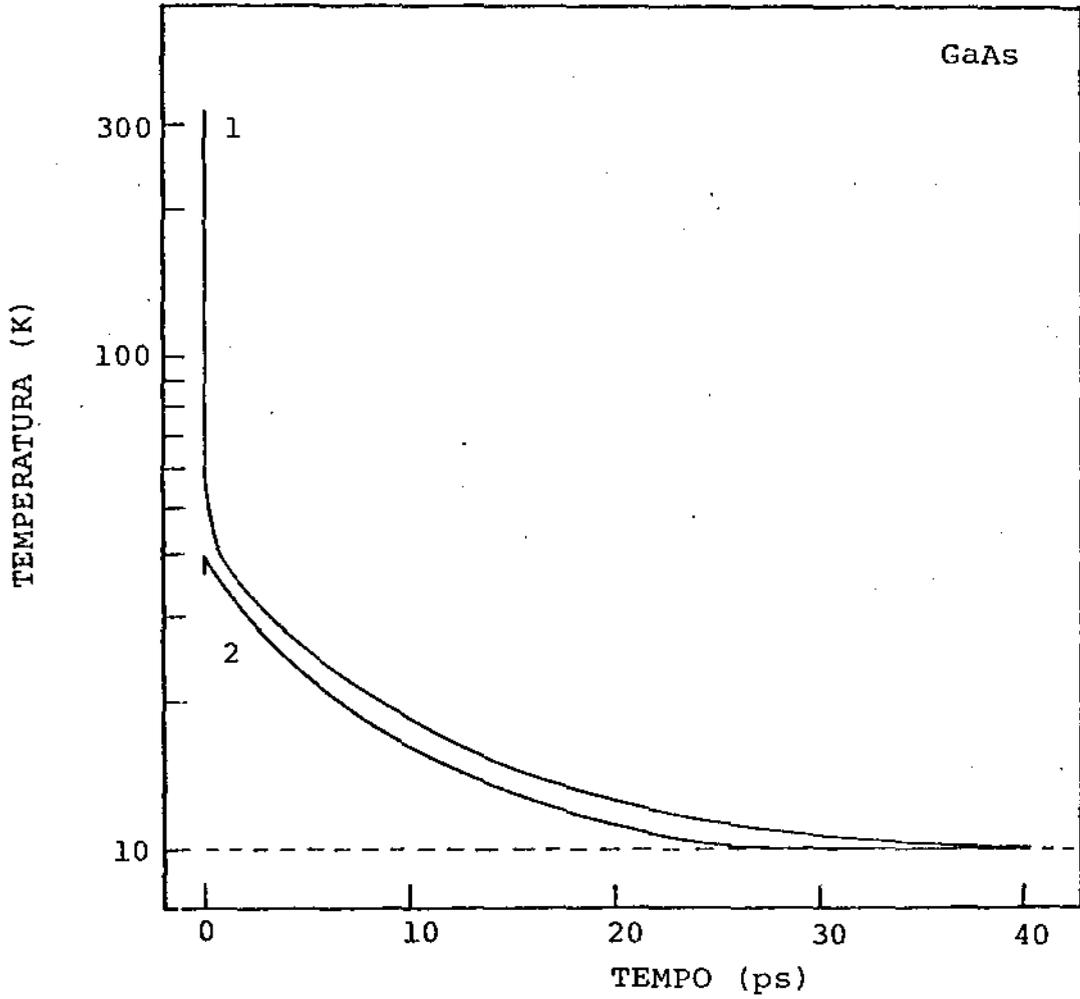


Fig.6- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e fonons LO (2).

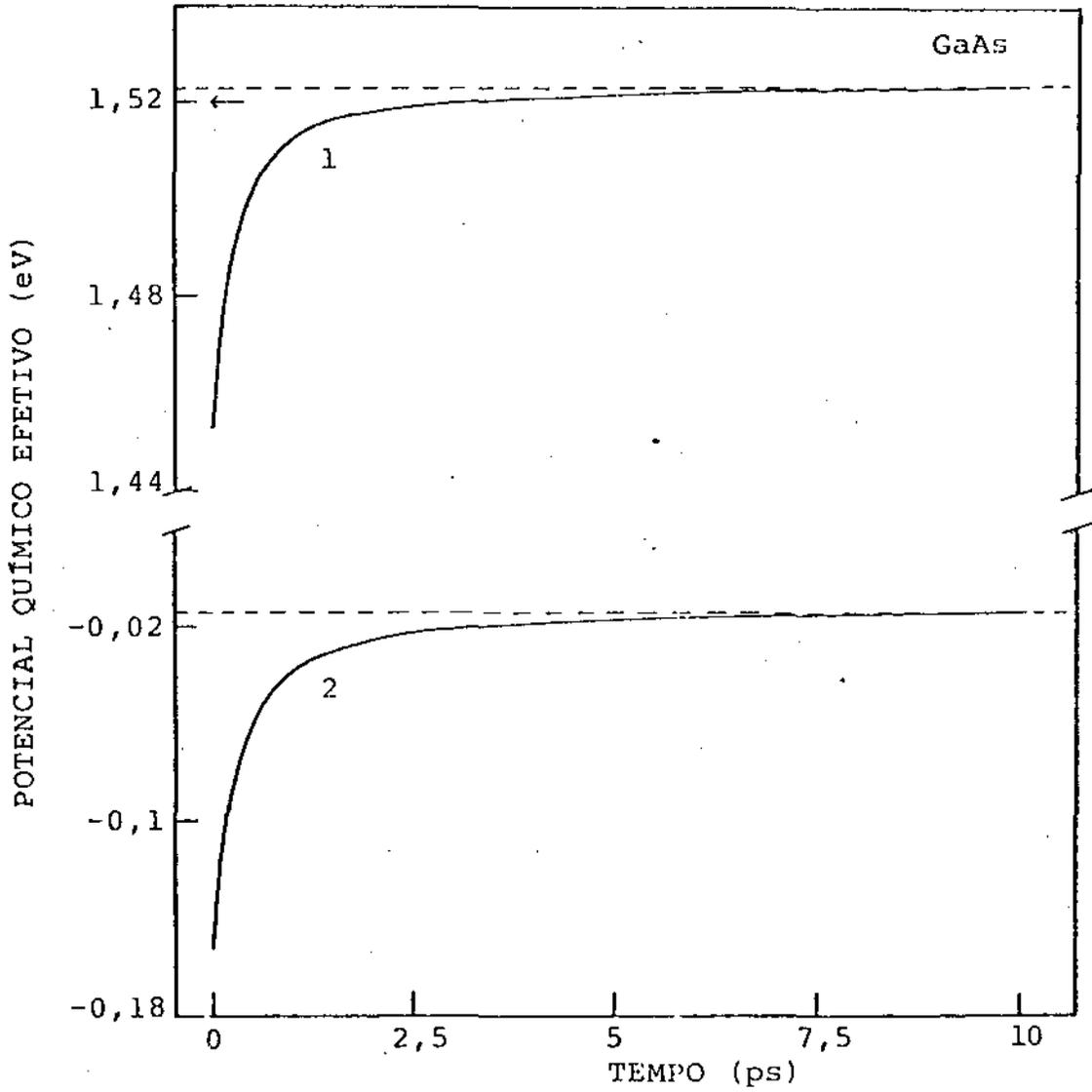


Fig.7- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos elétrons (1) e buracos (2).
 A seta indica a energia do "gap".

TABELA 4. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o GaAs a $T_0 = 10$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A (eV/ps)
0	$-1,46 \cdot 10^{-1}$	$-2,38 \cdot 10^{-4}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$
5	$-7,70 \cdot 10^{-4}$	$-2,03 \cdot 10^{-5}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$
10	$-2,51 \cdot 10^{-4}$	$-1,60 \cdot 10^{-5}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$
20	$-8,45 \cdot 10^{-5}$	$-1,31 \cdot 10^{-5}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$
30	$-4,45 \cdot 10^{-5}$	$-1,18 \cdot 10^{-5}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$
40	$-2,79 \cdot 10^{-5}$	$-1,10 \cdot 10^{-5}$	$-6,17 \cdot 10^{-4}$

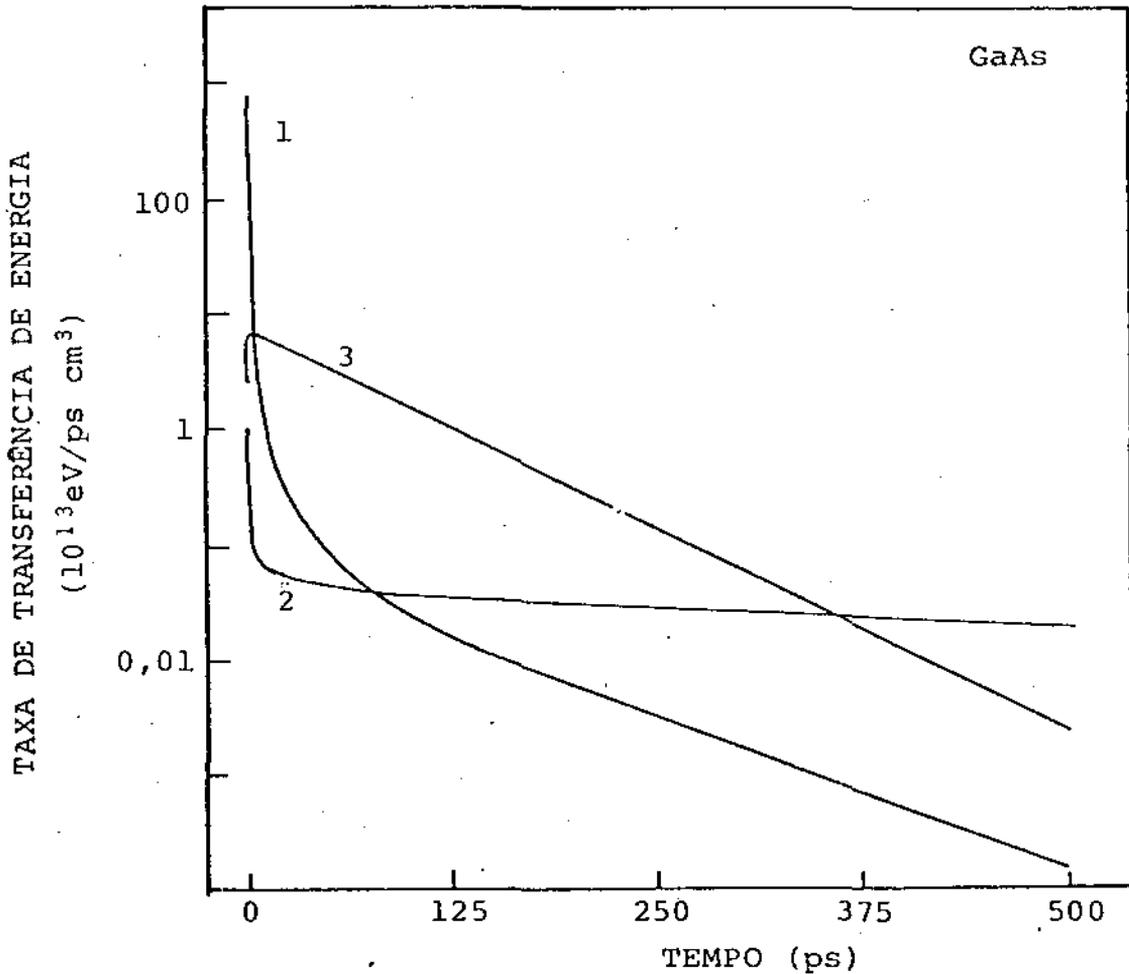


Fig.8- Taxa de transferência de energia: dos portadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

- Semicondutor: CdS a $T_0 = 300$ K

Neste caso temos:

$T_p^*(t_0) = 6650$ K	$\mu_e(t_0) = -0,548$ eV
$T_{LO}^*(t_0) = 302$ K	$\mu_b(t_0) = -4,74$ eV

O tempo de relaxação característico é de aproximadamente 1,5 ps, sendo que a variação de T_{LO}^* é imperceptível através do gráfico (Fig.9).

O fato deste tempo de relaxação ser bastante menor que para o GaAs no mesmo caso experimental ($T_0=300$ K) era esperado ser devido a que a força do potencial de Frölich ($eE_{0\alpha}$) ser maior para o CdS do que para o GaAs (≈ 3 vezes maior para a interação com os eletrons e ≈ 2 vezes maior para a interação com os buracos). Uma análise da TTE desmente, porém, esta suposição, mostrando que o processo dominante nos instantes iniciais do fenômeno de relaxação é a interação portadores-fonons A ($\approx 10^2$ vezes maior para o CdS do que para o GaAs), enquanto que a TTE dos portadores para os fonons LO possui inicialmente a mesma ordem de grandeza para os dois semicondutores (tabelas 3 e 5). Neste caso é falha a suposição feita anteriormente para a obtenção das condições iniciais.

Notemos todavia, que a TTE dos portadores para os fonons LO se torna maior do que a taxa para os fonons A depois de 0,6 ps, quando T_p^* ainda é bastante alta (≈ 2000 K).

Observamos também que T_p^* fica menor do que T_{LO}^* a partir de 1,9 ps, quando então os portadores passam a ser um mecanismo de relaxação para os fonons LO, i.é, atuam no sentido de termalizar os fonons LO com o banho térmico. Este

fenômeno é observado também para o CdS a 10 K e para o CdSe a 10 K e 300 K. Podemos observar melhor este comportamento através do gráfico da TTE (fig.11), pois o mesmo é imperceptível através do gráfico da evolução temporal da temperatura (Fig.9) devido à escala adotada.

O potencial químico efetivo apresenta o comportamento discutido anteriormente (Fig.10).

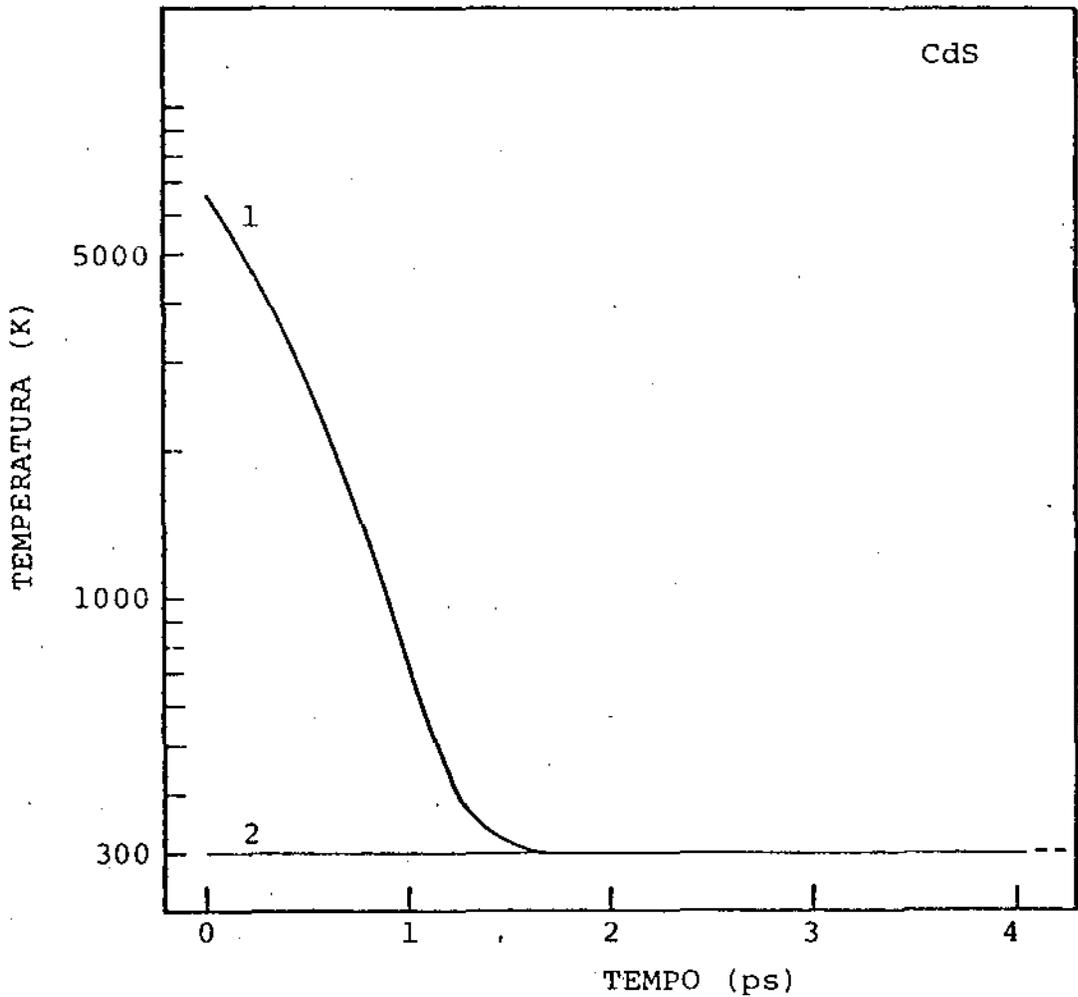


Fig.9- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e fonons LO (2).

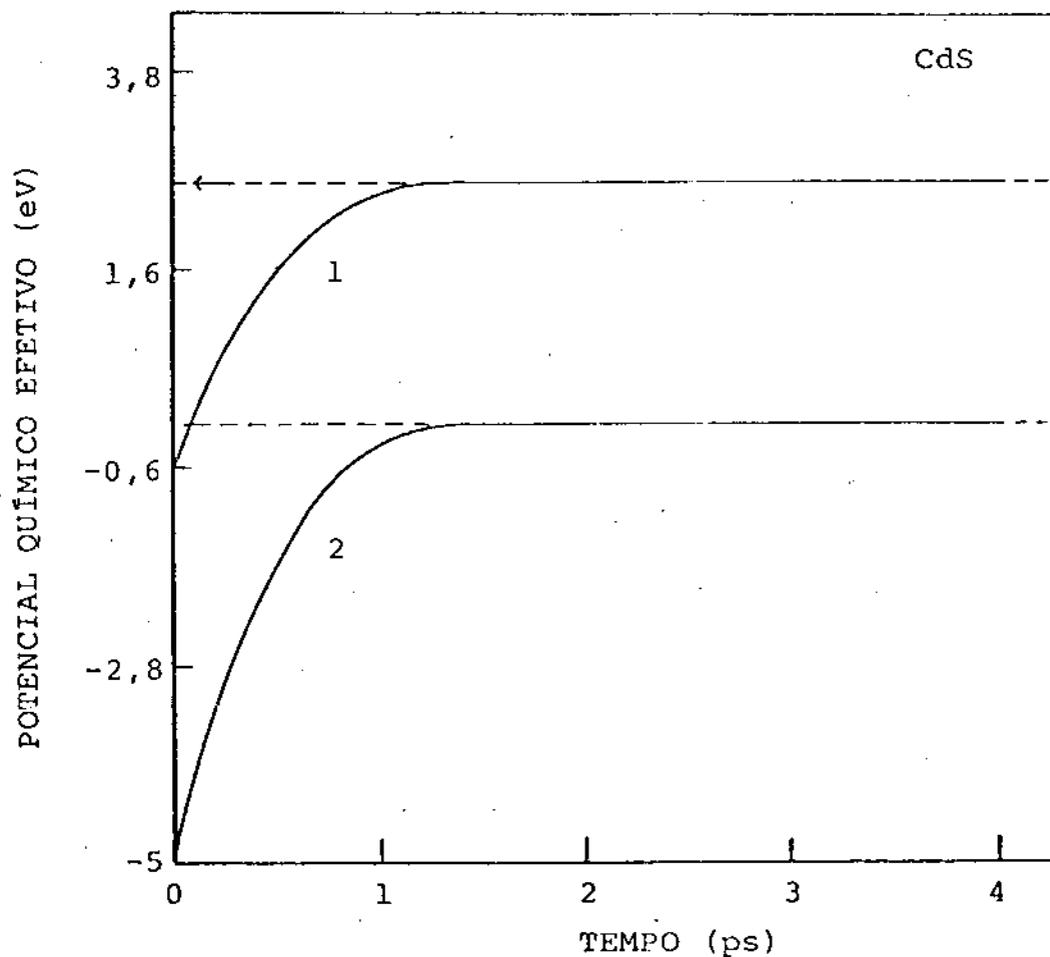


Fig.10- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos eletrons (1) e buracos (2). A seta indica a energia do "gap".

TABELA 5. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o CdS a $T_0 = 300$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A (eV/ps)
0	$-5,95 \cdot 10^{-1}$	$-1,62 \cdot 10^0$	$-1,67 \cdot 10^{-5}$
0,5	$-6,43 \cdot 10^{-1}$	$-9,10 \cdot 10^{-1}$	$-2,31 \cdot 10^{-5}$
1	$-4,11 \cdot 10^{-1}$	$-1,55 \cdot 10^{-1}$	$-2,89 \cdot 10^{-5}$
2	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$-1,16 \cdot 10^{-3}$	$-2,97 \cdot 10^{-5}$
3	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$-1,01 \cdot 10^{-3}$	$-2,88 \cdot 10^{-5}$
4	$9,53 \cdot 10^{-4}$	$-9,78 \cdot 10^{-4}$	$-2,78 \cdot 10^{-5}$

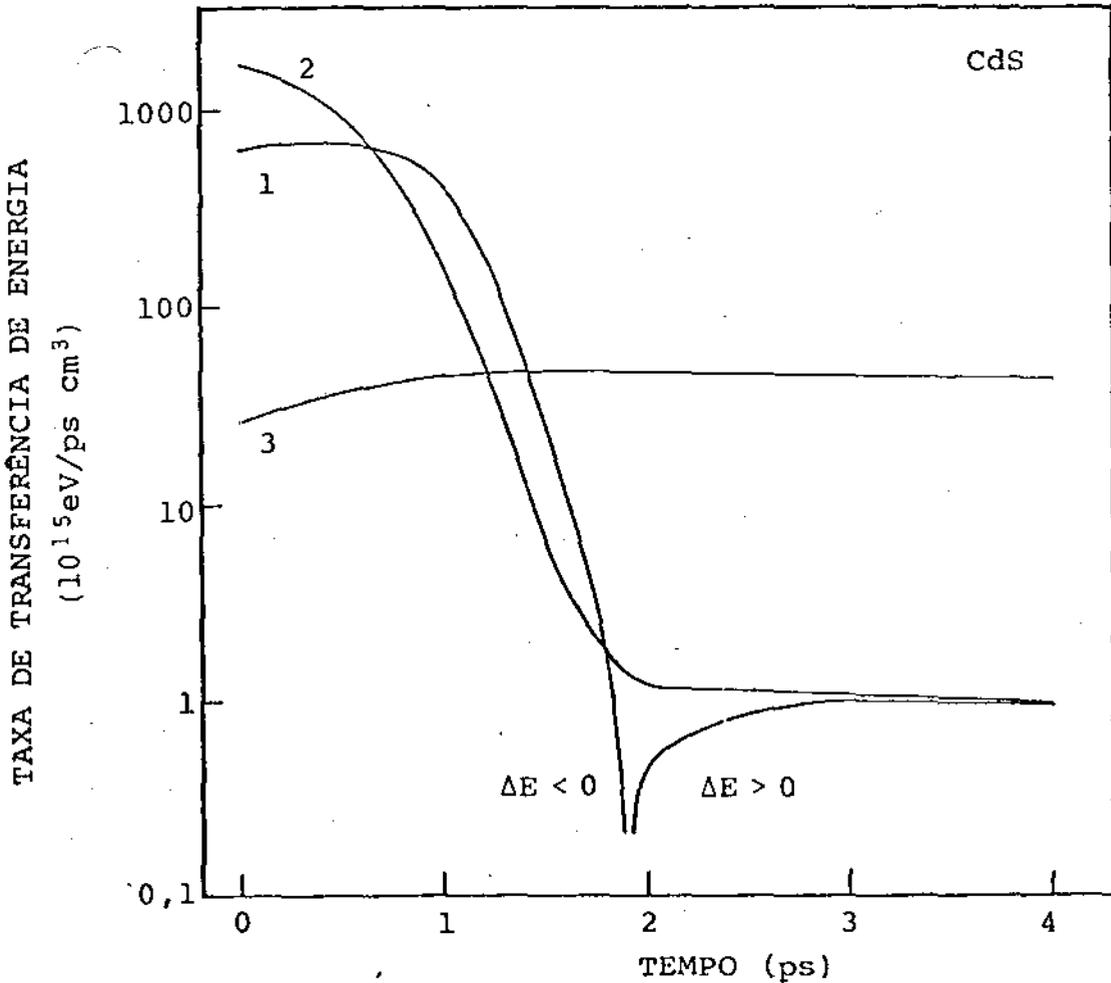


Fig.11- Taxa de transferência de energia: dos portadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

- Semicondutor: CdS a $T_0 = 10$ K

Temos, para as condições iniciais:

$T_p^*(t_0) = 317$ K	$\mu_e(t_0) = 2,47$ eV
$T_{LO}^*(t_0) = 37,7$ K	$\mu_b(t) = -0,188$ eV

Neste caso notamos que T_p^* se torna menor do que T_{LO}^* depois de uns poucos picosegundos (≈ 8 ps) (Fig.12), quando a TTE dos portadores para os fonons LO se torna positiva (Fig.14), passando então os portadores a ser um mecanismo de termalização com o banho térmico, para os fonons LO. Este facto explica porque o tempo de relaxação dos portadores é maior (≈ 80 ps) do que para o GaAs com o mesmo T_0 (tempo de relaxação ≈ 40 ps), e não ao contrário como poderíamos esperar. T_{LO}^* relaxa muito lentamente para a temperatura do banho ($T_{LO}^* = 1,6 T_0$ para 1000 ps).

Os valores para as TTE dos portadores para os fonons LO e para os fonons A no início do processo de relaxação satisfazem a hipótese feita anteriormente para a obtenção das condições iniciais (tabela 6).

O potencial químico efetivo dos eletrons e buracos se comportam da maneira usual (Fig.13).

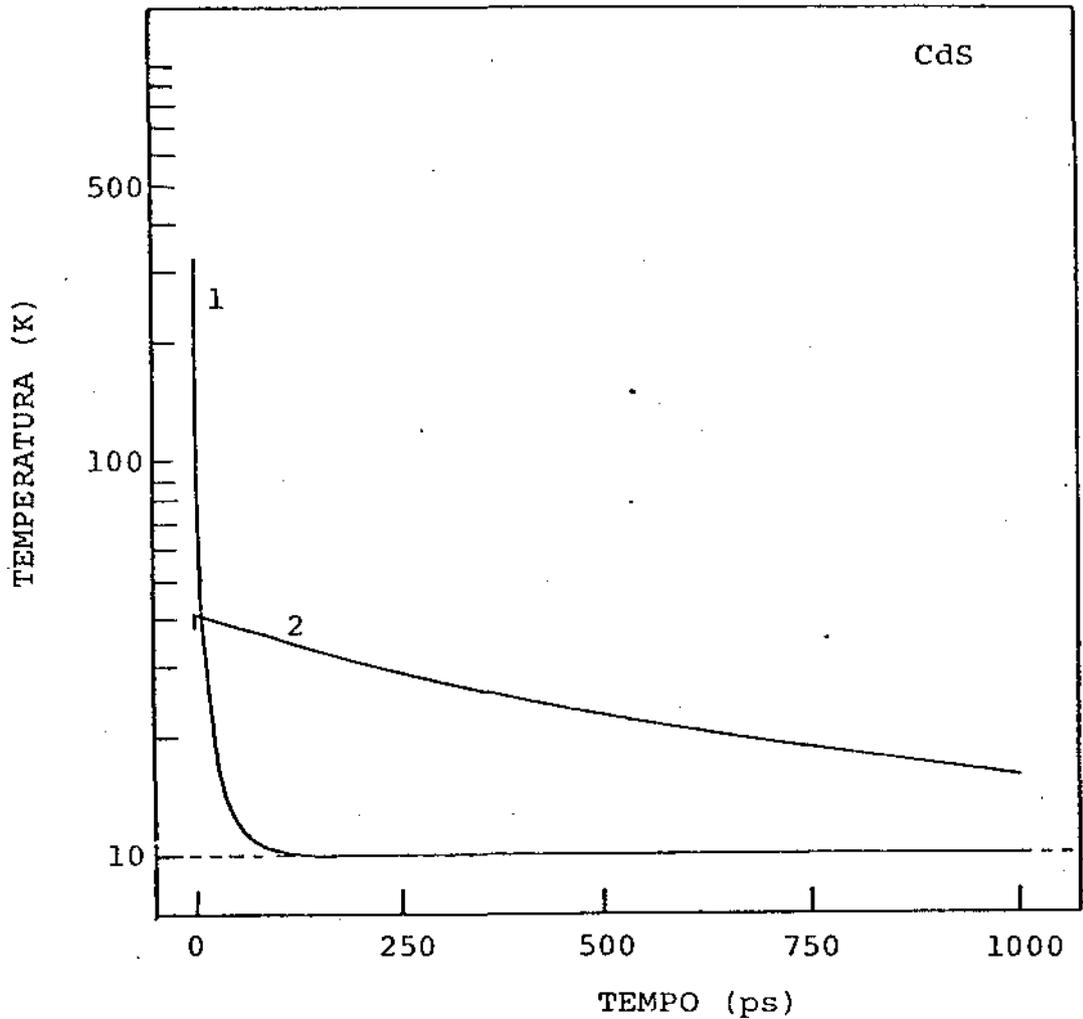


Fig.12- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e fonons LO (2).

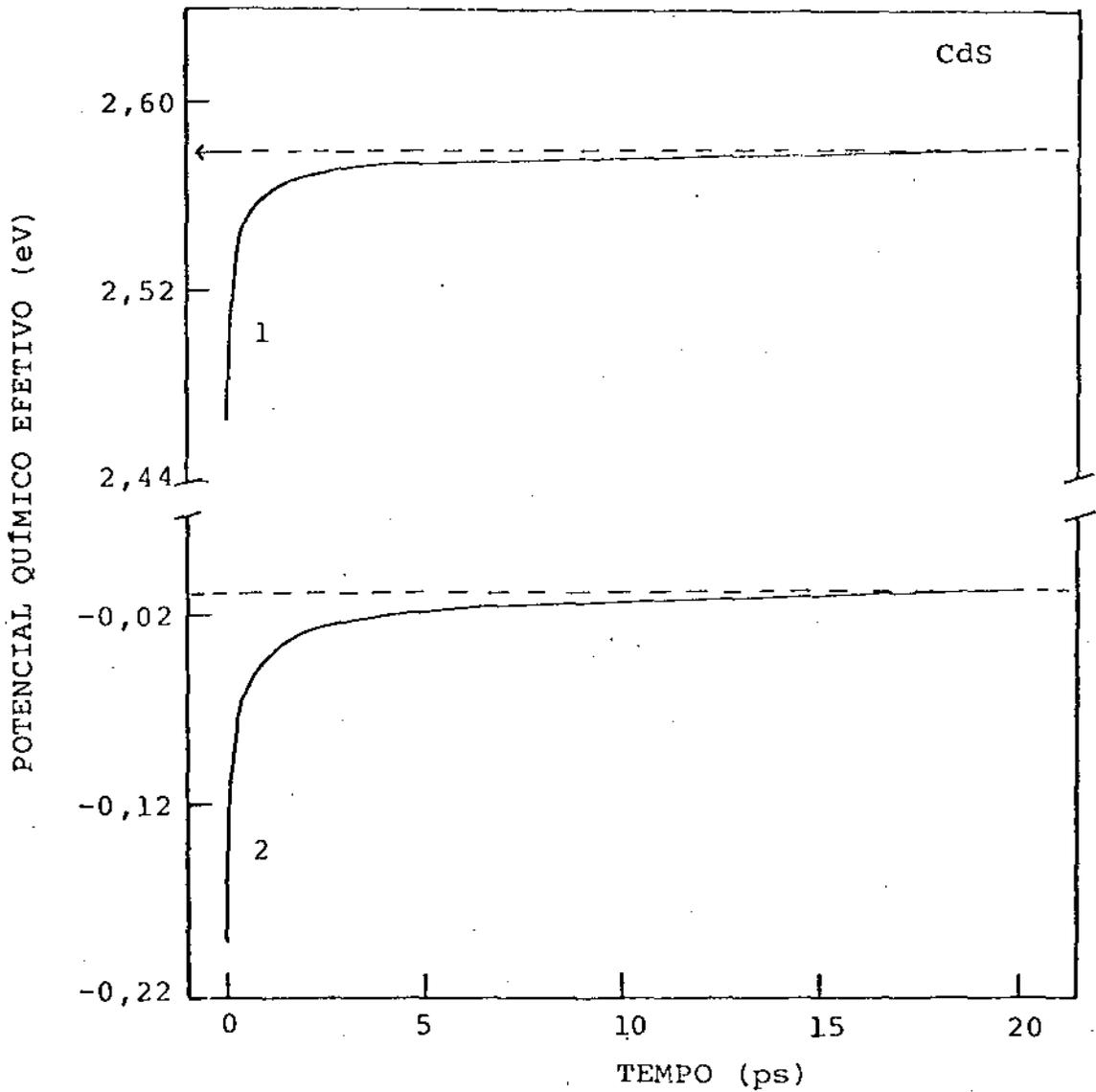


Fig.13- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos elétrons (1) e buracos (2).
A seta indica a energia do "gap".

TABELA 6. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o CdS a $T_0 = 10$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A (eV/ps)
0	$-2,10 \cdot 10^{-1}$	$-1,62 \cdot 10^{-2}$	$-6,33 \cdot 10^{-4}$
5	$-1,18 \cdot 10^{-4}$	$-9,26 \cdot 10^{-4}$	$-6,33 \cdot 10^{-4}$
10	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$-5,32 \cdot 10^{-4}$	$-6,34 \cdot 10^{-4}$
20	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$-2,23 \cdot 10^{-4}$	$-6,33 \cdot 10^{-4}$
30	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$-1,09 \cdot 10^{-4}$	$-6,33 \cdot 10^{-4}$
40	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$-5,83 \cdot 10^{-5}$	$-6,34 \cdot 10^{-4}$

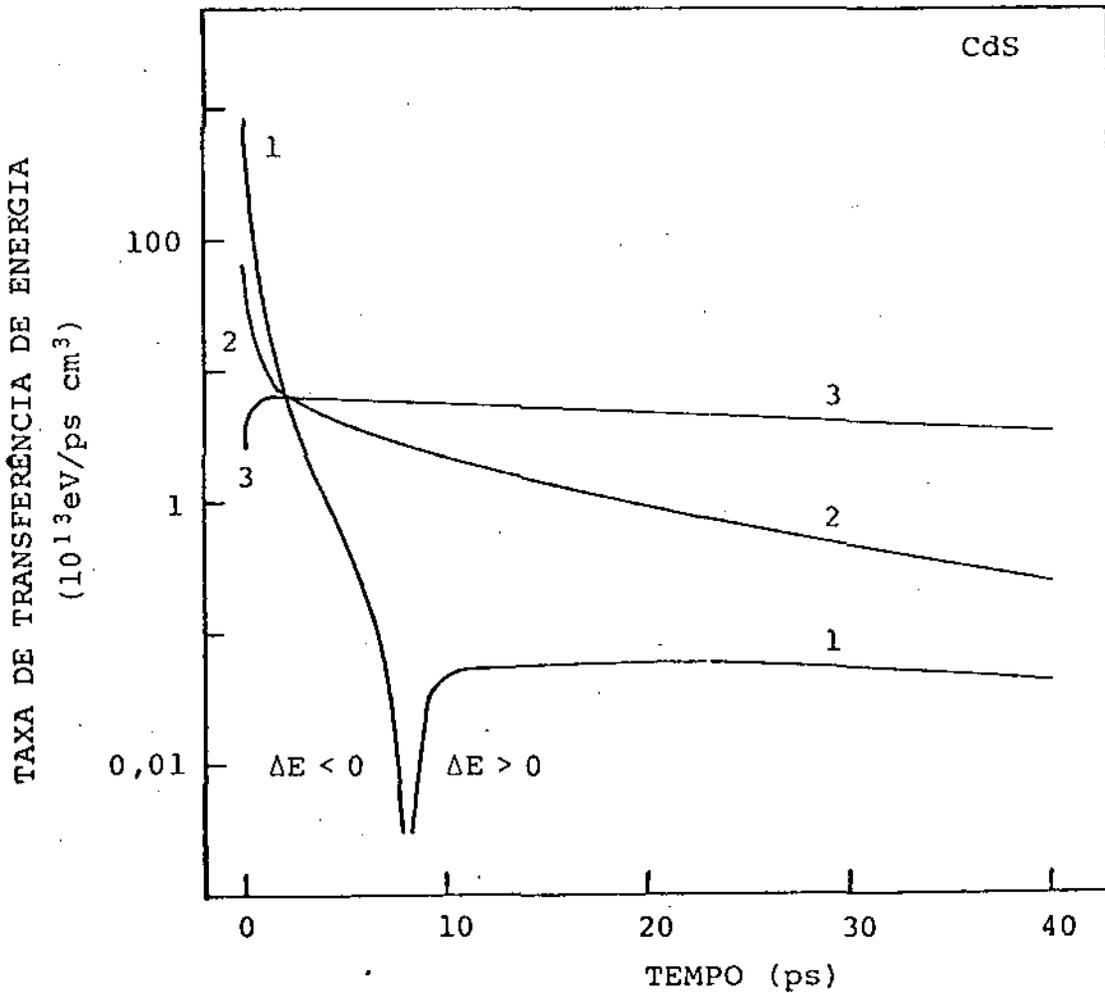


Fig.14- Taxa de transferência de energia: dos potadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

O semicondutor CdSe possui um comportamento idêntico àquele do CdS, tendo como única diferença os tempos de relaxação característicos para as duas temperaturas estudadas, e o fato de que os parâmetros de acoplamento para o potencial de deformação e o potencial de Frölich serem da mesma ordem de grandeza que para o GaAs. Levando este fato em consideração, a discussão pertinente é idêntica àquela para o CdS, e a omitiremos portanto, limitando-nos a mostrar os resultados obtidos.

- Semicondutor: CdSe a $T_0 = 300$ K

Temos que:

$$T_p^*(t_0) = 7580 \text{ K}$$

$$\mu_e(t_0) = -1,42 \text{ eV}$$

$$T_{LO}^*(t_0) = 301 \text{ K}$$

$$\mu_b(t) = -5,05 \text{ eV}$$

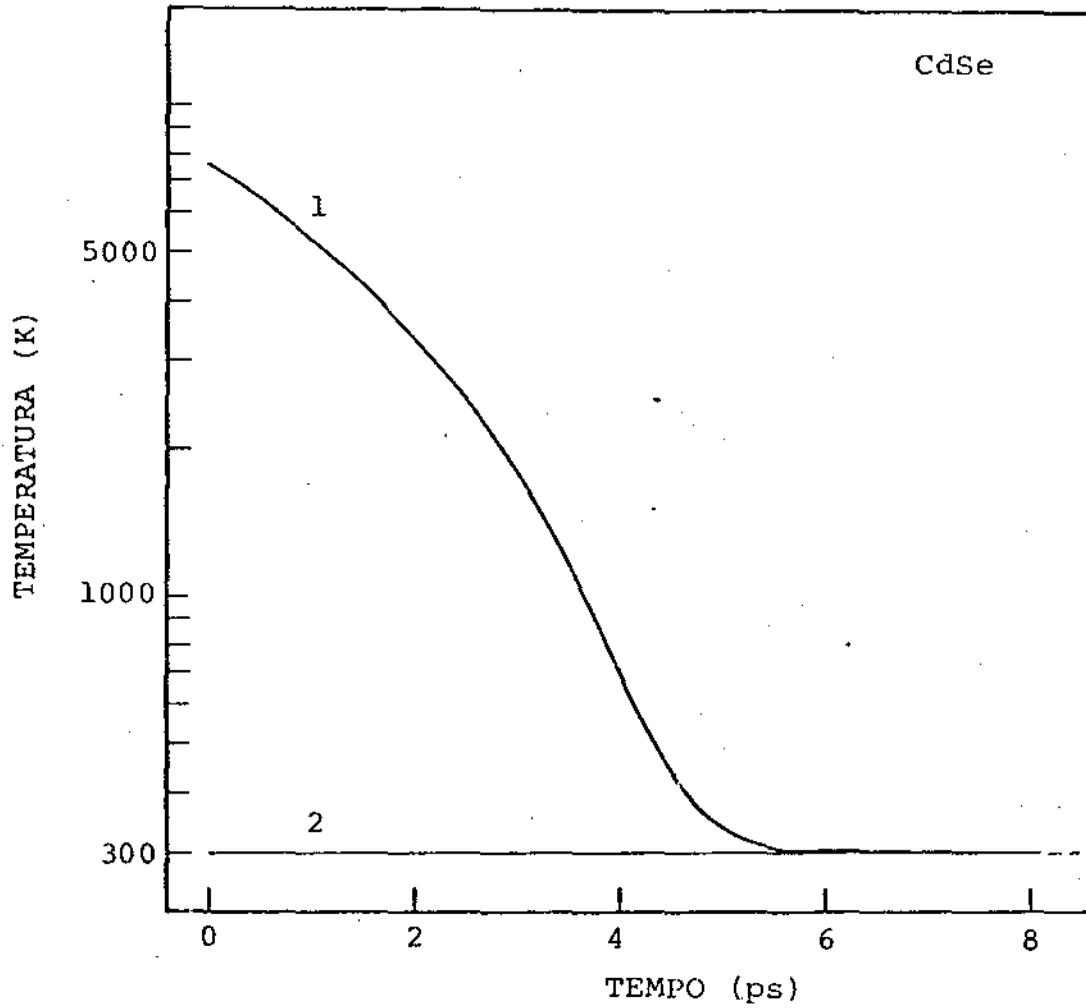


Fig.15- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e fonons LO (2).

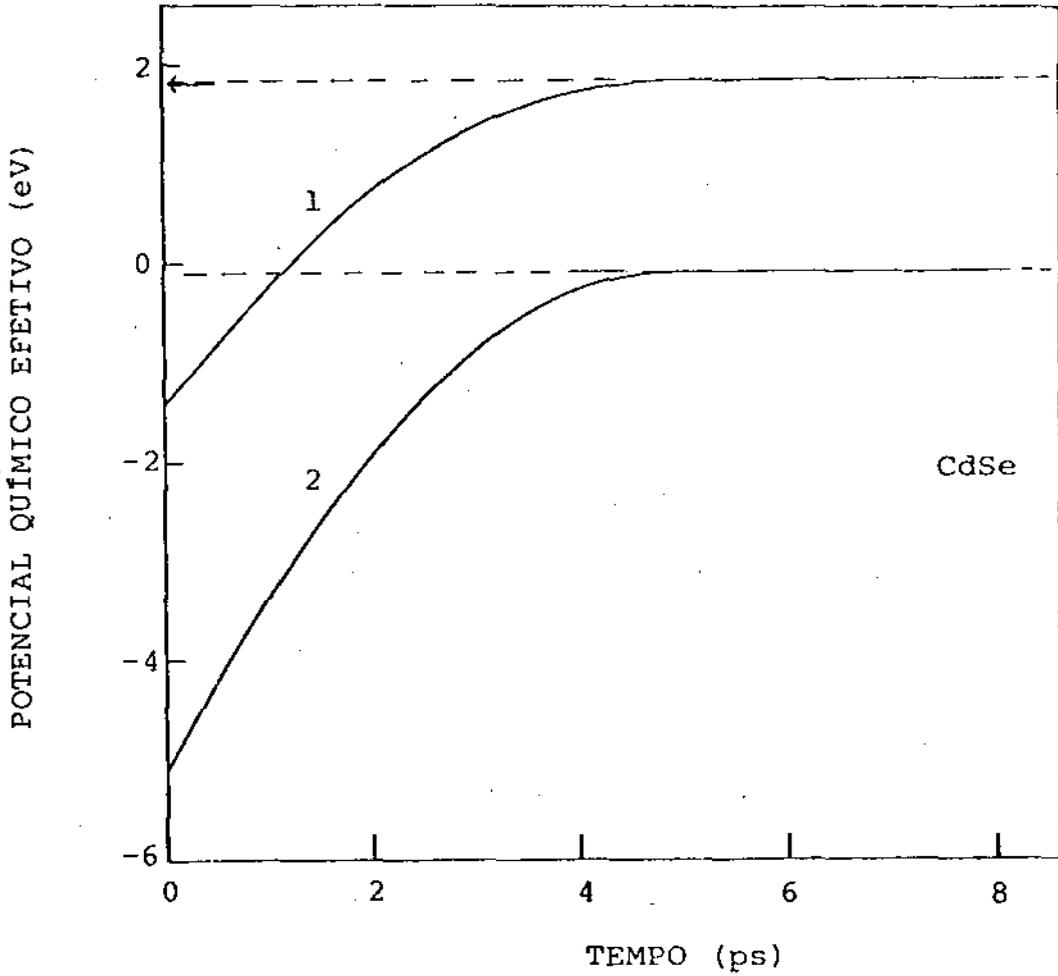


Fig.16- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos eletrons (1) e buracos (2). A seta indica a energia do "gap".

TABELA 7. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o CdSe a $T_0 = 300$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A (eV/ps)
0	$-2,10 \cdot 10^{-1}$	$-4,06 \cdot 10^{-1}$	$-6,55 \cdot 10^{-6}$
1	$-2,25 \cdot 10^{-1}$	$-3,25 \cdot 10^{-1}$	$-9,02 \cdot 10^{-6}$
2	$-2,38 \cdot 10^{-1}$	$-2,15 \cdot 10^{-1}$	$-1,15 \cdot 10^{-5}$
4	$-1,67 \cdot 10^{-1}$	$-2,83 \cdot 10^{-2}$	$-1,62 \cdot 10^{-5}$
6	$-6,76 \cdot 10^{-4}$	$-2,95 \cdot 10^{-4}$	$-1,63 \cdot 10^{-5}$
8	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$-2,07 \cdot 10^{-4}$	$-1,52 \cdot 10^{-5}$

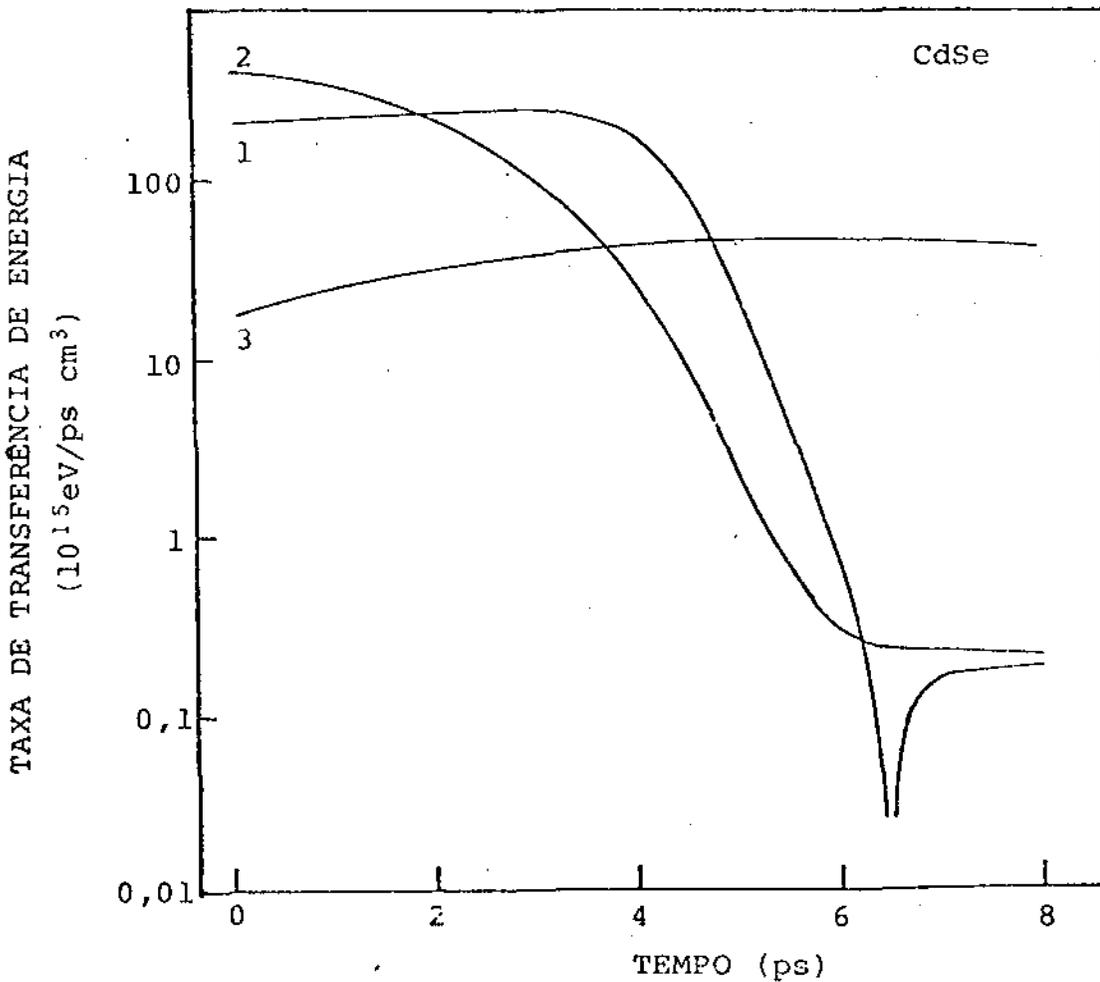


Fig.17- Taxa de transferência de energia: dos portadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

- Semicondutor: CdSe a $T_0 = 10$ K

Temos que:

$$T_P^*(t_0) = 364 \text{ K}$$

$$\mu_e(t_0) = 1,74 \text{ eV}$$

$$T_{LO}^*(t_0) = 26,0 \text{ K}$$

$$\mu_b(t_0) = -0,199 \text{ eV}$$

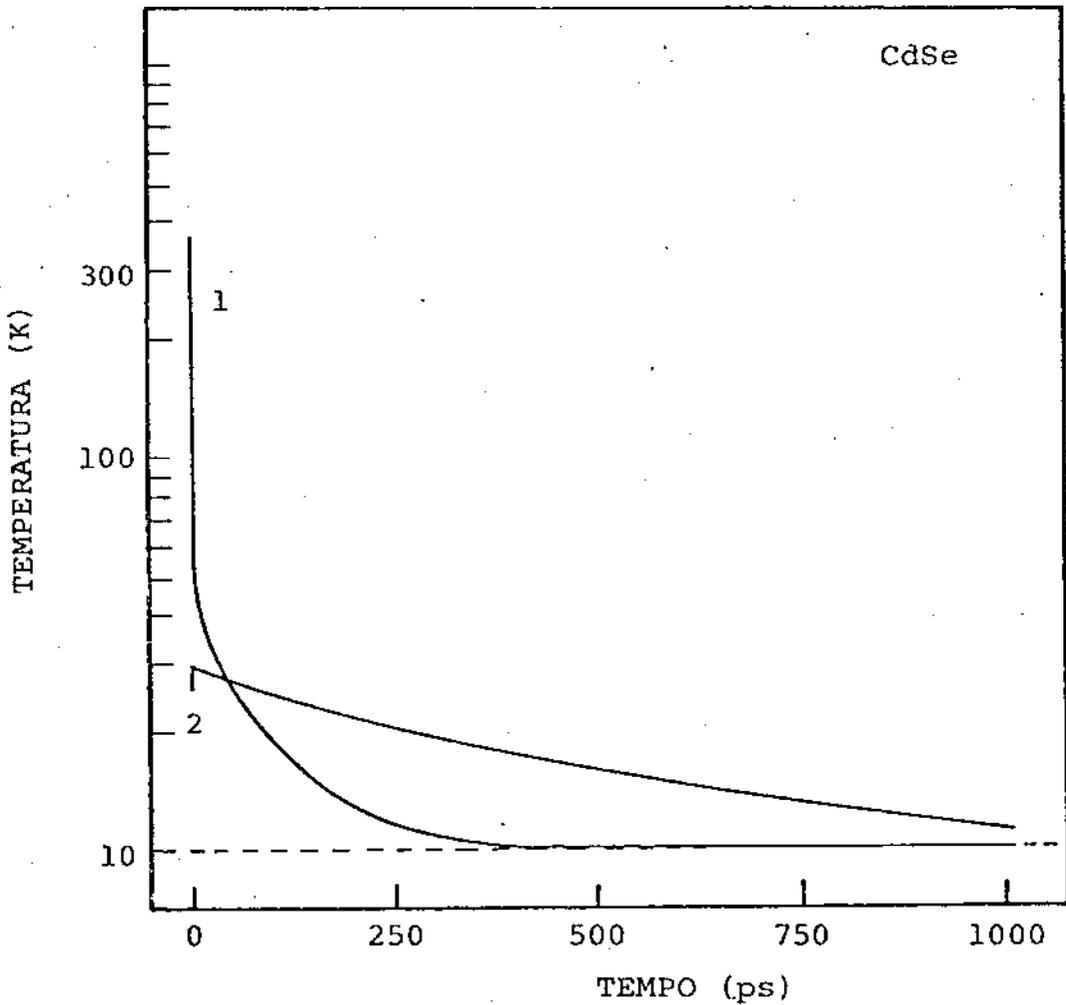


Fig.18- Evolução temporal da temperatura efetiva dos portadores (1) e fonons LO (2).

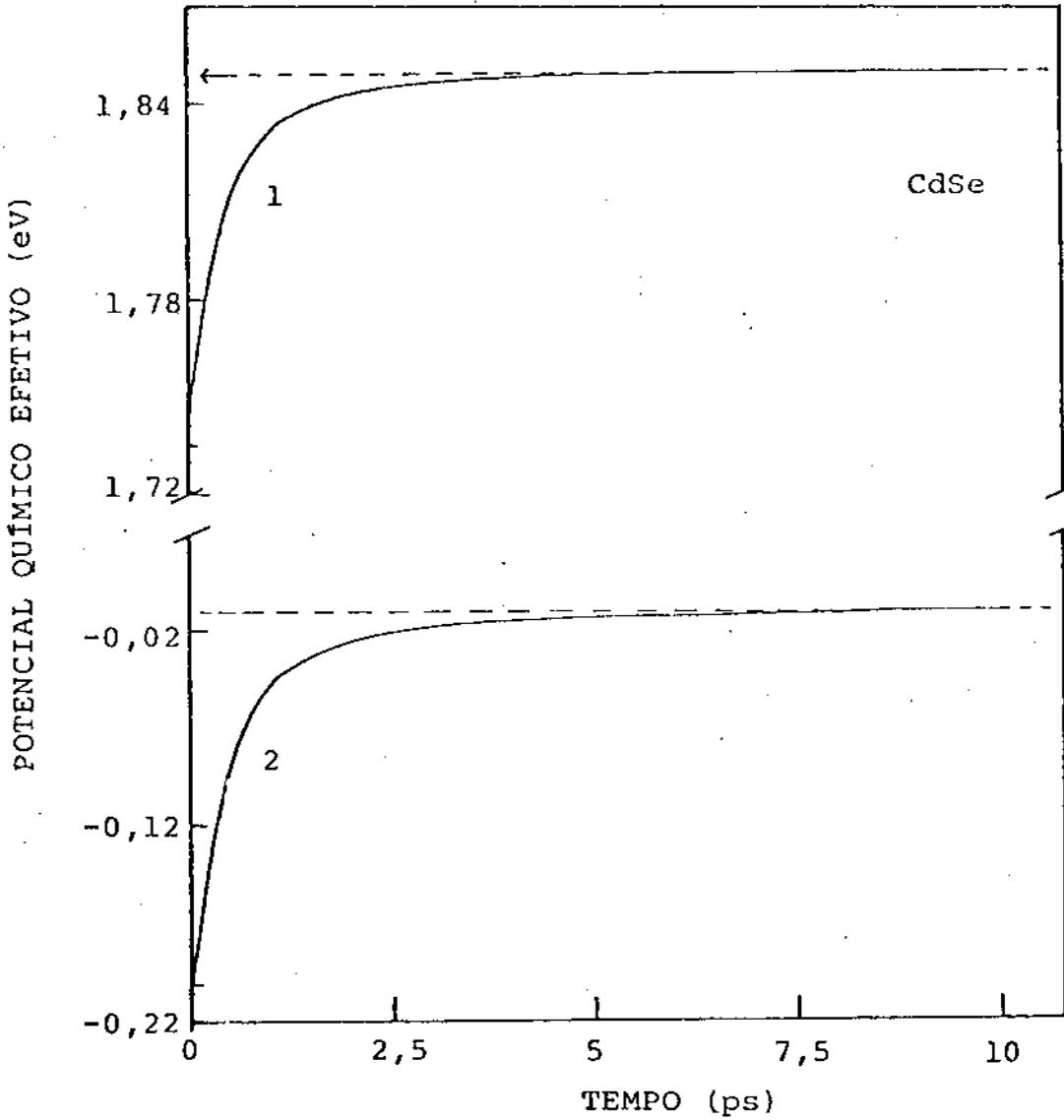


Fig.19- Evolução temporal dos potenciais químicos efetivos dos eletrons (1) e buracos (2).
A seta indica a energia do "gap".

TABELA 8. Taxa de transferência de energia por unidade de excitação para o CdSe a $T_0 = 10$ K

Tempo (ps)	P-LO (eV/ps)	P-A (eV/ps)	LO-A (eV/ps)
0	$-1,12 \cdot 10^{-1}$	$-2,44 \cdot 10^{-3}$	$-4,33 \cdot 10^{-4}$
10	$-1,73 \cdot 10^{-4}$	$-1,03 \cdot 10^{-4}$	$-4,34 \cdot 10^{-4}$
20	$-3,38 \cdot 10^{-5}$	$-7,72 \cdot 10^{-5}$	$-5,43 \cdot 10^{-4}$
50	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$-4,82 \cdot 10^{-5}$	$-4,34 \cdot 10^{-4}$
70	$3,15 \cdot 10^{-6}$	$-3,73 \cdot 10^{-5}$	$-4,34 \cdot 10^{-4}$
100	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$-2,59 \cdot 10^{-5}$	$-4,34 \cdot 10^{-4}$

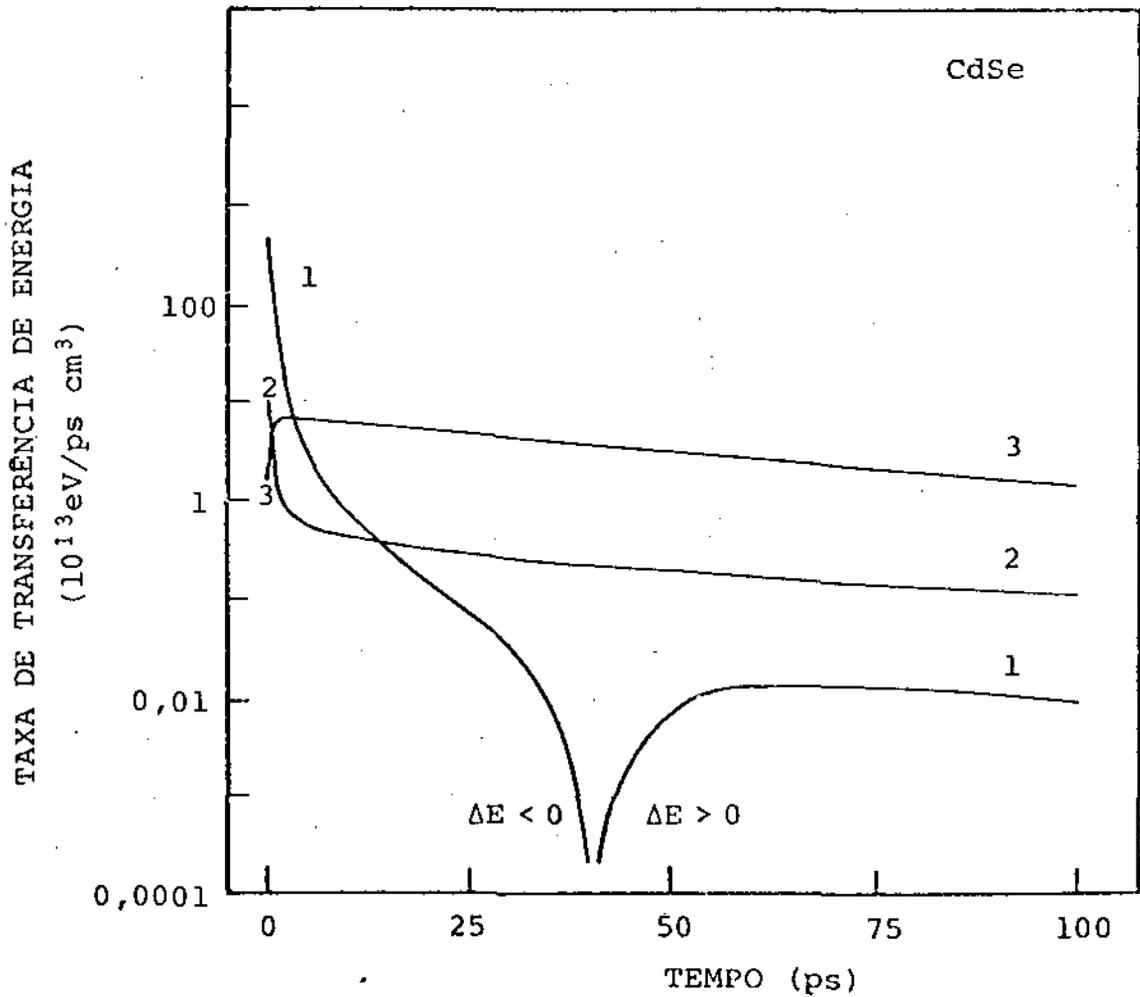


Fig.20- Taxa de transferência de energia: dos portadores para os fonons LO (1); dos portadores para os fonons A (2); dos fonons LO aos fonons A (3).

CONCLUSÃO

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 nesta 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 os subsistemas daquele sistema.

Dentre os vários métodos teóricos para se estudar situações de não-equilíbrio⁽⁴⁾, o Formalismo da Entropia Máxima (FEM) de Jaynes⁽¹⁾ veio permitir uma extensão completa do algoritmo de ensembles de Gibbs para se estudar situações longe do equilíbrio termodinâmico.

Baseado no FEM e nas idéias de tempos de relaxação de Bogoliubov⁽⁵⁾; Zubarev⁽⁶⁾ desenvolveu um método teórico que possibilita a obtenção de equações de transporte generalizadas com as quais se pode descrever uma série de situações experimentais.

Uma das características fundamentais do método proposto por Zubarev é a existência do parâmetro t_0 , o tempo de micro-relaxação, que é o tempo a partir do qual se torna possível a descrição macroscópica do sistema; no tempo anterior, desde a excitação do material, as características do sistema são tais que não se pode descrevê-lo através de tem-

peraturas efetivas ou potenciais químicos efetivos, como no nosso caso.

A partir de t_0 podemos escolher um conjunto de operadores P_m , cujas médias correspondem às variáveis termodinâmicas extensivas do sistema, necessários à sua descrição macroscópica, e obter um conjunto de equações de transporte para o valor esperado desses operadores, que nos leva à solução de um sistema de equações integro-diferenciais nas quantidades termodinâmicas conjugadas àquelas. Temos portanto que ter as condições iniciais que, no estudo de situações concretas, só podem ser obtidas experimentalmente. Isso mostra que para um emprego efetivo do método o trabalho teórico tem que ser conjuntamente desenvolvido com o trabalho experimental.

Na extensão que fizemos dos dados experimentais do GaAs para os semicondutores CdS e CdSe percebemos a dificuldade que existe em se fazer estimativas do comportamento das grandezas termodinâmicas de interesse sem o apoio de dados experimentais específicos do semicondutor estudado.

É interessante observarmos os resultados numéricos obtidos para o CdS com a temperatura do banho térmico a 300 K, onde foi observado um tempo de relaxação para a temperatura efetiva dos portadores que era esperado, mas não pelo motivo suposto, ao contrário: neste caso a taxa de transferência de energia dos portadores para os fonons acústicos é inicialmente maior do que a taxa correspondente para os fonons longitudinais óticos, contrariando as hipóteses feitas para a obtenção das condições iniciais.

Uma extensão imediata deste trabalho seria, portanto, tentar obter uma melhor determinação das condições

iniciais para as variáveis com as quais descrevemos a evolução macroscópica do sistema, i.é, as condições em que se encontra o sistema após o transcurso do tempo de microrelaxação - que determina a possibilidade de descrição contraída (macroscópica) do sistema.

Um aperfeiçoamento do sistema físico teórico montado para o PSAE seria adotar uma estrutura de bandas mais realista (foi considerada a aproximação de banda parabólica); considerar uma variação efetiva na temperatura dos fonons acústicos⁽³⁴⁾; incluir efeitos que não foram considerados, tais como: a interação dos portadores com os fonons transversais óticos, o efeito Auger, a auto-absorção, a recombinação não radiativa e outros; estender os cálculos para ordens mais altas de aproximação, evidenciando assim os efeitos de memória e termo-mecânicos.

Concluindo, podemos dizer que a grande vantagem do método apresentado é a 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.

APÊNDICE I

Para fixar idéias, façamos a seguinte visualização da amostra especial de N eventos u , divididos em n subconjuntos independentes dos eventos i ; cada um destes subconjuntos com uma amostragem de a_i elementos: Os n subconjuntos se caracterizam por sólidos com formas geométricas diferenciadas entre si, i.é, cada sólido identifica os elementos de um mesmo subconjunto i ; e os elementos de um mesmo subconjunto são individualizados, por sua vez, por um sistema de numeração indexado aos próprios. Suponhamos em adição que os elementos de um mesmo subconjunto estejam agrupados em caixas, de tal forma que, num processo estocástico, tenhamos primeiramente que escolher uma caixa, determinando assim o subconjunto, e então escolher um elemento do subconjunto (Fig.1A).

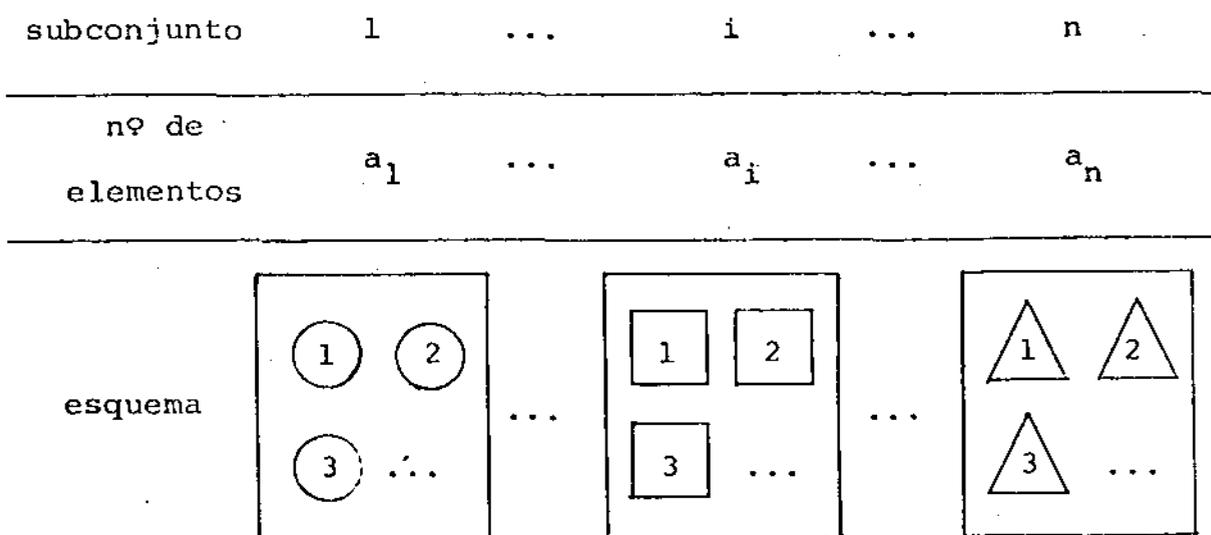


Fig.1A

O fundamento intuitivo do axioma IV:

$S(\bar{p}) = S(p) + \sum_i p_i S(q|i)$; é que a quantidade de informação seja independente da maneira como a construímos: se em passos separados, através dos p e todos os q , ou diretamente por intermédio da distribuição de probabilidades composta \bar{p} . É este o argumento que justifica a igualdade imposta por este axioma.

A medida de informação $S(\bar{p})$ é o valor da informação contida na nossa amostra de eventos, quando a vemos como um todo. Temos uma única distribuição de probabilidades: o conjunto dos \bar{p} das probabilidades de que um determinado evento u ocorra.

Ao construirmos a nossa medida de informação através dos p e então todos os q , temos duas distribuições de probabilidades distintas: a distribuição de probabilidades p de encontrarmos um determinado subconjunto i ; e a distribuição de probabilidades q dos elementos u do subconjunto. Fixemos a nossa atenção em um determinado subconjunto de nossa amostra, os cubos por exemplo; então $S(q|c)$ é a medida de informação da distribuição de probabilidades q dos cubos. Mas esta medida de informação está sujeita à escolha do subconjunto da amostra que contém os cubos, que ocorre com uma probabilidade p_c . Logo a medida de informação deste particular subconjunto, dentro do contexto de todos os subconjuntos, será dado por: $p_c S(q|c)$. Deste modo, a medida total destas informações condicionais será a soma em todos os i de $p_i S(q|i)$, o que implica no segundo termo do lado direito da expressão do axioma IV. Adicionado a este valor deveremos ter, logicamente, a medida de informação $S(p)$ da distribuição de probabilidades p dos subconjuntos vistos como um todo. Temos então como resultado final a expressão do axioma IV.

APÊNDICE II

Para mostrar que os quatro axiomas definem de uma maneira única a medida de informação de Shannon⁽⁸⁾, vejamos a amostra especial de N eventos v , divididos em n subconjuntos independentes dos eventos i , cada um destes subconjuntos com uma amostragem de a_i elementos, como figurado no apêndice I, Fig. 1A.

Se temos v um elemento do subconjunto i , então

$$\tilde{p}_{i|v} = 1/N \quad (1)$$

$$q(v|i) = 1/a_i \quad (2)$$

Consideremos primeiramente o caso da distribuição homogênea: $p_i = 1/n = a_i/N$, i.é, todos os a_i são iguais: $a_i = N/n = r \rightarrow N = nr$. Deste modo $S(p) = f(n)$: a medida de informação é função somente do número de subconjuntos i .

Como todos os a_i são iguais, então $S(\tilde{p}) = f(N) = f(nr)$. Sendo assim, o axioma IV nos dá o resultado

$$f(nr) = f(n) + \sum_i p_i f(r) \quad (3)$$

e já que $S(q|i) = f(a_i) = f(r) = \text{const.}$, teremos

$$\begin{aligned} f(nr) &= f(n) + f(r) \sum_i p_i \\ &= f(n) + f(r) \end{aligned} \quad (4)$$

A única solução desta equação, de acordo com Shannon⁽²⁾, é da forma

$$f(n) = k \ln n \quad (5)$$

Agora, dos axiomas II e III

$$S(1/n, \dots, 1/n, 0) = f(n) \leq S(1/(n+1), \dots, 1/(n+1)) = f(n+1) \quad (6)$$

i.é, $f(n)$ é uma função monótona crescente de n , e então k é um número positivo.

Agora, para um p_i arbitrário: $p_i = a_i/N$; pelo axioma IV obtemos

$$f(n) = S(p) + \sum_i p_i f(a_i) \quad (7)$$

usando a eq. (5), teremos

$$S(p) = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad (8)$$

que é a medida de informação de Shannon.

APÊNDICE III

As equações do Cap.I: da teoria de dedução de entropia-máxima; são idênticas em sua forma matemática às equações derivadas da mecânica estatística. Faremos neste apêndice as deduções ⁽¹⁾, com base nessa teoria, dos ensembles canônico e gran-canônico.

Seja os níveis de energia de um sistema dado por

$$E_i(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \quad (1)$$

onde os parâmetros $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ podem incluir o volume, tensor de força, campos elétricos e magnéticos aplicados, potencial gravitacional, etc.. Então, se conhecemos somente a energia média $\langle E \rangle$, as probabilidades da entropia-máxima dos níveis E_i são dadas por um caso particular da eq.(8) do Cap.I., que reconhecemos como a distribuição de Boltzmann,

$$p_i = \frac{e^{-\lambda_1 E_i}}{z} \quad (2)$$

$$\lambda_0 = \ln z, \quad z = \sum_i e^{-\lambda_1 E_i} \quad (3)$$

A identificação das grandezas termodinâmicas se processa de uma maneira familiar ⁽³⁵⁾; resumindo identificamos com a temperatura

$$\lambda_1 = \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4)$$

com a energia livre de Helmholtz

$$\begin{aligned} E - TS &= F(T, \alpha_1, \alpha_2, \dots) \\ &= -k_B T \ln Z(T, \alpha_1, \alpha_2, \dots) \end{aligned} \quad (5)$$

onde

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \\ &= k_B \ln Z + E/T \end{aligned} \quad (6)$$

com as forças generalizadas

$$\beta_i = k_B T \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln Z \quad (7)$$

A entropia termodinâmica é formalmente idêntica à entropia da teoria de informação da distribuição de probabilidades, exceto pela presença da constante de Boltzmann, que pode ser vista como um fator de correção necessário à introdução da teoria de informação na mecânica estatística.

As "forças" β_i incluem pressão, tensor de força, momentos elétricos ou magnéticos, etc., e as eqs. (5-7) nos dão uma descrição completa das propriedades termodinâmicas de sistema.

Admitimos anteriormente que o número de moléculas do sistema era fixo. Sendo agora n_1 o número de moléculas do tipo 1, n_2 o número do tipo 2, etc.. Se não conhecemos n_s , então um possível estado do sistema requer uma especificação de todos os n_s , tão bem quanto o de um nível de energia particular $E_i(\alpha_1 \alpha_2 \dots | n_1 n_2 \dots)$. Se temos os valores esperados

$$\langle E \rangle, \quad \langle n_1 \rangle, \quad \langle n_2 \rangle, \dots$$

então, para que tenhamos deduções baseadas na estimativa de entropia máxima, necessitamos formar, de acordo com a eq.(10) do Cap.I, a função de partição

$$Z(\alpha_1 \alpha_2 \dots | \lambda_1 \lambda_2 \dots, \beta) = \sum_{n_1 n_2 \dots} \sum_i \exp \left\{ -(\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 + \dots + \beta E_i(\alpha_k | n_s)) \right\} \quad (8)$$

e a distribuição de entropia-máxima corresponde àquela do ensemble "gran-canônico mecânico quântico". Da eq.(11) do Cap.I, fixando as constantes, temos a relação entre os potenciais químicos

$$\mu_i = - k_B T \lambda_i \quad (9)$$

e os $\langle n_i \rangle$,

$$\langle n_i \rangle = \frac{\partial F}{\partial \mu_i} \quad (10)$$

onde $F = - k_B T \ln Z$ é a função energia livre. Escrevendo a eq.(12) do Cap.I e rearranjando os termos, teremos

$$F(T, \alpha_1 \alpha_2 \dots, \mu_1 \mu_2 \dots) = E - TS + \mu_1 \langle n_1 \rangle + \mu_2 \langle n_2 \rangle + \dots \quad (11)$$

É importante notar a facilidade com que estes resultados são encontrados fazendo da entropia o conceito primitivo. Os argumentos convencionais nos levam exatamente ao mesmo resultado que obtivemos diretamente da maximização da entropia.

APÊNDICE IV

Neste apêndice vamos proceder aos cálculos da evolução temporal do valor esperado da função de distribuição de fermions utilizando o Hamiltoniano de interação genérico dado pela eq. (24) do Cap. III com o auxílio do operador estatístico de não-equilíbrio, eq. (9) do Cap. II, e com as equações (30) e (31) do mesmo Cap..

Seja então o Hamiltoniano de interação genérico para um sistema fermion-boson dado por

$$H_G = \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}_1, \sigma_1} \{ M B_{\vec{q}_1}^+ E_{\vec{k}_1, \sigma_1}^+ + M^* B_{\vec{q}_1} E_{\vec{k}_1, \sigma_1} \} \quad (1)$$

onde $M = M(\vec{q}_1, \vec{k}_1, \sigma_1; \vec{k}_1, \sigma_1)$ é o elemento de matriz da interação, $B_{\vec{q}_1}^+$ ($B_{\vec{q}_1}$) é o operador de criação (destruição) de bosons, $E_{\vec{k}_1, \sigma_1}^+$ ($E_{\vec{k}_1, \sigma_1}$) é o operador de criação (destruição) de fermions e σ indica índice de banda e/ou spin, e $\vec{k}_1 = \vec{k} + \vec{q}_1$. Associado ao nosso sistema físico temos o operador estatístico de grão-grosso dado pela eq. (15-16) do Cap. II.

Seja então $n_{\vec{k}, \sigma} = E_{\vec{k}, \sigma}^+ E_{\vec{k}, \sigma}$ o operador do número de fermions com momento \vec{k} e índice σ , do qual queremos obter a evolução temporal do valor esperado. Utilizando a seguinte notação para facilitar os cálculos

$$E_{\vec{k}_1, \sigma_1}^+ (E_{\vec{k}_1, \sigma_1}) = E_1^+(E_1)$$

$$E_{\vec{k}_1, \sigma_1}^+ (E_{\vec{k}_1, \sigma_1}) = E_1^+(E_1)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^+ (E_{\vec{k}\sigma}^+) = E_0^+ (E_0)$$

$$B_{\vec{q}_1}^+ (B_{\vec{q}_1}^+) = B_1^+ (B_1)$$

e

$$M(\vec{q}_1, \vec{k}_1 \sigma_1; \vec{k}_1 \sigma_1) = M_1 \quad (2)$$

Teremos a seguinte notação para a eq. (1)

$$H_G = \sum_1 \{ M_1 B_1^+ E_1^+ E_1 + M_1^* B_1 E_1^+ E_1 \} \quad (3)$$

Calculando agora o termo de primeira ordem da integral de colisão

$$J_{\vec{k}\sigma}^{(1)} = - \frac{1}{i\hbar} \langle [H_G, n_{\vec{k}\sigma}] \rangle_g \quad (4)$$

onde $\langle \dots \rangle_g$ indica média com o operador estatístico de grão-grosso

$$\langle \dots \rangle_g = \text{Tr}(\dots \bar{\rho}) \quad (5)$$

Fazendo os cálculos do comutador da eq. (4) utilizando a estatística de fermions

$$[H_G, n_0] = \sum_1 \{ M_1 B_1^+ [E_1^+ E_1, E_0^+ E_0] + M_1^* B_1 [E_1^+ E_1, E_0^+ E_0] \} \quad (6)$$

onde $n_0 = n_{\vec{k}\sigma}$ e

$$[E_1^+ E_1, E_0^+ E_0] = E_1^+ E_0 \delta_{0,1'} - E_0^+ E_1 \delta_{0,1} \quad (7)$$

e

$$[E_1^+ E_1, E_0^+ E_0] = E_1^+ E_0 \delta_{0,1} - E_0^+ E_1 \delta_{0,1'}$$

onde $\delta_{i,j}$ é a delta de Kronecker

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (8)$$

Tomando a média da eq.(6) com o operador estatístico de grão-grosso

$$\langle [H_G, n_0] \rangle_g = \left\{ M_1 \langle B_1^+ \rangle_g \langle [E_0^+ E_0, E_1^+ E_1] \rangle_g + M_1^* \langle B_1 \rangle_g \langle [E_0^+ E_0, E_1^+ E_1] \rangle_g \right\} \quad (9)$$

onde $\langle B_1^+ \rangle_g = \langle n_1 | B_1^+ | n_1 \rangle_g = (n_1 + 1)^{1/2} \langle n_1 | n_1 + 1 \rangle_g = 0$, onde n_1 é o número de bosons com momento \vec{q} ; e do mesmo modo $\langle B_1 \rangle_g = 0$, logo temos o resultado que o termo de primeira ordem da integral de colisão é nulo

$$J_{\vec{k}\sigma}^{(1)} = 0 \quad (10)$$

Passando agora à obtenção do termo de segunda ordem da integral de colisão

$$J_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \langle [H_G(t), [H_G, n_0] + i\hbar \sum_m n_0 \frac{\partial J_{\vec{k}\sigma}^{(1)}}{\partial \langle P_m \rangle_g}] \rangle_g \quad (11)$$

devido ao resultado (10), teremos

$$J_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \langle [H_G(t), [H_G, n_0]] \rangle_g \quad (12)$$

Calculando os comutadores indicados na eq. (12) e tomando a média com o operador estatístico de grão-grosso, obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_{1,2} M_2(t) M_1^* \left\{ \langle B_2^+ B_1 \rangle_g \{ \langle E_2^+ E_2, E_1^+ E_0 \rangle_g \delta_{0,1} - \langle E_2^+ E_2, E_0^+ E_1 \rangle_g \delta_{0,1'} \} - \right. \\ & \quad \left. - \langle B_1^+ B_2 \rangle_g \{ \langle E_1^+ E_0, E_2^+ E_2 \rangle_g \delta_{0,1} - \langle E_0^+ E_1, E_2^+ E_2 \rangle_g \delta_{0,1'} \} \right\} + \\ & \sum_{1,2} M_2^*(t) M_1 \{ \dots \} \end{aligned} \quad (13)$$

onde absorvemos a dependência temporal dos operadores de criação e destruição nos elementos de matriz da interação,

$$\begin{aligned} M_2(t) &= M(\vec{k}_2 \sigma_2, \vec{q}_2; \vec{k}_2 \sigma_2)(t) = \\ &= M_2 \exp \left[\frac{it}{\hbar} \{ \epsilon_{\vec{k}_2 \sigma_2}^+ - \epsilon_{\vec{k}_2 \sigma_2}^- + \hbar \omega_{\vec{q}_2}^+ \} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Fazendo uso da aproximação RPA e obedecendo as regras de comutação para fermions e bosons obtemos,

$$\begin{aligned} & \sum_1 |M|^2 \left\{ (v_1 f_0 (1-f_1) - (1+v_1) f_1 (1-f_0)) (e^{int} + e^{-int}) \right\} + \\ & + \sum_1 |M|^2 \left\{ ((1+v_1) f_0 (1-f_1) - v_1 f_1 (1-f_0)) (e^{i\xi t} + e^{-i\xi t}) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

onde $f_0 = f_{\vec{k}\sigma}^+$ é a função de distribuição de fermions com momento \vec{k} e índice σ , $f_1 = f_{\vec{k}_1 \sigma_1}^+$, $v_1 = v_{\vec{q}}^+$ é a função de distribuição de bosons com momento \vec{q} , $\hbar \eta = \epsilon_0 - \epsilon_1 + \hbar \omega_1$ e $\hbar \xi = \epsilon_0 - \epsilon_1 - \hbar \omega_1$.

Agora, de acordo com a eq. (12), multiplicando (15) por e^{et} e integrando no tempo no intervalo $-\infty < t < 0$, e fazem-

do o limite $\epsilon \rightarrow 0$ depois que a integração for feita, e tendo em conta a relação simbólica

$$\frac{1}{x \pm i\epsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (16)$$

teremos a seguinte expressão para o termo de segunda ordem da integral de colisão, tendo em conta que o valor principal de Cauchy se anula

$$J_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = -\frac{2\pi}{\hbar} \left[\sum_{\vec{k}_1\vec{q}\sigma_1} |M_{\vec{q}}^{\rightarrow}|^2 \left(v_{\vec{q}}^{\rightarrow} f_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} (1-f_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow}) - (1+v_{\vec{q}}^{\rightarrow}) f_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} (1-f_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow}) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} - \epsilon_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} + \hbar\omega_{\vec{q}}^{\rightarrow}) + \right. \\ \left. + \sum_{\vec{k}_1\vec{q}\sigma_1} |M_{\vec{q}}^{\rightarrow}|^2 \left((1+v_{\vec{q}}^{\rightarrow}) f_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} (1-f_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow}) - v_{\vec{q}}^{\rightarrow} f_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} (1-f_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow}) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} - \epsilon_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} - \hbar\omega_{\vec{q}}^{\rightarrow}) \right] \quad (17)$$

onde as deltas de conservação de energia envolvem a criação de um boson (fonon) a primeira: $\delta(\epsilon_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} - \epsilon_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} + \hbar\omega_{\vec{q}}^{\rightarrow})$ e a destruição de um boson (fonon) a segunda: $\delta(\epsilon_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} - \epsilon_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\rightarrow} - \hbar\omega_{\vec{q}}^{\rightarrow})$.

Como o termo de primeira ordem da integral de colisão é nulo, eq.(10), temos então que

$$\frac{\partial \langle n_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial f_{\vec{k}\sigma}^{\rightarrow}}{\partial t} = J_{\vec{k}\sigma}^{(2)} \quad (18)$$

e a eq.(17) é a expressão em que queríamos chegar.

REFERÊNCIAS

- 1 - E.T.Jaynes, Phys.Rev. 106, 620 (1957); ibidem 108, 171 (1957)
- 2 - C.E.Shannon, Bell System Tech.J. 27, 379,623 (1948); estes artigos foram reimpressos em C.E.Shannon and W.Weaver, "The Mathematical Theory of Communication" (Univ. of Illinois Press, Urbana, 1949)
- 3 - M.Tribus and E.C.McIrvine, Sci.Amer.225, 179 (1971)
- 4 - R.Zwanzig, Ann.Rev.Phys.Chem. 16, 67 (1965)
- 5 - N.N.Bogoliubov, Problems of Dynamics Theory in Statistical Physics, pág.11 do Vol.1 de "Studies in Statistical Mechanics", J.de Boer and G.E.Uhlenbeck, Eds.(North-Holland, Amsterdam, 1962)
- 6 - D.N.Zubarev, "Neravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamica" (Nauka, Moscow, 1971); Trad. em inglês: "Nonequilibrium Statistical Thermodynamics"; P.Gray and P.J.Shepherd, Eds.(Consultant Bureau, New York, 1974)
- 7 - A.J.Khinchin,Arbeiten zur Informationstheorie I, Mathematische Forschungsberichte (Berlin, 1957)
- 8 - F.Schlögl, Phys.Letters C (Physics Reports) 62,269 (1980)
- 9 - O nome de entropia dado a S na expressão (5) do cap.I foi sugerido por John von Neumann por causa da similaridade entre esta grandeza e a que é definida como entropia na mecânica estatística. De acordo com W.T.Grandy Jr. (ref. 10, pág.183) a escolha deste nome para S é inadequada pois "não estamos habilitados a fazer uma interpretação física de S, a menos que apliquemos especificamente a teoria de probabilidades para a descrição de um fenômeno físico".

- 10 - W.T.Grandy Jr., Phys.Letters C (Physics Reports) 62,
175(1980)
- 11 - F.C.Andrews, Proc.Nat.Acad.Sci.U.S.A. 54, 13(1965)
- 12 - D.N.Zubarev and V.P.Kalashnikov, Theor.Mat.Fiz. 1, 137
(1969) (Theor.Math.Phys.(USSR) 1, 108(1969))
- 13 - D.N.Zubarev and V.P.Kalashnikov, Physica 46, 550(1970)
- 14 - Ibidem ref.6, pág.439
- 15 - V.P.Kalashnikov and D.N.Zubarev, Physica 59, 314(1972)
- 16 - Ibidem ref.6, apêndice III
- 17 - Ibidem ref.6, pág.436
- 18 - Ibidem ref.6, pág.301
- 19 - L.A.Pokrovskii, Dokl.Akad.Nauk SSSR 183, 806(1968)
(Sov.Phys.- Doklady 13, 1216(1969))
- 20 - Ibidem ref.6, pág.411
- 21 - R.Luzzi and L.C.Miranda, in "Physics Reports Reprint Book
Series", D.ter Haar and M.Scully, Eds. (North Holland,
Amsterdam, 1977) Vol.III, pp. 424-453; R.Luzzi and A.R.
Vasconcellos, in "Semiconductors Probed by Ultrafast
Laser Spectroscopy", R.R.Alfano, Ed. (Academic Press,
New York, 1984), Vol.I, pp.135-169
- 22 - A.J.Sampaio and R.Luzzi, J.Phys.Chem.Solids 44, 479(1983)
- 23 - H.Frölich, Proc.Roy.Soc. A160, 230(1973); H.Frölich,
H.Pelzer and S.Zienav, Phil.Mag. 41, 221(1950)
- 24 - H.Callen, Phys.Rev. 76, 1394(1949)
- 25 - H.Ehrenreich, J.Phys.Chem.Solids 2, 131(1957); E.Haga
and H.Kimura, J.Phys.Soc.Japan 18, 777(1963)
- 26 - E.M.Conwell, Solid St.Phys. Suppl.9, 1(1967)
- 27 - Veja, por exemplo, W.Shockley, "Electrons and Holes in
Semiconductors" (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950)

- 28 - C.V.Shank, D.H.Auston, E.P.Ippen and O.Teschke, Solid State Commun. 26, 567(1978)
- 29 - R.F.Leheney, J.Shah, R.L.Fork, C.V.Shank and A.Migus, Solid State Commun. 31, 809(1979)
- 30 - A.C.S.Algarte, tese, UNICAMP/IFGW (1983) (não publicada)
- 31 - O programa computacional para a resolução do sistema de equações integro-diferenciais foi desenvolvido com o auxílio de duas subrotinas: uma para resolução numérica de um sistema de equações diferenciais (ref.32) e outra para o cálculo de integrais pelo método de Gauss 3-pontos (ref.33)
- 32 - L.F.Shampine and M.K.Gordon, "Computer Solution of Ordinary Differential Equations: The Initial Value Problems" (Freeman, San Francisco, 1975)
- 33 - Para uma descrição do método veja: N.L.Patterson, Maths. Comp. 22, 847(1968)
- 34 - Veja uma discussão sobre a aproximação feita de que os fonons acústicos permanecem, durante o processo de relaxação, em equilíbrio com o banho térmico; na ref.30, págs. 77 e 78
- 35 - E.Schrödinger, "Statistical Thermodynamics" (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1948)