



# UFAL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA

## **DINÂMICA DE UM PACOTE DE ONDA EM UMA REDE NÃO-LINEAR COM RELAXAÇÃO**

**André Flávio Gonçalves Silva**

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57.072-900 – Maceió - AL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

ANDRÉ FLÁVIO GONÇALVES SILVA

Dinâmica de um Pacote de Onda em uma  
Rede Não-Linear com Relaxação

Maceió  
2013

ANDRÉ FLÁVIO GONÇALVES SILVA

Dinâmica de um Pacote de Onda em uma  
Rede Não-Linear com Relaxação

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
Federal de Alagoas, para a ob-  
tenção de Título de Mestre em  
Ciências, na Área de Física da  
Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Rodrigo de Paula  
Almeida Lima

**Maceió**  
**2013**

**Catlogação na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

S586d      Silva, André Flávio Gonçalves.  
              Dinâmica de um pacote de onda em uma rede não-linear com  
              relaxação / André de Flávio Gonçalves Silva. – 2013.  
              71 f. : il.

Orientador: Rodrigo de Paula Almeida Lima.  
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) –  
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 59-64.  
Apêndices: f. 65-71.

1. Fulereo – Dinâmica eletrônica. 2. Relaxação. 3. Interação  
elêtron-fônon. I. Título.

CDU: 539.2:537.87

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

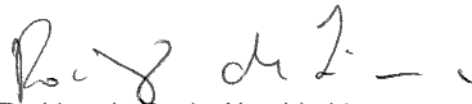
***“Dinâmica de um Pacote de Onda em uma Rede Não-Linear com Relaxação”.***

**por**

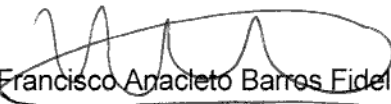
***André Flávio Gonçalves Silva***

A Banca Examinadora composta pelos Rodrigo de Paula Almeida Lima (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Marcos Antônio Couto dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Sergipe, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

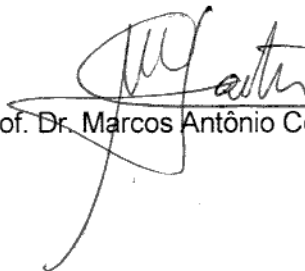
Maceió, 30 de setembro de 2013



Prof. Dr. Rodrigo de Paula Almeida Lima



Prof. Dr. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura



Prof. Dr. Marcos Antônio Couto dos Santos

*Dedico esse trabalho aos meus pais: Fabio e Graça(in memorian), que sempre me deram apoio incondicional em todas as minhas decisões, além de ser a base da minha formação como pessoa.*

## **AGRADECIMENTOS**

- ao meu orientador prof. Rodrigo de Lima, que sempre teve muita paciência comigo, mesmo sabendo das minhas limitações teve destreza para que eu superasse as dificuldades e aprendesse cada vez mais, e sempre me incentivando para que eu continue na vida acadêmica.
- à Tia Naza, Ritinha e Otoni por sempre colaborar de alguma forma no contorno dos obstáculos e preocupação com a minha pessoa.
- à Valma e Cecília por sempre estarem dispostas a me ajudar nos momentos que necessito.
- à Ana Izabela, por sempre estar ao meu lado, principalmente nas adversidades.
- aos companheiros de apartamento Job e Henrique, passamos por vários momentos difíceis, mas sobrevivemos um ajudando o outro.
- à Ester, Prof. Dr. Fidelis e Prof. Dr. Marcos Vermelho que desde o início batalharam para que eu ficasse pra estudar e tivesse o apoio financeiro através de bolsa.
- ao Valdemir, tirou-me do sufoco diversas vezes com relação à pesquisa, sempre com paciência e preocupação no meu aprendizado.
- ao Átila, que ajudou desde o início para a adaptação aqui em Maceió, um amigo de verdade.
- ao Tio Bene e a Tia Diones pelo exemplo de pessoa e tudo que fazem pela minha pessoa.
- à Tereza e Vladimir, pessoas fundamentais para que pudesse concluir meu mestrado com um pouco mais de tranquilidade.

- ao meu compadre Rafael Vitor, sempre conversando comigo, brincando e preocupado com meu bem-estar.
- à minha grande amiga Evandra Amâncio, mesmo com a distância esteve sempre ao meu lado nos momentos que precisei, além do carinho e consideração.
- à Mariana Lima, aturou minhas conversas sobre a pesquisa, mesmo sem entender muita coisa.
- à Gabriela Bianche pelo enorme carinho e consideração, nos momentos de tédio fazia-me rir e sempre tinha ótimos assuntos para conversarmos.
- à Meyryelly Nunes, Rosangela Brito e Raquel Lira pela preocupação, carinho e incentivo.
- aos meus professores da URCA que sempre me deram força pra ingressar e concluir mais essa etapa da minha vida, em especial, meu orientador Prof. Dr. Augusto Nobre, que desde a graduação me incentiva a seguir como cientista.
- à todos que foram meus professores na UFAL, contribuíram muito para minha formação.
- à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro deste trabalho.
- ao cluster do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e ao HPC-Lattes da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa.
- enfim, a todos aqueles que tiveram contribuição direta ou indireta para a realização desse trabalho, incluindo a população brasileira, que graças aos impostos pagos, tive auxílio financeiro para realizar essa pesquisa.



"Se fiz descobertas valiosas, foi mais por  
ter paciência do que qualquer outro talento."

Sir. Isaac Newton

## RESUMO

Na física do estado sólido é fundamental estudar fenômenos de transporte eletrônico, para que possamos compreender e aprimorar o conhecimento sobre as partículas e quasi-partículas em diversos sistemas. Neste contexto, para entender esses fenômenos, estudamos a interação entre os modos vibracionais da rede e o elétron, conhecido como interação elétron-fônon. Como ferramenta para entender essa interação, utiliza-se a equação não-linear de Schrödinger com aproximação adiabática, na qual as vibrações da rede atingem o equilíbrio mais rápido do que a evolução eletrônica, ou sem aproximação adiabática, que é o caso utilizado neste trabalho. Iremos analisar a dinâmica de um elétron ao longo de um fulereno ( $C_{60}$ ). Utilizaremos oito tipos de condições iniciais para o pacote de onda eletrônico: Hexágono, Pentágono, Hexágono-Extendido, Pentágono-Extendido, Hexágono-Duplo, Hexágono-Pentágono, Hexágono-Oposto e Pentágono-Oposto, com a dinâmica do pacote de onda regida pela equação de Schrödinger discreta não-linear. Relata-se o diagrama de fase, no espaço de parâmetro bidimensional ( $\chi$  acoplamento não-linear em relação ao tempo de relaxação  $\tau$ ) que revela um comportamento dinâmico complexo para o pacote de onda. Mostraremos que em certas condições iniciais o pacote de onda apresenta um comportamento tipo estendido ou localizado (*selftrapping*).

**Palavras-chave:** Fulereno. Relaxação. Elétron-Fônon

## ABSTRACT

In solid state physics is essential to study electronic transport phenomena, so that we can understand and enhance the knowledge of the particles and quasi-particles in many systems. In this context, to understand these phenomena, we study the interaction between the vibrational modes of the network and the electron, known as electron-phonon interaction. As a tool for understanding this interaction, uses the non-linear equation with Schrödinger adiabatic approximation in which the vibrations reach the network faster than the electronic evolution or without adiabatic approximation balance, which is the case used in this study. We will analyze the dynamics of an electron along a fullerene ( $C_{60}$ ). We use eight kinds of initial conditions for the electronic wave packet: Hexagon, Pentagon, Hexagon-Extended, Pentagon-Extended, Hexagon-Double, Hexagon-Pentagon, Hexagon-Opposite and Pentagon-Opposite, the dynamics of the wave packet governed by Schrödinger non-linear discrete equation. We present the phase diagram in the two-dimensional parameter space ( $\chi$  nonlinear coupling to the relaxation time  $\tau$ ) that reveals a complex dynamic behavior for the wave packet. Show that under certain conditions the initial wave packet has behavior extended or located (*selftrapping*) type.

**Keywords:** Fullerene. Relaxation. Electron-Phonon

## Lista de Figuras

1.1. Experimento realizado por Kroto . . . . .	17
1.2. Estrutura do Fulereo . . . . .	18
1.3. Análise espectroscopica, realizado no experimento de 1985 . . . . .	19
1.4. Esquema experimental para obtenção de fulereo desenvolvido por Krätschmer . . . . .	20
1.5. Obtenção do Fulereo(esq.), nanotubo e grafite(dir.) a partir do grafeno. . . . .	21
2.1. Representação esquemática do potencial periódico cristalino unidimensional. . . . .	23
4.1. Distribuição do pacote de onda (a) em um Hexágono (b) em um Pentágono. . . . .	37
4.2. Distribuição do pacote de onda (a) em um Hexágono-Estendido (b) em um Pentágono-Estendido. . . . .	38
4.3. Distribuição do pacote de onda (a) no Hexágono-Duplo (b) no Hexágono-Pentágono. . . . .	38
4.4. Distribuição do pacote de onda (a) em dois Hexágonos opostos (b) dois Pentágonos opostos. . . . .	39
5.1. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em um Hexágono (fase estendida branco e fase localizada preto). . . . .	41
5.2. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um hexágono (ciano $\tau = 0.22$ , azul $\tau = 0.45$ e verde $\tau = 1.50$ )(a) fase estendida ( $\chi = 6.5$ ). (b) fase localizada ( $\chi = 7.5$ ). (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\chi = 7.25$ e $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fulereo $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Hexágono no instante $t = 0$ (sítios vermelhos, salmão e verde) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.5$ , salmão ( $\tau = 0.22$ ), verde ( $\tau = 1.50$ ) e azul ( $\tau = 0.45$ ). . . . .	42
5.3. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em um Pentágono (fase estendida branco e fase localizada preto). . . . .	43

5.4. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um Pentágono (ciano $\tau = 0.30$ , azul $\tau = 0.65$ e verde $\tau = 1.82$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\tau = 0.0625$ e $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fulereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Pentágono no instante $t = 0$ (sítios vermelhos, azul e verde) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.0$ , salmão ( $\tau = 0.30$ ), verde ( $\tau = 1.82$ ) e azul ( $\tau = 0.65$ ).	44
5.5. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Estendido (fase estendida branco e fase localizada preto).	45
5.6. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono-Estendido (ciano $\tau = 0.21$ , azul $\tau = 0.50$ e verde $\tau = 1.65$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\chi = 7.2$ e $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fulereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Estendido no instante $t = 0$ (sítios vermelhos e azul) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.45$ , salmão ( $\tau = 0.21$ ), verde ( $\tau = 1.65$ ) e azul ( $\tau = 0.50$ ).	46
5.7. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Pentágono-Estendido (fase estendida branco e fase localizada preto).	47
5.8. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um Pentágono-Estendido (ciano $\tau = 0.20$ , azul $\tau = 0.42$ e verde $\tau = 1.49$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\chi = 6.6$ e $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fulereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Pentágono-Estendido no instante $t = 0$ (sítios vermelhos e branco) e localização após evolução temporal para $\chi = 6.95$ , salmão ( $\tau = 0.20$ ), verde ( $\tau = 1.49$ ) e azul ( $\tau = 0.42$ ).	48
5.9. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Duplo (fase estendida branco e fase localizada preto).	49
5.10. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono-Duplo (ciano $\tau = 0.30$ , azul $\tau = 0.80$ e pontilhado $\tau = 1.85$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\tau = 0.0625$ e $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fulereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Duplo no instante $t = 0$ (sítios vermelhos) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.5$ , salmão ( $\tau = 0.30$ e $\tau = 1.85$ ) e azul ( $\tau = 0.80$ ).	50
5.11. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Pentágono (fase estendida branco e fase localizada preto).	51

5.12. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono e Pentágono imediatamente vizinho (ciano $\tau = 0.35$ , azul $\tau = 0.70$ e pontilhado $\tau = 1.60$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\tau = 0.0625$ e $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Pentágono no instante $t = 0$ (sítios vermelhos) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.1$ , salmão ( $\tau = 0.70$ e $\tau = 1.60$ ) e azul ( $\tau = 0.35$ ). . . . .	52
5.13. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em Hexágonos Opostos (fase estendida branco e fase localizada preto). . . . .	53
5.14. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em dois Hexágono opostos (ciano $\tau = 0.2$ , azul $\tau = 1.0$ e verde $\tau = 1.5$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\tau = 0.0625$ e $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em dois Hexágonos opostos no instante $t = 0$ (sítios vermelhos, verde e salmão) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.4$ , salmão ( $\tau = 0.2$ ), azul ( $\tau = 1.0$ ) e verde ( $\tau = 1.5$ ). . . . .	54
5.15. Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em Pentágonos Opostos (fase estendida branco e fase localizada preto). . . . .	55
5.16. Evolução temporal do número de participação $P(t)$ com a função de onda distribuída inicialmente em dois Pentágonos opostos (ciano $\tau = 0.5$ , azul $\tau = 1.0$ e verde $\tau = 1.5$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$ para $\tau = 0.0625$ e $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno $C_{60}$ com o pacote de onda distribuído em dois Pentágonos opostos no instante $t = 0$ (sítios vermelhos, azul e salmão) e localização após evolução temporal para $\chi = 7.4$ , salmão ( $\tau = 0.5$ ), azul ( $\tau = 1.0$ ) e verde ( $\tau = 1.5$ ). . . . .	56

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1. Fulereo	17
1.2. Método de Obtenção	18
1.3. Características	20
1.4. Aplicações	21
<b>2. DINÂMICA ELETRÔNICA</b>	<b>22</b>
2.1. Rede Cristalina	22
2.2. Equação de Schrödinger para elétrons em um potencial periódico	22
2.3. Rede Recíproca	23
2.4. Teorema de Bloch	24
2.5. Funções de Wannier	26
2.6. Método de Tight-Binding	27
<b>3. INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON</b>	<b>30</b>
3.1. Equação Não-Linear de Schrödinger com aproximação adiabática	32
3.2. Equação Não-Linear de Schrödinger sem aproximação adiabática	33
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>36</b>
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>40</b>
5.1. Hexágono	40
5.2. Pentágono	42
5.3. Hexágono-Estendido	44
5.4. Pentágono-Estendido	46
5.5. Hexágono-Duplo	48
5.6. Hexágono-Pentágono	50
5.7. Hexágono-Oposto	53
5.8. Pentágono-Oposto	54
<b>6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>57</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>60</b>

<b>A. EQUAÇÃO NÃO-LINEAR DE SCHRÖDINGER COM APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA</b>	<b>64</b>
<b>B. EQUAÇÃO NÃO-LINEAR DE SCHRÖDINGER SEM APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA</b>	<b>68</b>



# 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico que temos na nossa era, incluindo produtos eletrônicos: Blu-ray, telas de cristal líquido, como também equipamentos médico-hospitalares: ressonância nuclear magnética, só puderam ser obtidos com a pesquisa na Área de Física da Matéria Condensada [1], pois é nessa área que são estudadas as propriedades e fenômenos em que os átomos constituintes estão suficientemente próximos e interagem simultaneamente com muitos vizinhos [2].

A Física da Matéria Condensada é uma área importante não só para o meio científico mas, para a sociedade, pois além de influenciar várias disciplinas e possuir um vasto espectro de atuação, também tem uma grande capacidade de gerar produtos com alto valor agregado [1].

Nas últimas décadas os cientistas estão realizando pesquisas na escala nanométrica a fim de realmente entender o comportamento das nanoestruturas. Um elemento que vem sendo fortemente pesquisado são as formas alotrópicas do carbono: grafeno, nanotubos e fulereno; este último recebendo destaque pela sua grande simetria.

Temos três grandes categorias de métodos de modelagem molecular das interações atômicas: Métodos de Primeiros Princípios (ou *ab initio*), são métodos de alta precisão que não contém parâmetro empírico no cálculo, sua aplicação está restrita a poucas centenas de átomos. Métodos Semi-empíricos: são métodos que utilizam aproximações mais drásticas, podendo conter parâmetros determinados experimentalmente; estes métodos incluem esquemas de interação como o *Tight Binding*<sup>1</sup> e outros métodos de orbitais moleculares. Os métodos de *Tight Binding* têm as mesmas simplificações em comum: o conjunto de bases mínimo e a eliminação de integrais de sobreposição das funções de onda através de transformações matemáticas ou parâmetros obtidos experimentalmente. A vantagem, em

---

<sup>1</sup>Ligação Forte

relação ao método *ab initio*, é poder realizar através do Método *Tight Binding* apropriado, com um custo computacional bem menor. Métodos empíricos: utilizam de métodos que são ajustados para reproduzir um conjunto definido empiricamente; estes métodos utilizam um amplo conjunto de campos de força clássicos parametrizados que reproduzem um conjunto determinado experimentalmente ou por simulação *ab initio*. Através destes métodos de campo de força é possível simular com milhões de átomos com um tempo reduzido, com relação aos métodos comentados anteriormente.

Neste trabalho, iremos utilizar o método de *Tight Binding* para dinâmica eletrônica do fulereno, por simplificação e ter um custo computacional mais acessível, também levaremos em consideração, a excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido (*fônon*). Alguns trabalhos evidenciam a relação de regimes não lineares com o tempo de resposta para fenômenos de transporte [3, 4], essa relação será o foco do nosso trabalho.

## 1.1. Fulerenos

Desde 1966 cálculos teóricos demonstravam a possibilidade da existência de “gaiolas” exclusivamente formada por carbonos [5]. Mas somente em 1985, Kroto *et al.* conseguiu comprovar experimentalmente a existência de tais compostos [6]. Nesse experimento, uma placa de grafite foi submetida a um laser pulsado de alta frequência e os agregados gerados no plasma foram analisados por espectrometria de massas, como mostrado na Figura 1.1. O experimento mostrou a formação de moléculas grandes constituídas exclusivamente por átomos de carbono, com fórmula  $C_n$ , com  $30 \leq n \leq 90$ .

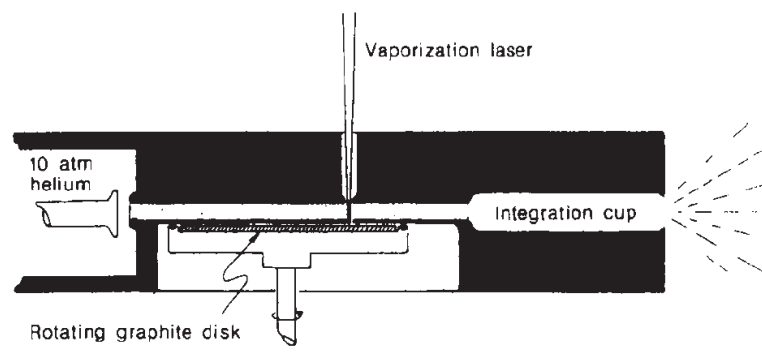


Figura 1.1.: Estrutura do experimento realizado por Kroto [6].

O *fullerene*, como foi nomeada a estrutura, teve esse nome em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller (1885-1983), criador de domos geodésicas semelhantes, uma esfera fechada com cavidade oca, sendo a mesma geometria da bola de futebol. Com a descoberta acidental de moléculas “gaiolas” estáveis com 60 átomos de carbono, Figura 1.2a, em 1996 Kroto foi premiado com o Nobel de Química [7].

A molécula de simetria formada por 60 átomos de carbono, o *buckminsterfulereno*, *hfulereno*[60] ou simplesmente  $C_{60}$  é, sem dúvida, o mais abundante e representativo. O  $C_{60}$  tem a estrutura de um icosaedro truncado não regular de 32 faces (20 hexágonos e 12 pentágonos) com 30 ligações carbono-carbono situadas nos vértices das fusões entre pentágonos e hexágonos [6]. As ligações entre os anéis de seis membros (6-6) têm características de ligações  $\pi$  e são mais curtas (1,38 Å) do que as ligações (6-5) entre os anéis de seis e cinco membros (1,43 Å) que são melhores descritas como ligações simples, como ilustrado na Figura 1.2b [8].

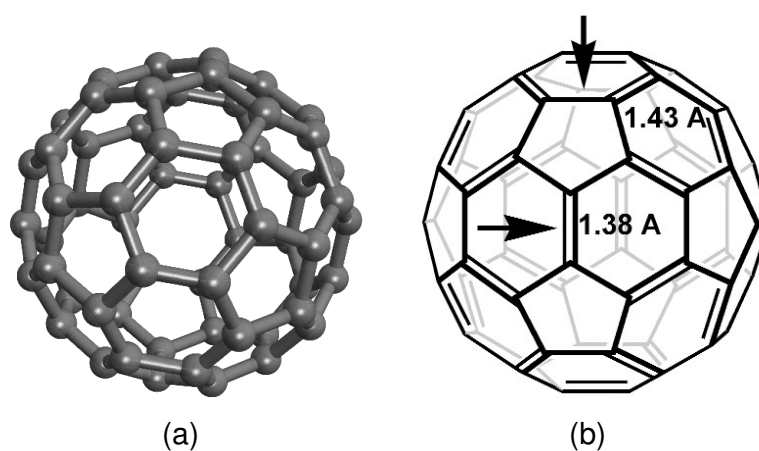


Figura 1.2.: Estrutura do Fullereno  $C_{60}$ : (a) Arranjo molecular. (b) Tamanho das ligações [8].

## 1.2. Método de Obtenção

O experimento realizado em 1985, ver Figura 1.1, chamado de ablação a laser, consistia na vaporização de um disco de grafite através de um laser sob um fluxo supersônico de gás hélio [6]. A mistura de hélio e aglomerados de carbono formada a partir de átomos arrancados do disco seguia então para um espectrômetro de massa. Nesse experimento foi

verificado uma abundância de molécula contendo 60 carbonos e outra menos abundante contendo 70 carbonos, juntamente de outras moléculas [9].

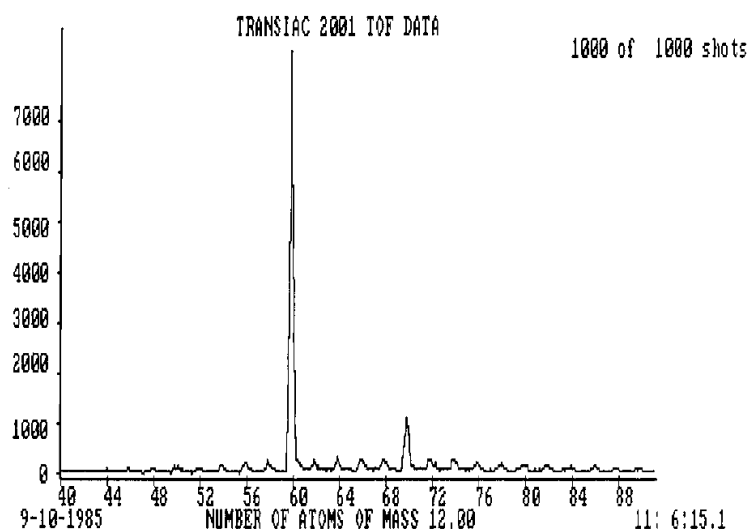


Figura 1.3.: Medida de espectroscopia de massa, realizado sobre o experimento de 1985 [9].

Em 1990, Taylor[10], especialista em cromatografia, foi capaz de obter amostras de  $C_{60}$  e  $C_{70}$  puros, em quantidades mínimas, mas sendo suficiente para a análise espectroscópica e propriedades químicas. Varetas de grafite foram resistivamente aquecidas num recipiente de depósito de fumo de carbono, sob Argônio, entre 37-75 Torr. Deste processo resultavam  $C_{60}$  e  $C_{70}$  puros a partir de processo cromatográfico, com decantação.

No entanto, Krätschmer *et al.*, desenvolveram um método na qual era possível um rendimento maior na extração do fulereno. O método desenvolvido por Krätschmer *et al.* consiste na aplicação de um arco voltáico entre tubos de grafite de alta pureza em uma atmosfera de hélio a uma pressão de 100-200 Torr [11]. O esquema experimental é ilustrado pela figura 1.4. A temperatura necessária para a formação dos fulerenos é cerca de 2500 °C. O rendimento do fulereno[ $C_{60}$ ] na fuligem produzida pelo processo é de cerca de 5%. Este método permite a obtenção de gramas de  $C_{60}$  e produz, ainda,  $C_{70}$  e fulerenos superiores (o total de fulerenos produzido é cerca de 10-15%) [10].

Este processo de sintetizar o  $C_{60}$  e  $C_{70}$  utilizado pelo grupo alemão, atualmente é um dos principais processos utilizados para obtenção de fulerenos, sendo separados através de método de cromatografia [11].

Outros métodos, menos usuais, além do método de Krätschmer *et al.* para obtenção de fulerenos, são descritos na literatura, com destaque para aqueles representados pela combustão do benzeno em uma atmosfera deficiente de oxigênio [12] e pela condensação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos por desidrogenação ou desidro-halogenação [13].

Os métodos citados anteriormente, são do modelo *top-down*<sup>2</sup>: consiste em partir de es-

<sup>2</sup>de cima pra baixo

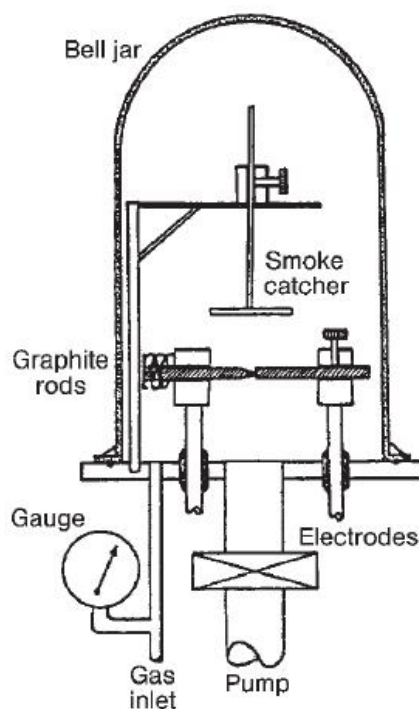


Figura 1.4.: Esquema experimental para obtenção de fulereno desenvolvido por Krätschmer [5].

calas maiores e chegar em escalas nanométricas por meio de ferramentas de controle externa. Mas temos também o modelo *bottom-up*<sup>3</sup>: remete-se ao processo de auto-montagem. Utilizando o modelo *bottom-up* para obtenção do fulereno, devemos dispor de uma monocamada plana de átomos de carbono fortemente empacotados em uma rede bi-dimensional (2D), esta folha de carbono chama-se grafeno que pode ser obtida por processo de esfoliação, que por sua vez, será a matriz para a formação do fulereno. O grafeno, pode originar outras estruturas, pois “embrulhando” obtemos o fulereno (0D), “enrolando” formamos os nanotubos (1D) e empilhando conseguimos a grafite (3D). O esquema para obtenção destas três estruturas a partir do grafeno pode ser visualizado na Figura 1.5 [14].

### 1.3. Características

O  $C_{60}$  é um icosaedro truncado, no qual os 60 átomos de carbono estão dispostos em cada um dos vértices, entre dois hexágonos e um pentágono. Todos os sítios de carbono na molécula de  $C_{60}$  são completamente equivalentes, como os elétrons do nível de valência fazendo duas ligações simples C-C (ligação  $\sigma$ ) e uma ligação dupla C=C (uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ ). A curvatura da superfície da molécula impede que as três ligações tipo  $\sigma$  assumam uma hibridização puramente  $sp^2$ , adicionando características de uma hibridização  $sp^3$  a estes orbitais. A ligação  $\pi$  corresponde a um elétron em um orbital  $p_z$ , perpendicular

<sup>3</sup>de baixo pra cima

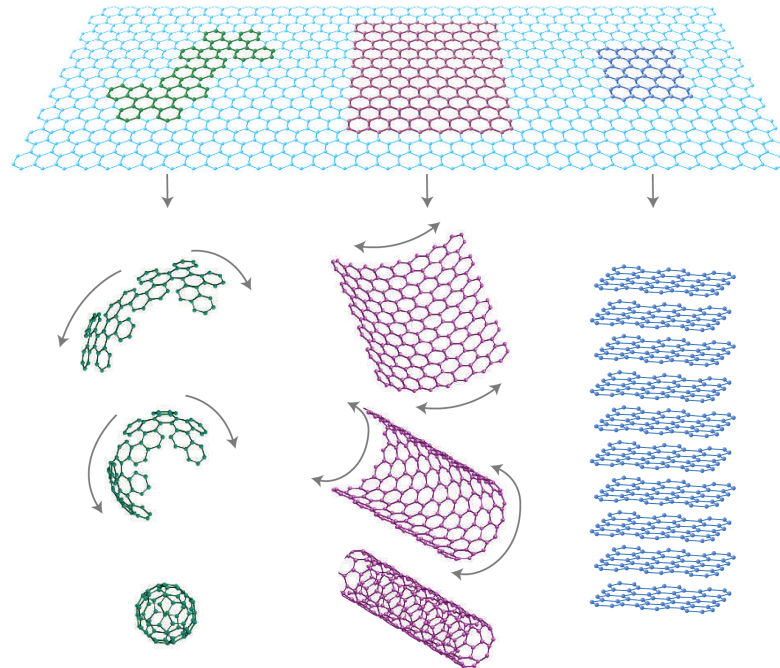


Figura 1.5.: Obtenção do Fulereno(esq.), nanotubo e grafite(dir.) a partir do grafeno [14].

à superfície.

A curvatura da superfície também é responsável pelo aumento da distância interatômica nas ligações simples e diminuição da distância nas ligações duplas com relação à folha de grafeno. [5, 15, 16].

## 1.4. Aplicações

O fulereno vem sendo estudado para diversos fins, mas algumas áreas merecem destaque, como:

- **Ciência dos Materiais:** A limitação óptica é um fenômeno não linear no qual a absorção de um material aumenta e a transmissão diminui à medida que a intensidade da radiação incidente aumenta. O fulereno tem sido extensamente investigado para aplicação em limitação óptica, pois uma das primeiras descobertas na área foi a de que a transmissão por soluções de fulerenos diminui com o aumento da intensidade da luz incidente [17, 18].
- **Aplicações na Medicina:** O fulereno vem sendo estudado para que o mesmo seja funcionalizado para diversos fins medicinais, o mais evidente atualmente é na utilização para o combate de tumores, esses estudos já vem sendo realizados *in vivo* [19], mas um dos problemas deparados é com relação a toxicidade do fulereno. Estudos recentes revelaram que a administração oral do fulereno prolongou o tempo de vida de ratos por quase 100% sem apresentar efeitos tóxicos [20].

## 2. DINÂMICA ELETRÔNICA

### 2.1. Rede Cristalina

Podemos caracterizar um cristal por uma estrutura regular repetida periodicamente, sendo a menor unidade desta estrutura chamada de *célula primitiva* [21]. Células primitivas idênticas são dispostas periodicamente preenchendo todo o volume do cristal, dando origem a sua periodicidade. Como consequência desta periodicidade é a invariância da rede frente a translações sobre distâncias que sejam múltiplos inteiros do período da rede. No entanto, para isto seja verdade, temos que estar diante de um cristal ideal infinito ou que tenha sido submetido a condições de contornos periódicas. Admitiremos um vetor  $\mathbf{R}$  que descreva as operações de simetria da rede, que são: *translações primitivas*, ou *translações da rede*, na forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

sendo os  $n_i$  números inteiros e os  $\mathbf{a}_i$  vetores-base não-coplanares, chamados de *vetores primitivos*. O conjunto de todos os  $\mathbf{R}$  leva a todos os pontos equivalentes da rede.

### 2.2. Equação de Schrödinger para elétrons em um potencial periódico

Tratando-se de um cristal perfeito, os íons estão dispostos em um arranjo periódico e regular, portanto, devemos considerar o problema de um elétron na presença de um potencial  $V(\mathbf{r})$  com a periodicidade da rede, então:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

para todo  $\mathbf{R}$  da rede. Podemos notar claramente pela Figura 2.1, que temos um potencial periódico cristalino unidimensional, que pode ser escrito da seguinte forma:  $V(x+a) = V(x)$ .

Para o problema de elétrons em sólidos, estamos diante de um problema de muitos corpos, pois além do termo de interação entre os elétrons e o núcleo, o hamiltoniano completo contém termos de interação elétron-elétron. Utilizando a aproximação de elétron-independente, estas interações são representadas por um potencial efetivo para um elétron  $V(\mathbf{r})$ . Independente da forma específica do potencial efetivo para um elétron, estando

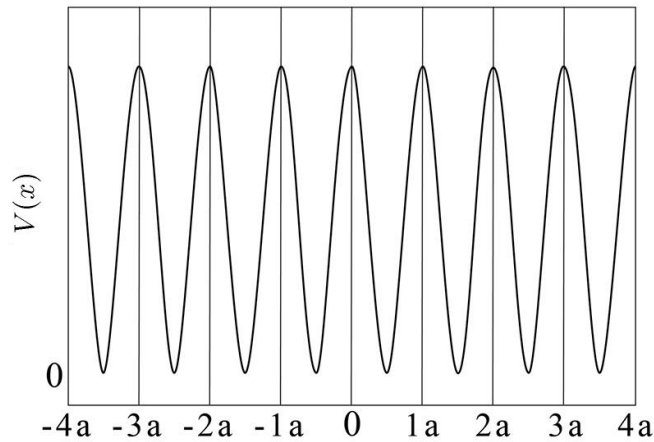


Figura 2.1.: Representação esquemática do potencial periódico cristalino unidimensional.

diante de um cristal perfeitamente periódico, este potencial deve satisfazer a equação 2.2. Analisaremos as propriedades gerais da equação de Schrödinger para um único elétron em um potencial periódico:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

esta equação incorpora o potencial dos íons da rede e o potencial médio Coulombiano devido aos outros elétrons. O potencial  $V(\mathbf{r})$  atua sobre um elétron na posição  $\mathbf{r}$ , e portanto, não só o potencial, mas todo o Hamiltoniano irá satisfazer a condição de periodicidade:

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

## 2.3. Rede Recíproca

A rede recíproca é descrita pelo conjunto de pontos dados pelo vetores, na seguinte forma:

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

sendo os  $m_i$  números inteiros e os  $\mathbf{b}_i$  relacionados com os  $\mathbf{a}_i$ , de acordo com a relação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.6)$$



sendo  $\delta_{ij}$  a função delta de Kronecker. De maneira explícita, temos:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_i &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \\ \mathbf{a}_i &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_j \times \mathbf{b}_k}{\mathbf{b}_i \cdot (\mathbf{b}_j \times \mathbf{b}_k)}\end{aligned}\quad (2.7)$$

As células obtidas com os vetores  $\mathbf{b}_i$  são as células da rede recíproca, essas células são chamadas de Zonas de Brillouin [21, 22]. Utilizando as equações 2.1 e 2.5 e a condição 2.6, temos:

$$\begin{aligned}\mathbf{R} \cdot \mathbf{K} &= (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot (m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3) \\ &= 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \\ &= 2\pi N\end{aligned}\quad (2.8)$$

como  $n_i$  e  $m_i$  são números inteiros, logo,  $N$  também assim o será. Para todo  $\mathbf{R}$ , que para um dado  $\mathbf{K}$ , que satisfaça a equação 2.8, pertence a um plano normal a  $\mathbf{K}$ , portanto,  $\mathbf{K}$  pode ser utilizado para indicar um conjunto de planos da rede definida por  $\mathbf{R}$ .

A rede recíproca é de fundamental importância para a análise estrutural de sólidos através dos espectros de difração.

## 2.4. Teorema de Bloch

Os estados estacionários da equação 2.3 têm uma propriedade importante como consequência geral da periodicidade do potencial  $V$ , dado pelo seguinte teorema devido a Felix Bloch [22]:

*Teorema 2.4.1.* - Os autoestados de  $\psi$  da Hamiltoniana monoelétrica  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ , podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede de Bravais:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

sendo,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

para todo  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais. Através das equações 2.9 e 2.10, temos:

$$\begin{aligned}
 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \\
 &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \\
 &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

O teorema de Bloch é as vezes expresso da seguinte forma: os autoestados de  $H$  podem ser escolhidos de modo que, associado a cada  $\psi$ , esteja um vetor de onda  $\mathbf{k}$  de tal forma que

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \tag{2.12}$$

para todo  $\mathbf{R}$  na rede de Bravais.

Os elétrons, cujos estados são descritos pela equação 2.12, são chamados de elétrons de Bloch.

Partindo da periodicidade do potencial, é importante analisarmos o operador translação  $T_R$ , quando aplicado sobre uma função  $f(\mathbf{r})$  qualquer, altera o argumento da função em um período  $\mathbf{R}$ , logo,  $T_R f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Portanto,

$$\begin{aligned}
 T_R \psi &= H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\
 &= H(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\
 &= H T_R \psi
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Através da equação 2.13, vemos que  $T_R$  e  $H$  comutam, ou seja, existe um conjunto completo de funções  $\psi(\mathbf{r})$  que são autofunções comuns desses operadores [23].

Logo, cada função de Bloch satisfaz:

$$H\psi = \varepsilon\psi \tag{2.14}$$

$$T_R \psi = c(\mathbf{R})\psi \tag{2.15}$$

sendo  $c(\mathbf{R})\psi$  um número complexo. Para sucessivas aplicações de translação, temos:

$$\psi(\mathbf{r} + n\mathbf{R}) = (T_R)^n \psi(\mathbf{r}) = (c(\mathbf{R}))^n \psi(\mathbf{r}) \tag{2.16}$$

e

$$|\psi(\mathbf{r} + n\mathbf{R})| = |c(\mathbf{R})|^n |\psi(\mathbf{r})| \tag{2.17}$$

Podemos notar a partir da equação 2.17 que  $|c(\mathbf{R})| = 1$ , pois  $\psi(\mathbf{r})$  não é identicamente

nula, ou seja, existe pelo um  $\mathbf{r}$  tal que  $\psi(\mathbf{r}) \neq 0$ . Mas, se  $|c(\mathbf{R})| > 1$ , teríamos:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} |\psi(\mathbf{r} + n\mathbf{R})| = +\infty \quad (2.18)$$

sendo  $|c(\mathbf{R})| < 1$ , obteríamos:

$$\lim_{n \rightarrow -\infty} |\psi(\mathbf{r} + n\mathbf{R})| = +\infty \quad (2.19)$$

Não é aceitável na mecânica quântica, que tenhamos funções de onda  $\psi(\mathbf{r})$  tendendo para o infinito, ficando esclarecido a razão para que  $|c(\mathbf{R})| = 1$  e concluímos que os autovalores de  $T_R$  têm a seguinte forma:

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\theta}, \text{ com } \theta \in \mathbb{R} \quad (2.20)$$

Substituindo a equação 2.20 na 2.15, teremos:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Logo o valor de  $\theta$  nos permite classificar as funções de Bloch. Sendo  $\mathbf{R}$  um vetor geral da rede de Bravais, escrito na forma da equação 2.1, consideremos que  $\mathbf{a}_i$  sejam os três vetores primitivos para a rede de Bravais, podemos escrever  $c(\mathbf{a}_i)$  como sendo:  $c(\mathbf{a}_i) = e^{(2\pi i x_i)}$  logo,

$$c(\mathbf{R}) = c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3} \quad (2.22)$$

em que a equação 2.22 equivalente à:  $c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  com  $\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$ , como  $\mathbf{b}_i$  são vetores da rede recíproca que satisfazem a equação 2.6. Portanto, comprovamos o teorema de Bloch,

$$T_R \psi = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R}) \psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Com isso, o Teorema de Bloch descreve muito bem a extensividade da função de onda sobre toda a rede.

## 2.5. Funções de Wannier

Considerando uma função de  $\mathbf{k}$  para  $\mathbf{r}$  fixo,  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é periódico na rede recíproca. Logo, podemos representar  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  em expansão de série de Fourier em ondas planas com vetores de onda na rede direta (pois são vetores de onda na recíproca da rede recíproca). Então, para qualquer  $\mathbf{r}$  fixo, definimos:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \quad (2.24)$$

Os coeficientes na soma dependem de  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$ , pois para cada  $\mathbf{r}$ ,  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função diferente no qual  $\mathbf{k}$  está sendo expandido.

As funções  $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  na expansão são chamadas de *funções de Wannier*, que são coeficientes de Fourier e são obtidos pela transformada de Fourier inversa:

$$\begin{aligned} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

O somatório na equação 2.25 se dá sobre todos os vetores da primeira zona de Brillouin e  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  é um fator de normalização.

As funções  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  têm a periodicidade da rede logo, as funções  $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  só dependem da diferença  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ , então podemos representar da seguinte forma [24]:

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.26)$$

Cada função de Wannier está no centro de uma célula primitiva; as funções de Wannier em diferentes bandas (índice  $n$ ) ou diferentes sítios, são ortogonais:

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{nn'} \quad (2.27)$$

Como o conjunto completo de funções de Bloch pode ser escrito como combinações lineares das funções de Wannier, portanto, funções de Wannier  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  para todo  $n$  e  $\mathbf{R}$  formam um conjunto ortogonal completo.

Funções de Bloch são ondas planas moduladas pela periodicidade da rede, em que a probabilidade de um elétron descrito por  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é a mesma para todos os pontos equivalentes da rede, estes estados de Bloch são chamados de *estados estendidos*. As funções de Wannier são localizadas em pontos individuais da rede e representam muito bem as ligações.

Para a caracterização de propriedades eletrônicas de sólidos, podemos utilizar as duas descrições.

## 2.6. Método de Tight-Binding

O Método de *Tight-Binding* (em português, Ligação Forte) é baseado na representação dos estados quânticos de uma partícula no cristal como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos, ou seja, a descrição está baseada no método conhecido como *combinação linear de orbitais atômicos* (ou *linear combination of atomic orbitals* - LCAO).

Podemos associar as funções de Wannier a *estados* de Wannier no espaço de Hilbert, para utilizarmos como base para representarmos o hamiltoniano.

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rightarrow |\mathbf{R}n\rangle \quad (2.28)$$

Tendo as mesmas propriedades da equação 2.27:

$$\langle \mathbf{R}n | \mathbf{R}'n' \rangle \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{nn'} \quad (2.29)$$

$$\sum_{\mathbf{R}n} |\mathbf{R}n\rangle \langle \mathbf{R}n| = 1 \quad (2.30)$$

Podemos escrever o hamiltoniano a partir das equações 2.29 e 2.30:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{R}'n'} \sum_{\mathbf{R}n} |\mathbf{R}'n'\rangle \langle \mathbf{R}'n'| H |\mathbf{R}n\rangle \langle \mathbf{R}n| \\ &= \sum_{\mathbf{R}'n'} \sum_{\mathbf{R}n} |\mathbf{R}'n'\rangle H_{\mathbf{R}'n',\mathbf{R}n} \langle \mathbf{R}n| \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\text{sendo } H_{\mathbf{R}'n',\mathbf{R}n} \equiv \langle \mathbf{R}'n'| H |\mathbf{R}n\rangle \quad (2.32)$$

Dessa forma, os estados de um elétron no sistema podem ser representados como uma combinação linear desses orbitais atômicos:

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{R}n} C_{\mathbf{R}n} |\mathbf{R}n\rangle \quad (2.33)$$

Partindo da equação de Schrödinger, o hamiltoniano é dado por:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.34)$$

sendo  $E$  energia; e utilizando a equação 2.33 e a completeza 2.30, projetaremos a equação 2.34 no espaço dos estados atômicos:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}'n'} \sum_{\mathbf{R}n} |\mathbf{R}'n'\rangle \langle \mathbf{R}'n'| H |\mathbf{R}n\rangle \langle \mathbf{R}n| \psi\rangle &= \sum_{\mathbf{R}'n'} \sum_{\mathbf{R}n} E |\mathbf{R}'n'\rangle \underbrace{\langle \mathbf{R}'n'| \mathbf{R}n\rangle}_{\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} \delta_{n'n}} \langle \mathbf{R}n| \psi\rangle \\ &= E \sum_{\mathbf{R}'n'} |\mathbf{R}'n'\rangle \langle \mathbf{R}'n'| \psi\rangle \\ \sum_{\mathbf{R}n} \langle \mathbf{R}'n'| H |\mathbf{R}n\rangle \langle \mathbf{R}n| \psi\rangle &= E \langle \mathbf{R}'n'| \psi\rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

Analisando o termo  $\langle \mathbf{R}'n'| \psi\rangle$  da equação 2.35 utilizando a equação 2.33, temos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}'n'| \psi\rangle &= \sum_{\mathbf{R}n} C_{\mathbf{R}n} \underbrace{\langle \mathbf{R}'n'| \mathbf{R}n\rangle}_{\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} \delta_{n'n}} \\ &= C_{\mathbf{R}'n'} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Recorrendo as equações 2.32 e 2.36, podemos reescrever a equação 2.35 da seguinte maneira:

$$\sum_{\mathbf{R}_n} H_{\mathbf{R}'n', \mathbf{R}_n} C_{\mathbf{R}_n} = E C_{\mathbf{R}'n'} \quad (2.37)$$

Utilizando a aproximação de *Tight Binding* para o fulereno e levando em conta o *hopping* (t) somente entre primeiros vizinhos, podemos escrever o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = -t \sum'_{i \neq j} (a_i^\dagger a_j + a_i a_j^\dagger) \quad (2.38)$$

na qual a linha no somatório indica que a soma é restrita a sítios diretamente conectados e o operador  $a_i^\dagger$  ( $a_j$ ) cria (aniquila) um elétron na posição  $\mathbf{R}_i$  e  $\mathbf{R}_j$  respectivamente.

### 3. INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON

No capítulo anterior, analisamos apenas as relações que surgem devido a periodicidade da rede (potencial), mas para obtermos uma descrição de sólidos mais próximo da realidade, faz-se necessário a inclusão da relação entre a função eletrônica e os modos vibracionais de toda a rede, que é chamada interação *interação elétron-fônon*. As interações entre fônons (fônon-fônon) e entre o elétron com outros elétrons (elétron-elétron) não foram consideradas.

Para analisarmos os efeitos da interação elétron-fônon, é necessário a modelagem da dinâmica através de equações de evolução quânticas discretas não-lineares, utilizaremos neste trabalho, a equação não-linear discreta de Schrödinger.

A equação não-linear de Schrödinger (DNSe)<sup>1</sup>, já foi utilizada em várias áreas da física [25, 26, 27, 28, 29]. Demonstramos a DNSe com base no trabalho de Holstein [30], em que é feita uma análise da propagação de um *polaron*<sup>2</sup> em um cristal molecular.

Para encontrarmos as equações de evolução para o sistema, temos que começar pelo cálculo do operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , que será escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{H}_f + \hat{H}_e + \hat{H}_i \quad (3.1)$$

sendo  $\hat{H}_f$  o hamiltoniano devido a vibração da rede,  $\hat{H}_e$  o hamiltoniano da energia eletrônica e  $\hat{H}_i$  o hamiltoniano da interação elétron-fônon.

Para o termo  $\hat{H}_f$ , podemos considerar que os íons de massa  $M$  do sólido, estão distribuídos pelos sítios da rede cristalina e todos oscilam em torno do seu ponto de equilíbrio com a mesma frequência  $\omega$  neste caso, estamos diante de um oscilador harmônico simples, no qual o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}_f = \sum_j \left[ \frac{1}{2M} \hat{P}_j^2 + \frac{M\omega^2}{2} \hat{X}_j^2 \right] \quad (3.2)$$

sendo  $\hat{X}_j$  o operador deslocamento do  $j$ -ésimo íon em relação à sua posição de equilíbrio, no espaço das posições toma a forma do seu autovalor  $x_j$ ;  $\hat{P}_j$  é o operador momento angular do  $j$ -ésimo sítio da rede, no espaço das posições se torna  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$ .

O  $\hat{H}_e$  terá dois termos: um devido à energia de formação do átomo  $j$ -ésimo e o outro

<sup>1</sup> *Discrete Nonlinear Schrödinger equation*

<sup>2</sup> uma quase partícula, como se fosse um elétron revestido de fônons virtuais.

surgirá devido a energia gerada pelo salto do elétron do sítio  $j$  para os sítios vizinhos, energia mais conhecida como *energia de hopping*. Vamos utilizar a simplificação que a rede não possui desordem, então  $\varepsilon_j$  serão todos iguais à  $\varepsilon$  e os  $V_{j+1,j}$  iguais à  $V$ .

$$\hat{H}_e = \sum_{j=1}^N \left[ \varepsilon \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j + V \left( \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_{j+1} + \hat{C}_j \hat{C}_{j+1}^\dagger \right) \right] \quad (3.3)$$

$\hat{C}_j^\dagger$  é o operador criação e o  $\hat{C}_j$  é o operador aniquilação de um elétron no sítio  $j$ .

O último termo do hamiltoniano, equação 3.1, é devido a energia do elétron tentar deformar a vibração do íon, que é a *interação elétron-fônon* [30].

$$\hat{H}_i = E \sum_{j=1}^N \hat{X}_j \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j \quad (3.4)$$

$E$  é um parâmetro de energia, que em produto com  $x_j$ , fornece a energia eletrônica no sítio  $j$ .

Agora podemos reescrever o hamiltoniano do sistema, equação 3.1, recorrendo as equações 3.2, 3.3 e 3.4 [31]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \sum_{j=1}^N \hat{P}_j^2 + \frac{M\omega^2}{2} \sum_{j=1}^N \hat{X}_j^2 + \sum_{j=1}^N \varepsilon \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j + V \sum_{j=1}^N (\hat{C}_j^\dagger \hat{C}_{j+1} + \hat{C}_j \hat{C}_{j+1}^\dagger) + E \sum_{j=1}^N \hat{X}_j \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j \quad (3.5)$$

Podemos representar um estado neste sistema, como uma superposição de funções de onda localizadas  $\phi_j$ , como mostramos na seção 2:

$$\psi(\mathbf{r}, x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N a_j(x_1, \dots, x_N) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{ja}, x_j) \quad (3.6)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N a_j(x_1, \dots, x_N) \phi_j \quad (3.7)$$

A função de onda  $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{ja}, x_j)$  está localizada no sítio  $j$  da rede e  $\mathbf{a}$  é um vetor da rede de Bravais dependente de  $x_j$ . Já os coeficientes das funções de onda,  $a_j(x_1, \dots, x_N)$ , que são as amplitudes de probabilidades eletrônicas do  $j$ -ésimo sítio, para todo  $j$ , dependem de todas as coordenadas internucleares.



### 3.1. Equação Não-Linear de Schrödinger com aproximação adiabática

Iremos considerar que as vibrações da rede ( $x_j$ ) atingem o equilíbrio mais rapidamente do que a evolução eletrônica, ou seja, faremos uma aproximação adiabática com isso, podemos desprezar a energia cinética da rede e podemos escrever o hamiltoniano da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \frac{M\omega^2}{2} \sum_{j=1}^N x_j^2 + \varepsilon \sum_{j=1}^N \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j + V \sum_{j=1}^N (\hat{C}_j^\dagger \hat{C}_{j+1} + \hat{C}_j \hat{C}_{j+1}^\dagger) + E \sum_{j=1}^N \hat{X}_j \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j \quad (3.8)$$

Utilizando a equação 3.6 e 3.8 encontraremos  $\hat{H}\psi$ :

$$\hat{H}\psi = \frac{M\omega^2}{2} \sum_j x_j^2 a_j \phi_j + \varepsilon \sum_{j=1}^N a_j \phi_j + V \sum_j (a_{j+1} \phi_j + a_j \phi_{j+1}) + E \sum_j a_j \phi_j \quad (3.9)$$

Tomaremos o conjugado da equação 3.6, logo:

$$\psi^* = \sum_i a_i^* \phi_i^* \quad (3.10)$$

Utilizando a equação 3.10 na equação 3.9 e tomando a integral sobre toda rede:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} &= \sum_{ij} \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 (a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r}) + \sum_{ij} \varepsilon (a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{ij} V a_i^* (a_{j+1} + a_{j-1}) \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} + \\ &+ \sum_{ij} E x_j a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Considerando as integrais de *overlap*<sup>3</sup> nulas e sendo  $\psi$  uma função também normalizada, temos:

$$\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1 \quad \implies \sum_j |a_j|^2 = 1 \quad (3.12)$$

$$\int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (3.13)$$

Podemos assim, a partir da equação 3.12 e equação 3.13, verificar que o termo  $\sum_{ij} \varepsilon (a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r})$  será uma constante e como as propriedades físicas do potencial não se alteram com a adição de constantes, podemos então fazer o  $\varepsilon$  ser nulo, sem perda de generalidade.

<sup>3</sup>Sobreposição das funções de onda.

Reescrevendo a equação 3.11 utilizando as equações 3.12 e 3.13:

$$H_1 \equiv \sum_j \left\{ \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 + V [a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1})] + E x_j a_j^* a_j \right\} \quad (3.14)$$

Na aproximação adiabática, ainda temos que encontrar os  $x_j$  que minimizem a energia  $H_1$ . Considerando  $\hbar = 1$  e  $\chi = \frac{E^2}{M\omega^2}$  que é o parâmetro que modula a não-linearidade, encontramos finalmente a equação DNSe da forma mais conhecida (*Vide* Apêndice A):

$$i\dot{a}_j = V (a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad (3.15)$$

A equação não-linear discreta de Schrödinger com aproximação adiabática considera que as vibrações da rede alcançam o equilíbrio mais rápido do que a evolução eletrônica porém, no nosso trabalho não faremos essa aproximação portanto, devemos utilizar a equação não-linear discreta de Schrödinger sem aproximação adiabática.

A equação 3.15 é uma equação que possui instabilidade modulacional, pois esta é muito sensível frente a valores de  $\chi$  muito próximos, fazendo assim, com que a função de onda esteja localizada ou estendida [32].

## 3.2. Equação Não-Linear de Schrödinger sem aproximação adiabática

Nesta seção iremos desenvolver o hamiltoniano completo descrito na equação 3.5, começaremos encontrando  $\hat{H}\psi$ , recorreremos a equação 3.6 para isso:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi = & -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} a_j \phi_j + \frac{M\omega^2}{2} \sum_j x_j^2 a_j \phi_j + \epsilon \sum_j a_j \phi_j + \\ & + V \sum_j (a_{j+1} \phi_j + a_j \phi_{j+1}) + E \sum_j a_j \phi_j \end{aligned} \quad (3.16)$$

Agora, poderemos encontrar o hamiltoniano na primeira quantização, como sendo:

$$\begin{aligned} H_1 & \equiv \int \psi^* d\mathbf{r} \hat{H} \int \psi d\mathbf{r} \\ & = \sum_{j,i} -\frac{\hbar^2}{2M} \int a_i^* \phi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} a_j \phi_j d\mathbf{r} + \sum_{j,i} \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 \left( a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \right) + \\ & + \sum_{j,i} \epsilon \left( a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \right) + \sum_{j,i} V \left( a_i^* (a_{j+1} + a_{j-1}) \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \right) + \\ & + \sum_{j,i} E \left( x_j a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Analisando a primeira integral ( $\int a_i^* \phi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} a_j \phi_j d\mathbf{r}$ ) da equação 3.17 com integração por partes temos:

$$\int a_i^* \phi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} a_j \phi_j d\mathbf{r} = \int \psi^* \frac{\partial^2}{\partial x_j} \psi d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

$$\int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j} d\mathbf{r} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \Big| - \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x_j} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

Como as funções  $\psi$  e  $\psi^*$  diminuem rapidamente nos limites de integração, então o primeiro termo da equação 3.19 é nulo. Então podemos reescrever a equação 3.17, utilizando também a condição de ortonormalidade descrito nas equações 3.12 e 3.13 da seguinte maneira:

$$H_1 = \sum_j \left[ \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial a_j^*}{\partial x_j} \frac{\partial a_j}{\partial x_j} + \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 + Va_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + Ex_j a_j^* a_j \right] \quad (3.20)$$

Encontrado o valor médio do hamiltoniano, podemos agora encontrar as equações de movimento através das relações canônicas e o teorema de Ehrenfest, equações A.13 e A.17, também usaremos as unidades naturais ( $\hbar = 1$ ),  $p_j$  é o momento dos íons do  $j$ -ésimo sítio, que será definido pela equação clássica  $p_j = M\dot{x}_j$  (Vide Apêndice B):

$$i\dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) + Ex_j a_j \quad (3.21)$$

$$\ddot{x}_j = -\omega^2 x_j - \frac{E}{M} |a_j|^2 \quad (3.22)$$

A equação 3.21 descreve a evolução temporal da amplitude de probabilidade eletrônica do  $j$ -ésimo sítio, e a equação 3.22 é a evolução temporal da vibração do  $j$ -ésimo sítio da rede, porém, existe uma interação entre as duas equações, por essa razão, são chamadas de *equações acopladas*. O último termo de ambas equações representa a interação elétron-fônon.

Podemos notar que a equação 3.22 descreve um oscilador harmônico forçado e para tornar o sistema mais realista possível, adicionaremos na equação 3.22 um termo de amortecimento ( $-\alpha\dot{x}_j$ ). Por simplificação, desprezaremos a segunda derivada temporal, método proposto por Kenkre e Wu, pois ultrapassando a aproximação adiabática, o termo não-linear eficaz tem sido demonstrado que corresponde a um processo de relaxação de Debye [25].

$$\begin{aligned} \ddot{x}_j &= -\omega^2 x_j - \frac{E}{M} |a_j|^2 - \alpha\dot{x}_j \\ \dot{x}_j &= \frac{\omega^2 x_j}{\alpha} - \frac{E}{\alpha M} |a_j|^2 \end{aligned} \quad (3.23)$$

fazendo  $\tau = \frac{\alpha}{\omega^2}$  e  $\chi = \frac{E^2}{M\omega^2}$ , podemos reescrever a equação 3.23 da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\dot{x}_j &= -\frac{\omega^2}{\alpha} \left( x_j + \frac{E}{\omega^2 M} |a_j|^2 \right) \\ \dot{x}_j &= -\frac{1}{\tau} \left( x_j + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right)\end{aligned}\tag{3.24}$$

Utilizaremos o modelo de equação não-linear com não-linearidade ( $\chi$ ) e retardo ( $\tau$ ), pois esclarece a localização do pacote de onda eletrônico e também consegue descrever o fenômeno de *self-trapping*<sup>4</sup> [33, 34] sem considerar que as vibrações da rede atingem o equilíbrio mais rápido do que a evolução eletrônica. Alguns trabalhos mostram que a não-linearidade desempenha um papel significativo na dinâmica do pacote de onda eletrônico em estruturas formadas por carbonos [33, 35, 36]. Estudos recentes investigaram a interação elétron-fônon no grafeno que pode ser representada como uma não-linearidade [37, 38].

---

<sup>4</sup>Auto-armadilhamento.

## 4. METODOLOGIA

Iremos analisar o comportamento da função de onda eletrônica para o fulereno  $C_{60}$ , topologia ver figura 1.2a, utilizando métodos numéricos e computacionais. Consideramos que as vibrações da cadeia (*fônons*) não atingem o equilíbrio comparado com a evolução do elétron logo, recorreremos ao caso não adiabático portanto, deveremos utilizar as equações acopladas 3.21 e 3.24

$$i\dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) + Ex_j a_j \quad (4.1)$$

$$\dot{x}_j = -\frac{1}{\tau} \left( x_j + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right) \quad (4.2)$$

sendo que  $|a_j|^2$  representa a probabilidade do elétron formar um átomo com o íon que ocupa o  $j$ -ésimo sítio,  $x_j$  representa o deslocamento do  $j$ -ésimo sítio em relação a sua posição de equilíbrio,  $V$  é a energia cinética do elétron entre os sítios vizinhos (energia de *hopping*), neste trabalho, iremos considerar apenas os primeiros vizinhos;  $E$  é a energia de interação elétron-fônon,  $\tau$  é o tempo de relaxação das vibrações da rede e  $\chi$  é o termo que parametriza a interação elétron-fônon.

O fulereno que iremos analisar, possui 60 sítios equivalentes, distribuídos em 20 hexágonos e 12 pentágonos, como mencionado na seção 1.1. Cada sítio possui três ligações, sendo duas entre um hexágono e pentágono (ligações simples) e a outra entre dois hexágonos (ligações  $\pi$ ). O  $C_{60}$  na natureza, possui ligações hexágono-hexágono ligeiramente mais curtas do que as ligações hexágono-pentágono, ver figura 1.2b, isto leva a uma pequena diferença nas respectivas amplitudes de salto do elétron entre os sítios vizinhos por simplificação, não iremos considerar neste trabalho; iremos considerar  $V = 1$  e as energias de sítio nulas sem perda de generalização.

Resolveremos as equações dinâmicas não-lineares com o pacote de onda distribuído das seguintes maneiras:

- **Hexágono** - em seis sítios que formam um hexágono, figura 4.1a.
- **Pentágono** - em cinco sítios que formam um pentágono, figura 4.1b.
- **Hexágono-Estendido** - em doze sítios que formam um hexágono juntamente com os primeiros vizinhos de cada sítio do hexágono, figura 4.2a.

- **Pentágono-Estendido** - em dez sítios que formam um pentágono juntamente com os primeiros vizinhos de cada sítio do pentágono, figura 4.2b.
- **Hexágono-Duplo** - em dez sítios que formam dois hexágonos "colados", figura 4.3a.
- **Hexágono-Pentágono** - em nove sítios que formam dois hexágonos "colados", figura 4.3b.
- **Hexágono-Oposto** - em doze sítios que formam dois hexágonos diametralmente opostos, figura 4.4a.
- **Pentágono-Oposto** - em dez sítios que formam dois pentágonos diametralmente opostos, figura 4.4b

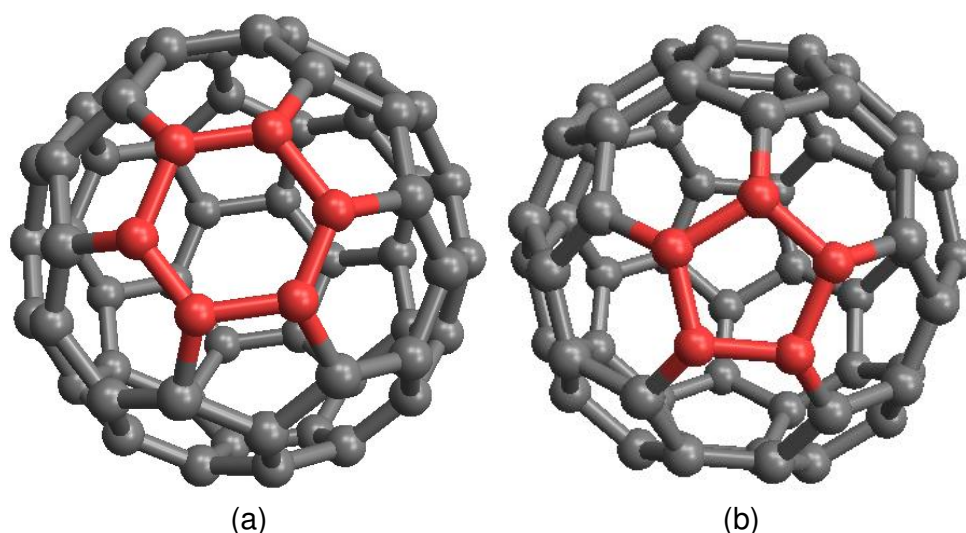


Figura 4.1.: Distribuição do pacote de onda (a) em um Hexágono (b) em um Pentágono.

A estratégia adotada para análise da função de onda eletrônica, foi a caracterização da extensão espacial do pacote de onda definido como participação  $P(t)$  [39], no limite em que  $t$  é suficientemente grande para que o sistema atinja o equilíbrio, ( $t = 10^4$ ), a função participação é definida como o inverso da soma das probabilidades:

$$P(t) = \left[ \sum_{j=1}^N |a_j|^4 \right]^{-1} \quad (4.3)$$

$P(t)$  mede a fração de sítios em que o pacote de onda está distribuído na rede cristalina. Caso o elétron esteja localizado em um único sítio  $m$ , então,  $|a_m|^2 = 1$  e nula para todo  $j \neq m$ , logo a participação fica:

$$|a_j|^2 = \delta_{jm} \Rightarrow P(t) = \frac{1}{0 + \dots + 1 + 0 + \dots} = 1 \quad (4.4)$$

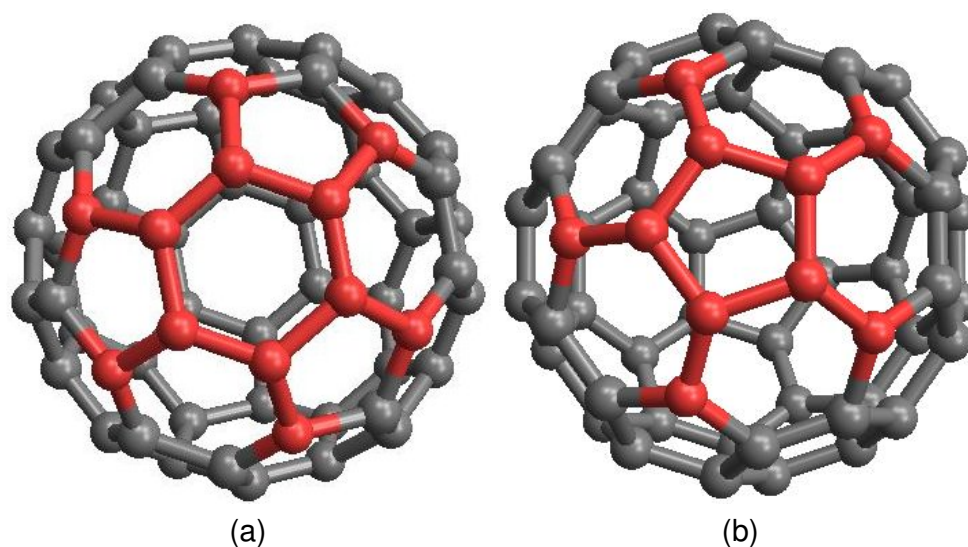


Figura 4.2.: Distribuição do pacote de onda (a) em um Hexágono-Estendido (b) em um Pentágono-Estendido.

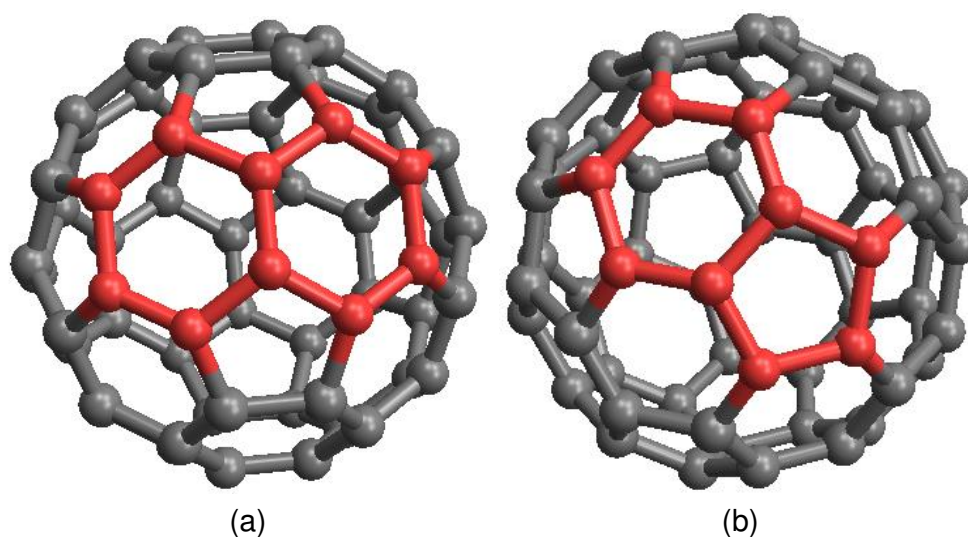


Figura 4.3.: Distribuição do pacote de onda (a) no Hexágono-Duplo (b) no Hexágono-Pentágono.

Caso o elétron esteja distribuído igualmente na rede, a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer sítio será a mesma  $\frac{1}{N}$ , portanto:

$$|a_j|^2 = \frac{1}{N} \Rightarrow P(t) = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{N}\right)^2} = N \quad (4.5)$$

Utilizamos a participação  $P(t)$  dividido pelo número de sítios  $N$   $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para que fique no seguinte intervalo  $\frac{1}{N} \leq \frac{P(t)}{N} \leq 1$ , nos dando assim uma estimativa de porcentagem de sítios

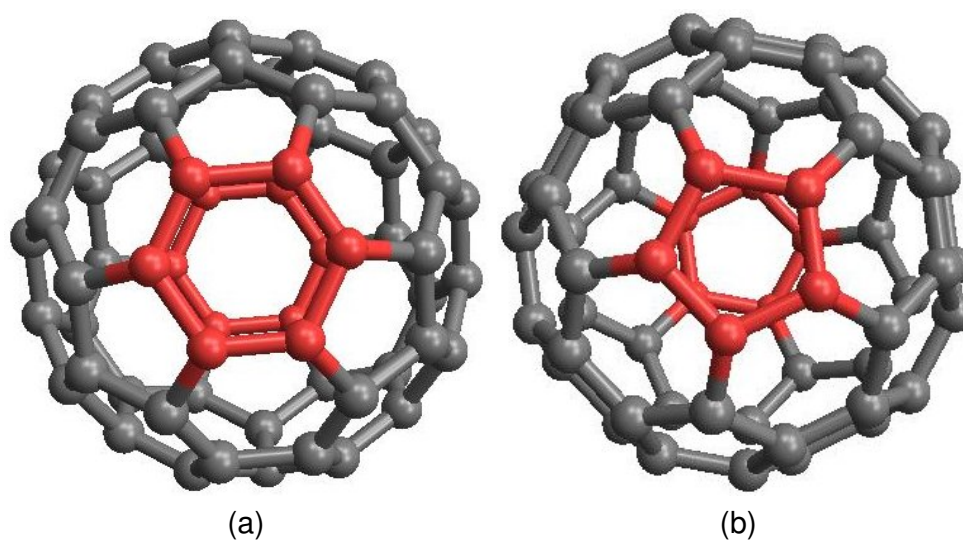


Figura 4.4.: Distribuição do pacote de onda (a) em dois Hexágonos opostos (b) dois Pentágonos opostos.

ocupados pelo elétron. Caso a função de onda esteja concentrada em um único sítio,  $\frac{P(t)}{N}$  converge para  $\frac{1}{60}$ ; caso a função de onda esteja espalhada por toda rede,  $\frac{P(t)}{N}$  converge para 1.

A evolução temporal foi feita através da resolução numérica das equações 4.1 e 4.2 pelo método Runge-Kutta de oitava ordem com conservação da norma para garantir a precisão numérica  $10^{-8}$ , com variação no tempo  $\delta = 0.005$  e  $N = 60$ .



## 5. RESULTADOS

Na literatura, temos alguns trabalhos que abordam a dinâmica de um pacote de onda em redes 1D e 2D, neste trabalho iremos abordar uma rede 0D ( $C_{60}$ ).

Inicialmente fizemos a escolha de distribuir a função de onda em um anel, que poderia ser o caso de um hexágono ou um pentágono após análise dos primeiros resultados, notamos que ocorria uma semi-estabilidade da função de onda na forma de pentágono-estendido e hexágono-estendido antes do aprisionamento da função de onda em um único sítio, o que nos levou a investigar os casos estendidos para o pentágono e hexágono, bem como o caso para a função de onda em dois anéis do tipo hexágonos ligados, pois contém a mesma quantidade de sítios que o caso pentágono-estendido, levando-nos a investigar mais dois anéis ligados, que é o caso do hexágono-pentágono; já para o caso dos anéis opostos, no qual a função de onda está distribuída, foi baseado em trabalho em que foi analisado uma rede tipo *honeycomb* com 80 sítios [34].

Exploramos o espaço bidimensional com parâmetros  $\chi$  e  $\tau$  para a construção do diagrama de fases completo sobre a extensão espacial do pacote de onda.

### 5.1. Hexágono

Para um pacote de onda distribuído inicialmente em um hexágono, podemos notar claramente que há um valor de  $\chi$  para o qual ocorre a transição do estado estendido (branco) para localizado (preto), Figura 5.1, valor próximo de 7.0. Podemos observar que para valores próximos a zero no tempo de relaxação existe uma sequência complexa de localização e deslocalização para forças não-lineares entre 5.0 e 6.5.

Foi constatado também que a fase localizada pode ocorrer no anel em que estava distribuído o pacote de onda inicialmente ( $t = 0$ ), bem como a focalização pode se dá no anel diametralmente oposto ao do instante  $t = 0$ . Observamos que não há preferência de sítio para que ocorra a focalização, sendo possível a ocorrência do pacote de onda localizar em qualquer um dos 12 sítios (6 que compõem o hexágono da condição inicial e 6 que formam o hexágono diametralmente oposto ao da condição inicial). Este fato pode ser verificado pela Figura 5.2d em que os sítios vermelhos juntamente com o sítio salmão e verde formam a condição inicial, que é a distribuição do pacote de onda distribuído em um hexágono. Após a evolução temporal, com  $\chi = 7.5$  (Figura 5.2b), marcamos 3 sítios para ilustrar. O sítio salmão corresponde a  $\tau = 0.22$  e o sítio verde corresponde a  $\tau = 1.50$  e

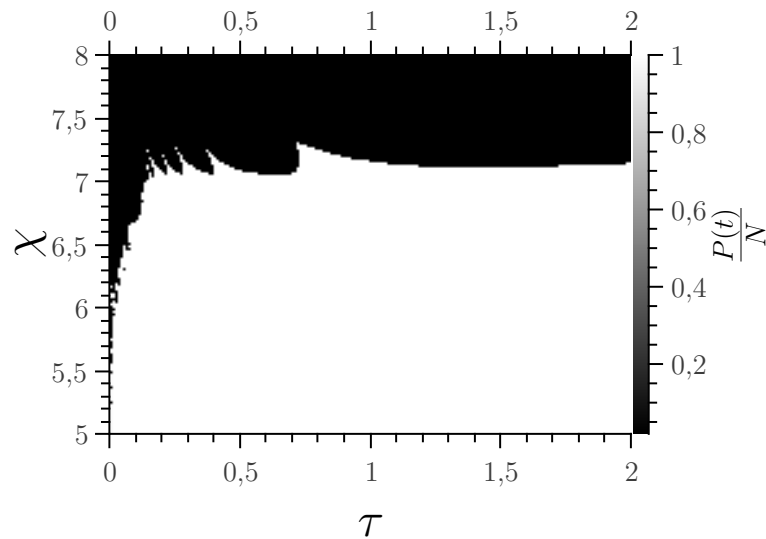


Figura 5.1.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em um Hexágono (fase estendida branco e fase localizada preto).

estão localizados no anel em que estava distribuído o pacote de onda inicialmente, já o sítio azul, corresponde a  $\tau = 0.45$  e está localizado no hexágono diametralmente oposto ao hexágono para  $t = 0$ .

Na evolução temporal, podemos notar que inicialmente o pacote de onda está distribuído em 6 sítios, que neste caso, corresponde a um anel do tipo hexágono. A Figura 5.2a nos mostra a evolução temporal quando o pacote de onda fica estendido sobre toda estrutura da rede e a Figura 5.2b a evolução temporal para o pacote de onda ficando focalizado em um único sítio, com  $\chi = 6.5$  e  $\chi = 7.5$  respectivamente e com os seguintes valores de  $\tau$ : 0.22 (ciano), 0.45 (azul) e 1.50 (verde). Podemos perceber através da evolução temporal, que ao passo em que o tempo de relaxação ( $\tau$ ) aumenta, o pacote de onda atinge a estabilidade mais rápido (Figura 5.2a). Por outro lado, quando ocorre a focalização, na evolução temporal, o pacote de onda fica estendido sobre toda estrutura para posteriormente focalizar em um sítio (Figura 5.2b). No caso de  $\tau = 1.50$  também existe uma breve estabilidade em torno de 15 sítios antes de estabilizar em um sítio.

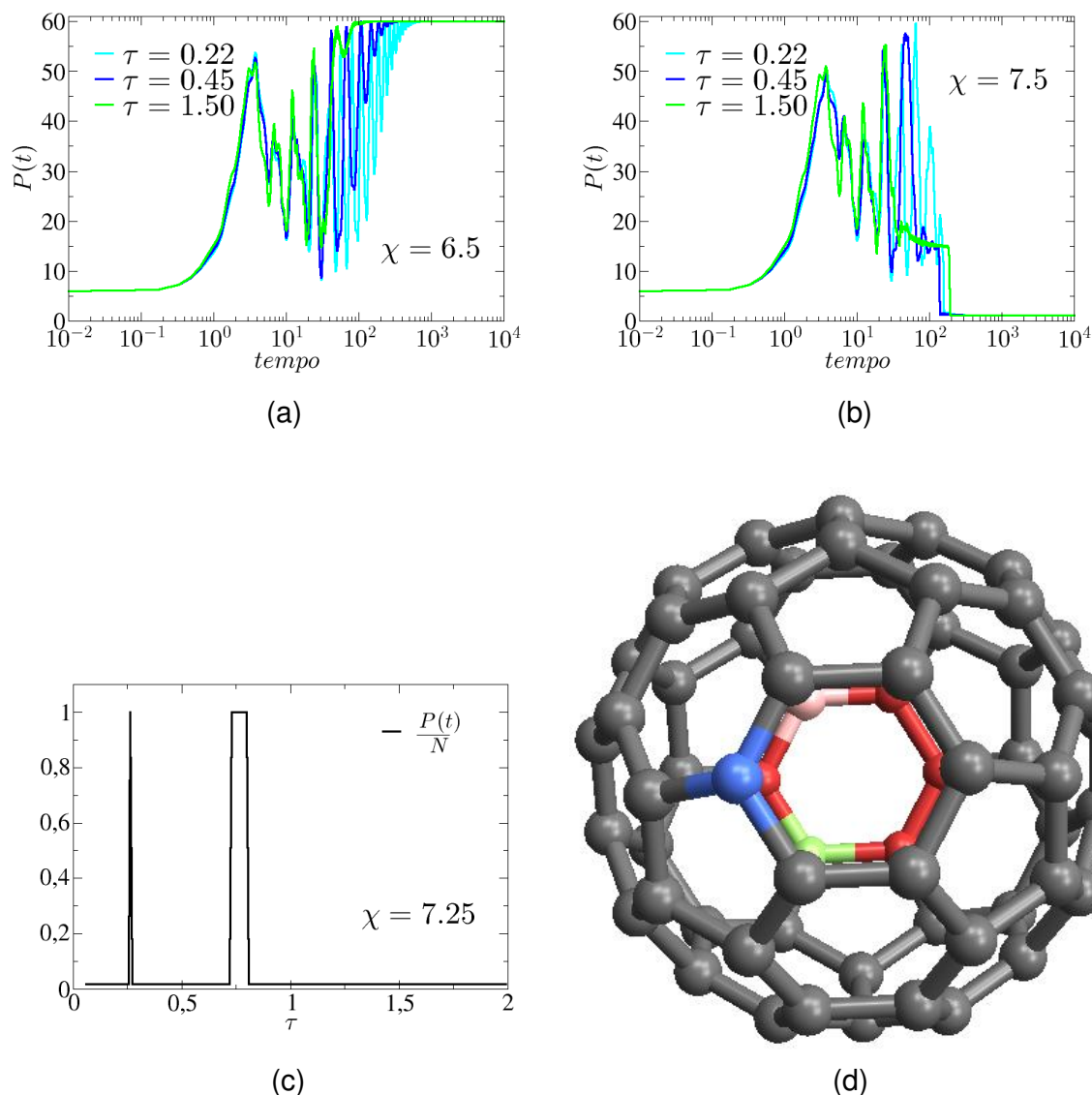


Figura 5.2.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um hexágono (ciano  $\tau = 0.22$ , azul  $\tau = 0.45$  e verde  $\tau = 1.50$ ) (a) fase estendida ( $\chi = 6.5$ ). (b) fase localizada ( $\chi = 7.5$ ). (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\chi = 7.25$  e  $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Hexágono no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos, salmão e verde) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.5$ , salmão ( $\tau = 0.22$ ), verde ( $\tau = 1.50$ ) e azul ( $\tau = 0.45$ ).

## 5.2. Pentágono

Com o pacote de onda distribuído inicialmente em um pentágono, temos uma sequência complexa de deslocalização (branco) e localização (preto) (Figura 5.3) para um tempo de relaxação próximo de zero e forças não-lineares  $5.0 \leq \chi \leq 6.7$ , porém, temos regiões bem definidas com fase localizada. Evidencia-se a fase localizada para valores de  $\tau$  até 1.0 com

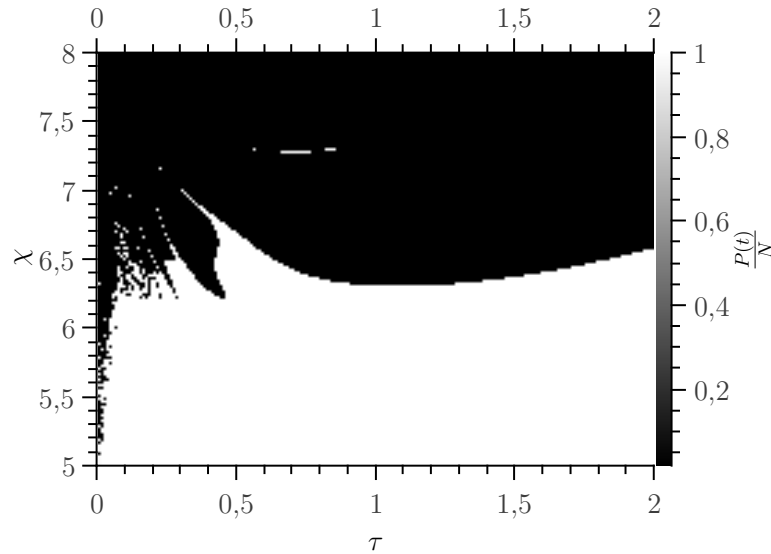


Figura 5.3.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em um Pentágono (fase estendida branco e fase localizada preto).

$\chi$  maior que 7.0 porém, surge uma faixa estendida bastante expressiva para valores de  $\tau$  compreendidos entre 0.8 e 1.0 com  $\chi$  próximo de 7.25.

Neste caso, a ocorrência da fase localizada, pode ocorrer em um sítio dentre 10 sítios possíveis, sendo no pentágono em que estava distribuído o pacote de onda inicialmente ( $t = 0$ ) e os outros cinco sítios no pentágono diametralmente oposto ao da condição inicial (Figura 5.4d). Foi feita a evolução temporal para três valores de  $\tau$  distintos, com  $\chi = 7.0$  (Figura 5.4b), como esses valores correspondem ao pacote de onda localizado, fizemos a representação esquemática na Figura 5.4d, o sítio azul corresponde a  $\tau = 0.65$  e o sítio verde sendo  $\tau = 1.82$  e estão localizados no pentágono em que o pacote de onda foi distribuído inicialmente ( $t = 0$ ), já o sítio salmão, refere-se a  $\tau = 0.30$  e está localizado no sítio que forma um pentágono diametralmente oposto ao pentágono formado pelos sítios vermelhos, azul e verde.

A condição inicial pode ser visualizada nos gráficos da evolução temporal (Figuras 5.4a e 5.4b), pois é possível perceber que o pacote de onda está distribuído em cinco sítios (pentágono) para um tempo próximo de zero. As figuras correspondem as seguintes situações: 5.4a a fase estendida com  $\chi = 6.1$  e 5.4b a fase localizada  $\chi = 7.0$  com os gráficos cianos:  $\tau = 0.30$ , gráficos azuis:  $\tau = 0.65$  e gráficos verdes:  $\tau = 1.82$ . Na Figura 5.4b é possível notar que a estabilidade do pacote de onda é atingido mais rapidamente com valores de  $\tau$  grande.

Na Figura 5.4c é possível verificar através da função de participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  que varre o seguintes valores de  $\chi$ :  $5 \leq \chi \leq 8$  para  $\tau = 0.0625$ , que está em conformidade com o diagrama de fases (Figura 5.3).

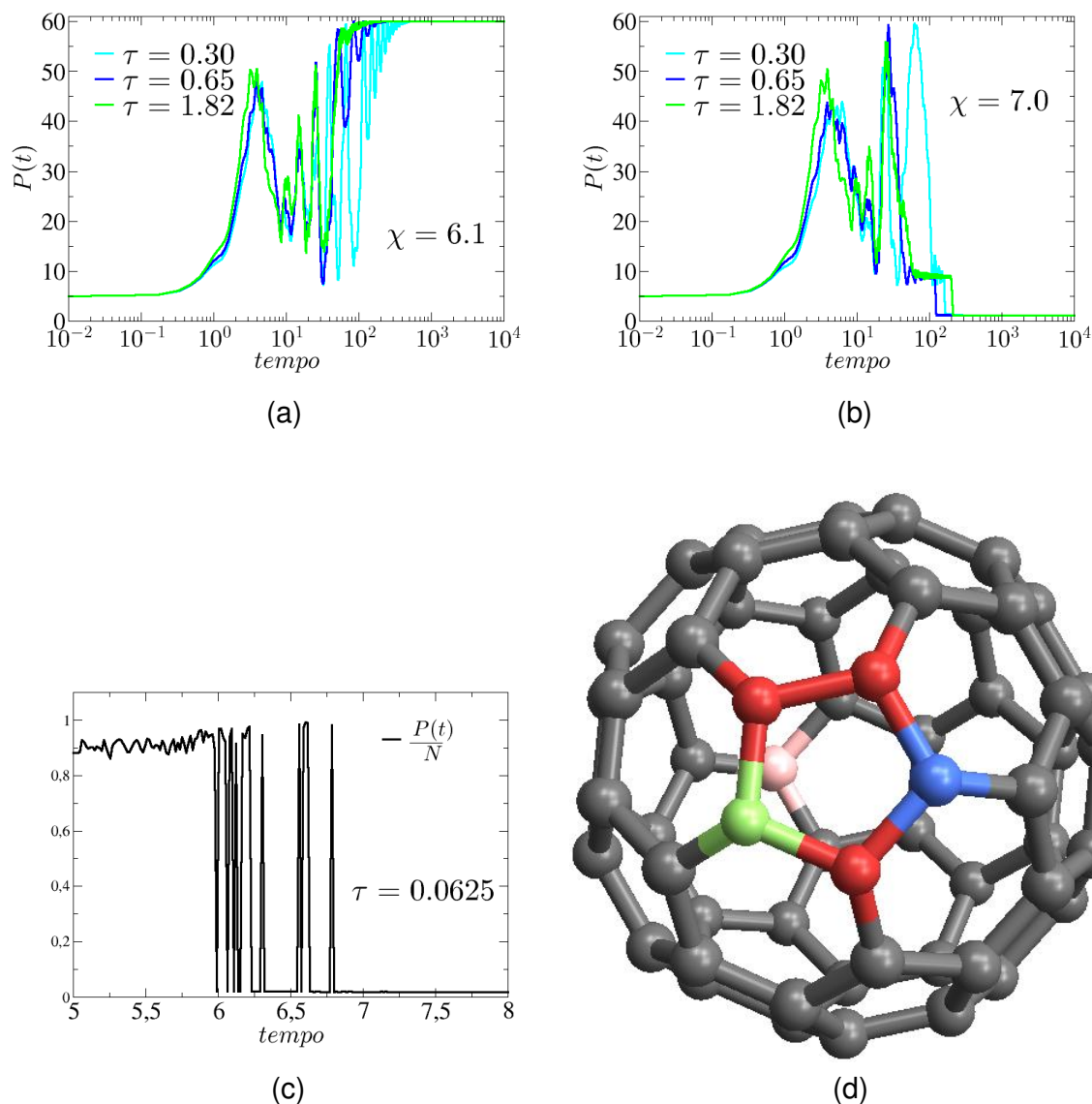


Figura 5.4.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um Pentágono (ciano  $\tau = 0.30$ , azul  $\tau = 0.65$  e verde  $\tau = 1.82$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\tau = 0.0625$  e  $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Pentágono no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos, azul e verde) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.0$ , salmão ( $\tau = 0.30$ ), verde ( $\tau = 1.82$ ) e azul ( $\tau = 0.65$ ).

### 5.3. Hexágono-Estendido

Para condição inicial sendo o pacote de onda distribuído em um hexágono e os seis primeiros sítios imediatamente vizinhos, pela Figura 5.5, podemos notar que a fase estendida ocorre para valores da força não-linear ( $\chi$ ) sendo menores do que 7.3, também fica evidente, que para valores do tempo de relaxação ( $\tau$ ) próximos de zero, a partir de  $\chi = 6.0$

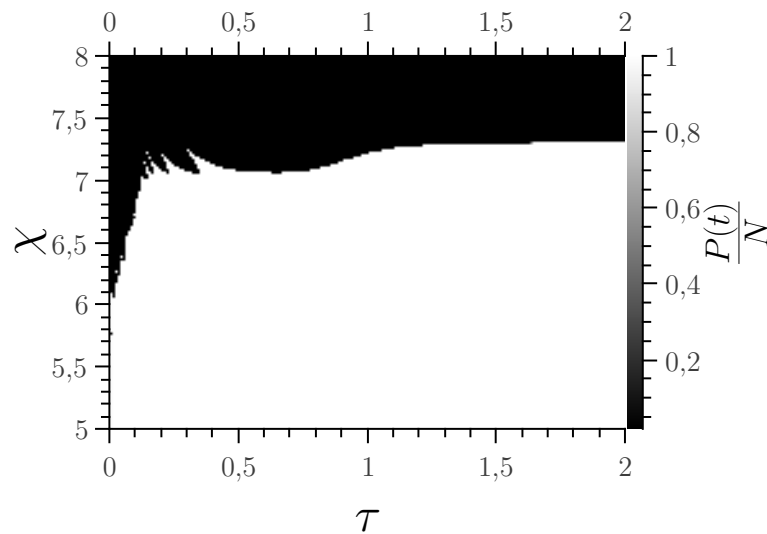


Figura 5.5.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Estendido (fase estendida branco e fase localizada preto).

já começa ocorrer o surgimento de fase localizada. Para  $0.1 \leq \tau \leq 0.5$  e  $7.0 \leq \chi \leq 7.3$ , temos uma sequência complexa de fases localizadas e estendidas.

Nesta condição inicial, em que o pacote de onda está distribuído no Hexágono-Estendido, a localização do pacote de onda, após a evolução temporal, pode ocorrer em um único sítio dentre 12 sítios possíveis, nos 6 sítios que formam o anel no hexágono-estendido da condição inicial ( $t = 0$ ) e nos 6 sítios que formam o hexágono diametralmente oposto ao da condição inicial (Figura 5.6d).

Foi realizada a evolução temporal com  $\chi = 7.45$  Figura 5.6b e  $\tau = 0.21$  (sítio salmão),  $\tau = 0.50$  (sítio azul) e  $\tau = 1.65$  (sítio verde) Figura 5.6d. Os sítios vermelhos e o sítio azul correspondem a condição inicial da distribuição do pacote de onda, o sítio azul está localizado em um anel que forma um hexágono, já os sítios salmão e verde encontram-se no hexágono diametralmente oposto ao hexágono formado pelo sítio azul.

Nas Figuras 5.6a e 5.6b observamos que para o tempo próximo de zero, o pacote de onda está distribuído em 12 sítios. Na Figura 5.6a temos  $\chi = 6.9$  e na Figura 5.6b  $\chi = 7.45$  com valores de  $\tau$  sendo: 0.21 (ciano), 0.50 (azul) e 1.65 (verde). Também atinge a estabilidade mais rápido para valores de  $\tau$  cada vez maiores (Figura 5.6a). Para o caso localizado, o pacote de onda fica totalmente distribuído na estrutura até atingir uma pequena estabilidade em 15 sítios e aprisionar o pacote de onda em um sítio.

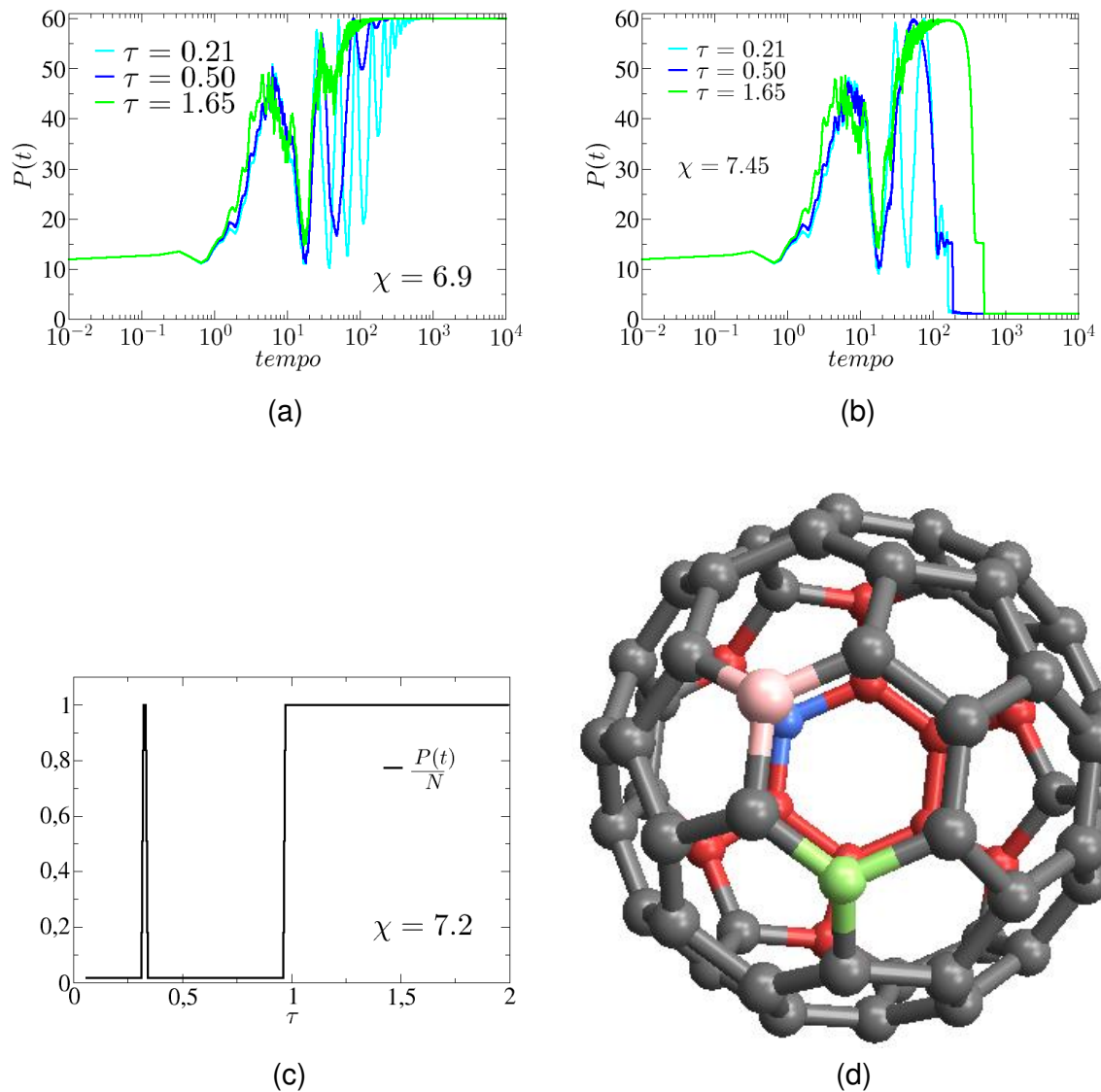


Figura 5.6.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono-Estendido (ciano  $\tau = 0.21$ , azul  $\tau = 0.50$  e verde  $\tau = 1.65$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\chi = 7.2$  e  $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fulereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Estendido no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos e azul) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.45$ , salmão ( $\tau = 0.21$ ), verde ( $\tau = 1.65$ ) e azul ( $\tau = 0.50$ ).

## 5.4. Pentágono-Estendido

Com o pacote de onda distribuído inicialmente em 10 sítios, formado por um anel tipo pentágono e os 5 sítios imediatamente vizinhos, no diagrama de fases (Figura 5.7) observamos uma curva bem definida que separa a fase estendida da fase localizada. Para tempo de relaxação ( $\tau$ ) pequeno, temos uma transição complexa entre a fase estendida e a fase

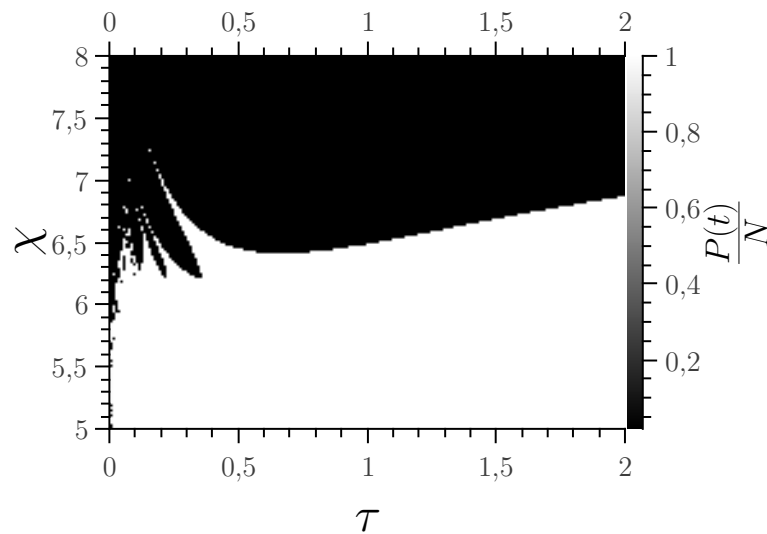


Figura 5.7.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Pentágono-Estendido (fase estendida branco e fase localizada preto).

localizada.

Para a condição inicial do tipo Pentágono-Estendido é possível a localização em um único sítio dentre 10 sítios possíveis, sendo dois pentágonos diametralmente opostos. Na evolução temporal mostrada na Figura 5.8b com  $\chi = 6.95$ , temos três valores para  $\tau$ , que está representado esquematicamente na Figura 5.8d. O sítio branco ( $\tau = 0.20$ ) está localizado no anel tipo pentágono em que o pacote de onda estava distribuído inicialmente ( $t = 0$ ). Os sítios verde ( $\tau = 1.49$ ) e azul ( $\tau = 0.42$ ) estão localizados no pentágono diametralmente oposto ao pentágono que está situado o sítio salmão, que faz parte da distribuição do pacote de onda inicial.

Foi feita a evolução temporal que está representada na Figura 5.8a e 5.8b, com valor de  $\chi = 5.95$  e  $\chi = 6.95$  respectivamente com valores de  $\tau$ : 0.20 (ciano), 0.42 (azul) e 1.49 (verde). Sendo possível notar que para o caso localizado (Figura 5.8b), com o aumento do tempo de relaxação ( $\tau$ ) o pacote de onda fica distribuído em uma quantidade menor de sítios antes de atingir o equilíbrio. Na Figura 5.8a, com o aumento do  $\tau$  o pacote de onda atinge o equilíbrio mais rapidamente. Pode-se observar que para o tempo próximo de zero, o pacote de onda está distribuído em dez sítios, em conformidade com um anel tipo pentágono (5 sítios) e os sítios imediatamente vizinhos (5 sítios).



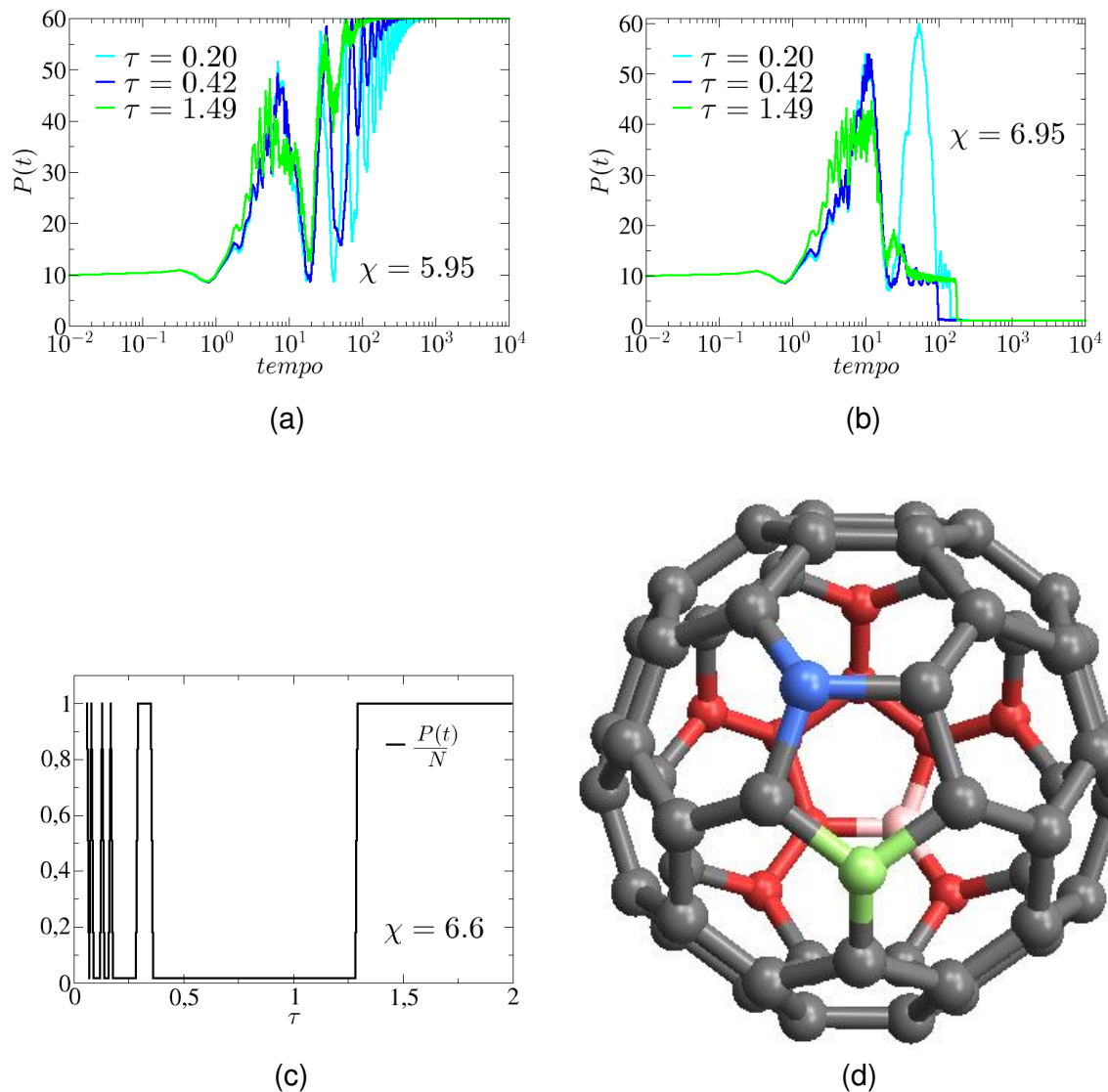


Figura 5.8.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um Pentágono-Estendido (ciano  $\tau = 0.20$ , azul  $\tau = 0.42$  e verde  $\tau = 1.49$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\chi = 6.6$  e  $0 \leq \chi \leq 2$ . (d) Representação esquemática do fulereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Pentágono-Estendido no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos e branco) e localização após evolução temporal para  $\chi = 6.95$ , salmão ( $\tau = 0.20$ ), verde ( $\tau = 1.49$ ) e azul ( $\tau = 0.42$ ).

## 5.5. Hexágono-Duplo

Para esta configuração, distribuímos o pacote de onda em 10 sítios que formam dois anéis do tipo hexágono imediatamente vizinhos. No diagrama de fases é possível notar uma curva bem definida que divide a fase estendida (branco) e a fase localizada (preto), tendo um comportamento complexo para um tempo de relaxamento ( $\tau$ ) próximo de zero

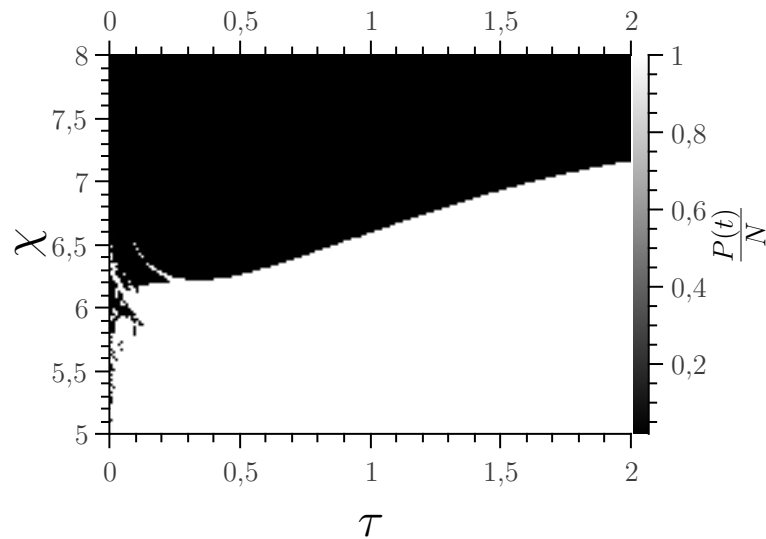


Figura 5.9.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Duplo (fase estendida branco e fase localizada preto).

com valores para a força não-linear ( $\chi$ ) menor do que 6.6.

Na evolução temporal, temos a localização do pacote de onda ocorrendo somente em dois sítios que é a interseção de dois anéis do tipo hexágono situados diametralmente oposto aos dois hexágonos onde estava distribuído o pacote de onda inicialmente ( $t = 0$ ).

Foi feita a evolução temporal para alguns valores de  $\tau$  com  $\chi = 7.5$  (Figura 5.10b) e é possível ver estruturalmente onde ocorre a localização com relação à condição inicial (Figura 5.10d). Os sítios vermelhos representam o pacote de onda distribuído para  $t = 0$ . O sítio salmão representa  $\tau = 0.30$  e  $\tau = 1.85$  e o sítio azul representa  $\tau = 0.80$ , evidenciando que a focalização ocorre nos dois sítios que formam a interseção dos dois hexágonos que são diametralmente opostos ao da distribuição do pacote de onda inicial.

Foi feita a ilustração da evolução temporal para o caso estendido ( $\chi = 6.15$ ) e localizado ( $\chi = 7.5$ ) com valores: 0.30 (ciano), 0.80 (azul) e 1.85 (pontilhado) para o tempo de relaxação ( $\tau$ ). Na fase localizada, o pacote de onda fica distribuído em cerca de 50 sítios antes de atingir o equilíbrio. No caso localizado, é possível notar que com o aumento do  $\tau$  o pacote de onda atinge o equilíbrio em um tempo menor. Para um tempo próximo de zero, é possível visualizar que o pacote de onda está distribuído em dez sítios, sendo compatível com dois anéis tipo hexágono imediatamente vizinhos.

Na Figura 5.10c é possível verificar através da função de participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  que varre os seguintes valores de  $\chi$ :  $5 \leq \chi \leq 8$  para  $\tau = 0.0625$ , que está em conformidade com o diagrama de fases (Figura 5.9).

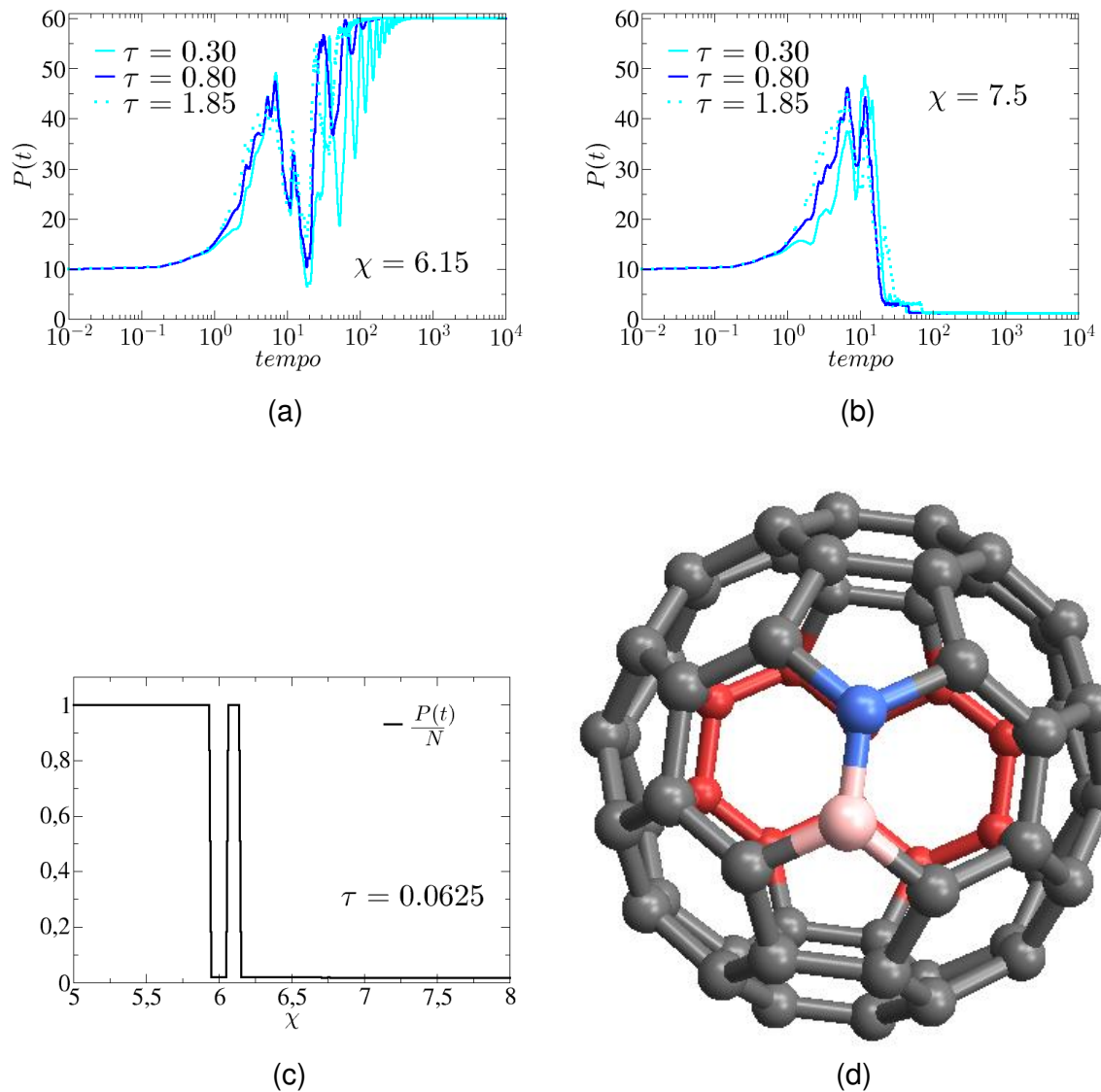


Figura 5.10.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono-Duplo (ciano  $\tau = 0.30$ , azul  $\tau = 0.80$  e pontilhado  $\tau = 1.85$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\tau = 0.0625$  e  $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Duplo no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.5$ , salmão ( $\tau = 0.30$  e  $\tau = 1.85$ ) e azul ( $\tau = 0.80$ ).

## 5.6. Hexágono-Pentágono

Para o pacote de onda distribuído em 9 sítios, formando dois anéis: um hexágono e um pentágono imediatamente vizinho, é possível observar no diagrama de fases (Figura 5.11) uma curva bem definida que separa a fase estendida (branco) e a fase localizada (preto). Também existe um comportamento complexo de focalização e desfocalização para

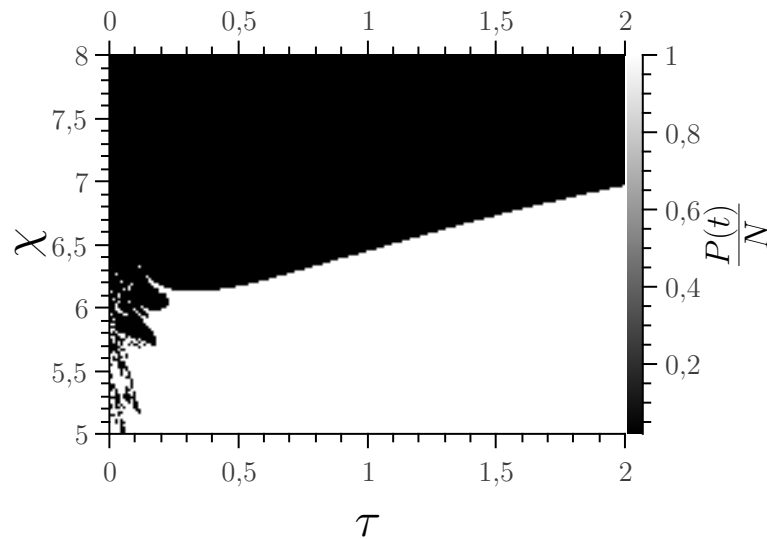


Figura 5.11.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído no Hexágono-Pentágono (fase estendida branco e fase localizada preto).

$\tau$  próximo de zero e  $\chi$  menor do que 6.4.

Temos, na evolução temporal, a ocorrência da focalização nos dois sítios que formam a interseção do hexágono e pentágono diametralmente oposto ao pacote de onda para  $t = 0$ . A Figura 5.12b mostra a evolução temporal realizada para  $\chi = 7.1$  e três valores distintos de  $\tau$ . É possível visualizar o comportamento da localização através da Figura 5.12d, onde os sítios vermelhos representam o pacote de onda distribuído inicialmente ( $t = 0$ ), o sítio salmão representa  $\tau = 0.70$  e  $\tau = 1.60$  e o sítio azul representa  $\tau = 0.35$ , podendo ser verificado que esses sítios são a interseção do pentágono e hexágono que estão diametralmente oposto ao do pacote de onda inicial.

Podemos verificar que o pacote de ondas está distribuído em nove sítios para um tempo próximo de zero, ou seja, compatível com um anel tipo hexágono, que contém seis sítios e um anel tipo pentágono, imediatamente vizinho ao hexágono, totalizando assim nove sítios (Figuras 5.12a e 5.12b).

Foi realizado a evolução temporal para o caso estendido ( $\chi = 6.0$ , Figura 5.12a) e localizado ( $\chi = 7.1$ , Figura 5.12b) com os seguintes valores de  $\tau$ : 0.35 (ciano), 0.70 (azul) e 1.60 (pontilhado). No caso do pacote de onda ficando estendido, é possível verificar que com o aumento do tempo de relaxação ( $\tau$ ), o pacote de onda atinge o equilíbrio mais rápido. Para o caso localizado, observa-se que o pacote de ondas só consegue ficar distribuído em no máximo 50 sítios antes de atingir o equilíbrio e ficar aprisionado em um sítio.

Na Figura 5.12c é possível verificar através da função de participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  que varre os seguintes valores de  $\chi$ :  $5 \leq \chi \leq 8$  para  $\tau = 0.0625$ , que está em conformidade com o diagrama de fases (Figura 5.11), havendo a ocorrência de localização e extensão da função

de onda para valores de  $\chi$  menores do que 6.

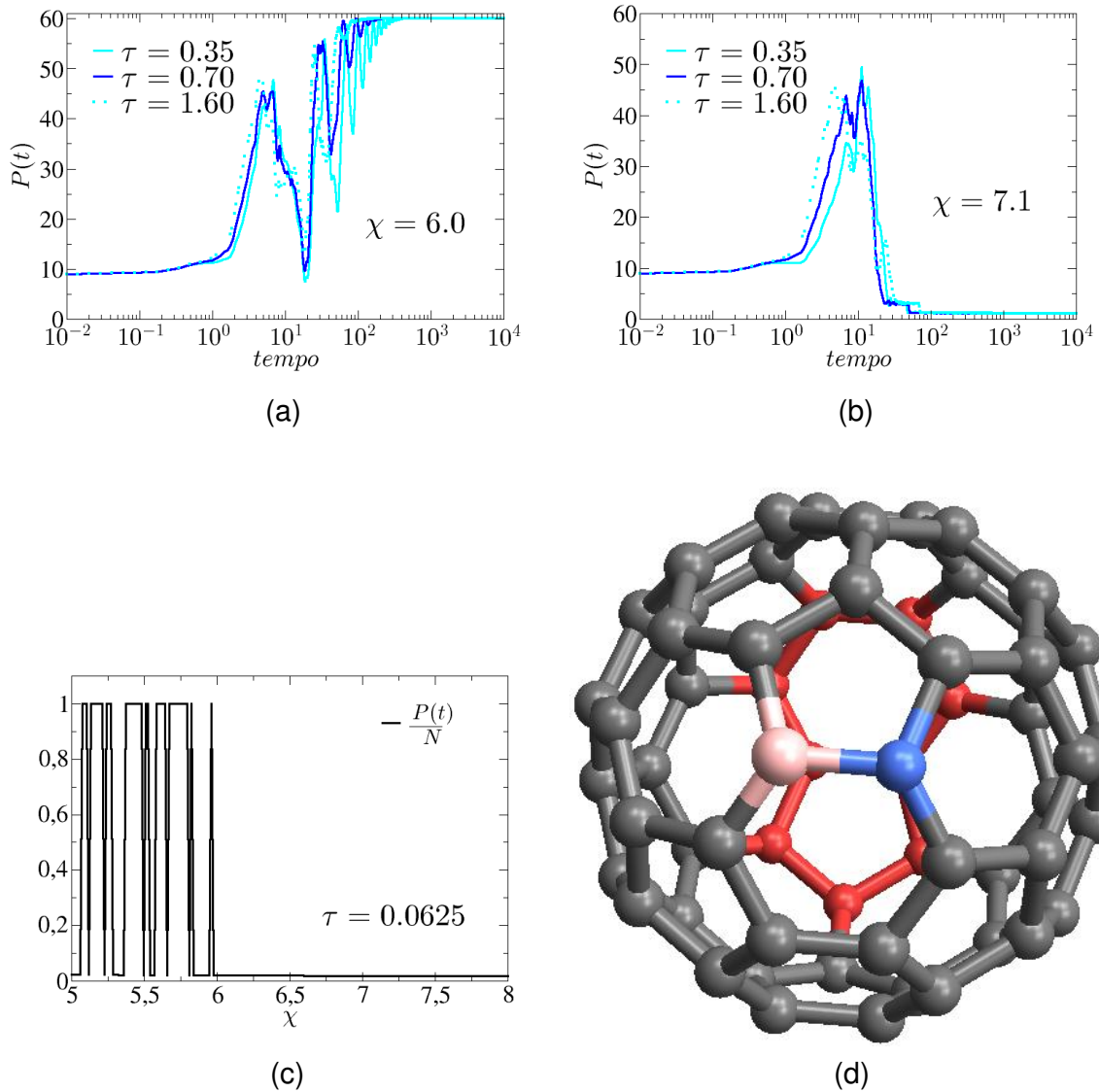


Figura 5.12.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em um Hexágono e Pentágono imediatamente vizinho (ciano  $\tau = 0.35$ , azul  $\tau = 0.70$  e pontilhado  $\tau = 1.60$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\tau = 0.0625$  e  $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em um Hexágono-Pentágono no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.1$ , salmão ( $\tau = 0.70$  e  $\tau = 1.60$ ) e azul ( $\tau = 0.35$ ).

## 5.7. Hexágono-Oposto

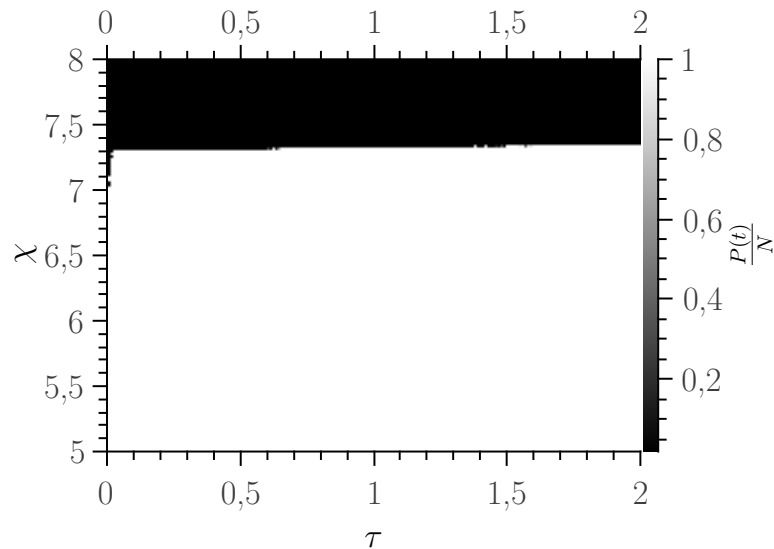


Figura 5.13.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em Hexágonos Opostos (fase estendida branco e fase localizada preto).

Para o caso de dois anéis do tipo hexágono opostos, onde a função de onda está distribuída em 12 sítios, podemos observar através do diagrama de fases (Figura 5.13) uma faixa bem definida para  $\chi \geq 7.3$  em que ocorre a fase localizada (preto), sendo para valores de  $\tau$  próximos de zero o valor de  $\chi$  para que a função de onda fique aprisionada em um único sítio, começa em torno de 7.0.

Na evolução temporal, é possível verificar a ocorrência de dois casos possíveis: o aprisionamento da função de onda em um dos hexágonos em que estava distribuída a função de onda inicialmente, mas também, surge a ocorrência da focalização da função de onda em um sítio diferente da condição inicial (Figura 5.14b e 5.14d).

Na Figura 5.14c é possível verificar através da função de participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  que varre os seguintes valores de  $\chi$ :  $5 \leq \chi \leq 8$  para  $\tau = 0.0625$ , que está em conformidade com o diagrama de fases (Figura 5.13).

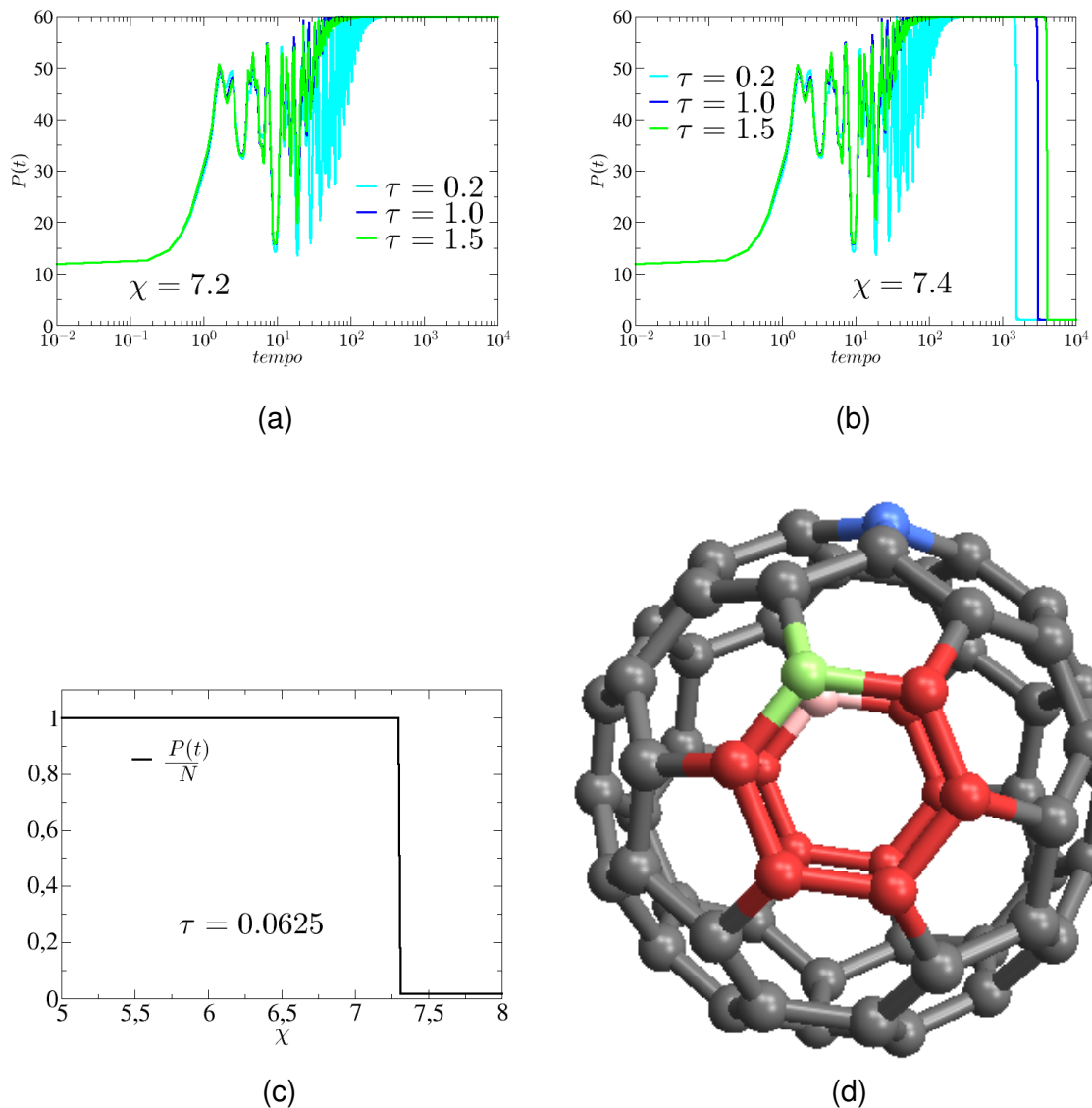


Figura 5.14.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em dois Hexágono opostos (ciano  $\tau = 0.2$ , azul  $\tau = 1.0$  e verde  $\tau = 1.5$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\tau = 0.0625$  e  $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em dois Hexágonos opostos no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos, verde e salmão) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.4$ , salmão ( $\tau = 0.2$ ), azul ( $\tau = 1.0$ ) e verde ( $\tau = 1.5$ ).

## 5.8. Pentágono-Oposto

Para o caso de dois anéis do tipo pentágono opostos, onde a função de onda está distribuída em 10 sítios, podemos observar através do diagrama de fases (Figura 5.15) uma faixa bem definida para  $\chi \geq 7.3$  em que ocorre a fase localizada (preto), sendo para valores de  $\tau$  próximos de zero o valor de  $\chi$  para que a função de onda fique aprisionada em um

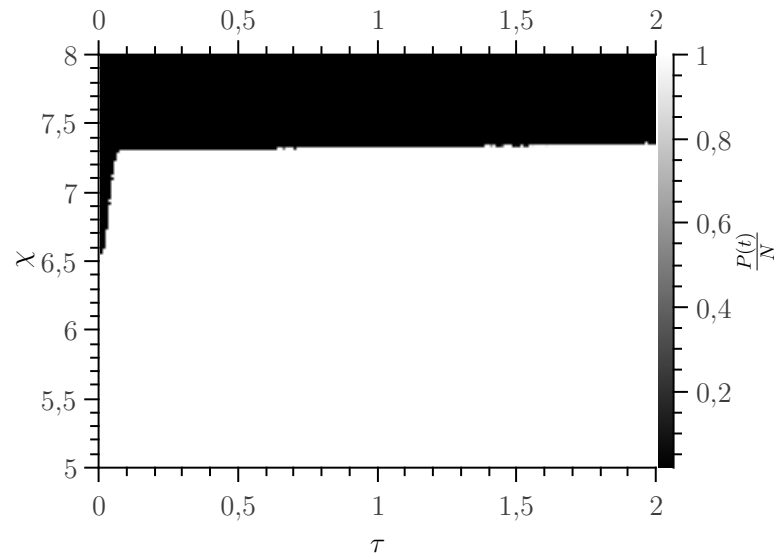


Figura 5.15.: Diagrama de fases com o pacote de onda inicialmente distribuído em Pentágonos Opostos (fase estendida branco e fase localizada preto).

único sítio, começa em torno de 7,0, sendo essa faixa um pouco mais larga do que o caso de dois hexágonos opostos.

Na evolução temporal, é possível verificar a ocorrência de dois casos possíveis: o aprisionamento da função de onda em um dos hexágonos em que estava distribuída a função de onda inicialmente, mas também, surge a ocorrência da focalização da função de onda em um sítio diferente da condição inicial (Figura 5.16b e 5.16d).

Na Figura 5.16c é possível verificar através da função de participação  $\left(\frac{P(\chi)}{N}\right)$  que varre os seguintes valores de  $\chi$ :  $5 \leq \chi \leq 8$  para  $\tau = 0.0625$ , que está em conformidade com o diagrama de fases (Figura 5.15).



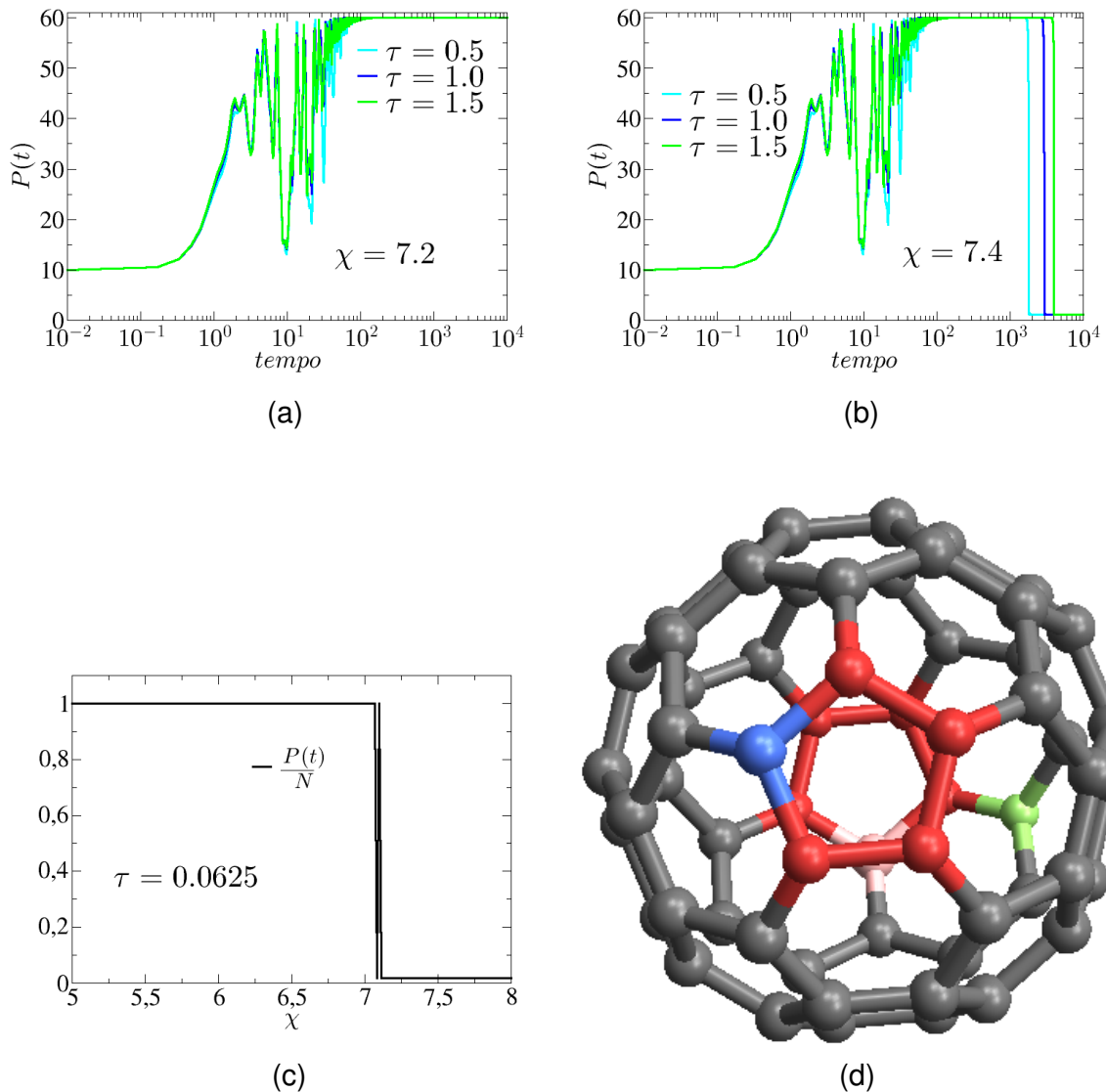


Figura 5.16.: Evolução temporal do número de participação  $P(t)$  com a função de onda distribuída inicialmente em dois Pentágonos opostos (ciano  $\tau = 0.5$ , azul  $\tau = 1.0$  e verde  $\tau = 1.5$ ) (a) fase estendida. (b) fase localizada. (c) Função de Participação  $\left(\frac{P(t)}{N}\right)$  para  $\tau = 0.0625$  e  $5 \leq \chi \leq 8$ . (d) Representação esquemática do fullereno  $C_{60}$  com o pacote de onda distribuído em dois Pentágonos opostos no instante  $t = 0$  (sítios vermelhos, azul e salmão) e localização após evolução temporal para  $\chi = 7.4$ , salmão ( $\tau = 0.5$ ), azul ( $\tau = 1.0$ ) e verde ( $\tau = 1.5$ ).

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Verificamos o comportamento do pacote de onda eletrônico em fulereno  $C_{60}$  com a interação do elétron com as vibrações da rede (interação elétron-fônon) com um termo de dissipação de energia relativo ao amortecimento da rede ( $\tau$ ). Consideramos como condição inicial para o pacote de onda estando distribuído em um anel (hexágono ou pentágono), em dois anéis vizinhos (hexágono-duplo ou hexágono-pentágono), em um anel com os sítios imediatamente vizinhos (hexágono-estendido ou pentágono-estendido) e em dois anéis opostos (hexágono-oposto e pentágono-oposto).

Com o diagrama de fases, foi possível observar a existência de uma fase em que o pacote de onda se espalha uniformemente sobre todos os sítios do fulereno, lembrando assim uma *transição metal-isolante*, pois nesta condição o elétron consegue se mover livremente por toda a rede; também podemos visualizar com ajuda da evolução temporal, a ocorrência do aprisionamento do pacote de onda eletrônico que pode ocorrer em um dos sítios da condição inicial, exceto para a condição em que o pacote de onda está distribuído em dois anéis inicialmente (hexágono-duplo e hexágono-pentágono), também pode ocorrer a localização em um dos sítios que compõem a condição inicial diametralmente oposto.

Para o caso do pacote de onda eletrônico estando inicialmente distribuído em dois anéis, após a evolução temporal, o aprisionamento do pacote de onda ocorre nos dois sítios que são a interseção dos dois anéis diametralmente oposto ao da condição inicial.

Podemos notar pelo diagrama de fases, quando o pacote de onda está distribuído uniformemente sobre dois anéis vizinhos, os gráficos são semelhantes, exceto para uma curva menos acentuada e um comportamento complexo de localização e deslocalização para um tempo de relaxação ( $\tau$ ) próximo de zero, além de ser evidenciado na evolução temporal para o caso localizado, que o pacote de onda não consegue ficar distribuído uniformemente por toda a rede antes de atingir a estabilidade.

Para os casos Hexágono e Hexágono-Estendido, existe um intervalo de valores para não-linearidade,  $7.0 < \chi < 7.4$  que após a evolução temporal existe a transição de estendido para focalizado, o pacote de onda, exceto para valores de  $\tau$  próximos de zero.

O diagrama de fases para o caso Pentágono é o mais complexo diante de todas as outras condições analisadas, pois ele mostra a sensibilidade que o sistema possui para mudanças pequenas nos valores de  $\tau$  e  $\chi$  o pacote de onda eletrônico pode ficar estendido sobre toda a rede ou ficar aprisionado em um sítio.

No caso do Pentágono-Estendido, o diagrama de fases é semelhante ao do Hexágono-

Duplo, sendo o fato comum a quantidade de sítios que o pacote de onda está distribuído inicialmente.

Os casos de dois anéis diametralmente opostos (Hexágono-Oposto e Pentágono-Oposto), foi possível observar a existência de um  $\chi$  crítico que está próximo de 7.3, com uma faixa mais larga em que ocorre a localização da função de onda, para valores de  $\tau$  próximo de zero para o caso Pentágono-Oposto em relação ao Hexágono-Oposto. Nos dois casos, também foi possível verificar a ocorrência do aprisionamento da função de onda em um sítio que não pertence a nenhum dos anéis da condição inicial.

Foi observado que o tempo de equilíbrio e o tempo de relaxação são inversamente proporcionais, ou seja, aumentando o tempo de relaxação, atinge-se o equilíbrio do pacote de ondas mais rapidamente.

Como perspectivas podemos refinar a resolução de todos os diagramas de fases e posteriormente tentar estabelecer uma relação para os parâmetros: tempo de relaxação ( $\tau$ ) e não-linearidade ( $\chi$ ) para o aprisionamento ocorrer em um sítio da condição inicial ou ocorrer em um sítio diametralmente oposto. Pode-se também incluir outros termos de interação como elétron-elétron e fônon-fônon, bem como investigar outras estruturas de fulereno.



## Referências Bibliográficas

- [1] SBF. *Física 2011: Estado da Arte, Desafios e Perspectivas para os próximos cinco anos*. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2011. Disponível em: <[http://www.sbfisica.org.br/v1/arquivos\\_diversos/Livros-e-Estudos/A-Fisica-no-Brasil-na-Proxima-Decada-Fisica-da-Materia-Condensada.pdf](http://www.sbfisica.org.br/v1/arquivos_diversos/Livros-e-Estudos/A-Fisica-no-Brasil-na-Proxima-Decada-Fisica-da-Materia-Condensada.pdf)>.
- [2] SBF. *A Física no Brasil na próxima década: Física da Matéria Condensada*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1990. Disponível em: <[http://www.sbfisica.org.br/v1/arquivos\\_diversos/Livros-e-Estudos/A-Fisica-no-Brasil-na-Proxima-Decada-Fisica-da-Materia-Condensada.pdf](http://www.sbfisica.org.br/v1/arquivos_diversos/Livros-e-Estudos/A-Fisica-no-Brasil-na-Proxima-Decada-Fisica-da-Materia-Condensada.pdf)>.
- [3] MOURA, F. A. B. F. de et al. Wave-packet dynamics in chains with delayed electronic nonlinear response. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 096401, Aug 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.096401>>.
- [4] DIAS, W. S.; LYRA, M. L.; MOURA, F. A. B. F. de. Effects of nonlinearity on wave-packet dynamics in square and honeycomb lattices. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 233102, Dec 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.233102>>.
- [5] HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. *Fullerenes Chemistry and Reactions*. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co., 2005. ISBN 3-527-30820-2.
- [6] KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 318, p. 162–163, 1985. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>>.
- [7] ALMEIDA, C. No ringue com muhammad ali. *Ciência Hoje*, Instituto Ciência Hoje, Rio de Janeiro, v. 48, n. 286, p. 8–11, 2011. Disponível em: <[http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/2011/286/pdf\\_aberto/entrevista286.pdf/at\\_download/file](http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/2011/286/pdf_aberto/entrevista286.pdf/at_download/file)>.
- [8] HIRSCH, A. Amphiphilic architectures based on fullerene and calixarene platforms: From buckysomes to shape-persistent micelles. *Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, v. 80, n. 3, p. 571–587, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1351/pac200880030571>>.
- [9] KROTO, H. Symmetry, space, stars and c<sub>60</sub>. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 69, p. 703–722, Jul 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.69.703>>.
- [10] TAYLOR, R. et al. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes c<sub>60</sub> and c<sub>70</sub>: the third form of carbon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 0, n. 3, p. 1423–1425, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C39900001423>>.

- [11] KRÄTSCHMER, W.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the {C60} molecule. *Chemical Physics Letters*, v. 170, n. 2–3, p. 167 – 170, 1990. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261490871095>>.
- [12] HOWARD, J. B. et al. Production of c60 and c70 fullerenes in benzene-oxygen flames. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 16, p. 6657–6662, 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100195a026>>.
- [13] SCOTT, L. T. Methods for the chemical synthesis of fullerenes. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 43, n. 38, p. 4994–5007, 2004. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200400661>>.
- [14] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 183–191, Mar 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>>.
- [15] TYCKO, R. et al. Solid-state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 2, p. 518–520, 1991. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100155a006>>.
- [16] TAYLOR, R. Addition reactions of fullerenes. *Comptes Rendus Chimie*, v. 9, n. 7–8, p. 982 – 1000, 2006. ISSN 1631-0748. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074806000178>>.
- [17] KOST, A. et al. Optical limiting with c60 in polymethyl methacrylate. *Opt. Lett.*, OSA, v. 18, n. 5, p. 334–336, Mar 1993. Disponível em: <<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-18-5-334>>.
- [18] XIAO, L. et al. Synthesis and characterization of [60]fullerene-based nonlinear optical polyacrylonitrile derivatives. *Journal of Materials Science Letters*, Kluwer Academic Publishers, v. 18, n. 11, p. 833–836, 1999. ISSN 0261-8028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A3A1006680923026>>.
- [19] YAMAGO, S. et al. In vivo biological behavior of a water-miscible fullerene: 14c labeling, absorption, distribution, excretion and acute toxicity. *Chemistry & biology*, v. 2, n. 6, p. 385–389, 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1074552195902198>>.
- [20] BAATI, T. et al. The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of [60]fullerene. *Biomaterials*, v. 33, n. 19, p. 4936 – 4946, 2012. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961212003237>>.
- [21] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7ª. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0-471-11181-3.
- [22] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Orlando: Harcourt College Publishers, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
- [23] GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. 2ª. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011. ISBN 978-85-7605-927-1.

- [24] WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 52, p. 191–197, Aug 1937. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.52.191>>.
- [25] KENKRE, V. M.; WU, H.-L. Time evolution of the nonadiabatic nonlinear quantum dimer. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 6907–6913, Apr 1989. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.6907>>.
- [26] FLACH, S.; KRIMER, D. O.; SKOKOS, C. Universal spreading of wave packets in disordered nonlinear systems. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 024101, Jan 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.024101>>.
- [27] CAETANO, R. A.; MOURA, F. de; LYRA, M. L. Anderson localization in a disordered chain with a finite nonlinear response time. *The European Physical Journal B*, Springer-Verlag, v. 80, n. 3, p. 321–324, 2011. ISSN 1434-6028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2011-20006-5>>.
- [28] SMERZI, A. et al. Quantum coherent atomic tunneling between two trapped bose-einstein condensates. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 4950–4953, Dec 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.4950>>.
- [29] ALFIMOV, G. L. et al. Wannier functions analysis of the nonlinear schrödinger equation with a periodic potential. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 66, p. 046608, Oct 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.046608>>.
- [30] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model. *Annals of Physics*, v. 8, n. 3, p. 325 – 342, 1959. ISSN 0003-4916. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003491659900028>>.
- [31] CAMPBELL, D. K.; BISHOP, A. R.; FESSER, K. Polarons in quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 6862–6874, Dec 1982. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.6862>>.
- [32] AKHMEDIEV, N.; SOTO-CRESPO, J. M.; ANKIEWICZ, A. How to excite a rogue wave. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 80, p. 043818, Oct 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.043818>>.
- [33] LYRA, M. L.; LIMA, R. P. A. Wave-packet spreading dynamics under a noninstantaneous nonlinearity: Self-trapping, defocusing, and focusing. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 85, p. 057201, May 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.057201>>.
- [34] MOURA, F. de et al. Electron self-trapping and self-focusing in periodic chains with a finite nonlinear response time. *Physics Letters A*, v. 374, n. 40, p. 4152 – 4155, 2010. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960110009941>>.
- [35] BRIHAYE, Y.; HARTMANN, B. Fullerenic solitons. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing Ltd, v. 37, n. 4, p. 1181–1192, January 2004. ISSN 0305-4470. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/ja/37/1181>>.

- [36] HARTMANN, B.; ZAKRZEWSKI, W. J. Electrons on hexagonal lattices and applications to nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 184302, Nov 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.184302>>.
- [37] GRÜNEIS, A. et al. Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in  $\text{Kc}_8$ . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 205106, May 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205106>>.
- [38] BIANCHI, M. et al. Electron-phonon coupling in potassium-doped graphene: Angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 041403, Jan 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.041403>>.
- [39] KRAMER, B.; MACKINNON, A. Localization: theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing Ltd, v. 56, n. 12, p. 1469 – 1564, Dec 1993. ISSN 0034-4885. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0034-4885/56/12/001>>.



# A. EQUAÇÃO NÃO-LINEAR DE SCHRÖDINGER COM APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

Partiremos da equação 3.14:

$$H_1 \equiv \sum_j \left\{ \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 + V [a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1})] + Ex_j a_j^* a_j \right\} \quad (\text{A.1})$$

Iremos diferenciar a equação A.1 com relação a uma variável  $x_p$ :

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_p} = \frac{\partial}{\partial x_p} \sum_j \left\{ \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 + V [a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1})] + Ex_j a_j^* a_j \right\} \quad (\text{A.2})$$

Como a derivada da soma é a soma das derivadas, iremos desenvolver cada termo separadamente;

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_p} \left( \sum_j \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 \right) &= \frac{M\omega^2}{2} 2x_p \\ &= M\omega^2 x_p \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_p} \left\{ \sum_j V [a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1})] \right\} &= \frac{\partial}{\partial x_p} \left[ \sum_j V (a_j^* a_{j+1} + a_j^* a_{j-1}) \right] \\ &= \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} [V (a_{j-1} + a_{j+1})] + \frac{\partial a_j}{\partial x_p} [V (a_{j-1}^* + a_{j+1}^*)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_p} \left( E \sum_j x_j a_j^* a_j \right) &= \sum_j E \frac{\partial x_j}{\partial x_p} a_j^* a_j + \sum_j Ex_j \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} a_j + \sum_j Ex_j a_j^* \frac{\partial a_j}{\partial x_p} \\ &= E |a_p|^2 + \sum_j \left( \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} Ex_j a_j + \frac{\partial a_j}{\partial x_p} Ex_j a_j^* \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Juntando os resultados obtidos A.3, A.4 e A.5 na equação A.2:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} [V(a_{j-1} + a_{j-1})] + \frac{\partial a_j}{\partial x_p} [V(a_{j-1}^* + a_{j-1}^*)] \right\} + \\
&+ E|a_p|^2 + \sum_j \left( \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} Ex_j a_j + \frac{\partial a_j}{\partial x_p} Ex_j a_j^* \right) \\
\frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + E|a_p|^2 + \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} [Ex_j a_j + V(a_{j+1} + a_{j-1})] \right\} + \\
&+ \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j}{\partial x_p} [Ex_j a_j^* + V(a_{j-1}^* + a_{j+1}^*)] \right\}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Incluindo a conservação da norma através de um multiplicador de Langrange, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + E|a_p|^2 + \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} [Ex_j a_j + V(a_{j+1} + a_{j-1}) - \lambda a_j] \right\} + \\
&+ \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j}{\partial x_p} [Ex_j a_j^* + V(a_{j-1}^* + a_{j+1}^* - \lambda a_j^*)] \right\}
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Utilizando a equação de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E'\psi$  e a equação 3.9:

$$\begin{aligned}
E' a_j^* &= \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 a_j^* + V(a_{j+1}^* + a_{j-1}^*) + Ex_j a_j^* \\
E' a_j^* - \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 a_j^* &= V(a_{j+1}^* + a_{j-1}^*) + Ex_j a_j^*
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Substituindo a equação A.8 na equação A.7:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + E|a_p|^2 + \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} \left[ E' a_j - \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 a_j - \lambda a_j \right] \right\} + \\
&+ \sum_j \left\{ \frac{\partial a_j}{\partial x_p} \left[ E' a_j^* - \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 a_j^* - \lambda a_j^* \right] \right\} \\
\frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + E|a_p|^2 + \\
&+ \sum_j \left\{ \left[ E' - \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 - \lambda \right] \underbrace{\left[ a_j \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} + a_j^* \frac{\partial a_j}{\partial x_p} \right]}_I \right\}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

O termo (I) na equação A.9 é nulo, devido a conservação da norma portanto, a equação A.9 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_p} = M\omega^2 x_p + E|a_p|^2 \tag{A.10}$$

Mas os valores de  $x_p$  devem ser tais que a derivada de  $H_1$  em relação a  $x_p$  seja nula, para

que o hamiltoniano seja mínimo. Partindo desta observação, reescrevemos a equação A.10:

$$x_p = -\frac{E|a_p|^2}{M\omega^2} \quad (\text{A.11})$$

Utilizando o resultado da equação A.11 na equação A.1, temos:

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_j \left\{ \frac{M\omega^2}{2} \left( -\frac{E|a_j|^2}{M\omega^2} \right)^2 + Va_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + E \left( -\frac{E|a_j|^2}{M\omega^2} |a_j|^2 \right) \right\} \\ &= \sum_j \left\{ \frac{M\omega^2}{2} \frac{E^2|a_j|^4}{(M\omega^2)^2} + Va_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) - \frac{E^2|a_j|^2}{M\omega^2} \right\} \\ &= \sum_j \left\{ Va_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) - \frac{E^2|a_j|^4}{M\omega^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Agora, temos que encontrar as equações de movimento através das relações canônicas:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} \quad (\text{A.13})$$

$$\langle \psi| = \sum_j a_j^* (x_1, \dots, x_N) \phi_j^* \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle &= \langle \psi|i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \\ &= i\hbar \langle \psi|\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \\ \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \int \sum_k a_k^* \phi_k^* \frac{\partial}{\partial t} \sum_l a_l \phi_l d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \sum_{k,l} a_k^* \frac{\partial a_l}{\partial t} \int \phi_k^* \phi_l d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_j^*} \left( \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} \right) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial a_j^*} \left( \sum_{k,l} a_k^* \frac{\partial a_l}{\partial t} \int \phi_k^* \phi_l d\mathbf{r} \right) \\ \frac{\partial}{\partial a_j^*} H_1 &= i\hbar a_j \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Recorrendo ao teorema de Ehrenfest

$$\dot{x}_j = \frac{\partial H_1}{\partial p_j} \quad e \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H_1}{\partial x_j} \quad (\text{A.17})$$

Derivando parcialmente a equação A.12 com relação a  $a_j^*$ :

$$\frac{\partial}{\partial a_j^*} H_1 = \frac{\partial}{\partial a_j^*} \sum_j \left[ V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) - \frac{E^2 |a_j|^2 (a_j^* a_j)}{M \omega^2} \right] \quad (\text{A.18})$$

$$i \hbar \dot{a}_j = V (a_{j+1} + a_{j-1}) - \frac{E^2 |a_j|^2 a_j}{M \omega^2} \quad (\text{A.19})$$

Fazendo  $\hbar = 1$  e  $\chi = \frac{E^2}{M \omega^2}$ , finalmente encontramos:

$$i \dot{a}_j = V (a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad (\text{A.20})$$

## B. EQUAÇÃO NÃO-LINEAR DE SCHRÖDINGER SEM APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

Utilizaremos a equação 3.20 que é dada da seguinte forma, para encontrarmos as equações de movimento:

$$H_1 = \sum_j \left[ \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial a_j^*}{\partial x_j} \frac{\partial a_j}{\partial x_j} + \frac{M\omega^2}{2} x_j^2 + V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j a_j^* a_j \right] \quad (\text{B.1})$$

também recorreremos as relações canônicas:

$$\hat{H} |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \quad (\text{B.2})$$

$$\langle \psi | = \sum_j a_j^*(x_1, \dots, x_N) \phi_j^* \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \langle \psi | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \\ &= i\hbar \langle \psi | \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \\ \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \int \sum_k a_k^* \phi_k^* \frac{\partial}{\partial t} \sum_l a_l \phi_l d\mathbf{r} \\ &= i\hbar \sum_{k,l} a_k^* \frac{\partial a_l}{\partial t} \int \phi_k^* \phi_l d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_j^*} \left( \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} \right) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial a_j^*} \left( \sum_{k,l} a_k^* \frac{\partial a_l}{\partial t} \int \phi_k^* \phi_l d\mathbf{r} \right) \\ \frac{\partial}{\partial a_j^*} H_1 &= i\hbar \dot{a}_j \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Recorrendo ao teorema de Ehrenfest

$$\dot{x}_j = \frac{\partial H_1}{\partial p_j} \quad e \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H_1}{\partial x_j} \quad (\text{B.6})$$

Temos que  $p_j = M\dot{x}_j$ , então,  $\dot{p}_j = M\ddot{x}_j$ , logo:

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H_1}{\partial x_j} \quad (\text{B.7})$$

$$M\ddot{x}_j = -\frac{\partial H_1}{\partial x_j} \quad (\text{B.8})$$

Mas,

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_j} = \frac{M\omega^2}{2}2x_j + Ea_j^*a_j \quad (\text{B.9})$$

$$= M\omega^2x_j + Ea_j^*a_j \quad (\text{B.10})$$

Substituindo a equação B.10 na equação B.8, temos:

$$M\ddot{x}_j = -M\omega^2x_j - Ea_j^*a_j \quad (\text{B.11})$$

$$\ddot{x}_j = -\omega^2x_j - \frac{E}{M}|a_j|^2 \quad (\text{B.12})$$

Utilizando a equação B.5 e B.1, obtemos:

$$i\hbar\dot{a}_j = \frac{\partial}{\partial a_j^*} \left[ \sum_j \left\{ \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial a_j^*}{\partial x_j} \frac{\partial a_j}{\partial x_j} + \frac{M\omega^2}{2}x_j^2 + Va_j^*(a_{j+1} + a_{j-1}) + Ex_ja_j^*a_j \right\} \right] \quad (\text{B.13})$$

Fazendo  $\hbar = 1$ :

$$i\dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) + Ex_ja_j \quad (\text{B.14})$$

Ficando assim, demonstrada as equações 3.21 e 3.22.