

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

CESAR HENRIQUE CÍCERO

Interação elétron-fônon em cadeias Cristalinas

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Física da Matéria
Condensada da Universidade Federal de
Alagoas como requisito para obtenção do título
de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Francisco Anacleto Barros
Fidelis de Moura

Maceió - Brasil
Dezembro de 2014

Dedico esta dissertação
aos meus pais Adriana e Celso,
aos meus amigos,
e à física como ciência.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a todos os cientistas que ampliaram o conhecimento no campo da física, sem eles eu não poderia realizar essa pesquisa.

Agradeço aos meus pais, Adriana e Celso, pelo incentivo e pelo apoio incondicional, eles me serviram como base moral e emocional. Também aos meus amigos que acompanharam toda a jornada acadêmica.

Nessa nova etapa conheci pessoas que foram muito importantes e que, direta ou indiretamente, contribuíram com minha formação. A estas pessoas meus sinceros agradecimentos.

Aos professores Eduardo, Jacinto, Vinícius, Iram, Rodrigo Lima e Marcelo, pela imensa contribuição para minha formação profissional e pessoal, confiança e incentivo.

Ao meu orientador, o professor Francisco Fidelis, pela compreensão, incentivo e confiança. Ele é um dos melhores professores que tive e um ótimo tutor.

A CAPES, pelo grande apoio financeiro que impulsionou o desenvolvimento dessa pesquisa.

"Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."
(Isaac Newton)

Resumo

Um problema bastante importante dentro da física da matéria condensada é o fenômeno do transporte eletrônico. O fenômeno de transporte refere-se ao estudo sistemático e unificado da transferência de quantidade de movimento, energia e matéria. Muitos outros trabalhos tiveram como foco esse fenômeno, porém ainda existem questões em aberto. Nessa dissertação iremos analisar esse fenômeno introduzindo uma interação entre os elétrons e os fônons para tentar responder alguma delas. Usaremos a aproximação de considerar os fônons como oscilações harmônicas simples de N íons distribuídos dentro do sólido e consideraremos a interação elétron-fônon como a energia relacionada ao dipolo elétron-íon formado. A dinâmica do sistema foi implementada por um runge-kutta de oitava ordem, a função de onda eletrônica utilizada foi modelada pelo modelo tight binding com o objetivo de observar a transição metal-isolante através do auto aprisionamento.

palavras-chaves: Redes cristalinas, interação elétron-fônon, *self-trapping*

Abstract

A very important problem in condensed matter physics is the phenomenon of electronic transport. The phenomenon of transport refers to the systematic and unified study of the transfer of momentum, energy and matter. Many other studies have focused in this phenomenon, however there are still open questions. In this work we analyze this phenomenon introducing an interaction between electrons and phonons to try to answer some of them. We will use the approach of considering phonons as harmonic oscillators of N ions distributed in the solid and consider the electron-phonon interaction as the energy related to electron-ion dipole formed. The dynamics of the system was implemented using a eighth order runge-kutta, the electronic wave function was modeled by tight binding aiming to observe the metal-insulator transition through self-trapping.

keywords: crystal structures, electron-phonon interaction, *self-trapping*

Sumário

1	Introdução	8
1.1	Fenômeno do transporte	8
1.2	Teorema de Bloch	11
1.3	Equação de Schrödinger não linear discreta	15
2	Formulação do modelo	17
2.1	Aproximação adiabática	17
2.2	Aproximação não-adiabática	21
3	Evolução temporal de uma cadeia unidimensional	24
3.1	Análise do modelo e algumas simplificações	24
3.1.1	Resultados	27
	Conclusões	34
	Referências	36

1

Introdução

1.1 Fenômeno do transporte

O fenômeno do transporte eletrônico é um tópico importante a ser estudado na física tanto teórica quanto experimental, pois os elétrons não só estão envolvidos em processos de transporte de cargas dentro do material, gerando corrente elétrica, mas também em transportes de calor, além de estarem diretamente ligados às características óticas do material.

Os primeiros trabalhos referentes ao fenômeno de transporte eletrônico remetem ao físico alemão Paul Drude em 1900[1] [2]. Para Drude, os metais se diferenciavam dos outros materiais por permitirem que os elétrons da camada eletrônica mais distante, os chamados elétrons de valência, desprendessem-se do átomo devido ao potencial externo gerado por outros átomos próximos, ionizando positivamente o átomo e se tornando elétrons livres. Drude teorizou que os elétrons seriam as únicas cargas móveis no material, devido as suas pequenas massas comparada com as dos íons. Os elétrons livres então se moveriam dentro do material, comportando-se como um gás. Nesse modelo a única interação considerada foi a interação entre elétrons e íons, tal interação alterava o momento dos elétrons caso ocorresse uma colisão entre eles e os íons. O modelo de Drude pode ser sintetizado pela figura abaixo 1.1.

Através dessa análise totalmente clássica, Drude conseguiu explicar fenômenos como o efeito Hall, condutividade térmica causada pelos elétrons e a relação linear entre a densidade de corrente \vec{J} e o campo elétrico \vec{E} :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.1)$$

Onde a condutividade $\sigma = \left(\frac{nq^2l}{mv_m}\right)$ (n é a densidade do número de elétrons livres, q é a carga do elétron, l é o livre caminho médio entre cada colisão, m a massa do elétron e v_m é a velocidade média dos elétrons livres). Podemos analisar a dependência da condutividade com relação à temperatura analisando a velocidade média pela fórmula de um gás ideal $E_m = \frac{mv_m^2}{2} = \frac{3}{2}K_B T$, achando uma relação $v_m \propto T^{1/2} \rightarrow \sigma \propto T^{-1/2}$. Para que esses resultados fossem consistentes com os resultados achados experimentalmente 1.2, o livre caminho médio deveria variar com a temperatura proporcional à $T^{-1/2}$, algo que contradiria a dilatação térmica.

Uma das grandes falhas de Drude foi considerar o elétron uma partícula clássica

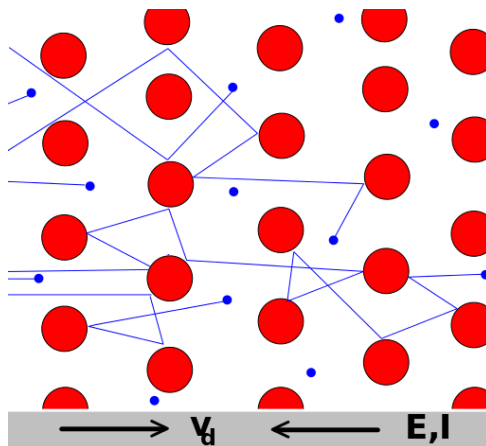


Figura 1.1: Representação do modelo de Drude, as bolas vermelhas representam os íons fixos e as azuis representam os elétrons livres sendo ricocheteados pelos íons

Fonte: "Electrona in crystallo fluentia" by Rafaelgarcia [3]

Table 1.2
ELECTRICAL RESISTIVITIES OF SELECTED ELEMENTS^a

ELEMENT	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373\text{ K}}}{(\rho/T)_{273\text{ K}}}$
Cu	0.2	1.56	2.24	1.05
Ag	0.3	1.51	2.13	1.03
Au	0.5	2.04	2.84	1.02
Be		2.8	5.3	1.39
Mg	0.62	3.9	5.6	1.05
Ca		3.43	5.0	1.07

^a Resistivities in microhm centimeters are given at 77 K (the boiling point of liquid nitrogen at atmospheric pressure), 273 K, and 373 K. The last column gives the ratio of ρ/T at 373 K and 273 K to display the approximate linear temperature

Figura 1.2: Tabela mostra a variação da resistividade $\rho \propto \sigma^{-1}$ em relação à temperatura de alguns materiais, a terceira coluna mostra que ρ/T é aproximadamente uma constante.

Fonte: Ashcroft, 8 [4]

pontual, sem levar em conta os efeitos quânticos relacionados às partículas como o elétron. Uma vez entendido o comportamento fermiônico (respeita o princípio de exclusão de Pauli) do elétron e formalizado a estatística de Fermi-Dirac em 1926[5] [6], Sommerfeld aperfeiçoou o modelo de Drude substituindo a distribuição de Maxwell-Boltzman clássica por esta nova estatística em 1927 [7]. Outra correção no modelo de Sommerfeld foi utilizar a energia dos elétrons de valência próximos à energia de Fermi (típica de uma partícula numa caixa) e não mais da ordem de $K_B T$ (típica de um gás), porém essa aproximação só valeria para baixas temperaturas. Ele também desprezou a interação entre elétrons e íons, considerando apenas um potencial constante em todo o metal e um potencial infinito nas bordas impedindo os elétrons de deixá-lo.

Apenas com essa mudança no modelo, Sommerfeld conseguiu refinar os resultados de condutividade térmica e elétrica, além de conseguir explicar com sucesso a lei de Wiedemann–Franz sem muitas contradições como no caso do modelo original. Mesmo com o sucesso dessa aproximação quase-quântica sugerida por Sommerfeld, o modelo ainda apresentava algumas falhas, como considerar o potencial dentro do material nulo, sem levar em consideração as interações entre os elétrons e os íons, tornando-se o problema de uma partícula numa caixa, típico da mecânica quântica. Esse modelo conseguia explicar bem o comportamento de metais alcalinos, no entanto não era muito acurado para outros metais e não dava nenhuma explicação do comportamento isolante de certos materiais.

O grande problema para aperfeiçoar o modelo era calcular a função de onda eletrônica para um potencial não nulo, como o coulombiano, devido à complexidade da equação de Schrödinger. E mesmo que se calculasse a função de onda para um tipo de potencial, era difícil saber se o potencial escolhido realmente modelaria bem a interação elétron-íon. O máximo que eles podiam fazer na época era prever quais seriam as características do potencial, através da análise da estrutura de organização dos átomos em um sólido por observações utilizando raios-X.

Com o raio-X, foi possível observar o ordenamento dos átomos dentro dos sólidos, e percebeu-se que os sólidos tinham uma certa simetria de translação, isto é, dada uma localização de uma certa estrutura dentro do sólido essa mesma estrutura se repetiria se fosse realizada uma translação $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, onde u, v e w são números inteiros e \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} , são vetores primitivos da rede cristalina. Esse foi um dos pilares que formou a área da física do estado sólido.

Dada essa periodicidade dentro de um sólido, não é difícil supor que o potencial dentro do átomo seguisse a mesma periodicidade $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$, partindo desse pressuposto, Bloch [8] conseguiu determinar as propriedades da função de onda eletrônica, cuja teoria e suas consequências serão vistas na próxima seção.

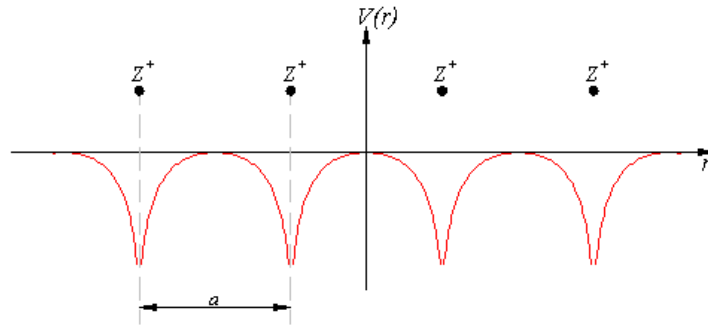


Figura 1.3: Energia potencial periódica em uma cadeia unidimensional com simetria por uma translação igual à a

Fonte: "Potential-actual" by Original uploader was LMB at en.wikipedia [9]

1.2 Teorema de Bloch

Nessa seção resolveremos o modelo de Bloch para uma dimensão, esta dissertação tem como objetivo melhorar o modelo de Bloch respondendo algumas questões não respondidas pelo modelo original. O objetivo do modelo de Bloch é achar uma função de onda que satisfaz a equação de Schrödinger para um potencial periódico qualquer, como o potencial de figura 1.3, sendo que a equação de Schrödinger é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi = E\psi \quad (1.2)$$

Começaremos o modelo com um potencial periódico qualquer $V(x) = V(x + ma)$ onde m é um inteiro e a é a magnitude do vetor de rede. Toda função física e periódica tem sua expansão em termos de séries de Fourier:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n e^{\frac{i2\pi xn}{a}}; V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{-\frac{i2\pi xn}{a}} \quad (1.3)$$

O primeiro fato que podemos notar é que V_0 é a média do potencial, que é constante, como podemos adicionar uma constante ao potencial sem modificar o problema físico, apenas alterando a fase global do sistema, podemos fazer $V_0 = 0$ sem perda de generalidade. Apesar de subtrair uma constante do hamiltoniano deslocar o espectro de energia e mudar a fase global do sistema, isso não altera o valor esperado de propriedades físicas de um sistema devido ao teorema de Ehrenfest:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H + V_0] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (1.4)$$

Onde A é um observável de interesse.

Teremos problemas ao trabalhar com a função de onda próxima à parede do material, para evitá-los podemos usar as condições de contorno de Born-von Karman, que assume o material infinito com condições de contorno tipo anel, isto é, a parede final do material está conectada à parede oposta do material espaçada por N vetores primitivos, podemos assumir isso, pois essa função tem as mesmas condições de contorno de uma função de uma partícula numa caixa:

$$\psi(x) = \psi(x + Na) \quad (1.5)$$

Que, pelas mesmas razões do potencial, pode ser escrita em forma de séries de Fourier $\psi(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \psi_k e^{\frac{i2\pi xk}{Na}}$; $\psi_k = \frac{1}{a} \int_0^a \psi(x) e^{-\frac{i2\pi xk}{Na}}$. Vale ressaltar que N é o número de células primitivas no caso unidimensional. Dessa forma, podemos substituir a expansão em séries do potencial e da função de onda em 1.2, obtendo:

$$\sum_k \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_n V_n e^{\frac{i2\pi xn}{a}} \right] \psi_k e^{\frac{i2\pi xk}{Na}} = \sum_k E \psi_k e^{\frac{i2\pi xk}{Na}}$$

$$\sum_k \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{i2\pi k}{Na} \right)^2 - E \right) \psi_k e^{\frac{i2\pi xk}{Na}} + \sum_n V_n \psi_k e^{i2\pi x \left(\frac{n}{a} + \frac{k}{Na} \right)} \right] = 0 \quad (1.6)$$

Fazendo uma mudança de variável $\frac{k}{Na} \rightarrow \frac{k-Nn}{Na}$ permanecendo no mesmo intervalo do somatório, visto que mesmo subtraindo um termo o somatório continua a ir para o infinito, podemos deixar a exponencial em evidencia:

$$\sum_k e^{\frac{i2\pi xk}{Na}} \left[\left(\frac{2\pi^2 k^2 \hbar^2}{mN^2 a^2} - E \right) \psi_k + \sum_n V_n \psi_{k-Nn} \right] = 0 \quad (1.7)$$

Como a função deve ser satisfeita para quaisquer valores de x , essa função só será verdadeira se cada termo que multiplica a exponencial de x for identicamente nulo:

$$\left(\frac{2\pi^2 k^2 \hbar^2}{mN^2 a^2} - E \right) \psi_k = - \sum_n V_n \psi_{k-Nn} \quad (1.8)$$

A equação 1.8 constitui de um conjunto infinito de equações lineares cuja resolução não é trivial, porém dado o comportamento dos V_n é possível provar que apenas para valores $k = k_0 < N$, os ψ_{k_0+Nn} serão não nulos, para qualquer n inteiro, colocando os possíveis valores de ψ_k em na expansão de Fourier obteremos:

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_{k_0+Nn} e^{\frac{i2\pi x(k_0+Nn)}{Na}} = \left(\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_{k_0+Nn} e^{\frac{i2\pi xn}{a}} \right) e^{\frac{i2\pi x(k_0)}{Na}}$$

$$\psi(x) = u(x) e^{\frac{i2\pi x(k_0)}{Na}}; u(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_{k_0+Nn} e^{\frac{i2\pi xn}{a}} \quad (1.9)$$

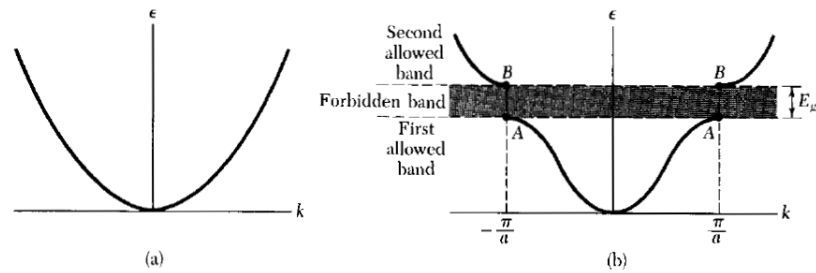


Figura 1.4: Gráfico referente à energia em relação ao número quântico k . Em (a) representa o gráfico para o caso de um potencial constante, já (b) é para um caso de um potencial não constante.

Fonte: Kittel, 182 [11]

Onde $u(x)$ terá a mesma periodicidade de $V(x)$, essa forma de escrever a equação é conhecida como função de Bloch. Podemos facilmente provar o teorema de Bloch tridimensional substituindo $\frac{i2\pi xk}{Na} \rightarrow i\vec{r} \cdot \vec{k}$, onde \vec{k} é o vetor de rede recíproca. Outra prova para o teorema de Bloch é encontrada em [10]. Note que $u(x)$ é dependente de k_0 e da energia E , logo, para um valor específico da energia, existem infinitos $k_0 + nN$ que satisfazem a equação 1.8, então por convenção estipularemos que k_0 terá somente valores entre $-N/2$ e $N/2 - 1$, esse intervalo faz com que a fase da função de onda se encontre dentro da primeira zona de Brillouin. Com isso podemos estipular três degenerescências para a função de onda: n , o índice da banda, que estipula o n -ésimo menor autovalor da energia para um dado k_0 ; e k_0 que estipula em que lugar da primeira zona de Brillouin na rede recíproca o elétron se encontra, k_0 é comumente associado com o momento da partícula.

É relevante notar que o potencial constante é um caso particular do teorema de Bloch, onde todo V_n é nulo, fazendo a equação 1.8, ter a forma $\left(\frac{2\pi^2 k^2 \hbar^2}{mN^2 a^2} - E\right) \psi_k = 0$, onde todos os ψ_k serão nulos exceto para $k^2 = \frac{m(Na)E}{2\pi^2 \hbar^2}$, dando uma relação quadrática entre E e k , retornando ao modelo de Drude-Sommerfeld. Porém, quando o potencial não é constante, geralmente nota-se um acréscimo da energia quando se passa de uma banda à outra ($n \rightarrow n + 1$), como se pode ver na figura 1.4.

O espectro de energia obtido de cada zona de Brillouin é chamado banda de energia (n constante). Quando a energia de Fermi, que representa a energia do elétron mais energético, é menor que a energia mais alta de uma das bandas, ou seja, a banda está parcialmente preenchida, esta é chamada de banda de condução, e os elétrons dentro dela podem alterar seu momento k_0 se excitados por um campo externo, se os momentos desses elétrons forem direcionados para a mesma direção ocorre a geração de corrente elétrica, característico de um metal.

Caso a energia de Fermi seja igual à energia mais alta de uma banda e a energia necessária para alcançar a próxima banda, o chamado *gap* de energia, for muito grande, esta banda é chamada de banda de valência. Numa banda de valência todos os elétrons

estão em todos os estados de energia possíveis da banda, logo para que um elétron se mova no material, ele deve receber uma energia suficiente para superar o gap de energia e ocupar uma banda de condução. Caso um sólido só possua bandas de valência e a energia fornecida não seja superior ao *gap* entre a última banda de valência e a próxima banda, nenhum elétron irá se mover, algo característico é de um isolante.

Também pode ocorrer casos da banda de valência em isolantes não ser totalmente preenchida, isso ocorre quando há um acréscimo de estados na banda de valência, conhecida como tipo-p, ou na banda superior, tipo-n, em ambos os casos é necessário que haja uma quebra de simetria no material devido à adição de impurezas.

O resultado mais marcante porém, é que para cada banda de energia existiam $2N$ degenerescências, duas degenerescências no *spin* para cada uma das N degenerescências de k_0 . Logo, caso o número de elétrons de valência por célula primitiva fosse um número ímpar, o material teria obrigatoriamente uma banda de condução parcialmente preenchida, tornando-se obrigatoriamente um metal. Devemos notar que apesar das bandas de energia formarem um espectro contínuo devido à quantização dos valores de k , apenas valores específicos dentro da banda de energia serão possíveis, formando um conjunto discreto de energias dentro da banda.

Contudo em 1937, J. H. de Boer e E. J. W. Verwey [12] apontaram uma classe de semicondutores e isolantes com a camada 3d incompleta, como o óxido de níquel II (NiO) que mesmo possuindo uma banda de condução parcialmente preenchida, apresentava características de um isolante, algo que não deveria ocorrer no modelo de Bloch. Mesmo o modelo de Bloch conseguindo formalizar uma teoria que contemplava não só os metais mais também os isolantes, era evidente que estava incompleto. Mott[13] foi um dos primeiros a sugerir uma explicação para esses materiais adicionando a interação elétron-elétron no modelo, deste então esses materiais foram chamados de isolantes de Mott, outro modelo foi o Anderson que considera a quebra de simetria.

Nosso modelo tenta explicar esses isolantes através de uma transição metal-isolante induzida pela interação entre o elétron e os modos vibracionais da rede, denominados fônons. Como primeira aproximação, consideraremos que o relaxamento da rede é mais rápido que a evolução temporal da função de onda, aproximação adiabática, achando uma equação conhecida na física discutida na próxima seção, e por fim consideraremos que o relaxamento acontece num tempo finito, aproximação não-adiabática.

Apesar de ser possível explicar essa transição por outros modelos, nosso modelo usa uma aproximação semi-quântica utilizando apenas um tipo de interação, o que torna nosso modelo mais simples de se trabalhar. Além disso, como veremos na próxima seção, ele tem uma relação muito forte com a equação de Schrödinger não linear de discreta, que possui várias aplicações na física, o que possivelmente pode fazer com que nosso modelo seja usado em outras áreas como um sistema análogo.

1.3 Equação de Schrödinger não linear discreta

Como foi dito na seção anterior, nosso modelo tem uma ligação muito forte com uma equação bastante conhecida na física, a equação de Schrödinger não linear discreta. Antes de a derivarmos de nosso modelo, iremos dar uma breve explanação histórica sobre ela, visto a importância dela na física.

A equação não linear de Schrödinger foi observada nos primeiros trabalhos de Ginzburg e Landau (1950) em seu estudo sobre a supercondutividade macroscópica [14], no entanto os trabalhos de Chiao (1964)[15] foram os primeiros a dar importância física a equação onde ele a conecta com fenômenos de auto focalização de feixes eletromagnéticos em meios não lineares. Para uma única dimensão, a equação adquire essa forma:

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = V\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \chi|\psi|^2\psi \quad (1.10)$$

Todavia se discretizarmos o espaço de forma unitária, podemos fazer uma simplificação da derivada de primeira ordem:

$$i\frac{\partial\psi_n}{\partial t} = V(\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n) - \chi|\psi_n|^2\psi_n \quad (1.11)$$

Fazendo uma mudança de fase da função de onda, podemos escolher uma fase convenientemente $\psi_n \rightarrow \psi_n e^{i2Vt}$, isso fará com que ψ_n seja cancelado no lado direito da equação, fazendo a equação 1.11 ficar com a forma mais usual da equação não linear discreta de Schrödinger:

$$i\frac{\partial\psi_n}{\partial t} = V(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - \chi|\psi_n|^2\psi_n \quad (1.12)$$

Não menos importante que sua função contínua, a equação discreta não-linear de Schrödinger também admite soluções de auto armadilhamento, tendo aplicações em várias outras áreas da física. Para uma melhor introdução à equação não linear de Schrödinger(DNSLE), veja o artigo de Eilbeck e Johansson (2002)[16]. É importante enfatizar que a DNSLE é um caso particular da equação discreta de auto armadilhamento (DSTE) descritas no paper de Eilbeck(1985)[17].

A DNLSE foi inicialmente estudada no contexto da biologia molecular por Davydov (1973)[18], em proteínas de α -hélice excitadas por seus grupos peptídicos.

Logo depois a equação teve aplicação na física da matéria condensada nos trabalhos de Su (1979)[19] .

Em 1998 foi observado experimentalmente o primeiro sistema que era descrito perfeitamente pela DNLSE por Eisenberg[20]. Várias outras aplicações experimentais da equação podem ser achadas no paper de Mason(2009)[21].

A DNLSE tem outras aplicações como a análise da focalização de BEC's em redes ópticas [22], super-redes.

Com tantas aplicações importantes da DNLSE, achar um modelo que consiga generalizar a equação, possivelmente iria ampliar seu uso em outras áreas da física. Além disso, o fato dela conseguir explicar bem o auto armadilhamento, já nos mostra que pelo menos para um caso específico é possível observar a falta de mobilidade de um elétron (armadilhamento), característica de uma transição metal-isolante.

2

Formulação do modelo**2.1 Aproximação adiabática**

Este capítulo terá o objetivo de introduzir o nosso modelo, começaremos por uma primeira aproximação (aproximação adiabática) onde será considerado que a perturbação gerada pelos sítios será tão lenta que seu estado quântico permanece constante a cada evolução temporal da função eletrônica. No final da seção chegaremos na DNLSE, logo após melhoraremos essa aproximação introduzindo um termo dissipativo de energia.

Como descrito no capítulo 1, a equação não linear discreta de Schrödinger (DNLSE) tem aplicações em várias áreas da física, principalmente a óptica e esse capítulo servirá como um exemplo de como nosso modelo pode ter aplicações em outras áreas. Uma possível aplicação dessa fórmula seria o uso em sistemas análogos óticos para prever características elétricas.

O foco do modelo tratado aqui é introduzir a interação elétron-fônon no modelo de Bloch em uma cadeia unidimensional. O modelo de Bloch considera que cada íon é fixo no espaço, porém não é isso que ocorre realmente. Cada íon da cadeia exerce uma força nos íons próximos, onde esta pode ser aproximada a uma força elástica, a interação entre todos os potenciais elásticos geram modos vibracionais característicos da rede, denominados fônons.

Como vimos no modelo de Bloch, os elétrons mais energéticos da banda de condução dos metais são livres para mudar seu momento e assim conduzir eletricidade, mas caso esses elétrons consigam interagir com os íons, os elétrons irão deformar a rede e perturbará os fônons da cadeia, e em contra partida, a deformação da rede aumentará a energia de interação entre o elétron e a rede.

Nosso modelo usará a segunda quantização da aproximação *tight-binding* que define orbitais atômicos como funções base não-degeneradas, ou seja, um conjunto de N autofunções eletrônicas $|\phi_n\rangle$, onde cada uma das N bases representa o elétron na região próxima ao n -ésimo íon correspondente da cadeia. N não mais está relacionado com o número de células primitivas e sim com o número de íons na cadeia, logicamente se tivermos apenas um tipo de íon na cadeia N será igual ao número de células primitivas, n será denominado de sítio, ou a posição ocupada por cada íon. Devemos ter em mente que essas bases não irão variar com o tempo, deixaremos toda dependência temporal nas amplitudes de probabilidades. Podemos supor também, que o espalhamento da função de onda

seja localizado apenas no íon correspondente, isto é, a função de onda $|\phi_n\rangle$ não interfere com as outras funções de onda, isso não foge muito dos modelos reais, pois geralmente o desvio padrão da função de onda eletrônica é menor que o espaçamento entre os íons. Matematicamente essa relação é descrita como:

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{m,n} \quad (2.1)$$

Onde o produto interno das bases só será 1 se $m = n$, caso contrário será nula. Qualquer função de onda eletrônica pode ser escrita como combinações lineares das bases, sendo assim, podemos escrever a função de onda eletrônica como $|\varphi\rangle = \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle$, onde os a_n serão as amplitudes de probabilidade e estão relacionadas com a probabilidade do elétron ser encontrado no n -ésimo sítio através da fórmula $P(n) = |a_n|^2$.

Também é preciso definir uma função de onda oscilatória dos íons $|\Omega\rangle$, por estarmos fazendo uma expansão adiabática[23] podemos supor que a função não interage com termos eletrônicos do hamiltoniano nem com a função de onda eletrônica, tornando a função de onda eletrônica e a função iônica independentes, sendo assim podemos escrever a função de onda total do sistema como o produto tensorial entre essas duas funções $|\psi\rangle = \left(\sum_n^N a_n |\phi_n\rangle \right) \otimes |\Omega\rangle = \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle |\Omega\rangle$.

Agora que função de onda foi definida, podemos modelar o Hamiltoniano, que conduzirá a evolução temporal do sistema. Este pode ser dividido em três partes, uma referente à evolução temporal da parte iônica, outra à evolução da função de onda do elétron e o outro termo será um termo de interação entre os fônons e o elétron. O Hamiltoniano então é dividido em:

- Hamiltoniano referente à vibração da rede \hat{H}_f .
- Hamiltoniano referente à energia eletrônica \hat{H}_e .
- Hamiltoniano referente à Interação elétron-fônon \hat{H}_i .

Sendo que o Hamiltoniano total será a soma desses três termos $\hat{H} = \hat{H}_f + \hat{H}_e + \hat{H}_i$. Uma vez que consideramos uma aproximação adiabática, podemos usar a aproximação de Born–Oppenheimer [24], duas equações, uma para a evolução temporal eletrônica e outra para a evolução do sistema:

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_i \right) \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle = E_e(R) \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle \quad (2.2)$$

$$\hat{H} |\psi\rangle = \left(\hat{H}_f + E_e(R) \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.3)$$

Onde a equação 2.2 governa a evolução temporal da função de onda eletrônica tratando as posições de todos os íons como uma constante, $E_e(R)$ é o auto valor da

energia. Já a equação 2.3 é usada para calcular a configuração de menor energia do sistema.

Podemos simplificar o primeiro termo pelo hamiltoniano de N osciladores harmônicos desacoplados, considerando que todos os íons possuam uma massa total M , e oscilem sobre sua posição de equilíbrio com uma frequência ω , este hamiltoniano apenas atuará apenas na função de onda oscilatória $|\Omega\rangle$:

$$\hat{H}_f = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2M} \hat{P}_n^2 + \frac{M\omega^2}{2} \hat{X}_n^2 \right] \quad (2.4)$$

\hat{P}_n e \hat{X}_n são respectivamente o operador momento e o operador posição referentes ao n -ésimo sítio. É importante notar que \hat{P}_n e \hat{X}_n atuam nas funções de onda eletrônica, porém numa aproximação adiabática $\hat{P}_n |\psi_j\rangle$ é nulo, pois é considerado que todos os sítios estão em um estado de equilíbrio quando ocorre a evolução temporal eletrônica.

O segundo termo do Hamiltoniano é referente à energia do elétron ao ocupar um determinado íon, nesse caso duas energias estarão relacionadas àquele elétron: a energia do elétron se ligar àquele íon $\langle \phi_n | \hat{H}_e | \phi_n \rangle \equiv \varepsilon$, se considerarmos que a cadeia é perfeitamente homogênea ε será constante para todos os sítios; e a energia que o elétron adquire ao 'pular' do seu íon para os íons vizinhos, conhecido como energia de *hooping* $\langle \phi_n | \hat{H}_e | \phi_{n+1} \rangle \equiv T$. Os outros termos referentes ao pulo do elétron do íon atual para os íons mais distantes são tão pequenos devido à distância e outros efeitos, como o da blindagem eletrônica, que eles serão considerados nulos. Logo H_e pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\langle \phi_n | \hat{H}_e | \phi_j \rangle | \phi_n \rangle \langle \phi_j | \right] \\ \hat{H}_e &= \sum_{n=1}^N [\varepsilon | \phi_n \rangle \langle \phi_n | + T(| \phi_{n+1} \rangle \langle \phi_n | + | \phi_{n-1} \rangle \langle \phi_n |)] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Lembrando que esse Hamiltoniano não comutará com as bases oscilatórias. Também podemos escrever o Hamiltoniano em sua forma matricial:

$$\hat{H}_e = \begin{bmatrix} \varepsilon & T & 0 & 0 & \cdots & T \\ T & \varepsilon & T & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & T & \varepsilon & T & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & T & \varepsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T & 0 & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon \end{bmatrix}$$

O último termo \hat{H}_i é relacionado com a energia de interação entre o elétron com a vibração do íon acoplado a ele. Como primeira aproximação podemos considerar a energia linear ao deslocamento do sítio vezes a projeção da função eletrônica no mesmo

$\hat{H}_i = E \sum_n^N X_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$. Onde os X_n são considerados como o deslocamento da posição de equilíbrio de cada íon. Para analisar fisicamente esse termo, podemos pensar no conjunto elétron íon como um dipolo elétrico e ao deslocar o íon de sua posição de equilíbrio alteramos a distância entre as cargas, aumentando o potencial elétrico linearmente com a oscilação. Devemos nos atentar que estamos analisando apenas os modos vibracionais acústicos, ou seja, as vibrações referentes às oscilações com direção paralela ao eixo do dipolo, consideramos que os modos vibracionais óticos não interferem com a energia eletrônica.

Finalmente podemos escrever o Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2M} \hat{P}_n^2 + \frac{M\omega^2}{2} \hat{X}_n^2 + \varepsilon |\phi_n\rangle \langle \phi_n| + T(|\phi_{n+1}\rangle \langle \phi_n| + |\phi_{n-1}\rangle \langle \phi_n|) + E \hat{X}_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \right] \quad (2.6)$$

Com o Hamiltoniano é possível calcular a evolução temporal da função de onda eletrônica aplicando a equação de Schrödinger na equação 2.3, usando o cenário de Schrödinger, onde toda a dependência temporal é colocada nas amplitudes de probabilidade $a_n = a_n(t)$.

$$i\hbar \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial t} \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle = \sum_n^N a_n \langle \phi_j | \hat{H}_e + \hat{H}_i | \phi_n \rangle \quad (2.7)$$

$$i\hbar \sum_n^N \frac{\partial a_n}{\partial t} \langle \phi_j | \phi_n \rangle = \langle \phi_j | \left[\sum_k^N (\varepsilon |\phi_k\rangle + T(|\phi_{k+1}\rangle + |\phi_{k-1}\rangle) + E X_k |\phi_k\rangle) \langle \phi_k| \right] \sum_n^N a_n |\phi_n\rangle \quad (2.8)$$

$$i\hbar \sum_n^N \frac{\partial a_n}{\partial t} \delta_{j,n} = \sum_{n,k}^N a_n [(\varepsilon \delta_{j,k} + T(\delta_{j,k+1} + \delta_{j,k-1}) + E \delta_{j,k} X_n) \delta_{k,n}] \quad (2.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial a_j}{\partial t} = \varepsilon a_j + T(a_{j+1} + a_{j-1}) + E a_j X_j \quad (2.10)$$

Note que o termo de energia ε é uma constante se considerarmos todos os sítios iguais, sendo assim uma variável global, então podemos realizar uma mudança de fase $a_j \rightarrow a_j e^{\frac{\varepsilon t}{i\hbar}}$ sobre todos os j e posteriormente descartar essa fase, em vista que ao trabalhar com probabilidades essa fase global irá sumir. Assim ficamos com a equação resumida:

$$i\hbar \frac{\partial a_j}{\partial t} T(a_{j+1} + a_{j-1}) + E a_j X_j \quad (2.11)$$

Para resolver esta equação, é necessário saber o valor de X_j , para isso devemos achar os valores de X_n , tais que minimizem a energia do sistema. Para tal, podemos minimizar o campo médio na equação 2.3:

$$\frac{\partial}{\partial X_n} \left\langle \hat{H}_n \right\rangle \Big|_{X_n^*} = 0 \quad (2.12)$$

$$\langle M\omega^2 X_n^* + E | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rangle = 0 \quad (2.13)$$

$$M\omega^2 X_n^* + E \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = 0 \quad (2.14)$$

$$\langle \hat{X}_j \rangle = -\frac{\chi}{E} |a_j|^2 \quad (2.15)$$

Onde $\chi = \frac{E^2}{M\omega^2}$, vemos que é nesse termo que há interação entre as oscilações da rede e a função de onda, portanto esse termo será o parâmetro que modula a não-linearidade subjacente à interação elétron-fônon.

Finalmente, usando 2.12 em 2.11, obtemos a DNLS comentada em 1.12:

$$i\hbar \frac{\partial a_j}{\partial t} = T(a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi a_j |a_j|^2 \quad (2.16)$$

Se formos atentos, perceberemos que aparece \hbar como diferente entre as duas equações, mas ele pode ser suprimido considerando unidades apropriadas, onde podemos assumir $\hbar = 1$. Tais unidades também podem ser alteradas para trocar o sinal de T , logo usaremos um valor de T positivo, em especial $T = 1$.

2.2 Aproximação não-adiabática

Nessa seção, acharemos uma expressão mais geral para a interação elétron-fônon, em que englobará o caso da DNLS, para isso consideraremos que as oscilações da rede não entrarão em equilíbrio rapidamente e que a equação 2.3 ainda não tenha minimizado sua energia, porém considerando que a função de oscilação dos íons varie tão lentamente de modo que a aproximação de Born–Oppenheimer continue valendo. Nesse caso a função eletrônica evoluirá juntamente com os X_n . Para calcular a evolução temporal de X_n podemos aproximá-lo a seu valor médio $X_n \sim \langle \hat{X}_n \rangle$ e usarmos o teorema de Ehrenfest:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle = \frac{\partial \langle \hat{H}_n \rangle}{\partial \langle \hat{P}_j \rangle} = \frac{\langle \hat{P}_j \rangle}{M} \quad (2.17)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P}_j \rangle = \frac{\partial \langle \hat{H}_n \rangle}{\partial \langle \hat{X}_j \rangle} \quad (2.18)$$

Derivando temporalmente 2.17, substituindo 2.17 em 2.18 e fazendo cálculos similares à 2.12 é fácil obter:

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_j \rangle = -\frac{1}{M} \left(M\omega^2 \langle \hat{X}_j \rangle + E |a_j|^2 \right) \quad (2.19)$$

Teremos um grande problema se trabalharmos com essa equação, isso porque a equação 2.19 representa um oscilador harmônico com sua posição de equilíbrio deslocada, sendo que ele nunca entrará em equilíbrio, sempre perturbando a função eletrônica. Por esse motivo iremos acrescentar na mão um termo de amortecimento $\alpha \frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle$, esse termo forçará a rede a entrar em um estado de equilíbrio e pode ser interpretado fisicamente como a perda de energia do sistema pela criação de um fóton, visto que a adição desse termo torna o sistema não conservativo.

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_j \rangle + \alpha \frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle = -\omega^2 \left(\langle \hat{X}_j \rangle + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right) \quad (2.20)$$

Aqui usaremos a aproximação proposta por Kenkre e Wu [25], onde é considerado que α e ω^2 são grandes comparados com a segunda derivada temporal, podendo assim simplificar a equação 2.20 fazendo $\frac{1}{\alpha} \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_j \rangle \rightarrow 0$, essa suposição também pode ser suportada pela premissa que a função de oscilação dos íons varie lentamente. Também usaremos $\tau = \alpha/\omega^2$, unindo com 2.11, obteremos N pares de equações acopladas:

$$i \frac{\partial a_j}{\partial t} = T(a_{j+1} + a_{j-1}) + E a_j \langle \hat{X}_j \rangle \quad (2.21)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle = -\frac{1}{\tau} \left(\langle \hat{X}_j \rangle + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right) \quad (2.22)$$

Os termos E e T como visto na definição do Hamiltoniano são respectivamente a energia de interação elétron-fônon e a energia de *hooping*, esses dois termos serão considerados como 1 nessa pesquisa $E = T = 1$ numa escolha de unidades adequadas. τ será o tempo característico de relaxação da rede. Para compreender τ , suponha que toda função eletrônica tenha entrado em equilíbrio e todos os valores de $|a_j|^2$ sejam constantes, isso faria com que a segunda equação se assemelhasse a um circuito RL, e teria uma solução conhecida como:

$$\langle \hat{X}_j \rangle = -\frac{\chi}{E} |a_j|^2 + C e^{-t/\tau} \quad (2.23)$$

Olhando para 2.24 é possível notar que quanto maior o valor de τ , maior será o tempo necessário para que $\langle \hat{X}_j \rangle$ se aproxime de seu ponto de equilíbrio, portanto τ pode ser interpretado como o tempo característico para que as oscilações da rede se aproximarem do equilíbrio(relaxarem) quando a função de onda eletrônica já se encontrar em equilíbrio.

Não podemos nos esquecer de que ainda estamos utilizando a condição de contorno de Born-von Karman, ou seja, $a_{N+1} = a_0$.

Podemos mostrar que a DNLS é um caso particular da equação 2.21. Se usarmos o limite em que o tempo de relaxamento da rede seja pequeno, ou seja, $\tau \rightarrow 0$ faremos com que a derivada temporal da posição do sítio $\frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle$ seja nula, caso contrário a velocidade dos sítios divergirão.

$$0 = -\frac{1}{\tau} \left(\langle \hat{X}_j \rangle + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right) \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow \langle \hat{X}_j \rangle = -\frac{\chi}{E} |a_j|^2 \quad (2.25)$$

$$\Rightarrow i \frac{\partial a_j}{\partial t} = T(a_{j+1} + a_{j-1}) - E \frac{\chi}{E} a_j |a_j|^2 \quad (2.26)$$

Logo podemos considerar um sistema unidimensional de um elétron em uma cadeia que tenha um pequeno tempo de relaxamento como um sistema análogo a um sistema regido por uma DNLS.

3

Evolução temporal de uma cadeia unidimensional

Apresentaremos nessa seção os resultados obtidos na análise de nosso modelo. A análise foi feita observando a evolução temporal da função de onda para um tempo muito grande, variando τ e χ na equação 2.21. A solução numérica da equação de Schrödinger foi feita usando métodos aproximativos de alta ordem. Buscando uma maneira de caracterizar melhor a evolução temporal fizemos uso de três funções físicas distintas que possuem valores entre 0 e 1: Participação normalizada; Probabilidade de retorno e Probabilidade do sítio oposto. Em especial a participação representa o número de sítios ocupados pela função eletrônica e fornece indícios sobre o comportamento aprisionada(isolante) ou espalhada (metal) da função de onda. A probabilidade de retorno é uma medida da probabilidade do elétron ficar aprisionado ou retornar para a posição inicial do movimento. Em geral, se a probabilidade de retorno é finita temos um forte indício que o estado está aprisionado (isolante). A probabilidade do sítio oposto representa uma quantidade que indica a localização do pacote eletrônico em uma posição simetricamente oposta a posição inicial; em uma cadeia fechada se o pacote inicia na posição $N/2$ o sítio oposto seria o N (ou 0). Analisando estas quantidades bem como o perfil do pacote de onda para tempo longo vamos detectar a existência de transições de auto-aprisionamento bem como o efeito dos processos de relaxação na não-linearidade. Vamos apresentar uma breve descrição de nossa metodologia e depois apresentaremos os resultados de nossa análise.

3.1 Análise do modelo e algumas simplificações

Neste seção apresentaremos a análise de nosso modelo para achar os resultados de nossa pesquisa, e a evolução temporal da função de onda, com o número de sítios $N = 80$. Toda a nossa pesquisa concentra-se no estudo da função de onda eletrônica para o caso não-adiabático ($\tau \neq 0$).

A evolução temporal do pacote de onda é regido pelo par de equações acopladas, 2.21 e as condições iniciais do problema. As condições iniciais são definidas pela forma da função de onda em $t = 0$ e pelos valores de τ e χ . A evolução temporal foi feita integrando numericamente as equações 2.21 através de um Runge-Kutta de oitava ordem [26], o Runge-Kutta foi usado por ter uma boa precisão, algo necessário para que a norma do sistema não divirja. O método Runge-Kutta consiste em estimar o valor dos $a_n(t + \delta t)$ e $x_n(t + \delta t)$, sabendo $a_n(t)$, $x_n(t)$ e as equações diferenciais do sistema.

O passo de tempo utilizado no Runge-Kutta foi de $\delta t = 0.025$, esse valor foi escolhido por ser o máximo valor cuja norma da função de onda ($\sum |a_n|^2$) não divirja de 1 por um valor $\epsilon = 10^{-8}$ ao longo da evolução temporal, não foi possível utilizar passos variados, pois a norma sempre acabava divergindo em poucos passos. É importante analisar a divergência da norma, pois sistemas que não possuem uma norma próxima de 1 são instáveis e não representarão bem o problema físico. Antes de iniciarmos a análise iremos definir algumas simplificações que a facilitarão e reduzirão o trabalho necessário para realizá-la.

Como condições iniciais, utilizamos um pacote de onda localizado em um dos íons com uma rede totalmente relaxada. Definimos esse sítio de sítio inicial e a função de onda eletrônica nesse sítio como a_0 , essas condições podem ser resumidas como:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1; & a_n &= 0 & n &\neq 0 \\ x_0 &= 0; & x_n &= 0 & n &\neq 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Note que o sítio inicial pode ser qualquer um, visto que estamos trabalhando com as condições periódicas de contorno:

$$\begin{aligned} a_N &= a_0 \\ \dot{a}_N &= \dot{a}_0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dada a periodicidade da rede, podemos sem perda de generalidade deslocar os sítios entre $N/2$ até $N - 1$ para os sítios $-N/2$ até -1 . Essa condição inicial, juntamente com a condição periódica de contorno e a simetria instantânea das equações acopladas, produz uma simetria par no problema, $a_n = a_{-n}$. Para visualizar melhor essa simetria, veja a figura 3.1.

Essa simetria par é importante pois reduzirá as equações, e conseqüentemente o trabalho computacional, pela metade. Logo, podemos trabalhar apenas com valores de n entre 0 até $N/2$ e caso precisemos dos valores fora desse intervalo, podemos usar a relação a seguir:

$$a_n = a_{N-n} \quad N/2 < n < N \quad (3.3)$$

É possível mostrar essa simetria por recorrência: Dada as condições iniciais com simetria par em $t = 0$ $a_n = a_{-n}$ e $x_n = x_{-n}$. De 2.21 podemos mostrar a simetria das equações diferenciais:

$$i \frac{\partial a_{-j}}{\partial t} = T(a_{-(j-1)} + a_{-(j+1)}) + E a_j \langle \hat{X}_{-j} \rangle = T(a_{j-1} + a_{j+1}) + E a_j \langle \hat{X}_j \rangle = i \frac{\partial a_j}{\partial t} \quad (3.4)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{X}_{-j} \rangle = -\frac{1}{\tau} \left(\langle \hat{X}_{-j} \rangle + \frac{\chi}{E} |a_{-j}|^2 \right) = -\frac{1}{\tau} \left(\langle \hat{X}_j \rangle + \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \right) = \frac{d}{dt} \langle \hat{X}_j \rangle \quad (3.5)$$

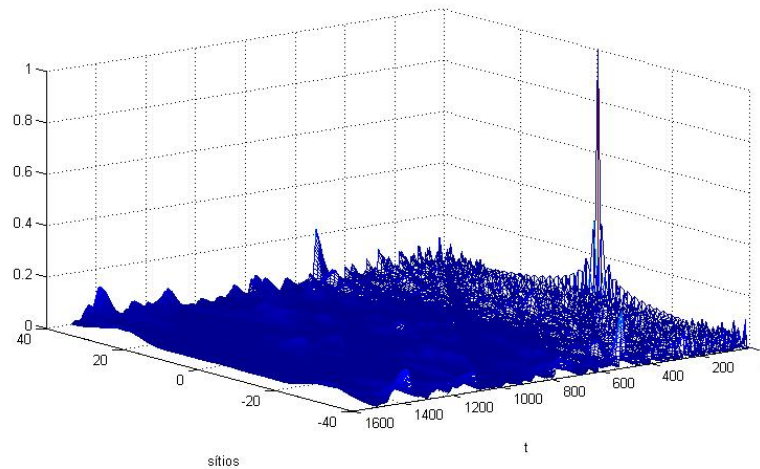


Figura 3.1: Gráfico da Probabilidade de função de onda variando no tempo para os sítios entre -40 e 40. Este gráfico só serve para mostrar a simetria da função de onda.

Fonte: Autor (2014).

Isso implica que para $t = \delta t$ a função de onda será implementada por δa_n e δx_n que serão pares por conta de 3.4 continuando par, por recursão podemos provar isso para qualquer t comprovando a simetria da função de onda.

Para analisar a função de onda usaremos 3 funções, probabilidade do sítio inicial ou probabilidade de retorno $R(t)$, probabilidade do sítio oposto $O(t)$ e a participação $P(t)$. A participação é definida como:

$$P(t) = \frac{1}{\sum_n |a_n|^4} \quad (3.6)$$

Ela é uma medida do grau de localização da função de onda, quanto maior o valor dessa função, mais espalhada a função está em toda a rede. Para melhor compreensão dessa função, consideremos 2 casos específicos:

- Caso do elétron estar localizado sobre apenas um único sítio m . Sendo assim, teremos $|a_m|^2 = 1$ e $|a_n|^2 = 0$ para $n \neq m$:

$$P(t) = \frac{1}{0 + 0 + \dots + 1 + 0 + \dots} = 1 \quad (3.7)$$

- Caso em que o elétron está com a função estendida sobre todos os sítios N , com amplitude de probabilidade idêntica para todos os sítios, dessa forma a condição de normalização retorna, $|a_m|^2 = 1/N$ para todo m :

$$P(t) = \frac{1}{\sum_n 1/N^2} = N \quad (3.8)$$

Podemos dizer que $P(t)$ é uma estimativa do número de sítios em que a_m é diferente de zero.

Já as outras duas funções ($R(t)$ e $O(t)$) são respectivamente a probabilidade do elétron se encontrar no sítio 0 e a probabilidade de encontrar o elétron no sítio oposto $N/2$, onde a probabilidade é definida no início do capítulo 2:

$$R(t) = |a_0|^2; \quad O(t) = |a_{N/2}|^2 \quad (3.9)$$

Essas duas funções nos darão informações sobre o quão provável é de encontrarmos o elétron em seus respectivos sítios em um dado tempo t , dando-nos uma noção de onde o elétron está possivelmente localizado.

Como estamos trabalhando com uma análise numérica, devemos definir quando o tempo limite para a função de onda parar, esse tempo foi escolhido como sendo $t = 10^4$. Foi observado que para χ muito pequenos, a função de onda demorava a entrar em equilíbrio, como visto na figura 3.2, onde o tempo necessário para a função entrar em equilíbrio foi em torno de $t = 10^4$, enquanto que para valores de χ maiores que 0.7 a função de onda convergia para a posição de equilíbrio rapidamente como visto em 3.5. Por esse motivo, para valores de $\chi < 1$ foi feita uma análise da convergência da função para se decidir o tempo necessário para o equilíbrio e para os outros casos em que $\chi > 1$ foi usado, um tempo da ordem de 10^4 para a convergência, pois para valores de χ grandes, a função entra em equilíbrio rapidamente como é visto em 3.5, 3.4 e 3.6.

A análise foi feita principalmente focada na participação. Para valores grandes da participação, a função é característica de um metal e caso contrário teríamos um isolante. A probabilidade de retorno e a do sítio oposto foram usadas para caracterizar casos particulares do aprisionamento da função de onda. Os resultados serão explicados na próxima seção.

3.1.1 Resultados

Como veremos nos resultados, a função de onda tem 4 possíveis comportamentos assintóticos diferentes dependentes dos parâmetros χ e τ , nessa seção analisaremos cada um desses 4 casos e tentaremos achar a relação entre eles e os parâmetros τ e χ . A análise mais geral será feita levando em conta as três funções descritas na seção anterior e finalizaremos com um gráfico de fases entre τ e χ .

O comportamento de cada situação dará mais importância para a participação, analisando a mobilidade do elétron, separando redes com alta mobilidade eletrônica (função estendida) das demais. Em seguida serão analisadas as probabilidades do sítio inicial e oposto para separar os demais casos.

Para certos valores de τ e de χ , achamos 4 situações bem características diferentes para a função de onda, após ela atingir um equilíbrio, sendo eles:

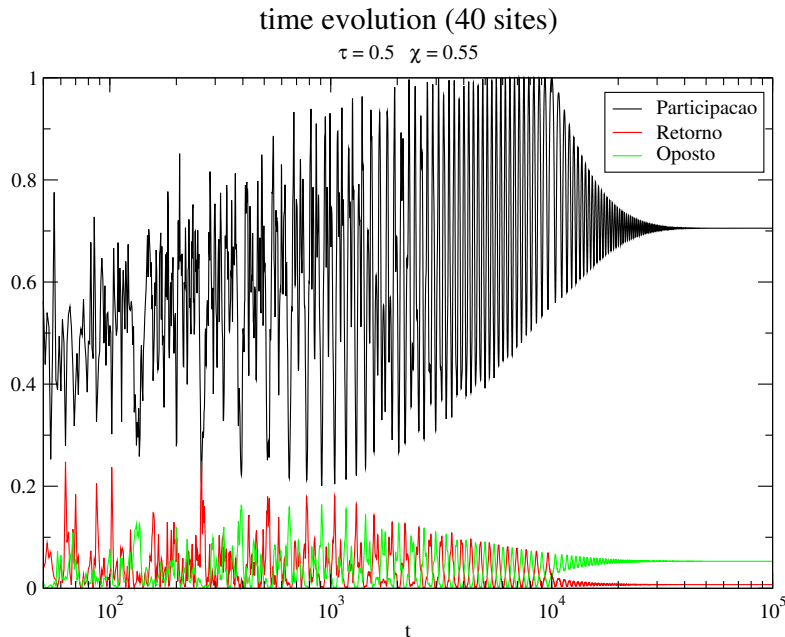


Figura 3.2: Gráfico da função Participação, Retorno e Oposto em função do tempo t para um valor de χ pequeno. Note que as funções só entram em equilíbrio para um valor de $t > 3 * 10^4$.

Fonte: Autor (2014).

- Caso da função estendida: A função de onda entra no equilíbrio tendo a amplitude de probabilidade s_n não nula em todos os sítios, este caso é representado pela figura 3.3. Nesse caso é possível achar o elétron em qualquer lugar da rede mesmo quando o colocamos em uma posição específica na rede em $t = 0$. Esse é o comportamento característico de um metal, onde o elétron tem a mobilidade de visitar qualquer sítio dado um tempo suficiente.
- Caso de retorno para o sítio inicial: A função de onda entra no equilíbrio com valores da amplitude de probabilidade grandes para os sítios próximos do sítio inicial e valores nulos para os outros sítios, este caso é representado pela figura 3.4.
- Caso de focalização no sítio oposto: A função de onda entra no equilíbrio com valores da amplitude de probabilidade grandes para os sítios próximos do sítio oposto e valores nulos para os outros sítios, este caso é representado pela figura 3.5.
- Caso da função dividida: A função de onda entra no equilíbrio com valores da amplitude de probabilidade grandes para os sítios próximos do sítio oposto e próximos do sítio inicial, porém com valores nulos para os outros sítios, este caso é representado pela figura 3.6.

Para analisar a função de onda tivemos que lidar com o problema da convergência,

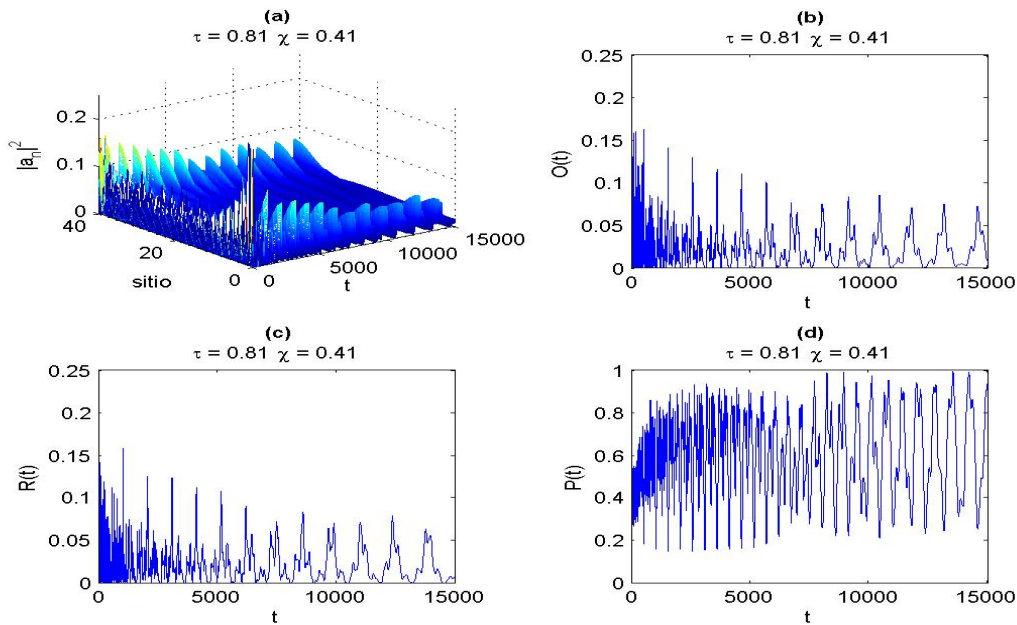


Figura 3.3: Gráficos da: (a) Probabilidade de função de onda para os sítios entre 0 e 40; (b) Probabilidade do sítio oposto; (c) Probabilidade de retorno; (d) Participação; Todos variando no tempo com valores de $\chi = 0.81$ e $\tau = 0.41$. Representa o caso da função de onda espalhada.

Fonte: Autor (2014).

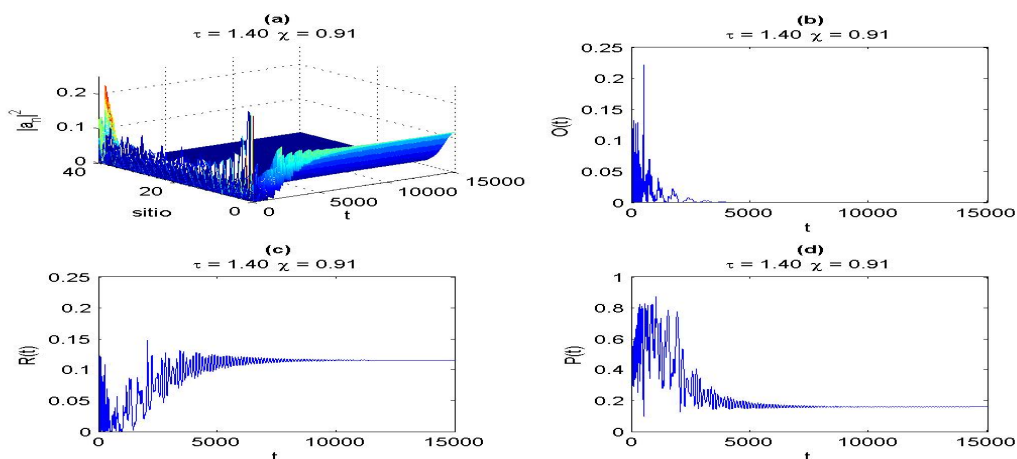


Figura 3.4: Gráficos da: (a) Probabilidade de função de onda para os sítios entre 0 e 40; (b) Probabilidade do sítio oposto; (c) Probabilidade de retorno; (d) Participação; Todos variando no tempo com valores de $\chi = 1.4$ e $\tau = 2.83$. Representa o caso de focalização no sítio inicial.

Fonte: Autor (2014).

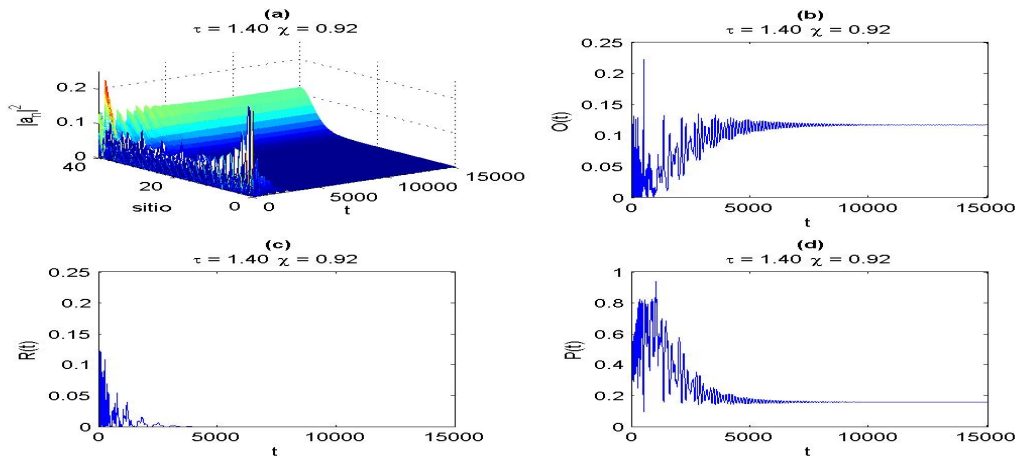


Figura 3.5: Gráficos da: (a) Probabilidade de função de onda para os sítios entre 0 e 40; (b) Probabilidade do sítio oposto; (c) Probabilidade de retorno; (d) Participação; Todos variando no tempo com valores de $\chi = 1.4$ e $\tau = 0.92$. Representa o caso de focalização no sítio oposto.

Fonte: Autor (2014).

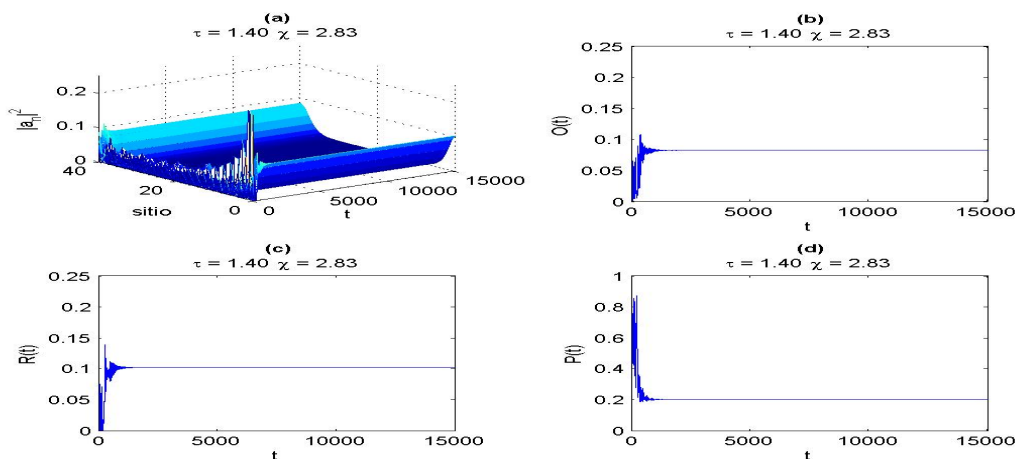


Figura 3.6: Gráficos da: (a) Probabilidade de função de onda para os sítios entre 0 e 40; (b) Probabilidade do sítio oposto; (c) Probabilidade de retorno; (d) Participação; Todos variando no tempo com valores de $\chi = 1.4$ e $\tau = 2.83$. Representa o caso da função dividida.

Fonte: Autor (2014).

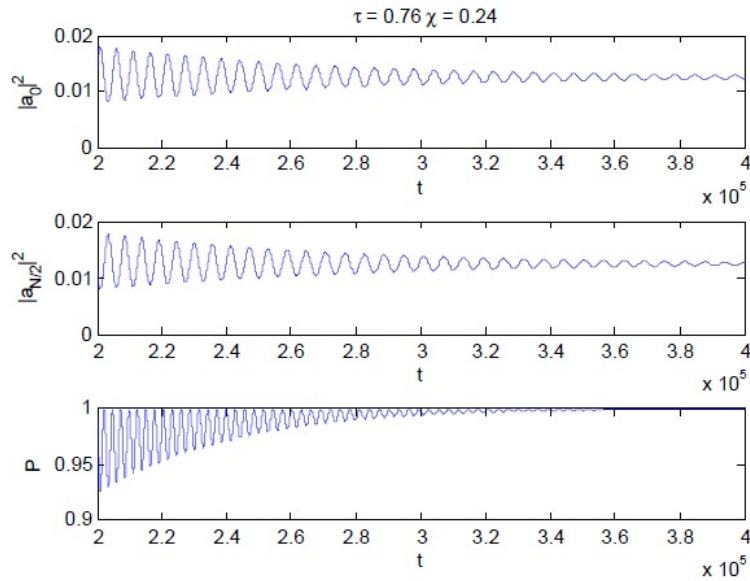


Figura 3.7: Gráficos da probabilidade de retorno, probabilidade do sítio oposto e da participação respectivamente em relação ao tempo para valores de $\tau = 0.76$ e $\chi = 0.24$.

Fonte: Autor (2014).

embora a função convirja rapidamente para valores de χ e τ grandes como nas figuras 3.5 3.4 3.6, o tempo de convergência aumenta quando trabalhamos com valores pequenos principalmente de χ como se pode ver em 3.2 e a medida que χ diminui o tempo de convergência aumenta rapidamente. Não calculamos esse tempo para cada par de parâmetros, porém observamos que uma vez que a participação do sistema converge para um valor maior que 0.9 a função tende a se manter espalhada por toda a rede 3.7, tendo valores não nulos em todos os sítios. No entanto como não foi possível manter um tempo de convergência padrão para todos os valores de χ e τ , supusemos que sistemas com $P(t = 10^4) > 0.3$ a função seria considerada espalhada mesmo que a função tenha focalizado em um dos sítios no infinito ($P(t \gg 10^4) < 0.9$), essa simplificação foi necessária para os casos em que o sistema não tivesse convergido ($P(t = 10^4) > 0.9$) e por flutuações, o valor da participação se encontrasse menor que 0.9. Em geral quando a participação é maior que 0.3 para $t = 10^4$, ela converge lentamente para 0.9 no infinito.

Foi observado uma forte relação entre χ e a participação, na região por volta de $\chi = 0.25$ a função de onda passa de completamente espalhada em todos os sítios para uma concentração preferencial dela próximo ou no sítio inicial ou no final, como pode ser observado nas figuras 3.7 3.8, porém não é possível observar essa transição para o tempo usado para gerar 3.9.

Uma vez considerado que para $P(t = 10^4) > 0.3$ a função está espalhada, podemos dividir os casos onde $P(t = 10^4) \leq 0.3$ nos três casos restantes. Quando a função se

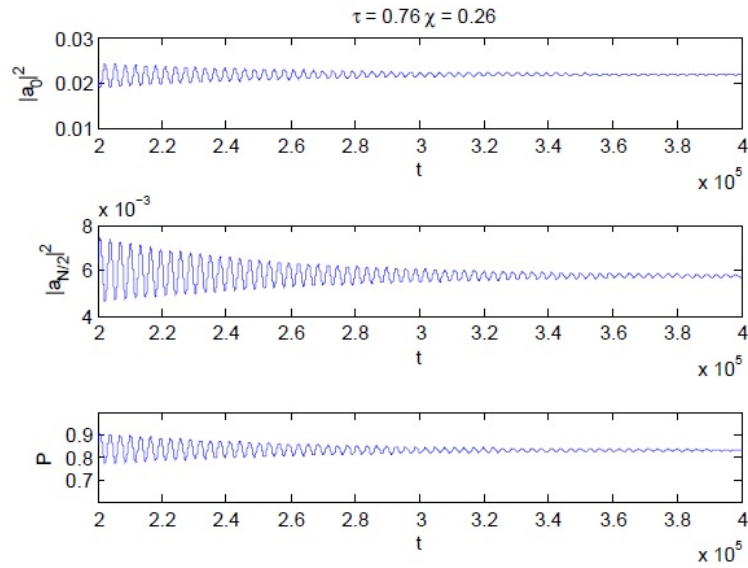


Figura 3.8: Gráficos da probabilidade de retorno, probabilidade do sítio oposto e da participação respectivamente em relação ao tempo para valores de $\tau = 0.76$ e $\chi = 0.24$.

Fonte: Autor (2014).

aprisionava em algum sítio, isso ocorria ou no sítio inicial ou no sítio oposto e nesse caso a participação convergia rapidamente para valores abaixo de 0.16 e era checado se qual das duas probabilidades (inicial ou do sítio oposto) eram maiores, no entanto se a função se aprisionasse em algum sítio diferente do inicial ou oposto, ela se aprisionava em pares de sítios, devido à simetria do sistema, nesse caso a participação aumentava, tendo valores entre 0.16 e 0.30.

Definido os parâmetros utilizados para definir cada um dos 4 casos, podemos criar um gráfico de fases levando em conta como as variáveis χ e τ modelam a função de onda quando o equilíbrio é atingido.

Como comentado anteriormente, para valores de $\chi < 0.25$, um espalhamento quase que total da função de onda em todos os sítios, fisicamente isso implica que o elétron consegue se mover livremente por toda rede, tornando o material condutor. Para valores de χ mais altos, a função de onda eletrônica pode se localizar ou no sítio inicial, ou no sítio final ou nos dois, fazendo com que o material assuma características isolantes, essa mudança entre a fase condutora para a fase isolante é conhecida como transição metal-isolante.

Temos algumas falhas no gráfico 3.9 para valores $0.25 < \chi < 0.5$, porque para alguns valores a participação foi menor que a participação estipulada para uma função localizada, mas ainda existe uma probabilidade de retorno ou oposta relativamente alta comparada com o resto da rede, entretanto que só é observada num tempo maior que o

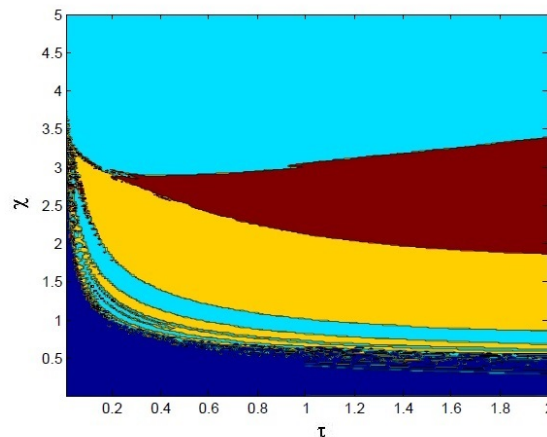


Figura 3.9: Gráfico de fases levando em conta como as variáveis χ e τ , Azul escuro: função espalhada; Azul claro: retorno para o sitio inicial; Amarelo: focalização no sitio oposto; Vermelho: função dividida:

Fonte: Autor (2014).

tempo utilizado como vista em 3.2.

Vemos que a região em que a função de onda se divide está entre o caso que a função se localiza na região inicial e o caso em que ela se localiza no oposto, levando-nos a crer que nessa região a transição da função localizada no sítio inicial para o oposto não é rápida, diferente do que ocorre na região entre $0.75 < \tau < 1.5$, realmente ocorre um salto do elétron do sítio inicial para o oposto. É interessante notar que χ grande temos uma total prisão do elétron no sítio inicial, quase que independente do valor de τ , temos uma possível explicação de porque isso ocorre: quando um elétron deforma um sítio polarizado por conta de seu movimento, os dois, elétron e deformação, resultam em um polaron, se a interação entre o elétron e o fônon for muito fortes, esse elétron é aprisionado (self-trapping) ao sítio. Em geral temos a transição metal-isolante ocorrendo em volta de $0.25 < \chi < 0.75$, variando apenas para valores pequenos em τ . Também foi observada que para redes pequenas a localização do pacote de onda se dá de três formas diferentes: Integralmente no sítio inicial, integralmente no sítio oposto ou dividido entre os sítios iniciais e opostos.

Ainda não temos uma explicação de porque a função de onda tem preferência em ocupar o sítio oposto ou se dividir em ambos, sítio oposto e inicial. Trabalhos futuros, como a observação da evolução temporal da função de onda ou a análise de condições iniciais diferentes podem nos dar pistas de possíveis explicações.

Conclusões

Nesta dissertação estudamos de uma forma aproximada a interação elétron fônon em uma rede unidimensional. Nosso trabalho consistiu em considerar o efeito das vibrações atômicas sobre o transporte eletrônico. Em nosso estudo utilizamos um formalismo quântico para o elétron e as vibrações atômicas através de uma abordagem clássica. Quanticamente, nosso modelo consistiu de apenas um elétron em uma cadeia unidimensional sendo sua função de onda modelada pela aproximação *tight-binding*. Mesmo usando a simplificação de um elétron, o modelo *tight-binding* oferece bons resultados em muitos casos, principalmente quando existe uma fraca interação entre elétrons, além de servir como ponto de partida para outros modelos mais avançados. Os fônons da rede foram introduzidos de uma maneira simplificada, consideramos uma força elástica em relação a seus respectivos pontos de equilíbrio. Isso pode ser justificado pelo fato de que a interação elástica entre N osciladores geram oscilações com frequências diferentes (modos normais de vibrações), porém algumas frequências ocorrem com maior densidade que outras, caso uma das frequências seja dominante o sistema se comportará como osciladores harmônicos de mesma frequência. Alternativamente podemos considerar apenas um modo normal de vibração. A interação elétron-fonon não foi modelado usando o termo de acoplamento vibrônico que geralmente é usado em estado sólido, visto que esse termo é considerado pequeno na aproximação de Born–Oppenheimer. A interação considerada nesse problema é modelada pela energia elétrica gerada pela formação do dipolo elétron-íon. Além destes aspectos consideramos a existência de processos dissipativos na rede o que foi representado em nosso modelo por uma equação de relaxação para a não-linearidade. Nossa metodologia consistiu da resolução numérica do conjunto de equações de movimento. Através desta resolução numérica conseguimos observar o comportamento da função de onda eletrônica para diferentes parâmetros de nosso modelo (basicamente a força da não-linearidade e o tempo de relaxação). Em nosso estudo conseguimos observar uma transição aprisionado-metal também conhecida como *self-trapping*. Nosso estudo possibilitou a construção de um diagrama de fases contendo uma riqueza de comportamentos (fases metálicas, aprisionadas e também indícios de transições tipo auto-focalização).

Mesmo fazendo varias simplificações, conseguimos com sucesso dar uma possível explicação do comportamento isolante que certos materiais não deveriam ter segundo a teoria de bandas. Nosso modelo pode ser aprimorado introduzindo mais elétrons no sistema ou uma interação elétron fônon mais realista para verificar se a transição metal isolante continua ocorrendo. O parâmetro que mais tem relação com o auto aprisionamento eletrônico é χ , sendo que para termos muito grandes a função de onda se concentra

no sítio oposto ou no sítio inicial ou em ambos, não se espalhando pela rede, comportamento típico de um isolante. Uma perspectiva de nosso estudo consiste em investigar o papel da interação coulombiana nesta classe de modelos bem como estudar o papel da dimensão da rede.

Referências

- [1] DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.
- [2] DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle; ii. teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. *Annalen der Physik*, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900.
- [3] Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg#mediaviewer/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg>.
- [4] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Thomson Learning, 1976.
- [5] FERMI, E. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rend. Lincei*, v. 3, n. 1, p. 145–149, 1926.
- [6] DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 112, n. 762, p. 661–677, 1926.
- [7] HODDESON, L.; BAYRN, G.; ECKERT, M. The development of the quantum-mechanical electron theory of metals: 1928—1933. *Reviews of Modern Physics*, v. 59, n. 1, p. 287–327, 1987.
- [8] BLOCH, F. über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1929.
- [9] Disponível em: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Potential-actual.PNG#mediaviewer/File:Potential-actual.PNG>>.
- [10] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 1976.
- [11] KITTEL, C. *Introduction to Solid State*. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1996.
- [12] BOER, J. H. de; VERWEY, E. J. W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society*, v. 48, n. 4, p. 59, 1937.
- [13] MOTT, N. F. Discussion of the paper by de boer and verwey. *Proceedings of the Physical Society*, v. 49, n. 4, p. 72, 1937.
- [14] LANDAU, L. D.; GINZBURG, V. L. Zh. eksp. teor. fiz. v. 20, n. 4, p. 1064, 1950.
- [15] CHIAO, R. Y.; GARMIRE, E.; TOWNES, C. H. Self-trapping of optical beams. *Physical Review Letters*, v. 13, n. 0, p. 479–482, 1964.
- [16] EILBECK, J. C.; JOHANSSON, M. The discrete nonlinear schrödinger equation – 20 years on. *World Scientific*, v. 3, n. 0, p. 44–67, 2002.

- [17] EILBECK, J. C.; LOMDAHL, P.; SCOTT, A. The discrete self-trapping equation. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 16, n. 3, p. 318–338, 1985.
- [18] DAVYDOV, A. The theory of contraction of proteins under their excitation. *Journal of Theoretical Biology*, v. 38, n. 3, p. 559–569, 1973.
- [19] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 42, n. 25, p. 1698–1701, 1979.
- [20] EISENBERG, H. S.; SILBERBERG, Y. Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 16, p. 3383–3386, 1998.
- [21] PORTER, M. A. Experimental results related to discrete nonlinear schrödinger equations.
- [22] HENNIG, H.; FLEISCHMANN, R. Nature of self-localization of bose-einstein condensates in optical lattices. *Physical Review A*, v. 87, n. 3, p. 033605, 2013.
- [23] KATO, T. On the adiabatic theorem of quantum mechanics. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 5, n. 3, p. 435–439, 1950.
- [24] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 20, n. 3, p. 457–484, 1927.
- [25] KENKRE, V. M.; WU, H. L. Time evolution of the nonadiabatic quantum dimer. *Physical Review B*, v. 39, n. 3, p. 6907, 1988.
- [26] Disponível em: <www.mymathlib.com/diffeq/embedded_runge_kutta/embedded_verner_8_9.html>.