

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

José Leandro Lúcio dos Santos

Propagação de elétrons e fônons em sistemas de baixa
dimensionalidade: efeitos de desordem, interação elétron-elétron
e interação elétron-rede

Maceió
2017

José Leandro Lúcio dos Santos

Propagação de elétrons e fônons em sistemas de baixa dimensionalidade: efeitos de desordem, interação elétron-elétron e interação elétron-rede

Tese apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como forma parcial necessária para a conclusão de doutoramento em física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura

**Maceió
2017**

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe,
à minha esposa e ao meu filho.*

AGRADECIMENTOS

- À minha mãe, pois mesmo com muitas dificuldades conseguiu manter as "coisas" funcionando.
- Ao meu filho (Albert Leandro) guerreiro, já que entrou na minha vida como combustível, como motivador e entre outras coisas.
- À minha esposa (Maria Márcia), pela atenção, compreensão, paciência e força para manter as coisas em ordem.
- Às pessoas que estão sempre ao meu lado, como o Tel (irmão), Francisca (sogra), Ernesto (sogro), Marcelo (cunhado), Márcio (cunhado), Fran (cunhada), Bia (concunhada), Marcela (sobrinha-filha) e Adriano (sobrinho).
- Ao Professor Dr. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura do IF-UFAL, por toda a sua dedicação, atenção e paciência na construção deste trabalho como orientador. Pelos conselhos transmitidos e pela amizade acima de tudo.
- Aos Professores Dr. Iram M. Gléria, Dr. Tiago H. M. do Nascimento, Dr. Marcelo L. Lyra, Dr. Ítalo M. N. de Oliveira, Dr. Osvaldo A. Rosso e o Dr. Rodrigo de P. A. Lima, pelos conhecimentos transmitidos através das respectivas disciplinas na qual ministraram no IF-UFAL.
- À todos os amigos que fiz fora e dentro do IF-UFAL, que direta ou indiretamente estiveram presentes no andar da minha formação, incentivando e ajudando.
- À todos os professores que fizeram parte de minha formação, em especial, aos professores da UFAL campus Arapiraca.
- À Capes e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudamos numericamente a dinâmica de um pacote de onda inicialmente localizado em cadeias desordenadas unidimensionais com não-linearidade saturada. Usando a equação generalizada não-linear discreta Schrödinger, calculamos duas quantidades físicas diferentes em função do tempo, que são o número de participação e o deslocamento quadrático médio a partir do local de excitação. Através de uma análise numérica detalhada, descobrimos que a não-linearidade saturada pode promover uma dinâmica subdifusiva do pacote de onda, mesmo na presença de desordem diagonal em tempos longos. Além disso, também investigamos a influência do efeito da não-linearidade saturada, em tempos pequenos, na evolução eletrônica, com isso mostramos a possibilidade da mobilidade de modos tipo *breather*. Também estudamos os modos vibracionais e o fluxo de energia em um modelo constituído de uma cadeia harmônica com acoplamento diluído em segundos vizinhos e desordem massa-mola correlacionada. Enquanto que todas as massas, dos primeiros vizinhos, estão acopladas por uma mola elástica, as molas dos segundos vizinhos são introduzidas com uma probabilidade p_D . As massas são distribuídas aleatoriamente de acordo com a conectividade no sítio. Também mostramos que a localização máxima dos modos vibracionais é obtida para $\alpha \approx 3/4$. A evolução temporal da dinâmica do pacote de onda de energia é obtido após uma excitação inicial localizada. Enquanto o número de participação permanece finito, depois de uma excitação por deslocamento a propagação de energia passa ser subdifusiva, sendo que, depois de uma excitação por impulso a propagação passa ter uma dinâmica superdifusiva. Estas características estão relacionadas com o desenvolvimento de uma cauda representada como lei de potência na distribuição pacote de onda. Além disso, mostramos que a diluição da mola leva ao surgimento de um estado ressonante localizado que é sinalizado por uma singularidade Van Hove na densidade de estados. Levando em conta interação elétron-elétron na presença de um potencial de Morse, resolvemos as equações quânticas e clássicas através de uma modelagem computacional, com isso, observamos que uma fração finita da função de onda eletrônica fica presa pela excitação solitônica e que essas especificações do aprisionamento dependem do grau de interação entre os elétrons. Além disso, percebemos que a velocidade dos elétrons tem dependência com a interação coulombiana e com o acoplamento elétron-rede. Ademais, também fizemos uma breve discussão em torno da dependência de

nossos resultados com o tipo de condição inicial que escolhemos para os elétrons e a rede.

Palavras-chave: Localização. Desordem. Não-linearidade saturada. Modos vibracionais. Dinâmica subdifusiva. Interação elétron-elétron. Rede de Morse. Interação elétron-rede.

Abstract

In this work we study numerically the dynamics of an initially localized wave packet in one-dimensional disordered chains with saturable nonlinearity. By using the generalized discrete nonlinear Schrödinger equation, we calculate two different physical quantities as a function of time, which are the participation number and the mean square displacement from the excitation site. From detailed numerical analysis, we find that the saturable nonlinearity can promote a sub-diffusive spreading of the wave packet even in the presence of diagonal disorder for a long time. In addition, we also investigate the effect of the saturated nonlinearity for initial times of the electronic evolution thus showing the possibility of mobile breather-like modes. We also study vibrational modes and energy spreading in a harmonic chain model with diluted second-neighbors couplings and correlated mass-spring disorder. While all nearest neighbor masses are coupled by an elastic spring, second neighbors springs are introduced with a probability p_D . The masses are randomly distributed according to the site connectivity. We show that maximum localization of the vibrational modes is achieved for $\alpha \approx 3/4$. The time-evolution of the energy wave-packet is followed after an initial localized excitation. While the participation number remains finite, the energy spread is shown to be sub-diffusive after a displacement and super-diffusive after an impulse excitation. These features are related to the development of a power-law tail in the wave-packet distribution. Further, we unveil that the spring dilution leads to the emergence of a resonant localized state which is signaled by a van Hove singularity in the density of states. We consider interacting electrons moving in a nonlinear Morse lattice. By solving quantum and classical equations for this system numerically, we found that a fraction of electronic wave-function was trapped by the solitonic excitation and trapping specificities depend on the degree of interaction among electrons. Also, there is evidence that the effective electron velocity depends on Coulomb interaction and electron-phonon coupling in a nontrivial way. This association is explained in detail along this work.

Keywords: localization. disorder. Saturable nonlinearity. vibrational modes. Sub-diffusive dynamics. Electron-electron interaction. Morse lattice. Electron-lattice interaction.

Sumário

1	INTRODUÇÃO AO TRANSPORTE ELETRÔNICO	12
1.1	Introdução	12
1.2	Modelo <i>Tight-Binding</i> : o modelo de Anderson	13
1.2.1	Construção do Hamiltoniano Tight-Binding	16
1.2.2	Função de onda na teoria de Wannier	18
1.3	Aspectos eletrônicos na transição metal-isolante	19
1.4	O Modelo de Anderson	22
1.4.1	Propriedades de Localização	28
1.5	A Teoria de Escala na Transição de Anderson	30
1.6	Modos de Vibração em Cadeias Harmônicas Desordenadas	37
1.7	Efeitos de interação elétron-elétron e a transição metal-isolante de Mott	42
1.7.1	Dois elétrons interagentes em uma estrutura cristalina unidimensional	46
1.7.2	Interação elétron-rede e a equação não-linear discreta de Schrödinger	49
2	TRANSPORTE ELETRÔNICO EM CADEIA DESORDENADA COM NÃO-LINEARIDADE SATURADA	54
2.1	Introdução	54
2.2	A equação não-linear Discreta de Schrödinger	56
2.3	Propriedades da dinâmica de um pacote de onda	57
2.4	Resultados	59
2.4.1	Número de participação e desvio médio quadrático	60
2.4.2	Perfil da função de onda	64

3	MODOS VIBRACIONAIS E FLUXO DE ENERGIA EM CADEIAS HARMÔNICAS COM DESORDEM MASSA-MOLA CORRELACIONADA	67
3.1	Introdução	67
3.2	Cadeia Harmônica com Acoplamento Diluído em Segundos Vizinhos e Desordem massa-mola Correlacionada	70
3.3	Modos vibracionais e fluxo de energia	71
3.4	Resultados	74
3.4.1	Número de participação	74
3.4.2	Dinâmica de um pacote de energia	75
3.4.3	Modos Vibracionais Fortemente Localizados	80
4	ESTUDO DA DINÂMICA DE DOIS ELÉTRONS INTERAGENTES SOB O EFEITO DO POTENCIAL DE MORSE	83
4.1	Introdução	83
4.2	O modelo: interações elétron-elétron e elétron-rede	86
4.3	Resultados	93
4.3.1	Perfil do pacote de onda, mobilidade e posição média eletrônica	95
5	CONCLUSÃO	106
	REFERÊNCIAS	110

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Ilustração de uma cadeia linear com N sítios distribuídos de forma ordenado.	16
FIGURA 1.2 – Representação do comportamento da função de Wannier em uma cadeia unidimensional.	18
FIGURA 1.3 – Ilustração de uma rede quadrada bidimensional com diferentes organizações atômica: (a) Disposição espacial ordenada pela composição de um mesmo tipo de átomo (Cristal). (b) Dois tipos de átomos espacialmente dispostos de forma ordenada (desordem de composição). (c) Átomos idênticos dispostos em posições aleatórias (desordem estrutural). (d) Um mesmo tipo de átomo em uma rede deformada (topologia desordenada).	20
FIGURA 1.4 – Diferenças básicas entre os modelos de transição metal-isolante de Bloch e Anderson.	21
FIGURA 1.5 – Representação da transição metal-isolante devido a uma mudança na estrutura de banda no modelo de Bloch	22
FIGURA 1.6 – Ilustração do (a) estado estendido da função de onda tipo Bloch e de (b) uma função de onda localizada com decaimento exponencial.	23
FIGURA 1.7 – Representação da transição de Anderson no modelo tight-binding. A função de onda eletrônica tem localização induzida por desordem quando faixa de desordem W é maior que a largura de banda de energia B	24
FIGURA 1.8 – Ilustração representativa de um sistema unidimensional com sítios dispostos de forma regular.	26
FIGURA 1.9 – Descrição do modelo de Anderson e do modelo reformulado por Thouless com relação a escala.	31
FIGURA 1.10 – Ilustração da teoria de escala de condutância generalizada g_0 com comprimento L_0 e g com comprimento maior $L = bL_0$	33
FIGURA 1.11 – Representação gráfica do comportamento da função $\beta(g)$ em função da condutância g em termos das dimensões $d = 1, 2$ e 3	34

FIGURA 1.12 – Representação esquemática de uma rede cristalina onde cada átomo só contém um único elétron.	43
FIGURA 1.13 – os termos a e b são previsões diferentes em torno das alterações energéticas devido a transição de ativação.	44
FIGURA 2.1 – Dinâmica de um pacote de ondas inicialmente localizado na cadeia desordenada $1d$ com não-linearidade saturada. Painel esquerdo: o número de participação $\xi(t)$ em função do tempo t para diferentes valores de χ e ζ . Painel direito: o desvio médio quadrático $\sigma(t)$ em função do tempo t com os mesmos valores do painel esquerdo.	60
FIGURA 2.2 – A representação gráfica do número de participação $\xi(t)$ versus o tempo t (painel esquerdo) e o desvio médio quadrático σ em relação ao tempo t (painel direito) para $\chi = 1$ e diferentes valores de ζ no centro ($E = 0,0$) e a borda ($E = 1,99$) da banda cristalina.	61
FIGURA 2.3 – Ilustração gráfica da evolução temporal de um pacote de onda inicialmente localizado com diferentes valores de ζ para $\chi \leq 4$, através da análise do desvio médio quadrático $\sigma(t)$ em função do tempo t	62
FIGURA 2.4 – Perfil da função de onda em função do tempo $ c_n(t) ^2$ versus o tamanho da cadeia n e o tempo t para $\zeta = 0,25$ (a), $0,5$ (b), $0,75$ (c) e 1 (d) com $\chi = 5$ e sem desordem $W = 0$	64
FIGURA 2.5 – O perfil da função de onda $ c_n(t) ^2$ versus n e t para diferentes valores ζ no limite de grau forte da não-linearidade ($\chi = 10$).	66
FIGURA 2.6 – O perfil da função de onda $ c_n(t) ^2$ em relação a cadeia finita n e o tempo t para (a,b) $\chi = 1$ com $\zeta = 1, 2$ e para (c,d) $\chi = 5$ com $\zeta = 4, 6$ com faixa da desordem diagonal dada por $W = 5$	66
FIGURA 3.1 – Representação gráfica do número de participação médio em relação ao parâmetro α para cadeias com tamanho $N = 200, 400, 800$ e 1600 . Operação realizada com 1000 amostras e $m_0 = 2$	75
FIGURA 3.2 – Espectro do número de participação em função do quadrado da frequência dos modos vibracionais, para cadeias que vai de $N = 200$ até $N = 1600$ sítios com $\alpha = 3/4$	76
FIGURA 3.3 – Representação (a) do segundo momento M_2 em função do tempo t e (b) do número de participação ξ em relação ao tempo t para o parâmetro $\alpha = 3/4$, número de sítio $N = 20000$ e excitações por impulso e por deslocamento.	77

- FIGURA 3.4 – Representação do perfil de energia versus $(i - i_0)$, com $i > i_0$ e parâmetro $\alpha = 3/4$. Foi utilizado na figura (a) uma cadeia com $N = 20000$ sítios e excitação por deslocamento, enquanto que na figura (b) foi usado uma cadeia com $N = 30000$ sítios e uma excitação por impulso. 78
- FIGURA 3.5 – Representação gráfica da (a) densidade de estados (DOS) e o (b) número de participação em relação a ω^2 com uma cadeia composta por $N = 4000$ sítios e uma configuração de 1000 desordens diferentes com $\alpha = 0, 5, 1, 1, 5$ e 2 80
- FIGURA 4.1 – (a) é uma representação do centroide eletrônico $\langle n \rangle (t)$ versus o tempo t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0, 2, 4, 8, 12$. *inset*: $\langle n \rangle (t)$ versus t na ausência de acoplamento elétron-rede ($\alpha = 0$) com $U = 0, 2, 4, 8, 12$. O termo elétron-rede promove o acoplamento entre a função de onda eletrônica e os modos solitônicos da cadeia de Morse. Já (b) representa a deformação A_n versus n e o tempo t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0$ 93
- FIGURA 4.2 – Representa a velocidade eletrônica $\langle V \rangle$ versus U e α 94
- FIGURA 4.3 – (a) representação de comportamento da função de onda de um elétron $|c_n|^2$ versus n e t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0$ e (b) para $U = 0, U = 2$ e $U = 4$ 95
- FIGURA 4.4 – A função de onda de dois elétrons para $t \approx 50$ ($|c_{n,m}(t \approx 50)|^2$) versus n e m para $U = 0$ (a), (b) $U = 1$ e em (c) $U = 2$ com $\alpha = 1, 75$. Para $U = 0$, uma fração finita da função de onda permanece capturada pelo modo solitônico próximo ao centro do plano $n \times m$. Além disso, existem dois ramos. 97
- FIGURA 4.5 – Representação do perfil da função de onda de dois elétrons $|c_{n,m}(t)|^2$ versus n e m para $U = 60$ (a) e $U = 80$ em (b) com o grau de acoplamento elétron-fônon dado por $\alpha = 1, 75$ 99
- FIGURA 4.6 – Representação da posição média de cada elétron para $U = 0, 8, 16$ quando $\alpha = 0$ em (a), e em (b) $\alpha = 1.75$. Já (b) é a deformação da rede A_n em um plano bidimensional com os eixos do tempo t versus a cadeia n 101
- FIGURA 4.7 – (a) $U = 0$ e (b) $U = 16$ mostra o perfil da função de onda de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus o tempo t e o índice do sítio, que pode ser n ou m 102
- FIGURA 4.8 – (a) e (b) é a deformação da rede A_n versus n e t para $\alpha = 1.75$ em (a) $U = 0$ e em (b) $U = 16$. (c) e (d) é a densidade de probabilidade de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus o tempo t e o índice do sítio quando $U = 0$ 103
- FIGURA 4.9 – (a) e (b) representam a deformação A_n da rede e o perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus os tempos de aproximadamente 20 e 40 unidades computacionais. 105

1 Introdução ao transporte eletrônico

1.1 Introdução

No âmbito da física do estado sólido, os aspectos referentes ao transporte eletrônico têm sido bastante explorado pelos físicos, tanto em abordagem experimental quanto no campo teórico. Um dos primeiros modelos a ganhar destaque no estudo das propriedades relacionadas ao transporte eletrônico, foi o de Paul Drude. Apenas três anos após a descoberta do elétron (1900), Drude propõe o seu modelo sobre a condução de elétrons em um sólido metálico (Drude, 1900). Drude, através de sua descrição, apresentou alguns pontos positivos: demonstrou a lei de Ohm para a condução do elétron. Porém, sua teoria mostrou algumas fragilidades: demonstrou de forma errada a dependência da condutividade elétrica com a temperatura. Mas com o surgimento da teoria quântica novos modelos foram propostos. Ao considerar o princípio da exclusão de Pauli e a estatística de Fermi-Dirac, Arnold Sommerfeld propôs, em 1927, o seu modelo de condução elétrica nos metais (Sommerfeld, 1927). Este modelo é uma extensão do modelo de Drude mas com aplicação da teoria quântica. Assim como a abordagem de Drude, o modelo de Sommerfeld mostrou algumas consistências, bem como algumas inconsistências, por exemplo, não explicou a diferença entre os materiais isolantes, condutores e semicondutores. A explicação destes materiais foi apresentada em 1928 por Felix Bloch através de sua abordagem sobre o transporte eletrônico (Bloch, 1928). Bloch, em seu modelo, introduziu um potencial periódico, com isso, a interação elétron-potencial é considerado na condução, porém,

não leva em conta a interação elétron-elétron e nem os efeitos oriundos das desordens nos sólidos não cristalinos.

A natureza é constituída de matéria formada por uma distribuição não periódica de átomos. É importante salientar, que mesmo os materiais produzidos por empresas específicas, estes apresentam alguma desordem na sua distribuição atômica. Quem primeiro introduziu o conceito de desordem em um sistema para mobilidade eletrônica, foi Philip W. Anderson em 1958 (Anderson, 1958). Foi através deste modelo, que surgiu o famoso conceito de localização de elétrons devido a presença da desordem no sistema. Anderson mostrou que as propriedades referentes a mobilidade do elétron na presença de desordem sofrem profundas modificações. A dependência dimensional da transição localizado-delocalizado dos estados eletrônicos em sistemas com desordem, foi estudado por Anderson e colaboradores (Abrahams et al., 1979). Neste trabalho, foi observado que sistemas desordenados de baixa dimensionalidade ($d \leq 2$) não apresenta estados eletrônicos estendidos. A transição localizado-delocalizado só foi observado para o sistema em questão com dimensão no limiar de $d > 2$. Anderson considerou apenas um elétron em seu sistema, porém Mott e depois Hubbard, desenvolveram um modelo de transporte de cargas com dois elétrons presente no sistema.

Neste capítulo, vamos fazer uma breve revisão teórica, como suporte para os próximos capítulos. Neste capítulo vamos abordar o modelo desenvolvido por Anderson, e uma outra teoria de transporte de eletrônico descrita por Mott e, que ganhou progressão com um estudo realizado por Hubbard. Ainda neste capítulo, também vamos fazer um estudo voltado aos os modos vibracionais em cadeias harmônicas desordenada.

1.2 Modelo *Tight-Binding*: o modelo de Anderson

Já sabemos que os níveis eletrônicos em um metal podem ser descritos como um gás de elétrons de condução aproximadamente livre, apenas sob a ação de um potencial periódico $U(\vec{r})$ dos íons presentes na rede (Dias, 2011). Mas um outro ponto de vista pode ser considerado na descrição dos níveis eletrônicos, para isso, vamos levar em conta um sólido

crystalino, como um isolante ou metal, seja um aglomerado (*cluster*) de átomos eletricamente neutros com interação fraca. Assim, todos os níveis eletrônicos estariam localizados nos sítios da rede. A vista disso, devemos mudar a descrição dos níveis eletrônicos contidos no aglomerado (*cluster*) de átomos para uma abordagem de níveis eletrônicos de átomos individualmente isolados. Para que essa aproximação possa ser realizada, é necessário que a constante de rede seja grande o suficiente em relação a extensão da função de onda.

Ao contrário do que foi abordado até agora no modelo do elétron quase-livre quanto a interação, agora vamos considerar um modelo na qual o elétron está sob a ação de um potencial unidimensional muito maior que sua energia cinética, com isso, o elétron no sólido cristalino passa ter um caráter localizado, esse modelo é conhecido como modelo *tight-binding*. O pressuposto fundamental desse modelo é que no sólido cristalino a superposição das funções de onda $\psi_n(\vec{r})$ de átomos mais próximos (vizinhos) é pequena, e a energia extra do elétron no sólido cristalino, de origem nessa superposição, também é pequena, quando comparada com a energia que ele tinha originalmente no átomo.

Considerando $\psi_n(\vec{r})$ como sendo auto-estados de um elétron presente no átomo isolado com auto-energias ε_n , o hamiltoniano que descreve o elétron no sólido cristalino é expresso como a soma das contribuições atômica e do sólido cristalino:

$$H = H_n + H_{sc} \quad (1.1)$$

onde H_n representa o hamiltoniano de um átomo isolado e H_{sc} é o hamiltoniano do sólido cristalino. Devido ao pressuposto feito anteriormente, podemos escrever o hamiltoniano periódico total H , em um determinado sítio da rede, como sendo aproximadamente representado pelo hamiltoniano H_n , ou seja $H_{sc} \ll H_n$. Com isso, já podemos definir as funções de onda $\psi_n(\vec{r})$ através da seguinte equação:

$$H_n \psi_n = \varepsilon_n \psi_n \quad (1.2)$$

Quando o hamiltoniano do sólido cristalino começa a diminuir sua diferença em relação

ao hamiltoniano atômico, a função de onda $\psi_n(\vec{r})$ ainda pode ser considerada como uma boa solução aproximada do estado estacionário do hamiltoniano com autovalores ε_n . Dessa forma, quando o elétron estiver nas proximidades de um ponto \vec{R} da rede de Bravais, a função de onda $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ também é solução, por conta da periodicidade presente no hamiltoniano.

Contudo, podemos reescrever o hamiltoniano do elétron no sólido cristalino H , no intuito de encontrar as correções do problema, da seguinte forma

$$H = H_n + \Delta U(\vec{r}) \quad (1.3)$$

de forma que $\Delta U(\vec{r})$ contém as correções necessárias ao potencial atômico, estabelecendo dessa forma, a ação do potencial periódico completo ao sólido cristalino.

Os átomos até agora, estão sendo tratados de forma aproximadamente individual, ou seja, a interação entre átomos é quase nula, sendo assim, a função de onda eletrônica em um ponto qualquer do sólido cristalino pode ser expressa como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} C_{\vec{k}\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.4)$$

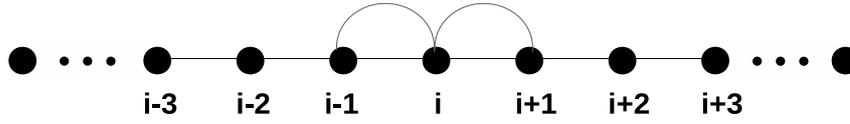
Considerando que a função de onda (1.4) pode ser normalizada e que também satisfaça o teorema de Bloch, podemos escrever $C_{\vec{k}\vec{R}}$ como:

$$C_{\vec{k}\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (1.5)$$

com N representando o número de sítios presentes na rede. Dessa forma,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.6)$$

Note que a soma é realizada em todos os pontos do sólido cristalino e \vec{k} abrange todos os sítios permitidos da rede na primeira zona de Brillouin, concordando com a condição de contorno periódica de Born-von Karman. A equação (1.6) representa a função de

FIGURA 1.1 – Ilustração de uma cadeia linear com N sítios distribuídos de forma ordenado.

Fonte: Autor

onda eletrônica na rede cristalina, no modelo *tight-binding*. Ela é normalizada e satisfaz o teorema de Bloch.

Quando ocorre a dinâmica de um elétron em um sólido cristalino periódico, sua função de onda é estendida sobre toda a rede em questão, com isso, o elétron não encontra resistência na sua condução sobre esse tipo de sólido. Essa função de onda estendida é conhecida como função de Bloch.

1.2.1 Construção do Hamiltoniano Tight-Binding

Agora vamos mostrar o hamiltoniano *tight-binding* de uma forma específica para o transporte de elétron em uma cadeia unidimensional composta por N sítios, como mostra a Fig.(1.1). A imagem atômica de um elétron orbitando um único íon, que tínhamos até o momento, é alterado pelo efeito de acoplamento que permite com que o elétron salte de um sítio para um outro sítio próximo. Esse acoplamento tem origem por conta da sobreposição finita das funções de onda eletrônica em um íon com o seu vizinho.

Para representar o hamiltoniano adequado desse problema, vamos primeiro pensar sobre de que forma um elétron pode ocupar um determinado sítio i . Por exemplo, podemos imaginar um sítio como um poço de potencial com espectro de energia próprio. Por simplicidade, cada poço tem apenas um nível de energia, dada por ϵ_0 , mesmo sabendo que o átomo possa ter muitos desses níveis. Assim, se um elétron ocupar esse nível, o sistema terá energia igual a ϵ_0 .

A argumentação do parágrafo anterior pode ser representada, na segunda quantização, pelo hamiltoniano

$$H = \epsilon_0 c^\dagger c. \quad (1.7)$$

Onde $c^\dagger c$ mede o número de elétrons no determinado estado, e o valor esperado de (1.7) fornece a seguinte relação

$$\langle H \rangle = \epsilon_0 \langle c^\dagger c \rangle, \quad (1.8)$$

ou ainda (energia) = $(\epsilon_0) \times$ (número de elétrons presentes no estado).

O problema em questão tem N poços potenciais idênticos, onde cada poço é caracterizado por uma energia constante, ϵ_0 . O hamiltoniano nesse caso, pode ser expresso como

$$H = \sum_i (\epsilon_0) c_i^\dagger c_i, \quad (1.9)$$

de forma que $c_i^\dagger c_i$ representa as medidas da ocupação de elétrons no i -ésimo sítio. Agora, a declaração sobre a energia se torna

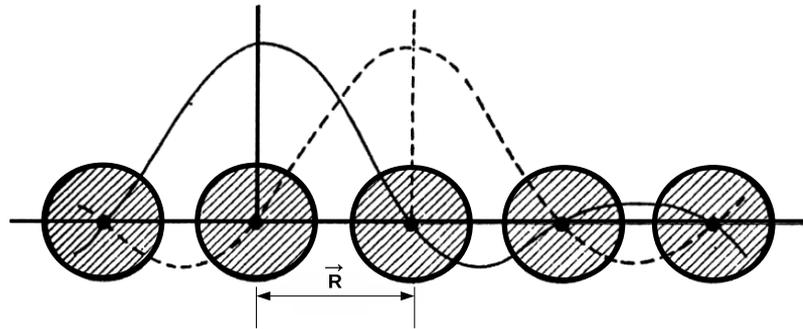
$$(\text{energia total}) = \sum_i (\epsilon_0) \times (\text{número de elétrons no sítio } i). \quad (1.10)$$

Porém, sabemos que o hamiltoniano (1.9) ainda não fornece as informações mais gerais que pode ocorrer quanticamente. Como cada sítio representa um poço de potencial, então, no transporte eletrônico, devemos considerar o efeito de tunelamento em nosso hamiltoniano. Na segunda quantização, o fenômeno de tunelamento por ser representado matematicamente como $t(c_j^\dagger c_i + c_i^\dagger c_j)$. Essa expressão representa a termo cinético quântico e é responsável pelo "salto" de um elétron entre os sítios da cadeia. Dessa forma, o novo hamiltoniano com o efeito de tunelamento por ser escrito como

$$H = \epsilon_0 \sum_i c_i^\dagger c_i + t \sum_i (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1}) \quad (1.11)$$

t representa o termo de *hopping* e é um número característico relacionado com a interação do efeito de tunelamento. Se t for diferente de zero, um elétron pode "saltar" de um sítio i para um outro sítio $i + 1$ por exemplo. E o hamiltoniano (1.11), é o hamiltoniano *tight-binding*.

FIGURA 1.2 – Representação do comportamento da função de Wannier em uma cadeia unidimensional.



Fonte: J. Ziman ([Ziman, 1972](#))

1.2.2 Função de onda na teoria de Wannier

Apesar de ter sido introduzida em 1937 por Gregory Wannier ([Wannier, 1937](#)), a conhecida função de Wannier pode estar "usufruindo" de seu melhor momento quanto a sua aplicabilidade, isso pode ser devido ao rápido crescimento da utilização da formulação *tight-binding*.

Além da utilização das funções de Wannier como ferramentas de modelagens computacionais, existem alguns outros aspectos fascinante do uso das funções de Wannier, um exemplo é a relação entre a localização espacial das funções de Wannier e as propriedades topológicas dos correspondentes estados de Bloch. Nessa seção, o nosso objetivo é descrever as ideias e conceitos gerais da importância da utilização das funções de Wannier.

As funções de Wannier desde seu início, representam um papel de destaque na teoria dos estados eletrônicos nos sólidos cristalinos, complementando o método utilizado em termo das funções de Bloch. Os estados eletrônicos estacionários estendidos no sólido cristalino são descritos pelas funções de Bloch. Devido aos estados periódicos de Bloch em função de \vec{k} , as funções de onda de Wannier, são representadas através da transformada de Fourier das funções de onda de Bloch no espaço recíproco. Dessa forma, essas funções descrevem estados localizados espacialmente na rede (ver a Fig. (1.2)), onde o grau de localização depende da fase complexa ($e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}$) presente nas funções de Bloch. A função

de Wannier pode ser expressa por

$$a_n(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.12)$$

sendo N o número de sítios que compõem a rede, e essas funções satisfazem a propriedade de ortogonalidade. Também é conveniente expressar a equação (1.12) no espaço das posições \vec{R} , na notação de Dirac temos

$$|\vec{R}n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\psi_{n\vec{k}}\rangle. \quad (1.13)$$

Como (1.13) tem a forma de uma transformada de Fourier, então tomando a sua transformação inversa, obtemos

$$|\psi_{n\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}n\rangle. \quad (1.14)$$

As funções de Wannier, se apresentam como uma boa ferramenta para discussões referentes a fenômenos ligados a localização espacial de elétrons. As áreas de aplicação são várias, como por exemplo:

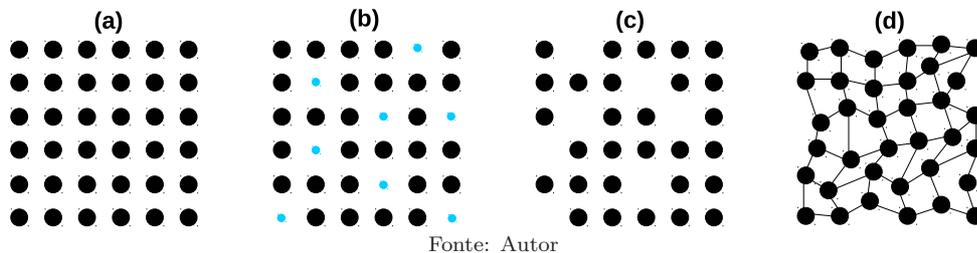
- 1 - No estudo da condução de elétrons de Bloch. Os níveis eletrônicos presentes no sólido cristalino, são convenientemente descritos através das funções de Wannier.
- 2 - Nos fenômenos de localização eletrônico devido as impurezas presentes nos materiais.

Neste trabalho, vamos utilizar várias vezes a função de onda de Wannier.

1.3 Aspectos eletrônicos na transição metal-isolante

Até o presente, estudamos vários conceitos físicos relacionados aos sólidos cristalinos, mas é importante saber que na natureza não existe nenhum tipo de material que apresente uma estrutura cristalina perfeita, nem mesmo os materiais produzidos em laboratório apresentam este tipo de estrutura. Dessa forma, todos os cristais reais são imperfeitos, ou

FIGURA 1.3 – Ilustração de uma rede quadrada bidimensional com diferentes organizações atômica: (a) Disposição espacial ordenada pela composição de um mesmo tipo de átomo (Cristal). (b) Dois tipos de átomos espacialmente dispostos de forma ordenada (desordem de composição). (c) Átomos idênticos dispostos em posições aleatórias (desordem estrutural). (d) Um mesmo tipo de átomo em uma rede deformada (topologia desordenada).



seja, eles contêm algum tipo de desordem em sua composição, como mostra a figura (1.3). A estrutura que apresenta alguma desordem em sua composição é conhecida como estrutura amorfa (sólido amorfo) ou estrutura desordenada.

Diante da caracterização das propriedades dos sólidos com ordenamento ideal, sabemos que os objetos quânticos, como o elétron, são do tipo Bloch. Em decorrência disso, eles viajam livremente sem qualquer resistência ao longo de toda a cadeia. Mas na realidade, já sabemos que não existem meios ideais perfeitos para transporte de cargas. Há sempre a presença de desordem nos materiais reais.

Alguns fenômenos bem conhecidos, na área da física do estado sólido, são estudados através de sistemas desordenados. Um dos fenômenos mais fundamentais descritos através de sólidos amorfos é a transição metal-isolante, também conhecida como transição de Anderson. Esse fenômeno está intimamente relacionado com o transporte eletrônico em sistema com desordem e tem tratamento via mecânica quântica. Além disso, é importante saber que características deste fenômeno apresentam algumas divergências conceituais em relação à abordagem tradicional da mecânica quântica dos elétrons em sólidos cristalinos.

Nessa seção vamos focar nossa atenção em duas classes de transição (ver a tabela (1.4)), sendo a primeira descrita de acordo ao modelo de Bloch ou também conhecida como teoria de banda para estados eletrônicos em materiais cristalinos. A teoria de banda descreve como acontece a condução elétrica em sólidos. Essa é uma teoria de partículas independentes de um elétron que considera a existência de uma configuração de estados

FIGURA 1.4 – Diferenças básicas entre os modelos de transição metal-isolante de Bloch e Anderson.

Modelo de transição	Função de onda eletrônica		Características de energia	Transição metal-isolante	Critério para localização
	Lado metálico	Lado isolante			
Bloch	Estendida	Estendida	Comprimento de banda B	bandas parcialmente cheias - todas as bandas cheias ou vazias	XXX
Anderson	Estendida	Localizada	Faixa de desordem W	Localização induzida por desordem	$W > B$

Fonte: Autor

estacionários disponíveis à qualquer elétron. A saber que, as distribuições desses elétrons entre os estados obedecem a estatística de Fermi-Dirac. E como já vimos, esses estados, que são representados por $\psi_{n\vec{k}}$ são descritos pelas soluções da equação de Schrödinger

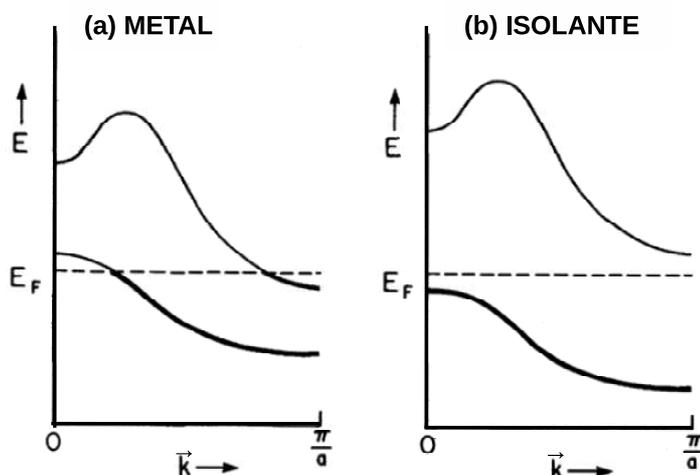
$$H\psi_{n\vec{k}} = \varepsilon_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}. \quad (1.15)$$

onde os números quânticos que representam cada função de onda são o vetor de onda em \vec{k} que está compreendido $(-\pi/\vec{R} < \vec{k} < \pi/\vec{R})$, e índice de banda n , como auto-energia dada por $\varepsilon_{n\vec{k}}$ ou ainda por $\varepsilon_n(\vec{k})$. A relação da auto-energia $\varepsilon_n(\vec{k})$ com o momento cristalino $\hbar\vec{k}$ para uma banda de energia n descreve a estrutura de banda eletrônica de um cristal. Como visto nas seções anteriores, uma única banda só pode hospedar uma quantidade de $2N$ elétrons, sendo N o número de células unitárias que compõe o sólido cristalino e o número 2 aparece devido a degenerescência do spin.

O modelo de Bloch, para a teoria de elétrons em estruturas cristalinas, considera que um sistema apresenta fase isolante quando a banda de energia está totalmente preenchida ou completamente vazia. Já a fase metálica é dada quando a banda de energia está parcialmente ocupada. Visto isso, a tabela (1.4) mostra em sua primeira linha uma representação esquemática da transição metal-isolante caracterizado pela relação da energia de Fermi e a estrutura de banda, como mostra a figura (1.5). Nesse modelo, a função de onda eletrônica, nas proximidades da energia de Fermi, tem estados estendidos, tanto para no lado metálico como no lado isolante. Essas funções que são as funções de Bloch tem seu comportamento representado na figura (1.6)(a).

A classe mais relevante da transição metal-isolante em sistemas com desordem é a

FIGURA 1.5 – Representação da transição metal-isolante devido a uma mudança na estrutura de banda no modelo de Bloch .



Fonte: R. Zallen (Zallen, 1998)

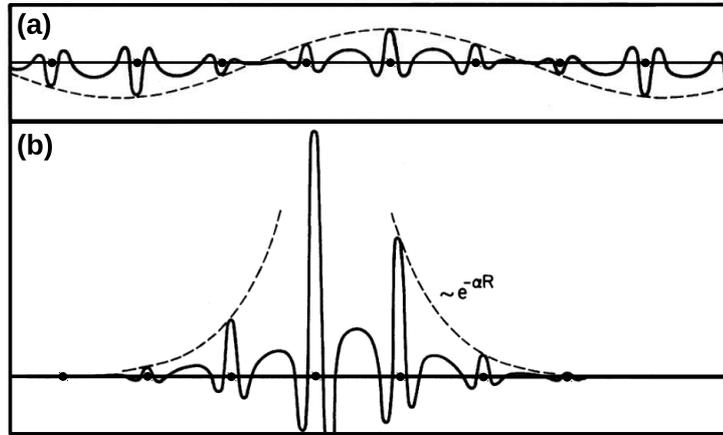
conhecida transição de Anderson. Na tabela (1.4) podemos ver uma representação básica dessas transições, onde o lado isolante da transição corresponde aos estados eletrônicos localizados, diferente dos estados estendidos descritos no modelo de Bloch para sólidos cristalinos. Uma representação do estado localizado pode ser visto na figura (1.6)(b). Essa figura mostra que a função de onda é centrada em torno da origem e se estende, com um decaimento exponencial, apenas por alguns átomos da rede. Na exponencial da figura (1.6)(b), R representa a distância da localização da função onda em relação ao centro (sítio de maior amplitude) e α é conhecido como o inverso do comprimento de localização.

Nesta seção, descrevemos alguns conceitos voltados para a transição metal-isolante. Vimos que, nos sistemas desordenados o lado isolante da transição de Anderson está intimamente ligado aos estados localizados do elétron. A localização da função de onda eletrônica induzida por desordem será melhor estudado na próxima seção.

1.4 O Modelo de Anderson

Nesta seção, vamos fazer uma abordagem qualitativa e quantitativa da localização da função de onda eletrônica induzida por desordem no sistema, mas antes faremos um resumo do contexto histórico da conhecida localização de Anderson.

FIGURA 1.6 – Ilustração do (a) estado estendido da função de onda tipo Bloch e de (b) uma função de onda localizada com decaimento exponencial.



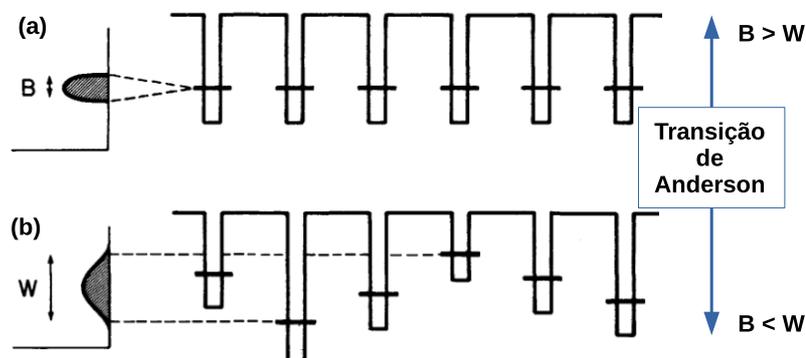
Fonte: R. Zallen (Zallen, 1998)

No contexto histórico, é importante conhecer um pouco sobre o artigo "original" de Philip W. Anderson intitulado por *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices* (Anderson, 1958). Esse artigo foi publicado em Março de 1958, mas inicialmente sua importância não foi bem compreendida. Isso pode ser notado através da *Science Citation Index* que mostra uma lista com apenas 23 citações desse artigo até o final de 1963, sendo que, 3 destas citações foram realizadas por Nevill F. Mott. Cinco anos mais tarde o artigo de Anderson foi citado mais 20 vezes, onde Mott foi responsável por mais 7 destas citações. Nesse período de citações, Anderson só citou o próprio artigo apenas uma vez (Anderson, 1959) e de todas as citações apenas um artigo tem relação teórica específica.

O que não se esperava do artigo original de Anderson, é que este seria um fenômeno de citações nos dias atuais, são mais de 5000. As aplicabilidades e as consequências desse artigo será mencionadas no decorrer deste trabalho.

Com auxílio do que foi explicado na seção anterior, já podemos introduzir a descrição dos principais aspectos de localização induzida por desordem no sistema (localização de Anderson) (Anderson, 1958). Nesta seção vamos abordar apenas um resumo da formidável matemática desenvolvida por Philip Anderson no seu artigo de 1958. A figura (1.7) mostra uma ilustração da transição Anderson. O modelo de Anderson apresentado em 1958 descreve um sistema em que um elétron pode "saltar" de um sítio para outro, mas só entre os vizinhos, de forma que os sítios tem energia potencial representada pela desordem

FIGURA 1.7 – Representação da transição de Anderson no modelo tight-binding. A função de onda eletrônica tem localização induzida por desordem quando faixa de desordem W é maior que a largura de banda de energia B .



Fonte: R. Zallen (Zallen, 1998)

do sistema. Philip Anderson mostrou que os auto-estados eletrônicos são localizados com decaimento exponencial em um sistema desordenado ou nas proximidades das bordas da banda de energia. A localização da função de onda do elétron se origina de uma competição em que a energia potencial vence a energia cinética.

Podemos ver na (1.7)(b), que os sítios atômicos são representados por diferentes poços de potenciais. Note que os potenciais tem profundidades aleatórias. Esses potenciais desordenados estão evidenciados na forma de um sólido amorfo. Diferentemente, a figura (1.7)(a) mostra uma distribuição de poços de potenciais com mesma profundidade. A faixa dessa distribuição é representada por W (faixa de desordem), e que conseqüentemente especifica a largura de banda das flutuações espaciais induzidas por desordem da energia potencial nos sítios que compõem o sistema. A razão entre a faixa de desordem W e a largura de banda B (W/B) são as quantidades relevantes no estudo dos estados eletrônicos. A demonstração matemática foi apresentada em 1958 no famoso artigo intitulado por *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Nesse trabalho, P. Anderson mostrou que, se a relação W/B é suficientemente grande (W suficientemente maior que B), todos os estados na banda do elétron de valência estão localizados.

O modelo de Anderson é baseado em um cálculo fundamentado na mecânica quântica com o formalismo tight-binding para um elétron independente. Esse cálculo foi desenvolvido a partir de um hamiltoniano com potencial aleatório, como o da figura (1.7)(b), para

um elétron. A localização de Anderson surge a partir dos cálculos da mecânica quântica com a desordem. O hamiltoniano em questão é o hamiltoniano tight-binding, já mencionado na seção (1.2), também conhecido como o hamiltoniano de Anderson e é expresso, na representação da segunda quantização, da seguinte forma

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (1.16)$$

onde ϵ_i é a energia potencial aleatória no sítio i , ou ainda pode ser descritos com o nível de energia de ligação de um elétron no sítio i . A principal característica da expressão (1.16) é o fato do termo ϵ_i ser escolhido de forma aleatória no sistema em uma faixa de desordem W , como vimos na figura (1.7)(b). Essa é a forma em que a desordem é introduzida nesse modelo (modelo de Anderson). Esse tipo de desordem é conhecido por desordem diagonal. t_{ij} representa o elemento da matriz do hamiltoniano entre os sítios i e j , mas também é conhecida como integral de transferência de um elétron que sai de um sítio i para um outro j (integral de *hopping*). Já c_i é o operador de aniquilação e c_i^\dagger é o operador de criação de um elétron no sítio i .

Para estudarmos a dinâmica de um elétron no modelo em questão, precisamos discutir esse modelo em termos da seguinte expansão dos auto-estados de Wannier na notação de Dirac

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |i\rangle, \quad (1.17)$$

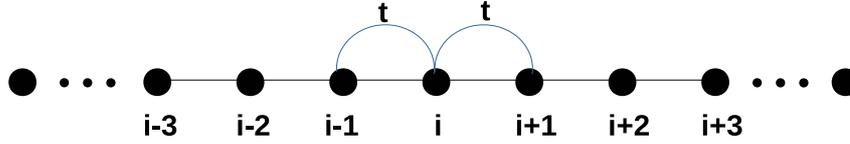
sendo a_i a amplitude da função de onda no sítio i correspondente, e $|i\rangle$ é o orbital atômico centrado no sítio i . Se ψ é um auto-estado com energia ε , então satisfaz a equação de autovalores

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle, \quad (1.18)$$

onde H é o hamiltoniano presente na equação (1.16) e que na notação de Dirac pode ser expresso por

$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{j \neq i} t_{ji} |j\rangle\langle i|, \quad (1.19)$$

FIGURA 1.8 – Ilustração representativa de um sistema unidimensional com sítios dispostos de forma regular.



Fonte: Autor

Atuando ψ nessa equação, ficamos com

$$\varepsilon a_i = \epsilon_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j, \quad (1.20)$$

sendo que essa expressão é aplicada para solução de estados estacionários. Já no caso de ψ ser representado por um estado não-estacionário, o conjunto geral dos coeficientes a_i se comportam de acordo com a seguinte equação de movimento dependente do tempo:

$$-i\hbar \frac{d}{dT} a_i = \epsilon_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j, \quad (1.21)$$

Para averiguarmos a equação (1.21), vamos considerar que no tempo $T = 0$, um elétron localizado no sítio n , de forma que, $|a_n(T = 0)|^2 = 1$ e $|a_i(T = 0)|^2 = 0$ para o caso de $i \neq n$. Integrando a equação (1.21) para a evolução temporal do sistema, podemos estudar $|a_n(T)|^2$ no limite de $T \rightarrow \infty$. Dessa forma, no caso da probabilidade de retorno $|a_n(T \rightarrow \infty)|^2 = 0$, ocorre a difusão do elétron no sistema em questão, o que caracteriza os estados eletrônicos estendidos. Já para o caso em que $|a_n(T \rightarrow \infty)|^2$ seja finito, não ocorre a difusão do elétron na cadeia, porém ocorre um espalhamento dos estados eletrônicos sobre uma parte espacial finita da cadeia, ou seja, apenas na vizinhança do sítio n (localização dos estados eletrônicos). Uma outra forma de estudar a difusão dos estados eletrônicos é através da dependência da dimensão do sistema, que vamos descrever na próxima seção. A equação (1.21) pode ser integrada através de métodos numéricos conhecidos como, método de Euler, Taylor ou Runge-Kutta (Hairer et al., 2008; Press et al., 1992)

Agora vamos analisar um caso particular do modelo de Anderson, para isso considera-

remos um sistema cristalino, isso é o modelo de Anderson no limite de $W = 0$, de forma que todas as energias ϵ_i são iguais. Dessa forma, os potenciais estão dispostos em uma estrutura regular, e com isso, podemos considerar que a integral de *hopping* tem valor constante e diferente de zero entre os primeiros sítios vizinhos (ver a figura (1.8)), assim a expressão (1.20) pode ser escrita como

$$\varepsilon a_i = \epsilon_i a_i + t \sum_{j=i-1}^{j=i+1} a_j, \quad (1.22)$$

ou ainda

$$\varepsilon a_i = \epsilon_i a_i + t(a_{i-1} + a_{i+1}). \quad (1.23)$$

Como as energias ϵ_i , para esse caso, são iguais, por conveniência vamos utilizar $\epsilon_i = 0$, assim a equação (1.23) fica com a seguinte forma

$$\varepsilon a_i = t(a_{i-1} + a_{i+1}). \quad (1.24)$$

Essa equação (1.24) pode ter solução do tipo exponencial complexa ($a_n = a_0 e^{ink}$) e que consequentemente nos fornece o seguinte resultado para a auto-energia

$$\varepsilon = 2t \cos(k). \quad (1.25)$$

Isso corresponde à banda cristalina da função de Bloch com estados estendidos com energias compreendidas por $-2t < \varepsilon < 2t$. Logo, para um sistema unidimensional, com $z = 2$, a largura da banda de energia permitida é $B = 4t$. A forma geral de expressar a largura de banda de energia é $B = 2zt$, sendo z a coordenada de um sistema de dimensão d .

Aqui, resolvemos um caso particular, o mais simples, do modelo de Anderson. Mas Philip Anderson atacou o problema completo, ou seja, não tomou o limite de $W = 0$ e t constante, com a utilização da teoria de perturbação nos dois casos (Anderson, 1958). Através desse trabalho, Anderson demonstrou que se um sólido não possui desordem em sua estrutura, os estados eletrônicos estão estendidos em todo o sistema, como o estado

eletrônico da teoria de Bloch. Já para o caso em que o sólido apresente desordem em sua estrutura, a função de onda pode estar na fase estendida ou localizada, isso depende do grau de desordem presente no sistema. Isso depende de quão intenso seja a desordem no sistema.

No âmbito das propriedades da dinâmica eletrônica, o modelo de Anderson vem sendo muito utilizado e tem atraído cada vez mais atenção da comunidade científica, isso deve ser devido a descoberta do fenômeno quântico conhecido como localização eletrônica induzida pela desordem. O número de trabalhos nessa área vem crescendo cada vez mais, isso pode ser por conta do surgimento de novos métodos teóricos e computacional, assim como o aparecimento de novas técnicas experimentais.

Segundo a teoria de escala, a transição de Anderson (transição metal-isolante) ocorre apenas em sistemas de alta dimensionalidade (sistemas com dimensão $d > 2$). Já os sistemas com baixa dimensionalidade (sistemas com dimensão $d \leq 2$), não apresentam esta transição. O estudo da transição de Anderson foi realizado através da condutância generalizada, quantidade que mede o grau de desordem, e da função de escala (ver a próxima seção). Os sistemas unidimensionais desordenados apresentam efeitos de desordem bem intensos, com isso, os estados eletrônicos são localizados, com decaimento exponencial, em uma certa região espacial da estrutura que forma o sistema. A questão da dependência da dimensionalidade na transição Anderson será tema predominante da seção (1.5).

1.4.1 Propriedades de Localização

A importância de uma transição de Anderson em um determinado sistema desordenado é descrito pela mudança na natureza dos aspectos estendidos ou localizados dos auto-estados eletrônicos do hamiltoniano. É interessante que a característica do estado localizado ou estendido pode ser representado por uma quantidade. Por conveniência, esta representação pode ser obtida ao solucionar a equação de Schrödinger analisando os

autoestados $|\psi_i\rangle$, da seguinte forma

$$H|\psi_i\rangle = \varepsilon|\psi_i\rangle. \quad (1.26)$$

Como o hamiltoniano acima contém a parte matemática que descreve a desordem no sistema, então um estudo analítico da equação (1.26) ocorre de forma mais complexa. Diante disso, temos como objetivo tornar esse estudo analítico mais simples, para que assim possamos estudar algumas propriedades importantes na transição metal-isolante. Dessa forma, vamos considerar uma expansão dos auto-estados $|\psi_i\rangle$ nos orbitais atômicos:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N c_j^{(i)} |j\rangle. \quad (1.27)$$

Utilizando a expansão (1.27) na equação de Schrödinger, podemos usar o operador hamiltoniano na sua forma matricial, diagonalizar H através de métodos numéricos e depois de tudo isso podemos avaliar uma quantidade que possa representar uma propriedade de localização dos auto-estados $|\psi_i\rangle$. Essa propriedade é conhecida como razão de participação (Kramer; MacKinnon, 1993), dado por

$$\xi = \frac{\sum_j |c_j|^2}{\sum_j |c_j|^4}. \quad (1.28)$$

No intuito de uma melhor compreensão da razão de participação, vamos considerar um sistema cristalino, ao qual todos os auto-estados estão estendidos por toda a estrutura com amplitude c_j constante. E com o objetivo de manter a normalização dos auto-estados eletrônicos do hamiltoniano em questão, temos o numerador da equação (1.28) igual a 1, dessa forma

$$\begin{aligned} \sum_j |c_j|^2 &= 1 \\ N|c_j|^2 &= 1 \\ |c_j| &= \frac{1}{\sqrt{N}}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Relacionando a expressão (1.29) com a equação (1.28), obtemos

$$\xi = \frac{1}{\sum_j (1/N)^2} \quad (1.30)$$

$$\xi = N. \quad (1.31)$$

A equação (1.31) deixa evidente que a razão de participação ξ está relacionado com o número de sítios ao qual as função de onda de amplitudes c_j são constantes e não nulas. Quando tomamos o limite termodinâmico, a função de onda é localizada em uma determinada região espacial do sistema, com isso a razão de participação ξ é finito (Kramer; MacKinnon, 1993).

Uma outra propriedade importante para o estudo da natureza localizada da função de onda, é o comprimento de localização λ . Essa propriedade pode ser representada por meio do limite assintótico dessa função de onda (Kramer; MacKinnon, 1993). Essa função de onda é localizada com decaimento exponencial, correspondente a

$$\psi(r) \propto e^{-(|r|/\lambda)}, \quad (1.32)$$

onde r representa a distância da extremidade ao centro da localização. No limite em que $\lambda \rightarrow \infty$, os estados eletrônicos são estendidos no sistema, ou seja, $\psi(r) \rightarrow 1$. O cálculo do comprimento de localização λ pode ser realizada através de métodos como o grupo de renormalização e de matriz de transferência.

1.5 A Teoria de Escala na Transição de Anderson

Philip Warren Anderson em 1958 mostra pela primeira vez que os estados eletrônicos em sistemas desordenados são localizados com decaimento exponencial (Anderson, 1958). Nesse trabalho, Anderson não fez um estudo explícito da transição metal-isolante com a dimensionalidade do sistema em questão. Esse estudo foi realizado por Abrahams, Ander-

FIGURA 1.9 – Descrição do modelo de Anderson e do modelo reformulado por Thouless com relação a escala.

O Modelo de Anderson	A Reformulação em Termos de Escala (Thouless)
Sítio atômico individual	Bloco composto por muitos sítios e volume L^d (dimensão d e lado L)
Largura da desordem W da energia no sítio	Espaço médio $\Delta E \approx (W/N)$ de N níveis de energia dentro do bloco L^d
Integral de hopping t_{ij} acoplado nos sítos mais próximos	Troca de energia δE causada pela mudança nas condições de contorno na interface do bloco
$(W/B) \approx (W/2zt)$ medida adimensional da desordem	$(\Delta E/\delta E) \approx (1/g)$, onde $g(L) = (\hbar/e^2)\sigma L^{d-2}$ é a condutância adimensional dependente da escala que agora está ligado ao parâmetro de desordem

Fonte: R. Zallen ([Zallen, 1998](#))

son, Licciardello e Ramakrishnan em um trabalho que foi publicado em 1979 ([Abrahams et al., 1979](#)). Esse artigo foi baseado no trabalho proposto por Thouless ([Thouless, 1974](#)), enquanto que o artigo de Thouless é uma reformulação do trabalho pioneiro de Anderson de 1958 em termos de escala (ver a tabela (1.9)). O físico David J. Thouless, da Universidade de Washington nos Estados Unidos, foi premiado com o nobel de física de 2016 por utilizar algumas técnicas e conceitos da topologia em certos materiais, para estudar a forma como algumas matérias possuem propriedades elétricas incomuns.

De acordo com essa nova reformulação proposto por Thouless, no lugar de um único sítio agora a unidade base é um bloco com volume L^d composto por vários sítios. Também é considerado um sólido que é formado por blocos, sendo estes acoplados uns aos outros. As duas quantidades estudadas no modelo de Anderson W e T (ou B) são trocadas por energias características relacionada com a desordem dentro do bloco e ao acoplamento do elétron com os blocos do novo sistema. Em vez da faixa de desordem W , como em (1.7), temos agora ΔE que representa o espaçamento médio de energia entre os níveis no interior do bloco com volume L^d . Essas duas quantidades estão relacionadas através da densidade de estados:

$$n(E) = \frac{1}{L^d \Delta E}. \quad (1.33)$$

Em substituição do acoplamento t_{ij} com sítios de forma individual i e j , considera uma

energia δE , que fornece a variação de energia ocasionada por uma alteração nas condições de contorno na vizinhança do bloco de volume L^d . A variação de energia δE pode ser relacionada com o tempo T_D (esse é o tempo necessário para uma difusão eletrônica até as bordas da caixa com lado L , sendo D a constante de difusão) através do princípio de incerteza de Heisenberg ($\delta T \delta E \geq \hbar$):

$$\delta E = \frac{\hbar}{T_D}. \quad (1.34)$$

A relação entre a condutância σ e as propriedades de difusão pode ser expressa através da relação de Einstein:

$$\sigma = e^2 D n(E). \quad (1.35)$$

Levando em conta que o movimento elétron seja um movimento Browniano no interior de uma caixa de lado L , temos

$$T_D = \frac{L^2}{D}. \quad (1.36)$$

Combinando as expressões (1.36), (1.34) e (1.35), obtemos

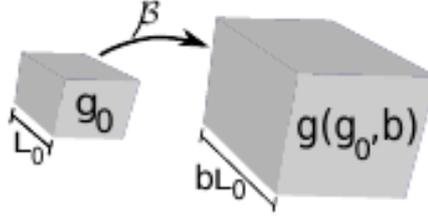
$$\delta E = \frac{\sigma \hbar}{e^2 L^2 n(E)}. \quad (1.37)$$

Substituindo a densidade de estados $n(E)$ (1.33) na equação (1.37), ficamos com a seguinte expressão

$$\frac{\delta E}{\Delta E} = \frac{\sigma \hbar}{e^2} L^{d-2}, \quad (1.38)$$

ou seja, em vez de W/t como no modelo de Anderson, temos agora $\delta E/\Delta E$ como a intensidade de desordem do novo sistema. Os estados eletrônicos estendidos são sensíveis às alterações nas condições de contorno, isto é $\delta E > \Delta E$, de forma que os estados eletrônicos localizados, além de não "sentir" também não são sensíveis aos contornos, isto é $\delta E < \Delta E$.

FIGURA 1.10 – Ilustração da teoria de escala de condutância generalizada g_0 com comprimento L_0 e g com comprimento maior $L = bL_0$.



Fonte: W. S. Dias (Dias, 2011)

Até agora já podemos perceber a relação de algumas quantidades com a dimensão do sistema, que é a base da teoria de escala. Uma outra quantidade importante para estudar nessa teoria é a condutância generalizada $g(L)$, que é a única quantidade característica exercendo o controle na transição dos estados localizados para os estendidos e é definida por

$$g(L) \equiv \frac{\delta E}{\Delta E}. \quad (1.39)$$

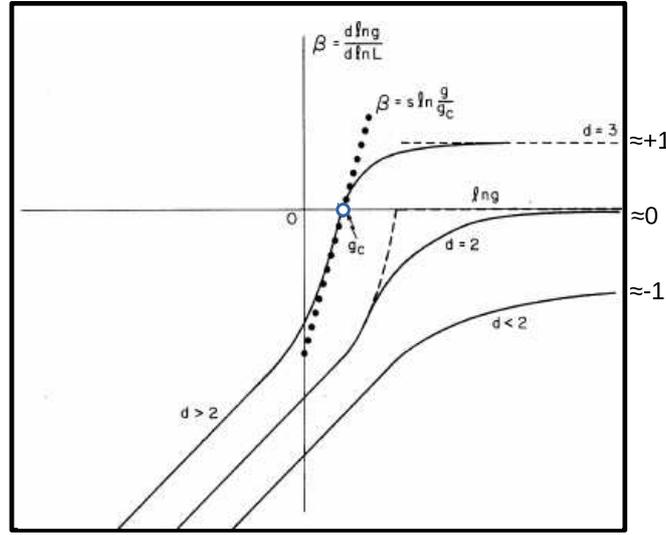
Substituindo a equação (1.38) em (1.39), ficamos com

$$g(L) = \frac{\sigma \hbar}{e^2} L^{d-2}. \quad (1.40)$$

As equações (1.37), (1.38) e (1.40) se aplicam aos estados eletrônicos estendidos, desde que, σL^{d-2} seja o termo de condutância de um hipercubo com d dimensões e lado L e condutividade σ . A quantidade $g(L)$ é um parâmetro fundamental na descrição da teoria de escala do modelo de Anderson.

A partir desse momento, temos como objetivo descrever o comportamento da função de escala, isto é, estudar o comportamento da condutância generalizada com a dimensão do sistema. Para iniciarmos, vamos considerar um L_0 como sendo um comprimento inicial e g_0 sendo a condutância generalizada de um sistema composto por caixas interligadas

FIGURA 1.11 – Representação gráfica do comportamento da função $\beta(g)$ em função da condutância g em termos das dimensões $d = 1, 2$ e 3 .



Fonte: E. Abrahams et al. (Abrahams et al., 1979)

com volume L_0^d , assim, g_0 pode ser expressa por

$$g_0 = g(L_0) = \frac{\delta E(L_0)}{\Delta E(L_0)}. \quad (1.41)$$

Isto é, a teoria de escala considera que uma condutância generalizada g_0 em uma escala de comprimento inicial L_0 , determina a condutância $g(L_0)$ em uma escala maior de comprimento $L = bL_0$ (ver a figura (1.10)), de forma que b^d dos cubos originais são ajustados para compor novos cubos de volume $L^d = (bL_0)^d$. Na nova escala de comprimento bL_0 , a quantidade g é determinada pelos parâmetros g_0 e b , sendo este último, o fator de escala. Considerando o fator b , em uma transformação, onde $b = 1 + \epsilon$ com $\epsilon \ll 1$, é conveniente estudar uma função diferencial que descreva o comportamento da condutância generalizada, assim

$$\beta(g) = \frac{d}{d \ln L} \ln g(L). \quad (1.42)$$

Da equação (1.42), podemos avaliar que para β positivo ($\beta > 0$), L aumenta com aumento de g , já quando β é negativo ($\beta < 0$), g decresce com o crescimento do comprimento L . De forma qualitativa, a figura (1.11) ilustra o comportamento gráfico da função de escala $\beta(g)$ para as dimensões $d = 1, 2$ e 3 (Abrahams et al., 1979).

Podemos também aplicar limites assintóticos $g \rightarrow 0$ e $g \rightarrow \infty$ na expressão (1.42). Dessa forma, quando a condutância generalizada g é suficientemente grande ($g \rightarrow \infty$), ou seja, no limite em que o acoplamento é forte e o grau de desordem é baixo, a função $g(L)$ é representada pela teoria macroscópica de Thouless, como mencionado nos parágrafos anteriores, e é descrita por

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \beta(g) \approx d - 2. \quad (1.43)$$

Isto é, a função $\beta(g \rightarrow \infty)$ é aproximadamente $+1$ se o sistema tiver dimensão $d = 3$, é aproximadamente 0 para dimensão $d = 2$ e aproximadamente -1 em sistema unidimensional ($d = 1$), como podemos notar na figura (1.11)

Ainda averiguando a equação (1.42) temos que, se g é suficientemente pequeno, ou seja, no limite de uma intensidade fraca para o acoplamento e de um alto grau de desordem, o modelo de Anderson de 1958 descreve que estados eletrônicos são localizados com um decaimento exponencial [ver a figura (1.6(b))]. Como consequência, a amplitude da função de onda do elétron na borda de uma caixa de comprimento L é da ordem de $e^{-\alpha L}$, onde α é o inverso do comprimento de localização, também conhecido como expoente de Lyapunov. Uma outra quantidade que também tem decaimento exponencial com L é o parâmetro que trata do acoplamento entre as caixas [$g(L) \propto e^{-\alpha L}$], assim

$$\lim_{g \rightarrow 0} \beta(g) \approx \ln g. \quad (1.44)$$

Note que, de acordo com a figura (1.11), quando a condutância g tende a zero, a função $\beta(g)$ tende a $-\infty$ em qualquer dimensão.

Na figura (1.11), podemos perceber que β cresce com o aumento da condutância g , da mesma forma que β decresce com o decréscimo da condutância g . Mas apenas na curva equivalente a dimensão $d = 3$, observamos que β pode ser maior que zero, bem como menor que zero. Essa análise pode ser feita através de um ponto fixo instável localizado em $g = g_c$. Ou seja, para $g > g_c$ (fase metálica), notamos que β tem valor positivo ($\beta > 0$),

já para $g < g_c$ (fase isolante), β é menor que zero ($\beta < 0$). Nesse ponto do valor crítico da condutância generalizada ($g = g_c$), temos que $\beta(g_c) = 0$. É justamente esse ponto que sinaliza a transição de Anderson.

As curvas da figura (1.11) referentes as dimensões $d = 1$ e 2 , mostram que a função $\beta(g)$ é sempre negativa para qualquer valor de g . Dessa forma, não há pontos com valor crítico para a condutância (g_c)(estados localizados), assim não há ocorrência da transição de Anderson. Enquanto que a curva referente a dimensão $d = 3$ há claramente a existência da transição de Anderson, ou seja, para um sistema desordenado tridimensional a teoria de escala prevê a transição de estados eletrônicos estendidos para estados localizados. Uma descrição detalhada sobre o valor crítico da condutância g é mostrado na referência (Thouless, 1974).

A teoria de escala além de estudar o ponto em que $\beta(g) = 0$ com a transição de estados estendidos para localizados, descreve também a inclinação da curva β conforme atravessa o ponto crítico $\beta(g_c) = 0$, isto é realizado, com o intuito de conseguir mais informações sobre o comportamento crítico nas proximidades da energia crítica de transição (borda de mobilidade ou *mobility edge*). Diante destes relatos, fica evidente a importância da compreensão de conceitos sobre expoentes críticos, sendo estes responsáveis pelo comportamento das funções nas proximidades do ponto crítico. Neste sentido, podemos estudar duas quantidades físicas, são elas: A condutividade σ , que na vizinhança do ponto crítico pode ser expresso por

$$\sigma \propto (E - E_c)^s, \quad (1.45)$$

e o comprimento de localização $[(1/\alpha) = \lambda]$ dado por

$$\lambda = (E - E_c)^{-\nu}, \quad (1.46)$$

sendo s e ν os expoentes críticos da condutividade e do comprimento de localização, respectivamente. Os expoente s e ν são ferramentas importantes para a descrição da

condutividade e de como o comprimento de localização, da função de onda, diverge nas proximidades da borda de mobilidade (ou *mobility edge*) E_c .

Franz J. Wegner, em seu trabalho de 1985, através de um processo numérico com a utilização de uma expansão em ϵ obteve uma estimativa com $s = \nu \approx 1$. Essa mesma estimativa já tinha sido obtida por Vollhardt e Wölfle em 1982 através de técnicas diagramática(ver pág. 26 – 43 (Nagaoka; Fukuyama, 1981)). Outros estudos, com expoentes críticos, foram realizados com uma maior precisão numérica (Asada et al., 2004; Slevin; Ohtsuki, 2009)

Portanto, vimos que a teoria de escala descreve a dependência do modelo de Anderson de 1958 com a dimensão do sistema, não levando em consideração, dessa forma, os efeitos de interação elétron-elétron, por exemplo. Mesmo contendo algumas simplificações, o modelo de Anderson é, até nos dias atuais, uma ferramenta bastante eficaz no estudo de transporte eletrônico em sistemas com desordem.

1.6 Modos de Vibração em Cadeias Harmônicas Desordenadas

Nesta seção, vamos fazer uma breve abordagem sobre as características dos modos vibracionais em uma cadeia harmônica desordenada, com intuito de uma melhor compreensão no que tange a dinâmica dos modos do sistema.

Os modos de vibração de uma cadeia harmônica com desordem pode ser mapeada em uma abordagem eletrônica com o formalismo *tight-binding*, como estudado por Dean (Dean, 1972). No âmbito teórico, vários estudos sobre modos de vibração em cadeias harmônicas com desordem foram realizados nas últimas décadas (Dyson, 1953; Dean, 1964; Datta e Kundu, 1994; Datta e Kundu, 1995). Neste contexto, P. Datta e K. Kundu em 1994 e 1995 (Datta e Kundu, 1994; Datta e Kundu, 1995) investigaram o comportamento da dinâmica em cadeias harmônicas com desordem e diferentes tipos de correlações entre as massas. Neste trabalho, eles observaram que a presença de correlações na distribuição de desordem

modifica a natureza da localização na região de baixas frequências.

O estudo dos modos normais de vibração em cadeias harmônicas pode ser mapeado em uma descrição dos auto-estados eletrônicos com formalismo *tight-binding*. Para demonstrar esse mapeamento, vamos considerar uma cadeia harmônica desordenada composta por N átomos acoplados por meio de uma força elástica que pode ser expressa como:

$$F = k_{i,j}(q_j - q_i), \quad (1.47)$$

onde q_i, q_j representam posições de dois átomos em sequência e $k_{i,j}$ é a constante elástica da força entre os átomos i e j . A introdução da desordem nesse modelo é realizada por meio de duas configurações: inserindo uma distribuição de constantes elásticas $k_{i,j}$ de forma aleatória e incluindo uma distribuição de massas aleatória. A equação de movimento para amplitudes vibracional q_i e distribuição unidimensional de massas m_j acopladas por forças harmônicas são expressas na seguinte forma

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} q_i = k_{i-1}(q_i - q_{i-1}) + k_i(q_{i+1} - q_i). \quad (1.48)$$

Agora, vamos considerar que o sistema apresente uma dependência temporal harmônica com uma única frequência [$q_i(t) = q_i e^{-i\omega t}$], dessa forma, podemos expressar a equação estacionária para os modos da seguinte forma:

$$(k_{i-1} + k_i - \omega^2 m_i) q_i = k_{i-1} q_{i-1} + k_i q_{i+1}, \quad (1.49)$$

de forma que ω representa a frequência do modo vibracional. Essa equação (1.49) pode ser mapeada na equação de Schrödinger para uma abordagem de estados eletrônicos. Este mapeamento foi demonstrado por P. Dean em 1972 (Dean, 1972). Ele realizou um mapeamento de cadeias harmônicas em uma abordagem eletrônica *tight-binding*, fazendo uma mudança de variável da seguinte forma:

$$q_i = \frac{c_i}{m_i^{1/2}}. \quad (1.50)$$

Substituindo a expressão (1.50) na equação (1.49), obtemos

$$(k_{i-1} + k_i - \omega^2 m_i) \frac{c_i}{m_i^{1/2}} = k_{i-1} \frac{c_{i-1}}{m_{i-1}^{1/2}} + k_i \frac{c_{i+1}}{m_{i+1}^{1/2}}. \quad (1.51)$$

Se multiplicarmos ambos os lados da equação (1.51) por $1/m_i$, ficamos com a seguinte expressão

$$(k_{i-1} + k_i - \omega^2 m_i) \frac{c_i}{m_i} = k_{i-1} \frac{c_{i-1}}{m_{i-1}^{1/2} m_i^{1/2}} + k_i \frac{c_{i+1}}{m_{i+1}^{1/2} m_i^{1/2}}. \quad (1.52)$$

Diante disto, podemos realizar o mapeamento, por meio das seguintes definições:

$$t_{i-1,i} = -\frac{k_{i-1}}{\sqrt{m_{i-1} m_i}}, \quad (1.53)$$

$$t_{i,i+1} = -\frac{k_i}{\sqrt{m_i m_{i+1}}}, \quad (1.54)$$

$$\epsilon_i = \frac{k_{i+1} + k_i}{m_i}, \quad (1.55)$$

$$\text{e por fim} \quad (1.56)$$

$$E = \omega^2. \quad (1.57)$$

Substituindo todo o mapeamento acima na equação (1.52), ficamos com

$$t_{i,i-1} c_{i+1} + t_{i,i-1} c_{i-1} = (E - \epsilon_i) c_i. \quad (1.58)$$

Diante da expressão acima, observamos que ela é uma equivalência à equação do problema eletrônico com a abordagem *tight-binding*. Porém, os termos do modelo *tight-binding* equivalentes obtêm correlações ausentes no modelo de cadeias harmônicas originais. Esse fato tem grande relevância, pois os aspectos das excitações coletivas em cadeias harmônicas com desordens diferem das características presentes no modelo eletrônico desordenado sem correlações. Além disso, o comprimento de localização, dos modos de vibração, diverge para o caso específico de baixas frequências, de forma que a densidade de estados apresenta uma singularidade, não observada no modelo eletrônico.

Uma quantidade importante para se estudar em problemas relacionados em cadeias harmônicas em questão, é o segundo momento M_2 . Entender o comportamento dessa propriedade, é entender, mesmo que de forma preliminar, a dinâmica no sistema. Neste contexto, um problema relevante é compreender as possíveis modificações de algumas propriedades no transporte de energia em cadeias harmônicas diluídas com a participação dos modos de vibração estendidos em altas frequências. Com o objetivo de solucionar esse problema, vamos analisar a dinâmica de um pulso de energia inicialmente localizado, através da resolução do segundo momento M_2 da distribuição de energia (Datta e Kundu, 1995). Antes de definir o segundo momento M_2 , vamos expressar o hamiltoniano clássico que descreve uma cadeia harmônica, dado por

$$H = \sum_{i=1}^N h_i(t), \quad (1.59)$$

onde o termo $h_i(t)$ representa a energia no sítio i e pode ser expresso com interações apenas nos primeiros vizinhos, como (Albuquerque et al., 2005)

$$h_i(t) = \frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{k_i}{4} [(Q_{i+1} - Q_i)^2 + (Q_{i-1} - Q_i)^2], \quad (1.60)$$

onde a quantidade P_i representa o momento e Q_i o deslocamento da massa no i -ésimo sítio. O segundo momento $M_2(t)$ é definido, como em (Datta e Kundu, 1995), da seguinte forma

$$M_2(t) = \sum_{i=1}^N (i - i_0)^2 \left[\frac{h_i(t)}{H} \right], \quad (1.61)$$

de forma que a razão $h_i(t)/H$ representa a fração da energia total do hamiltoniano H no sítio i . Para solucionar o segundo momento, precisamos integrar as equações de movimento de Hamilton:

$$\dot{P}_i(t) = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = k_i [(Q_{i+1} - Q_i) - (Q_i - Q_{i-1})], \quad (1.62)$$

e

$$\dot{Q}_i(t) = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{P_i(t)}{m_i}. \quad (1.63)$$

Ademais, a descrição do segundo momento M_2 da distribuição de energia pode ser realizada através de duas condições perturbativas iniciais: perturbação através de impulso (P) sobre uma determinada massa na cadeia ($P_{i_0} = P^0 \delta_{i,i_0}$) e uma perturbação por deslocamento (Q) em uma massa na cadeia ($Q_{i_0} = Q^0 \delta_{i,i_0}$). P. Datta e K. Kundu em 1994 e 1995 (Datta e Kundu, 1994; Datta e Kundu, 1995), mostraram que o segundo momento escala com tempo pela relação $M_2 \propto t^{3/2}$ para uma cadeia desordenada sem correlações com excitação inicial por impulso, mas para uma excitação inicial por deslocamento foi encontrado $M_2 \propto t^{1/2}$.

Em linhas gerais, os modos de vibração em cadeias harmônicas são localizados para qualquer grau de desordem, exceto para os modos vibracionais de baixa energia, pois apresentam comprimento de localização maior que o tamanho da cadeia, e com isso são caracterizados como estendidos (Matsuda e Ishii, 1970). Em cadeias como em questão, foi observado que a dinâmica da energia tem caráter fortemente influenciado pela presença de estados efetivamente estendidos, apresentando um comportamento de regime subdifusivo ou superdifusivo, em distintas condições iniciais de excitação (Datta e Kundu, 1995).

Nesta seção, foi feita uma descrição de aspectos relacionados com a dinâmica da energia em cadeias harmônicas com/sem desordem e com/sem correlações. Porém, as correlações foram consideradas nesta seção apenas nos primeiros vizinhos. No capítulo 3 deste trabalho, vamos estudar os aspectos dos modos vibracionais e o fluxo de energia em cadeias harmônicas com acoplamento diluído em segundo vizinhos e desordem massa-mola correlacionada. Este estudo foi realizado através de cálculos numéricos do número de participação $\xi(t)$ e do segundo momento $M_2(t)$. É importante salientar, que o conteúdo do capítulo 3 é uma extensão desta seção.

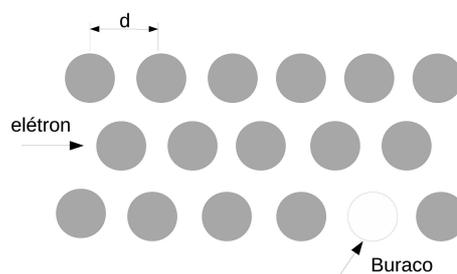
1.7 Efeitos de interação elétron-elétron e a transição metal-isolante de Mott

Nevill F. Mott ([Mott, 1949](#); [Mott, 1968a](#)) foi o primeiro estudioso a dar grande contribuição ao entendimento da transição entre estados eletrônicos localizados e delocalizados levando em conta a interação elétron-elétron, para isso, ele considerou a interação elétron-elétron (interação Coulombiana). Já Peierls ([Peierls, 1937](#)), percebeu que o comportamento isolante, dos estados eletrônicos, de um certo material poderia ter origem devido ao movimento dos elétrons ser impedido por conta da interação coulombiana entre os mesmos, concordando dessa forma, com o modelo desenvolvido por Mott. Como consequência, uma nova linha de pesquisa acabara de surgir para estudos voltados a interação elétron-elétron. Depois de proposto por Mott, seu modelo vem ganhando cada vez mais adeptos até os dias atuais. Um dos questionamentos que a interação elétron-elétron introduz na teoria de bandas é como um dado material com banda de energia parcialmente ocupada pode ser um isolante. Outro aspecto importante é entender de que forma um isolante poderia passar a ser um metal.

Investigando a teoria de banda, podemos determinar se os estados eletrônicos têm comportamentos de um metal ou de um isolante. Para tais comportamentos os níveis de energia são divididos em bandas separadas por gaps. Os níveis de energia, quando na temperatura $T = 0\text{K}$, são preenchidos em ordem crescente, de forma que se o nível de Fermi compreender o meio do gap temos um isolante, já se estiver no meio de uma banda temos um metal. Contudo, os comportamentos metálico e isolante nem sempre são bem determinados pela teoria de bandas. Isso é devido ao fato dos efeitos de interação elétron-elétron nem sempre ser levados em conta de maneira apropriada por essa teoria.

No estudo do óxido de níquel (NiO) foi observada uma das primeiras falhas da teoria de bandas. A estrutura NiO teoricamente parecia ser um metal, mas na verdade é um isolante. Essa mesma "imprecisão" surge em vários óxidos de metais de transição e alguns outras estruturas. Estes comportamentos são conhecidos como isolantes de Mott.

FIGURA 1.12 – Representação esquemática de uma rede cristalina onde cada átomo só contém um único elétron.



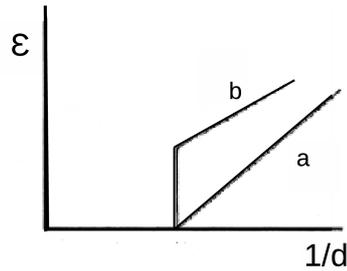
Fonte: Autor com base em (Mott, 1968b)

Só foi a partir da segunda metade do século passado, que se iniciou a busca de um melhor entendimento sobre o papel da interação elétron-elétron nas propriedades eletrônicas dos sólidos. Mott foi o primeiro a desenvolver um modelo teórico sobre o estado eletrônico isolante através de interação entre elétrons, de forma que consequentemente este modelo recebeu o seu nome. Mott conseguiu descrever o estado isolante levando em conta que cada sítio que compõe uma determinada estrutura de rede, limita-se em apenas uma órbita eletrônica. O sistema de banda de energia foi dividido por inferior e superior. De forma que, a banda de energia inferior é representada pelos elétrons que ocupam um sítio desocupado já a banda superior é representada pelos elétrons que ocuparam um sítio abandonado por outro elétron, sendo que cada sítio tenha somente um elétron. Quando a banda de energia inferior estiver totalmente ocupada, o sistema é isolante.

A figura (1.12) mostra um espaçamento d , em uma estrutura de rede cristalina, quando não há interação elétron-elétron no sistema. No entanto, quando há interação elétron-elétron o raio de Bohr a_B aparece com um novo espaçamento nessa estrutura de rede. Diante do raio de Bohr oriundo da interação entre os elétrons, Mott considerou que um material é isolante quando d é muito maior que o raio de Bohr (a_B), caso o espaçamento d seja muito menor que a_B então o material representa uma metal, porém, deve haver um determinado ponto crítico ($d = d_0$) onde, a temperatura zero kelvin, possa ocorrer a transição metal-isolante, de modo que, se d for menor que d_0 então temos um material metálico, caso contrário temos um isolante.

Mott (Mott, 1968b) pôde realizar os estudos desses efeitos a partir de uma determinada

FIGURA 1.13 – os termos a e b são previsões diferentes em torno das alterações energéticas devido a transição de ativação.



Fonte: Mott (Mott, 1968b)

relação entre afinidade da interação elétron-elétron em um átomo de uma rede cristalina E e a energia de ionização I podendo ser expressa matematicamente como $\epsilon = I - E$, quando não houver interação elétron-elétron $\epsilon = 0$, dessa forma $I = E$. Porém, quando houver interação elétron-elétron, então $I - E > 0$. Na figura (1.13) podemos ver as duas formas do comportamento de ϵ em função do inverso do espaçamento d , como sugerido por Mott.

A figura (1.13) mostra em **a** uma transição de fase contínua a medida que ocorre uma diminuição de ϵ . Já o comportamento de **b** apresenta uma transição de fase de primeira ordem ao passo que ϵ diminui. Na referência (Mott, 1949) Nevill F. Mott explica que o comportamento descontínuo surge por conta da energia de ligação discreta ser maior que a energia de ativação da fase isolante. A energia de ligação discreta ocorre devido a atração coulombiana entre o elétron e o buraco.

No intuito de uma melhor compreensão do modelo de Mott sobre a transição metal-insolante, vamos considerar um sistema formado por N átomos composto por um elétron de condução em cada um desses átomos. De modo que, a energia média de ligação entre o orbital e o elétron será considerada como sendo zero. Essa composição N elétrons, numa rede cristalina, dará origem a uma banda de energia com largura B como pode ser observada na figura (1.7). Estes N elétrons geram uma banda de energia que varia de $-B/2$ a $B/2$, de forma que a energia média de um elétron de valência é aproximadamente $-B/2$, como encontrado em (Zallen, 1998).

A energia necessária para que dois elétrons ocupem a mesma órbita atômica é $U =$

$\langle e^2/r_{12} \rangle$, onde U representa a energia para que dois elétrons, 1 e 2, ocupem o mesmo orbital, e é a carga elementar do elétron e r_{12} é a distância entre os dois elétrons. A condição de localização induzida pela interação entre os elétrons é dada quando U é maior que a banda de energia B ($U > B$).

O modelo de transição metal-isolante de Mott faz é desenvolvido através de uma descrição detalhada sobre a competição entre o *hopping* (termo cinético do elétron) e a interação elétron-elétron (interação coulombiana). O modelo desenvolvido por Mott originou a um outro modelo proposto por J. Hubbard (Hubbard, 1963; Hubbard, 1964), que consiste em estudar a dinâmica de elétrons em uma rede com termo de *hopping* t nos primeiros vizinhos, i e j , e um custo energético U para dois elétrons que estão ocupando um determinado sítio. O hamiltoniano do modelo de Hubbard é expresso por

$$H = -t \sum_{i,j} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}) + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad (1.64)$$

onde i e j representam os sítios presentes na rede, $c_{i\uparrow}^\dagger$ e $c_{j\downarrow}$ são os operadores de criação com spin *up* no sítio i e aniquilação com spin *down* no sítio j , já U representa o termo de interação elétron-elétron

O modelo apresentado por J. Hubbard apresenta uma das maneiras mais simples de conseguir informações sobre como a interação elétron-elétron pode originar sólidos com comportamentos isolantes, magnéticos e até mesmo supercondutores. O trabalho de Hubbard foi escrito no início da década de 1960, inicialmente foi desenvolvido em torno da compreensão dos efeitos dos monóxidos de metais de transição (*FeO*, *NiO*, *CoO*). Estes compostos têm natureza isolante antiferromagnética, mesmo sendo previstos como metálicos por métodos que fazem um tratamento menos cuidadoso das fortes interações dos elétrons.

Tanto no modelo de Hubbard como no modelo descrito por Mott, existem duas quantidades importantes para a transição metal-isolante, são elas: a repulsão colombiana U entre elétrons de spins opostos em um mesmo sítio e a largura da banda de energia dado como $B = 2zt$, de forma que z é o número de primeiros vizinhos. Através da razão dessas

duas quantidades, U e B , pode-se estudar o comportamento do sistema, se o sistema apresenta comportamento metálico ou se o comportamento desse sistema é isolante. Quando B é muito maior que U , então o sistema se comporta como metal, porém, se o termo de interação coulombiana U for muito maior que a largura da banda B , daí o sistema comporta-se como isolante. Nesse último limite ($B \ll U$), o *hopping* eletrônico é inibido por conta das correlações dos elétrons. Dessa forma, o modelo de Mott descreve a transição metal-isolante levando em conta os efeitos dos elétrons fortemente correlacionados, por conta da interação coulombiana. Entretanto, esse modelo não considera a desordem na estrutura da rede, como presente nos sólidos reais.

1.7.1 Dois elétrons interagentes em uma estrutura cristalina unidimensional

Os modelos de transportes de elétrons descritos nesta seção levam em conta a interação entre dois elétrons em sistemas unidimensionais. A teoria desenvolvida nesta seção leva a em consideração a interação entre os dois elétrons de spins opostos (*spin up* e *spin down*) tendo origem coulombiana e no sítio (ou *on-site*), isto é, a interação coulombiana surge unicamente na ocasião em que os dois elétrons se encontram no mesmo sítio atômico. Os estados eletrônicos e a dinâmica dos pacotes de onda eletrônica, são descritos apenas em cadeias cristalinas.

Já vimos na seção anterior que, a interação elétron-elétron apresenta uma importante relevância nos aspectos de sistemas eletrônicos, chegando, em certas condições, até induzir uma transição metal-isolante. Embora um modelo de dois elétrons possa parecer simplista, a verdade é que o mesmo tem revelado efeitos físicos de grande importância presentes em modelos de muitos elétrons (alta densidade eletrônica) (Groeling, 1993; Abraham, 1993). Por exemplo: no trabalho desenvolvido por Shepelyansk (Pikovsky; Shepelyansky, 2008), foi observado que, em sistemas que leva em conta a interação entre duas partículas em estruturas com desordem, a localização de Anderson apresenta enfraquecimento. Esse resultado também foi notado em trabalhos com sistemas de muitas partículas (Lévy, 1990).

Os modelos de transporte eletrônico que descreveram estruturas de baixa densidade eletrônica com efeitos físicos específicos de sistemas de muitos elétrons deram uma grande contribuição para o desenvolvimento da área de estudos referentes ao transporte eletrônico. Entretanto, modelos como os citados nessa seção apresentam dificuldades que estão relacionadas, principalmente, a problemas com sistemas multieletrônico. Um desses problemas, está vinculado à origem não perturbativa, de forma que, normalmente, o parâmetro que representa a interação entre os elétrons não é suficientemente pequeno para que possa assim, ser um termo de expansão perturbativa. Existe, também, uma outra complicação que é referente à aplicação computacional, a saber que, o número de estados eletrônicos tem um crescimento exponencial que é proporcional ao tamanho do sistema.

Já é sabido que os elétrons apresentam comportamento dual (ora se comporta como onda e ora se comporta como partícula), dessa forma, este fenômeno deve ser estudado sob os conceitos da mecânica quântica. Ademais, sabemos que os elétrons são férmions, em consequência do princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Os férmions também apresentam auto-estados sempre antissimétricos sobre duas partículas quaisquer (Cohen, 1990). Conseqüentemente, através dos conceitos descritos neste parágrafo, podemos abordar a interação elétron-elétron de um sistema, que não descreve a posição dos elétrons nem acoplamento entre os spins, por meio de uma função de onda que pode ser expressa na seguinte forma:

$$\psi = \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\chi(m_{s1}, m_{s2}), \quad (1.65)$$

de forma que $\chi(m_{s1}, m_{s2})$ contém as informações das coordenadas de spins e $\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ descreve as coordenadas espaciais de cada um dos dois elétrons, podendo ser expressa como o produto direto entre as funções de onda de cada elétron:

$$\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_A(x_1)\phi_B(x_2). \quad (1.66)$$

Por consequência, tendo um sistema composto de N sítios, os auto-estados singletos no subespaço produzido através dos estados das posições dos elétrons são expressos no for-

malismo de segunda quantização por

$$|\Psi(n_1, n_2)\rangle = \sum_{n_1, \uparrow} \sum_{n_2, \downarrow} f_{n_1, \uparrow, n_2, \downarrow} c_{n_1, \uparrow}^\dagger c_{n_2, \downarrow} |0, 0\rangle, \quad (1.67)$$

isto é, o subespaço em estudo foi expandido em N^2 funções de ondas eletrônica. De forma que, $|0, 0\rangle$ revela que o número de ocupação referente aos estados de um único elétron é zero, ou simplesmente é o estado de vácuo. Estamos considerando que n_1 e n_2 são os sítios ocupados pelos elétrons 1 e 2 com spins *up* e *down* respectivamente.

No intuito de estudar sistemas com interação elétron-elétron com spins opostos (*up* e *down*) em redes unidimensionais desordenadas, podemos expressar um hamiltoniano que combina os conceitos de Anderson e o de Hubbard (hamiltoniano de Anderson-Hubbard) no formalismo de segunda quantização, assim temos:

$$H = J \sum_{n=1}^N \sum_{\sigma} \left(c_{n+1, \sigma}^\dagger c_{n, \sigma} + c_{n, \sigma}^\dagger c_{n+1, \sigma} \right) + \sum_{n=1}^N \sum_{\sigma} \bar{\epsilon}_n c_{n, \sigma}^\dagger c_{n, \sigma} + \sum_{n=1}^N \bar{U} c_{n, \uparrow}^\dagger c_{n, \uparrow} c_{n, \downarrow}^\dagger c_{n, \downarrow} \quad (1.68)$$

No hamiltoniano (1.68), os operadores de criação e aniquilação de elétrons com spin semi-inteiro ($\sigma = \pm 1/2$) no sítio i são representados por $c_{n, \sigma}^\dagger$ e $c_{n, \sigma}$. Enquanto que o termo de *hopping* nos primeiros vizinhos é J , já \bar{U} é o termo de interação coulombiana *on-site* entre os elétrons com $\bar{\epsilon}$ representando a energia potencial no sítio n . Com a finalidade de compreendermos, ainda que de forma inicial, o modelo desenvolvido no capítulo 4, vamos considerar que o sistema unidimensional não apresenta desordem, ou melhor, abordaremos o termo do hamiltoniano da energia potencial como sendo zero ($\sum_{\sigma} \bar{\epsilon}_n c_{n, \sigma}^\dagger c_{n, \sigma} = 0$), dessa forma, o hamiltoniano (1.68) fica com a seguinte forma

$$H = J \sum_{n=1}^N \sum_{\sigma} \left(c_{n+1, \sigma}^\dagger c_{n, \sigma} + c_{n, \sigma}^\dagger c_{n+1, \sigma} \right) + \sum_{n=1}^N \bar{U} c_{n, \uparrow}^\dagger c_{n, \uparrow} c_{n, \downarrow}^\dagger c_{n, \downarrow}, \quad (1.69)$$

ou seja, agora voltamos ter apenas o hamiltoniano de Hubbard.

O nosso objetivo a partir agora, é analisar o comportamento dinâmico apresentado pelo sistema corrente. Para isso, precisamos solucionar a seguinte equação de Schrödinger

dependente do tempo:

$$H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle, \quad (1.70)$$

a saber que $|\psi(t)\rangle = |\Psi(n_1, n_2)\rangle = \sum_{n_{1,\uparrow}} \sum_{n_{2,\downarrow}} f_{n_{1,\uparrow}, n_{2,\downarrow}}(t) |\psi(n_1, n_2)\rangle$, de forma que $|\psi(n_1, n_2)\rangle$ representa o estado em que cada um dos dois elétrons estão, sítios n_1 e n_2 com $|\psi(n_1, n_2)\rangle = c_{n_{1,\uparrow}}^\dagger c_{n_{2,\downarrow}}^\dagger |0, 0\rangle$.

A descrição completa da equação Schrödinger (1.70) de um sistema que considera a interação elétron-elétron será tema do capítulo 4 desta tese.

1.7.2 Interação elétron-rede e a equação não-linear discreta de Schrödinger

Nesta seção, estamos preocupados em estudar a dinâmica da função de onda eletrônica, mas agora levando em consideração a interação entre o elétron e a vibração da rede. Considerando que os átomos da rede apresentam pequenas vibrações em torno de um ponto de equilíbrio, dessa forma, é fundamental considerar a presença dos modos vibracionais existentes na rede, isto é, considerar os fônons. Portanto, ao levar em conta a interação do pacote de onda do elétron com os modos vibracionais presentes na rede, estamos considerando a interação elétron-fônon ou interação elétron-rede.

Em linhas gerais, a interação elétron-rede é estudada através de uma abordagem aproximada, que leva em conta os efeitos físicos do movimento do átomo com o transporte de carga. Neste contexto, vamos estudar a dinâmica do pacote onda eletrônico e os efeitos da interação elétron-rede.

A dinâmica (ou mobilidade) que a rede apresenta é bem menor que a do elétron, a saber que, em baixas temperaturas, a frequência de oscilação da rede é em torno de 100 vezes menor que a do elétron. Diante do deslocamento limitado, os modos de vibrações da rede revela uma influência na dinâmica da função de onda eletrônica, descrevendo, dessa forma, a interação entre o elétron e a rede (ou interação elétron-fônon). Esta interação dá origem a não-linearidade presente na equação de Schrödinger.

Os trabalhos pioneiros no estudo com foco na solução da equação não-linear de Schrödinger, foram propostos por Frederick W. Holstein em 1959 (Holstein, 1959). Holstein analisou a interação entre os modos vibracionais e o elétron de uma rede cristalina unidimensional composta por N sítios, de forma que o Hamiltoniano é expresso como

$$H = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\widehat{P}_j^2}{2M} + \frac{M\omega^2 \widehat{X}_j^2}{2} + J \left(c_j^\dagger c_{j+1} + c_{j+1}^\dagger c_j \right) + \epsilon_j c_j^\dagger c_j + A \widehat{X}_j c_j^\dagger c_j \right], \quad (1.71)$$

onde \widehat{P}_j representa o operador momento do j -ésimo sítio da rede, \widehat{X}_j simboliza o operador posição que está relacionado com o grau de liberdade dos modos vibracionais no j -ésimo sítio, J retrata o termo de *hopping* nos primeiros vizinhos, os operadores de aniquilação e criação são representados por c_j e c_j^\dagger no elemento de rede j , respectivamente. O parâmetro que associa a energia do elétron aos sítios da rede é retratado por A , enquanto que ϵ_j representa a energia potencial *on-site*.

Com o objetivo de estudar o hamiltoniano (1.71), vamos considerar um estado do sistema corrente que possa ser descrito pela superposição de funções de onda expressa da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N a_j(x_1, x_2, \dots, x_N) |\phi_j\rangle, \quad (1.72)$$

onde a_j são coeficientes das funções de onda que representa a amplitude de probabilidade de um elétron ocupar o j -ésimo sítio da cadeia com a base $|\phi_j\rangle$ sendo ortogonal.

Utilizando a resolução do hamiltoniano (1.71) seguindo o desenvolvimento descrito em (Holstein, 1959; Dias, 2011) na superposição do estado $|\psi\rangle$, podemos expressar o valor esperado de H que é dado por

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{j=1}^N \left[\frac{A^2}{2M\omega^2} |a|^4 + J a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) \right], \quad (1.73)$$

e operando as relações canônicas dadas por

$$i\hbar \dot{a} = \frac{\partial}{\partial a_j^*} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad \text{e} \quad i\hbar \dot{a}^* = -\frac{\partial}{\partial a_j} \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (1.74)$$

ainda podemos representar a seguinte equação não-linear de Schrödinger

$$i\hbar\dot{a}(t) = J[a_{j+1}(t) + a_{j-1}(t)] - \chi|a_j(t)|^2a_j(t), \quad (1.75)$$

de forma que $\chi = A^2/M\omega^2$ é o termo que exhibe o grau de liberdade da interação entre o elétron e a rede, onde ainda χ pode ser considerado como um termo matemático que representa a não-linearidade da expressão (1.75).

As interações entre a dinâmica do elétron e da rede também foram estudadas em investigações fazendo o acoplamento via termo de *hopping*. Os trabalhos pioneiros de Su-Schrieffer-Heeger (SSH) (Su et al., 1979; Su et al., 1980), desenvolvidos com foco no estudo do comportamento das mudanças específicas do poliacetileno, com grande êxito, conseguiram analisar a dinâmica do elétron e atômica.

O modelo desenvolvido por Su-Schrieffer-Heeger representa um hamiltoniano harmônico que é, de certa forma, semelhante ao hamiltoniano (1.71). Porém, há duas diferenças essenciais entre o modelo SSH e o tratamento de Holstein: o primeiro é que no estudo SSH a energia potencial diagonal é estática, já o termo de *hopping* é retratado de forma funcional que tem uma dependência com os primeiros vizinhos; já a segunda diferença está no fato que o modelo de Holstein descreve apenas uma equação não-linear de Schrödinger efetiva, enquanto que o modelo SSH estuda a dinâmica do elétron com a equação de Schrödinger e através da equação de Hamilton descreve a dinâmica da rede. Vale salientar que, uma consideração de grande importância no modelo SSH é a composição do termo de *hopping*. Diferentemente dos modelos de Anderson e de Holsteins, no modelo SSH apresenta um termo de *hopping* não constante. Na teoria SSH, o acoplamento elétron-rede é inserido através de um vínculo da energia de *hopping* e a posição dos primeiros vizinhos.

No modelo descrito por Su-Schrieffer-Heeger, o termo que representa o *hopping* diminui de acordo com o distanciamento dos átomos, visto que esse mesmo *hopping* aumenta com a aproximação dos átomos e pode ser expresso como $t_{n,m} \approx 1 - \alpha(x_n - x_m)$. Utilizando esse tratamento, os autores analisaram a dinâmica eletrônica e da rede, levando em conta o acoplamento das entidades citadas.

Os trabalhos descritos por Su-Schrieffer-Heeger fizeram com que muitas outras possibilidades fossem desenvolvidas com foco na dinâmica com interação elétron-rede. Isso foi possível, por conta que o modelo corrente aborda os átomos acoplados como molas simples, obedecendo, dessa forma, a lei de Hooke.

Alguns estudos recentes desenvolvidos pelo professor M. G. Velarde e colaboradores, abordaram uma teoria similar ao modelo SSH, acrescidas de novas considerações como a rede não-harmônica presente na referência (Velarde, 2010). O modelo descrito por Manoel Velarde mostra uma diferença substancial em relação ao modelo SSH, esta diferença está na definição do termo de *hopping*, no caso de uma rede não-linear, o termo de *hopping* foi escrito como $t_{n,m} = e^{[-\alpha(x_n - x_m)]}$. Oriundo desse modelo, Velarde e colaboradores tiveram como resultado principal um forte acoplamento das vibrações das ondas solitônicas presentes na rede de Morse e o pacote de onda do elétron. De forma geral, os sólitons com alta velocidade em sua propagação prende o elétron e o arrasta ao longo da cadeia com pequenas dissipações.

A chamada rede de Morse é uma estrutura composta por átomos com energia de ligação representada pelo potencial de Morse, expressa matematicamente por

$$V = D\{1 - e^{[-B(q_n - q_{n-1})]}\}^2, \quad (1.76)$$

onde D e B são parâmetros que representam a profundidade e a largura do poço de potencial, respectivamente. Há algumas vantagens em escolher esse potencial. Uma vantagem é por apresentar um aspecto altamente repulsivo ($q_n - q_{n-1} < 0$). Quando $q_n - q_{n-1} < 0$ o potencial se torna constante e para $q_n - q_{n-1} = 0$ o mesmo apresenta o seu mínimo (posição de equilíbrio).

Já o sóliton pode ser definido como uma onda solitária que se propaga em um meio contínuo em grandes distâncias sem mudança na sua forma, em que a dispersão das componentes da onda, com frequências diferentes, é compensada pela parcela não linear das forças de restauração do meio. Essa onda solitária foi descrita pela primeira vez em 1834 por John Scott Russell. Russell observou essa onda solitária no Canal da União, na

Escócia, depois que um pequeno barco puxado por dois cavalos foi repentinamente parado. A massa de água gerada nesse movimento repentino viajou com velocidade constante por cerca de três quilômetros. O sóliton também pode ser descrito por soluções de uma equação diferencial não linear com as seguintes propriedades: ser uma onda de forma permanente, ser localizada e manter sua identidade mesmo após a interação com outros sólitons.

Nos próximos capítulos, vamos apresentar um estudo feito do transporte eletrônico em cadeia desordenada com não-linearidade saturada; uma análise dos modos vibracionais e fluxo de energia em cadeias harmônicas com desordem massa-mola correlacionada; e uma apresentação detalhada da dinâmica de dois elétrons interagentes sob o efeito do potencial de Morse.

2 Transporte Eletrônico em Cadeia desordenada com não-linearidade saturada

2.1 Introdução

Os artigos elaborados por Philip Anderson e colaboradores demonstraram que os auto-estados estendidos estão ausentes em sistemas de baixa dimensionalidade com desordem descorrelacionada (Abrahams et al., 1979; Kramer; MacKinnon, 1993; Kuzovkov e Von Niessen, 2007). Como consequências a estes trabalhos, vários resultados foram mostrados. Já sabemos que a largura de um pacote de onda inicialmente localizadas satura uma região finita em torno da posição inicial no limite de tempo longo. Nas duas últimas décadas alguns trabalhos foram publicados mostrando que estados eletrônicos estendidos ou uma transição localizado-delocalizado podem surgir em sistemas de baixa dimensionalidade com desordem correlacionada (Dunlap et al., 1990; De Moura e Lyra, 1998; Petersen; Ohtsuki, 2013). Além disso, outras abordagens do modelo de Anderson vêm sendo investigadas, como a descrição realizada através da competição entre a não-linearidade e a desordem do sistema (Su et al., 1979; De Moura et al., 2009; Sales et al., 2015). Em linhas gerais, através dos resultados obtidos, foi verificado que os aspectos não-lineares parecem ser dominantes sobre a desordem. Pikovsky e colaboradores, em um trabalho publicado em 2008 (Pikovsky; Shepelyansky, 2008), observaram a propagação de um pacote de onda inicialmente localizado em um regime subdifusivo, isto ocorreu mesmo sem qualquer indicação de sa-

turação em tempo longo. Alguns trabalhos experimentais também têm abordado essa linha de pesquisa e publicado resultados importantes, por exemplo: a competição entre desordem e a não-linearidade foi investigada em guias de onda acopladas e modelado sobre um substrato AlGaAs ([Lahini et al., 2008](#)). Os autores explicaram que a presença de não-linearidade aumenta a localização do modo linear ao passo que induz a delocalização de modos não-lineares. Além disso, o acoplamento entre as vibrações da rede e a dinâmica eletrônica se mostram a desempenhar um papel importante na eficiência do transporte eletrônico ([Su et al., 1980](#); [De Moura, 2013](#)).

Existem diversos trabalhos bastante explorados no contexto do modelo de Anderson, estes estudos, em especial, são os que envolvem a não-linearidade no sistema. Modelos que consideram a presença da saturação dentro da distribuição de não-linearidade se mostram como uma questão bem interessante. No trabalho desenvolvido por Gatz e Herrmann ([Gatz e Herrmann, 1991](#)), foi observado a existência de sólitons biestáveis em materiais com não-linearidade saturada. A equação não-linear discreta de Schrödinger (ENLDS ou DNLSE no inglês) com não-linearidade saturada foi investigada em diversas áreas e em diversos trabalhos, como mostrado em ([Samuelsen et al., 2013](#)). Assunção e colaboradores ([Assuncao et al., 2014](#)), investigaram em detalhe o comportamento não-recíproca de dímero tipo-diodo assimétrico com não-linearidade saturada. Mas apesar de numerosos estudos em torno desta questão, essa linha de conhecimento ainda não foi totalmente compreendida.

Neste trabalho, vamos apresentar mais informações como forma de uma melhor compreensão das linhas de estudos citadas acima. Para isso, vamos partir do problema da dinâmica eletrônica em um sistema desordenado unidimensional (1d) com não-linearidade saturada. No modelo em questão, vamos estudar a competição entre a desordem diagonal e a não-linearidade saturada. Com isso, vamos resolver numericamente a equação não-linear de Schrödinger e calcular a dinâmica de um pacote de onda eletrônico inicialmente localizado. Com isso, vamos mostrar que os nossos cálculos indicam que a não-linearidade saturada pode promover uma dinâmica subdifusiva, mesmo na presença de desordem diagonal. Além disso, também vamos investigar o efeito da não-linearidade saturada em tempos curtos na evolução do pacote de onda eletrônica. Os nossos resultados sugerem

a possibilidade de uma mobilidade dos modos tipo *breather*. A saber que, os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista *Physica A*

2.2 A equação não-linear Discreta de Schrödinger

Como podemos perceber na introdução, um problema bastante atacado na física do estado sólido, é o que trata dos fenômenos da dinâmica eletrônica em meios não-lineares. Neste contexto, um efeito não-linear bastante interessante, é o que envolve a interação entre os elétrons e as vibrações da rede, também conhecido como interação elétron-fônon.

Um mecanismo para descrever os aspectos da interação entre as vibrações da rede e os elétrons, é calcular equações relacionadas com o estudo da evolução temporal de cargas em meios não-lineares. Uma ferramenta muito importante para essa descrição, é a conhecida equação não-linear discreta de Schrödinger (ENLDS). Para uma rede cristalina unidimensional, a ENLDS pode ser expressa por

$$i \frac{d}{dt} c_n = t(c_{n+1} + c_{n-1}) - \chi |c_n|^2 c_n. \quad (2.1)$$

Nesta equação, c_n representa a amplitude de probabilidade para o elétron ser encontrado no n -ésimo sítio da rede. t é a integral de transferência do elétron nos primeiros vizinhos e χ representa um parâmetro relacionado a não-linearidade do sistema.

Um estudo importante que é realizado através da equação não-linear discreta de Schrödinger, é o do auto-aprisionamento (ou *self-trapping*) da dinâmica de um pacote de onda. Neste caso, um pacote de onda inicialmente localizado, não se estende por toda a rede para um parâmetro não-linear χ maior que um determinado valor crítico. Dessa forma, o pacote de onda fica localizado apenas em uma região limitada da rede nas proximidades do sítio inicial. Esta localização do pacote é conhecida como localização induzida por não-linearidade.

No contexto histórico, a ENLDS foi integrada pela primeira vez em 1959 por Holstein ([Holstein, 1959](#)), em um modelo que estudou a dinâmica de pólarons em cristais

moleculares. A ENLDS também foi utilizada em 1980 para descrever a teoria de modos vibracionais em pequenas moléculas (Scott e Eibeck, 1986). Já na década de 90, esse formato da equação de Schrödinger derivada para estudar um modelo de modos localizados intrínsecos em cadeias anarmônicas acopladas (Aubry, 1997; Flach et al., 1998). Um pouco mais recente, a ENLDS foi usada para o desenvolvimento de modelos ligados a óptica não-linear, como o modelo que utiliza guias de onda acopladas (Eisenberg et al., 1998; Morandotti et al., 1999) e em abordagens com condensados de Bose-Einstein, os CBE (ou BECs no inglês) (Scott e Eibeck, 1986).

Na próxima seção, vamos utilizar uma extensão da ENLDS citada acima, mas com uma modificação no termo não-linear e com a presença de desordem, para estudar a dinâmica de um pacote de onda do sistema em questão.

2.3 Propriedades da dinâmica de um pacote de onda

Nesta seção, vamos descrever duas propriedades importantes para a dinâmica de um pacote de onda inicialmente localizado, são elas: o número de participação ξ e o desvio médio quadrático σ . Para esse estudo, vamos considerar um pacote de onda dentro de uma abordagem *tight-binding* na presença de desordem e não-linearidade saturada em uma cadeia unidimensional (1d). A saturação, nesse estudo, é representada matematicamente pelo denominador do segundo membro da equação (2.2)($1 + \zeta|c_n|^2$). O ponto de partida para avaliar as propriedades referentes a dinâmica do sistema em questão é derivar a equação não-linear discreta generalizada de Schrödinger em termos da expansão da função de onda na base dos estados localizados de Wannier $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle$. A equação relativa da amplitude da função onda nos primeiros vizinhos pode ser expressa através de

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n = c_{n+1} + c_{n-1} + \left[\epsilon_n + \frac{\chi |c_n|^2}{1 + \zeta |c_n|^2} \right] c_n, \quad (2.2)$$

onde a energia no sítio n é representada por ϵ_n com valores aleatórios no intervalo $[-W/2, W/2]$, χ é um parâmetro não-linear ajustável e ζ é o grau de saturação da não-

linearidade.

Para resolver a equação (2.2), utilizamos um procedimento numérico conhecido como método de Runge-Kutta de oitava ordem com passo temporal $\Delta t = 0,005$. Esse passo temporal utilizado para o desenvolvimento deste trabalho, foi aqui suficiente para manter a normalização da função de onda em tempo longo, com precisão $|1 - \sum_n |c_n(t)|^2| < 10^{-10}$. Esta, é uma boa precisão e se mostra dentro da tolerância numérica. Depois de resolver a equação (2.2), podemos caracterizar o comportamento dinâmico de um pacote de onda que está inicialmente localizado com a seguinte condição

$$c_n(t = 0) = \delta_{n,n_0}, \quad (2.3)$$

onde n_0 é o centro da cadeia, que neste trabalho é auto-expandida (cadeia que vai crescendo com a necessidade da dinâmica do sistema). Com isso, vamos calcular algumas quantidades típicas associadas com extensão espacial do pacote de onda, isto é, o número de participação e o desvio médio quadrático do pacote de onda, como estão definidas em (de Moura et al., 2012; De Moura, 2013). Dessa forma, o número de participação dependente do tempo é expressa por

$$\xi(t) = \frac{1}{\sum_n |c_n(t)|^4}. \quad (2.4)$$

De forma geral, o número de participação fornece uma boa estimativa do número de sítios que participam nos auto-estados da dinâmica do sistema. Assim, é importante fazer uma análise qualitativa dessa quantidade. Para isso, vamos considerar a expansão da função de onda de Wannier $|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n(t)|n\rangle$, afim de manter a normalização da mesma é necessário que $\sum_{n=1}^N c_n^2(t) = 1$. Considerando que a função de onda no sistema tenha amplitude c_n constante, então

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.5)$$

Conseqüentemente, o número de participação tem o seguinte resultado

$$\xi(t) = \frac{1}{\sum_{n=1}^N (1/N^2)} \quad \text{ou ainda} \quad \xi(t) = N. \quad (2.6)$$

Se os auto-estados eletrônicos são estendidos por todo o sistema, então $\xi/N \rightarrow 1$, enquanto que para auto-estados localizados, ξ tem valor finito, com isso $\xi/N \rightarrow 0$ para $N \rightarrow \infty$. Já o desvio médio quadrático é expresso na seguinte forma

$$\sigma(t) = \sqrt{\sum_n [(n - \langle n(t) \rangle)^2] |c_n(t)|^2}, \quad (2.7)$$

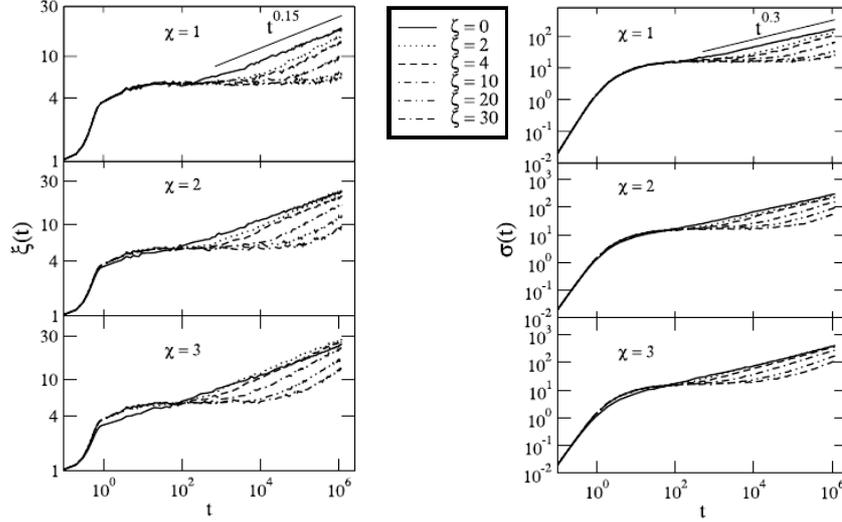
onde $\langle n(t) \rangle = \sum_n n |c_n(t)|^2$. A quantidade acima é importante no que diz respeito a natureza dos auto-estados estendidos ou localizados. A saber que, no regime de tempo longo, o comportamento de escala da última quantidade também pode ser utilizado para diferenciar os estados localizados e delocalizados. Note que, o desvio médio quadrático σ varia inicialmente de 0, no caso em que a função de onda está confinada em único sítio, para uma função que é proporcional ao número de sítios, nesse caso, a função de onda está estendida uniformemente em todo o sistema. Para avaliar estas duas quantidade utilizamos cálculos numéricos com tempo máximo $t_{max} \approx 10^6$.

Depois de fazer uma apresentação das quantidades analisadas para o estudo da dinâmica de um pacote de onda em uma cadeia desordenada com não-linearidade saturada e resolvê-las numericamente, vamos mostrar os resultados obtidos.

2.4 Resultados

Os cálculos realizados neste trabalho foram resultantes da evolução temporal de um pacote de onda inicialmente localizada no centro de uma cadeia auto-expandida, que é um artifício simples mas que tem o objetivo de minimizar os efeitos de borda. Em especial, podemos citar o fato de quando a probabilidade de encontrar a partícula nas extremidades da cadeia excede o valor de 10^{-40} , quando isso ocorre, dez novos sítios são adicionados a cada extremidade da cadeia. Um outro procedimento importante para esse tipo de técnica, é a estabilidade e a convergência dos cálculos numéricos que, nesse trabalho, foram verificadas a cada passo temporal. Também foi verificado a conservação da norma, por exemplo, $|1 - \sum_n |c_n(t)|^2| < 10^{-10}$ é sempre satisfeita durante todo o

FIGURA 2.1 – Dinâmica de um pacote de ondas inicialmente localizado na cadeia desordenada 1d com não-linearidade saturada. Painel esquerdo: o número de participação $\xi(t)$ em função do tempo t para diferentes valores de χ e ζ . Painel direito: o desvio médio quadrático $\sigma(t)$ em função do tempo t com os mesmos valores do painel esquerdo.



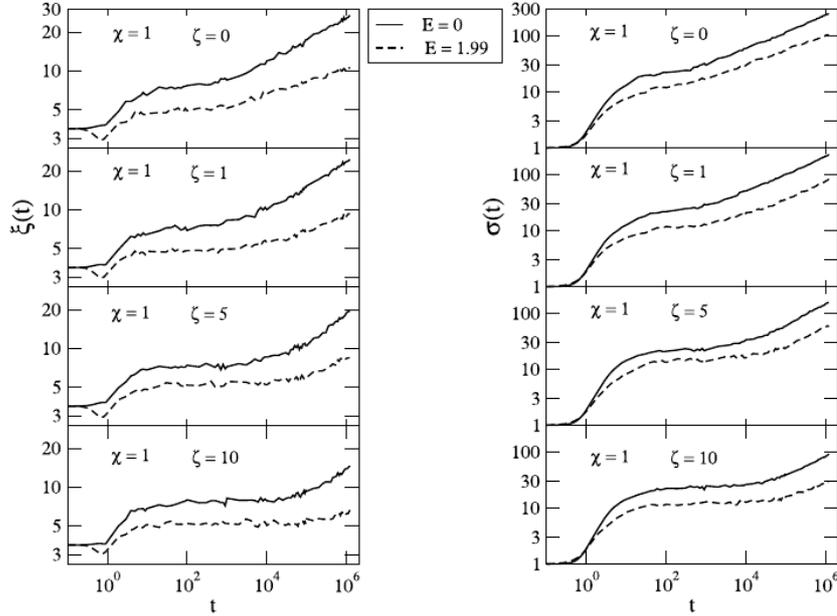
Fonte: Autor

tempo da simulação computacional. Além disso, usamos uma faixa de desordem diagonal de $W = 5$, e com o objetivo de impedir os efeitos de interação de uma desordem específica na configuração, utilizamos 150 configurações de desordem em nossos cálculos. Dessa forma, vamos averiguar a dinâmica do sistema em questão através dos resultados obtidos do número de participação $\xi(t)$ e do desvio médio quadrático $\sigma(t)$ com um pacote de onda nas seguintes condições iniciais: inicialmente localizado e inicialmente gaussiano [seção (2.4.1)], para finalizar nossa análise, vamos averiguar o perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ (2.4.2).

2.4.1 Número de participação e desvio médio quadrático

Diante da teoria de localização, já é sabido que na ausência de não-linearidade ($\chi = 0$) o pacote de onda não mostra qualquer propagação no sistema (de Moura et al., 2012). Visto isso, representamos um gráfico com os resultados de uma análise detalhada da dinâmica de um pacote de onda para diferentes valores do parâmetro de não-linearidade ($\chi = 1, 2$ e 3) e do parâmetro de saturação que vai $\zeta = 0$ até $\zeta = 30$, como mostra a figura (2.1). O pacote de onda foi considerado inicialmente localizado na forma $c_n(t = 0) =$

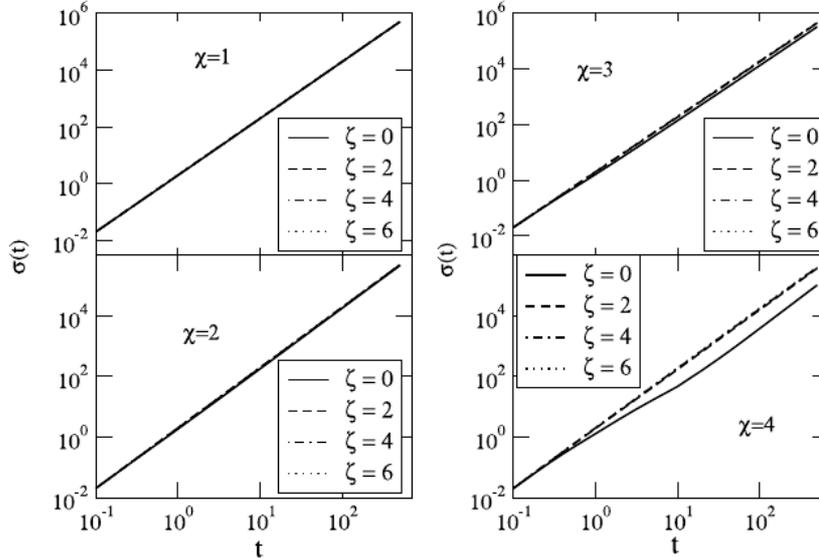
FIGURA 2.2 – A representação gráfica do número de participação $\xi(t)$ versus o tempo t (painel esquerdo) e o desvio médio quadrático σ em relação ao tempo t (painel direito) para $\chi = 1$ e diferentes valores de ζ no centro ($E = 0,0$) e a borda ($E = 1,99$) da banda cristalina.



Fonte: Autor

δ_{n,n_0} , onde n_0 é o centro da cadeia auto-expandida utilizada para o desenvolvimento desse trabalho. De acordo com os resultados mostrados pelo número de participação e pelo desvio médio quadrático, observamos que o pacote de onda apresenta uma dinâmica subdifusiva para tempo longo. Através da relação do número de participação com o tempo, dado por $\xi(t) \propto t^{0,15}$ e do desvio médio quadrático com tempo, por $\sigma(t) \propto t^{0,3}$ [ver a figura (2.1)], podemos perceber que estas duas características exibem uma dinâmica lenta, indicando dessa forma, a presença de uma propagação subdifusiva do pacote de onda eletrônico. Além disso, observa-se que para um grau de saturação forte ($\zeta \gg 0$), há um regime intermediário, na qual ambas as quantidades mostram uma dinâmica mais lenta. A realidade é que para tempos intermediários e grau de saturação ζ forte, o elétron parece ficar praticamente aprisionado. Tomando o limite de tempos longos, mesmo para o caso de grau de saturação forte, o pacote de onda começa novamente a se propagar. Para não-linearidade forte, como por exemplo $\chi = 2$ ou 3 , o comportamento discutido neste parágrafo bem definido. Este, é um comportamento que está diretamente relacionado com a presença de não-linearidade saturada. Qualitativamente, podemos fornecer alguns argumentos que explicam essa nova dinâmica eletrônica. Para o caso de

FIGURA 2.3 – Ilustração gráfica da evolução temporal de um pacote de onda inicialmente localizado com diferentes valores de ζ para $\chi \leq 4$, através da análise do desvio médio quadrático $\sigma(t)$ em função do tempo t



Fonte: Autor

tempos intermediários, o pacote de onda eletrônico é localizada em torno do centro da cadeia, por conseguinte: $|c_{n^*}|^2 > 0$, sendo $[n_0 - (L_c/2)] < n^* < [n_0 + (L_c/2)]$, de forma que n_0 representa o centro da cadeia e L_c é a largura média do pacote de onda em caso de tempos intermediários, sendo L_c da ordem de alguns sítios. Diante dos resultados analisados neste parágrafo, observamos que para uma forte saturação o termo não-linear se torna fraco e, dessa forma, a desordem no sistema desempenha as principais funções, retardando assim, a dinâmica eletrônica. Já no limite de tempos longos, o termo $|c_{n^*}|^2$ diminui, L_c tem um pequeno aumento e, mesmo para um grau de saturação forte, o termo não-linear cúbico pode competir com a desordem diagonal promovendo dessa forma, uma dinâmica subdifusiva.

Com o intuito de verificar se a complexidade da fenomenologia descrita no parágrafo acima, vamos voltar a estudar o mesmo problema, mas agora, com outro tipo de condição inicial. Para este desenvolvimento, iremos descrever a evolução temporal de um pacote onda inicialmente gaussiano, de forma que a velocidade é definida pela seguinte expressão

$$c_n(t=0) = A(\Sigma)e^{ikn}e^{[-(n-n_0)^2/4\Sigma]}, \quad (2.8)$$

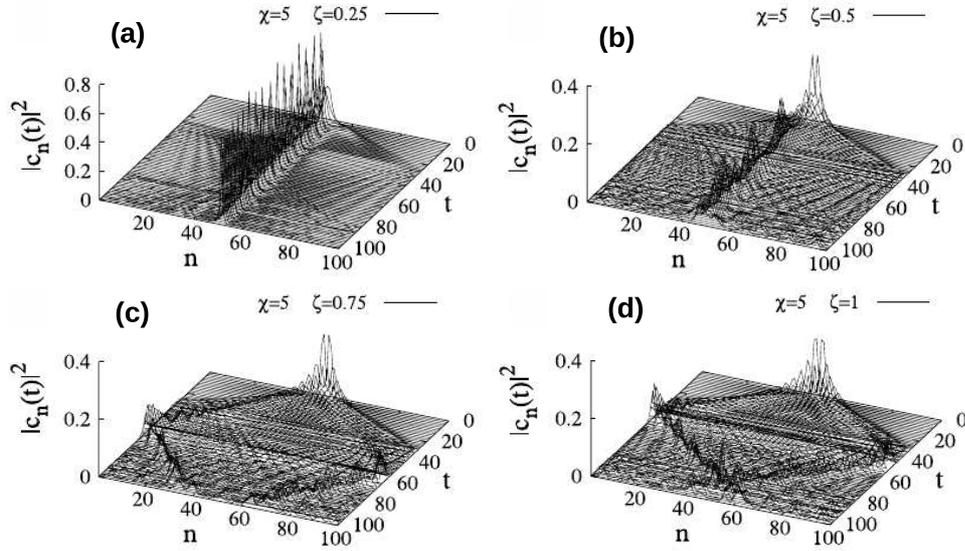
onde Σ representa a variação do pacote de ondas inicial, $A(\Sigma)$ é a constante de normalização e k é o vetor de onda. Em uma cadeia cristalina com integral de *hopping* igual a um, k está relacionado com a energia de um elétron na forma $E = 2 \cos(k)$. Diante dessa nova consideração, apresentamos o número de participação e o desvio médio quadrático em função do tempo para o parâmetro não-linear $\chi = 1$, mas com vários valores saturação ($\zeta = 0, 1, 5$ e 10), através de um gráfico mostrado por (2.2). Ademais, levamos em conta $\Sigma = 1$ e dois valores diferentes de k , representados por

$$k = \arccos\left(\frac{E}{2}\right) \quad (2.9)$$

com $E = 0$ e $1,99$, sendo estes valores correspondentes ao centro e borda da banda cristalina. Visto isso, através de procedimentos numéricos, obtemos alguns resultados, e através destes percebemos que independente da velocidade inicial do pacote de onda, o sistema apresenta a mesma tendência subdifusiva para a propagação do pacote. Além disso, para grandes valores de ζ e tempos intermediários, obtemos uma dinâmica mais lenta, similar aos resultados mostrados na figura (2.1). Além disso, os nossos resultados indicam que a presença de não-linearidade saturada promove o surgimento de uma dinâmica subdifusiva. No entanto, é necessário enfatizar que para valores fortes de saturação, o pacote de onda permanece praticamente localizado, isso em tempos intermediários, mas para tempo longo, o pacote começa a se propagar.

Como forma de detalhar melhor o problema deste trabalho, iremos fornecer uma descrição adicional sobre a dinâmica eletrônica no estágio inicial da evolução. Para isto, vamos deixar, a priori, a cadeia auto-expandida de lado e utilizar uma cadeia finita com $N = 100$ sítios. Na ausência de saturação e de desordem diagonal, a dinâmica eletrônica em cadeias cristalinas não-lineares está bem estabelecida. De forma geral, independentemente da topologia do sistema, a presença de uma forte não-linearidade, com $\chi > 4$, pode aprisionar o pacote de onda eletrônico em torno da posição inicial. Em contrapartida, efeitos não-lineares fracos, com $\chi \leq 4$, o pacote de onda eletrônico permanece estendido. Para demonstrar os argumentos citados neste parágrafo, primeiro analisamos o efeito da

FIGURA 2.4 – Perfil da função de onda em função do tempo $|c_n(t)|^2$ versus o tamanho da cadeia n e o tempo t para $\zeta = 0,25$ (a), $0,5$ (b), $0,75$ (c) e 1 (d) com $\chi = 5$ e sem desordem $W = 0$.



Fonte: Autor

não-linearidade saturada na propagação do pacote de onda, mas na ausência de desordem ($W = 0$). Os resultados da dinâmica de um pacote de onda inicialmente localizado com saturação $\zeta = 0, 2, 4$ e 6 e parâmetro não-linear $\chi \leq 4$, estão representados na figura (2.3). Esta figura mostra claramente que quando a não-linearidade é fraca (ou χ pequeno), a saturação no sistema não modifica a dinâmica inicial do elétron. Podemos observar também, que o pacote de onda do elétron exibe um regime balístico ($\sigma \propto t$) mesmo para casos com grau de saturação forte. Na próxima seção (2.4.2), vamos fazer uma análise por meio do perfil da função de onda em torno dos efeitos de saturação sobre a natureza do aprisionamento do pacote de onda, como $\chi > 4$.

2.4.2 Perfil da função de onda

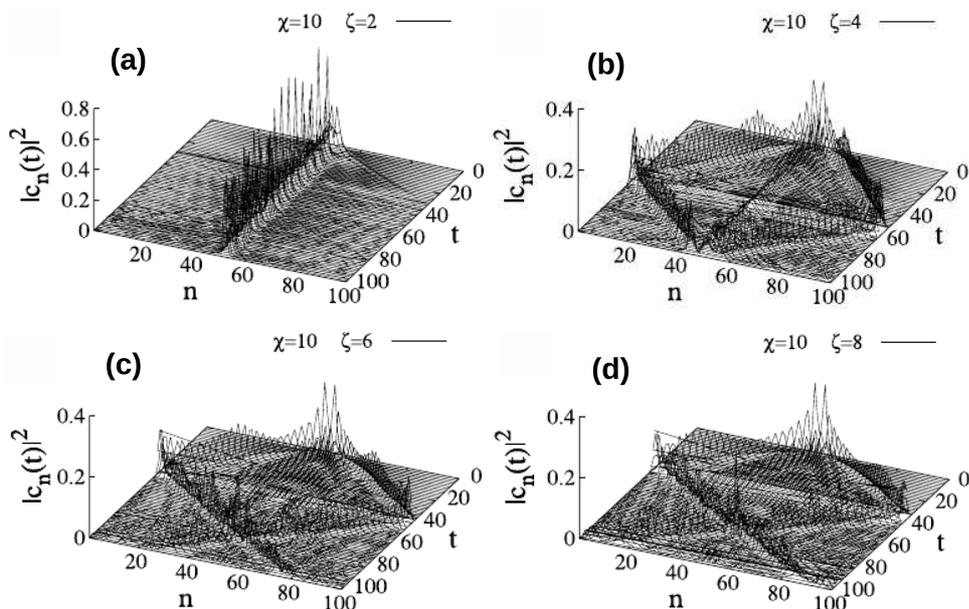
Com o objetivo de uma melhor compreensão da evolução temporal dos estados eletrônicos em um sistema desordenado e com não-linearidade saturada, resolvemos estudar numericamente o perfil da função de onda em uma cadeia finita e tempos curtos. Os nossos resultados já começam a ser mostrados a partir da figura (2.4), onde mostramos o perfil da função de onda dependente do tempo $|c_n(t)|^2$ versus o tamanho finito da cadeia n versus o tempo t para um parâmetro não-linear $\chi = 5$ e saturação $\zeta = 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Esta figura nos fornece a informação de que o aumento da saturação destrói o estado de aprisionamento e promove a propagação do pacote de onda. Isso nos mostra um indício de que uma saturação arbitrariamente fraca também desempenha um papel importante na dinâmica do elétron. Esta análise numérica detalhada sugere que a transição para o aprisionamento parece estar ausente, mesmo para uma forte não-linearidade saturada.

Dentro do contexto descrito até o momento, surgiu uma pergunta bem interessante: o que ocorre quando a não-linearidade é extremamente forte (ou χ é grande)? Para responder esta pergunta, resolvemos apresentar graficamente o perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ em relação ao tamanho finito da cadeia versus o tempo t para diferentes valores do parâmetro de saturação $\zeta = 2, 4, 6$ e 8 , sendo dessa vez $\chi = 10$, como apresentado na figura (2.5). Com isso, observamos que para saturação ζ em torno de 2 , a maior parte do pacote de onda permanece aprisionado em torno do sítio inicial, como mostra a figura (2.5)(a). Mas quando $\zeta > 2$, percebemos que o pacote de onda do elétron começa a se espalhar com dois picos ao longo da cadeia [ver as figuras (2.5)(b)-(c)]. Também podemos observar, que através da análise do perfil da função de onda a intensidade dos dois picos exibe flutuações suaves. Este comportamento parece apresentar um comportamento de um modo tipo respiração (ou tipo *breather*) que se propaga ao longo da cadeia. Modos solitônicos ou tipo *breather* são geralmente encontrados em sistemas com interação não-linear.

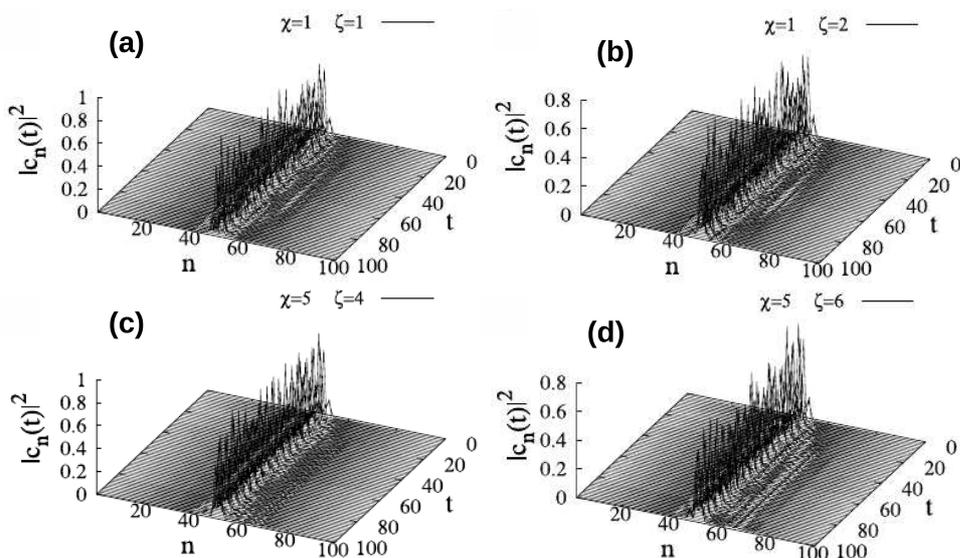
Finalmente, para terminar a nossa análise sobre a dinâmica eletrônica com tempos curtos e cadeia finita, resolvemos introduzir a desordem na diagonal em uma faixa $W = 5$ para o sistema em questão. Diante dessas considerações, apresentamos a figura (2.6) que mostra o perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ versus n e t , para o caso (a) e (b) $\chi = 1$ com $\zeta = 1, 2$ e para (c) e (d) $\chi = 5$ com $\zeta = 4, 6$. Os cálculos obtidos neste estágio sugerem que o pacote de onda fica aprisionado em torno da posição inicial, e a mobilidade do modo tipo *breather* que foi encontrado na ausência de desordem, não aparece quando a desordem é introduzida no sistema. Na verdade, o espalhamento por desordem favorece a localização inicialmente do pacote de onda, mesmo na presença de não-linearidade saturada.

FIGURA 2.5 – O perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ versus n e t para diferentes valores ζ no limite de grau forte da não-linearidade ($\chi = 10$).



Fonte: Autor

FIGURA 2.6 – O perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ em relação a cadeia finita n e o tempo t para (a,b) $\chi = 1$ com $\zeta = 1, 2$ e para (c,d) $\chi = 5$ com $\zeta = 4, 6$ com faixa da desordem diagonal dada por $W = 5$.



Fonte: Autor

3 Modos vibracionais e fluxo de energia em cadeias harmônicas com desordem massa-mola correlacionada

3.1 Introdução

As propriedades do fenômeno da localização de Anderson está sempre em evidência para qualquer excitação de onda que se propaga em meio aleatório (Abrahams et al., 1979; Kramer; MacKinnon, 1993; Izrailev et al., 2012). Em particular, a natureza dos automodos em redes clássicas não-periódicas, é uma questão de bastante interesse e que apresenta várias linhas de investigações (Dean, 1964; Yan e Zhao, 2012; Xiao et al., 2006). Já é bem conhecido que o fluxo de energia em redes clássicas não-periódicas de baixa dimensionalidade é fortemente dependente da natureza dos estados elétricos localizados ou estendidos dos modos vibracionais. Dyson (Dyson, 1953) mostrou que os auto-estados vibracionais de uma cadeia harmônica desordenada unidimensional com N massas distribuídas de formas aleatórias podem ser mapeados para o modelo de um elétron na representação tight-binding (Dean, 1964). A maior parte dos modos normais de vibração são localizadas, exceto para alguns modos de baixa frequência cujo número é da ordem de \sqrt{N} (Xiao et al., 2006; Matsuda e Ishii, 1970). Além disso, usando um formalismo analítico, o transporte de energia em cadeias harmônicas com massa desordenada está diretamente relacionada com os modos vibracionais delocalizados, também conhecido como modos não-dispersivos conforme eles não são influenciados pela desordem nem por uma excitação inicial (Datta e

(Kundu, 1995). Os cálculos indicam que as cadeias aleatórias não-correlacionadas têm um comportamento superdifusivo para o segundo momento da distribuição de energia dado por $M_2(t) \propto t^{1.5}$ e com excitações inicial através de impulso, enquanto que, para excitações iniciais através de deslocamento, a propagação é subdifusiva com $M_2(t) \propto t^{0.5}$. A relação do segundo momento com a propagação de energia, devido uma excitação inicial, também foi obtido em (Wagner et al., 1992).

Vários trabalhos têm demonstrado que o comportamento de alguns fenômenos citados acima podem ser modificados, isso ocorre quando algumas correlações são introduzidos na distribuição de desordem (Datta e Kundu, 1994; De Moura e Domínguez-Adame, 2008). Um novo conjunto de modos delocalizados de alta frequência emergem quando correlações de curto (Datta e Kundu, 1994; Domínguez-Adame et al., 1993) ou de longo alcance (Datta e Kundu, 1994; De Moura et al., 2003) são introduzidos na distribuição desordem (constantes de mola ou massas). A fase de baixa energia das excitações colectivas estendidas foi observada no regime de fortes correlações de longo alcance na distribuição da massa (De Moura et al., 2003). Recentemente, Ong e Zhang investigaram o efeito das correlações de curto alcance na distribuição de massa sobre a condução de calor através das cadeias harmônicas (Ong e Zhang, 2014). Com isso, foi mostrado que os modos de alta e baixa frequência são afetadas de forma bastante diferente. Enquanto que os modos de alta frequência, tornam-se mais estendidos, a saber que, há uma tendência geral de localização aumentada dos modos de baixa frequência. Portanto, os efeitos das correlações relativas à localização das excitações harmônicas é até certo ponto não-trivial, dessa forma, quaisquer novas descobertas vêm no intuito de explicar adequadamente uma compreensão mais profunda dos seus mecanismos físico.

Neste trabalho, nós contribuimos ao longo desta linha de pesquisa através da introdução de um modelo de cadeia harmônica desordenada com massas aleatórias conectadas e correlacionadas. O modelo consiste de uma cadeia linear harmônica com acoplamento de primeiros e segundos vizinhos. Todos os primeiros vizinhos acoplados por molas estão presentes no sistema, mas apenas uma fração com probabilidade p_D dos segundos vizinhos estão presentes. Portanto, cada massa pode ser conectada a dois, três ou quatro outras

massas. A fim de acoplar a desordem com a conectividade da distribuição de massa, consideramos a i -ésima massa descrita por $m_i = m_0[1 + (1/n_i^\alpha)]$, onde m_0 é uma massa de referência, n_i representa a conectividade do sítio i e α é um parâmetro ajustável.

Essa relação lei de potência entre a conectividade e massa local permite uma extensão direta para o caso de acoplamento de longo alcance em modelos com cadeia harmônica, sem a necessidade, dessa forma, de introduzir qualquer conectividade característica de escala.

Para o desenvolvimento desse trabalho, foi usado a técnica de diagonalização exata em redes finitas, com isso, calculamos o número de participação dentro da banda de frequências permitida. No decorrer desse estudo, vamos mostrar que a correlação entre desordens em massa e conectividade, controlada pelo parâmetro α , pode ser ajustada para alcançar um aumento máximo da localização de Anderson, sem afetar o caráter sub e superdifusivo das excitações inicialmente localizadas. O comportamento de escala da dinâmica do pacote de onda também será caracterizada. Além disso, iremos demonstrar que existe um conjunto de modos localizados, com uma frequência de ressonância que está assinalada como a singularidade Van Hove na densidade de estados. A saber que uma singularidade de Van Hove é uma singularidade que representa um ponto não-suave na densidade de estados (DDE ou DOS em inglês) de um sólido cristalino. Essa singularidade foi observada primeiramente por Léon Van Hove em 1953, físico Belga, no estudo da densidade de estados de fônons.

Os resultados presentes neste capítulo, foram publicados na revista *Journal of Physics: Condensed Matter*.

3.2 Cadeia Harmônica com Acoplamento Diluído em

Segundos Vizinhos e Desordem massa-mola Correlacionada

Para darmos início ao estudo das propriedades referentes aos modos vibracionais e o transporte de energia em uma cadeia harmônica com acoplamento diluído em segundos vizinhos e desordem massa-mola correlacionada, vamos considerar uma cadeia unidimensional composta por N massas interligadas por molas harmônicas. Neste modelo de cadeia, levamos em conta que todos os vizinhos mais próximos estão interligados por uma mola com constante elástica k_0 . Porém, molas adicionais são introduzidas como acoplamento direto em segundos vizinhos. De forma que, apenas uma parcela, com probabilidade p_D , da massa dos segundos vizinhos são escolhidos de forma aleatória para ser acoplada diretamente por uma mola. De forma geral, a força elástica do sistema em questão pode ser expressa por

$$F = \sum_{i \neq j} k_{ij}(q_i - q_j), \quad (3.1)$$

onde q_i e q_j são as posições referentes aos sítios i e j , respectivamente. k_{ij} é uma constante elástica, que para este modelo é representada pela seguinte condição:

$$k_{ij} = \begin{cases} k_0 & \text{se } |i - j| = 1 \\ \frac{1}{2}k_0\theta(p - p_D) & \text{se } |i - j| = 2 \\ 0 & \text{para outros valores} \end{cases} \quad (3.2)$$

onde θ representa a função de Heaviside e p é um número aleatório uniformemente distribuídas dentro do intervalo $[0, 1]$. A probabilidade diluída dos segundos vizinhos é igual a $p_D = 1/2$. Nos segundos vizinhos a constante elástica é dada por $k_0/2$, isso é por conta da dependência do tamanho da deformação da mola.

A forma utilizada para correlacionar a distribuição de massa com a distribuição da conectividade desordenada, pode ser expressa através da relação em que as massas são

escolhidas:

$$m_i = m_0 \left(1 + \frac{1}{n_i^\alpha} \right), \quad (3.3)$$

sendo n_i o número de molas conectadas ao sítio i , enquanto que m_0 representa a massa de referência e α é um parâmetro que controla o grau de correlação entre a distribuição aleatória da conectividade e da massa. Tomando os limites em que $\alpha = 0$ e $\alpha \rightarrow \infty$, a desordem permanece restrita apenas à distribuição de conectividade. A equação de movimento para uma composição unidimensional de massas é dada, na i -ésima massa, por

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} q_i = \sum_{i \neq j} k_{ij} (q_i - q_j). \quad (3.4)$$

Até o agora, foi realizada uma descrição geral sobre um modelo de cadeia harmônica, porém, precisamos fazer um estudo mais específico para extrair alguns resultados importantes para a conclusão deste trabalho. Este estudo foi realizado através da descrição de algumas propriedades interessantes para o desenvolvimento deste escrito.

3.3 Modos vibracionais e fluxo de energia

Para o desenvolvimento desta seção, vamos utilizar dois formalismo diferentes para descrever os modos vibracionais e o fluxo de energia no modelo em estudo. Visto isso, queremos avaliar a dinâmica de um pacote de energia, para isso, vamos considerar que a fração da energia total representado por H_0 no sítio i é expressa por

$$f_i(t) = \frac{h_i}{H_0}, \quad (3.5)$$

Mas para o caso em que o pacote de energia seja distribuído uniformemente por uma cadeia composto por N sítios, a equação (3.5) fica com a seguinte forma

$$f_i(t) \approx \frac{1}{N}. \quad (3.6)$$

Já o hamiltoniano clássico H_0 para uma cadeia harmônica, pode ser expresso como

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i(t), \quad (3.7)$$

de forma que, h_i representa a energia da massa no sítio i e é expresso da seguinte forma para este sistema

$$h_i(t) = \frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{k_0}{4} [(Q_{i+1} - Q_i)^2 + (Q_i - Q_{i-1})^2] + \frac{1}{4} [k_{i,i+2}(Q_{i+2} - Q_i)^2 + k_{i,i-2}(Q_i - Q_{i-2})^2], \quad (3.8)$$

onde a quantidade P_i representa o momento e Q_i o deslocamento da massa no i -ésimo sítio. Mas para estudar a função de participação dependente do tempo e o segundo momento, primeiro integramos as seguintes equações de movimento de Hamilton, pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem:

$$\dot{P}_i(t) = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad (3.9)$$

e

$$\dot{Q}_i(t) = \frac{\partial H}{\partial P_i}. \quad (3.10)$$

Diante das informações obtidas até o momento, já podemos definir uma propriedade bastante importante neste trabalho, essa quantidade é o número de participação dependente do tempo, expresso por

$$\xi(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N f_i^2}. \quad (3.11)$$

Para um caso em que temos um pacote de energia uniforme, o número de participação escala com o tamanho da cadeia ($\xi(t) = N$). Assim, a função $\xi(t)$ é uma medida do número de massas que participam de forma eficaz do transporte de energia no sistema. Para o desenvolvimento deste escrito, introduzimos uma excitação inicial no centro da cadeia ($N/2$).

Uma outra quantidade interessante para o estudo das propriedades em cadeia harmônica, é o segundo momento da distribuição da energia, essa quantidade é definida por ([Datta](#)

e Kundu, 1995), da seguinte forma

$$M_2(t) = \sum_{i=1}^N (i - i_0)^2 f_i(t). \quad (3.12)$$

No tempo $t = 0$ a excitação inicial é introduzida no sítio i_0 . Para obter os resultados das quantidades representadas pelas equações (3.11) e (3.12), precisamos resolver primeiramente as equações de movimento do sistema (3.4), para isso, utilizamos procedimentos numéricos.

Os modos normais de vibração podem ser estudados através do formalismo da diagonalização exata da matriz Ω . Essa matriz tem a seguinte representação:

$$\Omega_{i,i} = \frac{k_{i,i+1} + k_{i,i-1} + k_{i,i+2} + k_{i,i-2}}{m_i} \quad (3.13)$$

$$\Omega_{i,i+1} = \Omega_{i+1,i} = \frac{-k_{i+1,i}}{\sqrt{m_{i+1}m_i}} \quad (3.14)$$

$$\Omega_{i,i+2} = \Omega_{i+2,i} = \frac{-k_{i+2,i}}{\sqrt{m_{i+2}m_i}} \quad (3.15)$$

$$\Omega_{i,j} = 0 \quad \text{para todos os outros valores.} \quad (3.16)$$

No intuito de estudar a extensão espacial dos auto-estados do sistema com uma determinada frequência, podemos averiguar o número de participação na seguinte representação (De Moura et al., 2005)

$$\xi(\omega^2) = \frac{\sum_{i=1}^N u_i^2(\omega^2)}{\sum_{i=1}^N u_i^4(\omega^2)}, \quad (3.17)$$

de forma que, u_i representa os coeficientes dos auto-estados com frequência ω . Com o objetivo de conseguir algumas informações úteis, podemos fazer uma breve análise qualitativa da (3.17). Diante disto, vamos garantir primeiramente a normalização dos auto-estados $\sum_{i=1}^N (u_i)^2 = 1$. Para o caso em que u_i seja constante, ficamos com $u_i = 1/\sqrt{N}$, dessa forma a equação (3.17) fica com a seguinte forma

$$\xi(\omega^2) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N (\frac{1}{N^2})} \rightarrow \xi(\omega^2) = N. \quad (3.18)$$

Para um sistema com auto-estados estendidos, a função $\xi(\omega^2)$ é proporcional ao tamanho

do sistema ($\xi(\omega^2) \propto N$). Já para o caso de um sistema com modos exponencialmente localizados, a função $\xi(\omega^2)$ permanece finita.

Depois de estudar as propriedades referentes ao desenvolvimento deste trabalho, vamos mostrar os procedimentos utilizados para os cálculos, e conseqüentemente os resultados.

3.4 Resultados

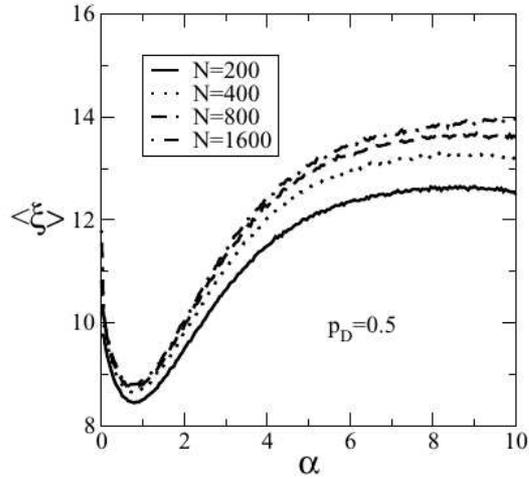
Os resultados obtidos neste trabalho, foram possíveis através de uma técnica conhecida como diagonalização exata em cadeias finitas que começa com tamanho de $N = 200$ e vai até um tamanho final de $N = 1600$ sítios. Para todos os cálculos, foram utilizados pelo menos 1000 configurações de desordens para a obtenção das médias. Com isso, já podemos mostrar os resultados obtidos neste escrito.

3.4.1 Número de participação

Como já foi descrito na parte inicial deste capítulo, o número de participação ξ é uma quantidade física bastante importante para começar entender a dinâmica do sistema. Assim, a figura (3.1) mostra o número de participação médio $\langle \xi \rangle$ em função do expoente α ajustável, onde utilizamos a massa $m_0 = 2$. Este resultado foi obtido através da média aritmética de toda a participação dentro da banda de energia, exceto no caso em que as frequências nas proximidades seja $\omega = 0$.

Observamos que o gráfico do número de participação fornece um comportamento não-monotônico, apresentando um mínimo em torno de $\alpha = 0.75$. Neste caso, a correlação entre a distribuição da conectividade e a distribuições de massas conduz a uma localização de Anderson mais forte, de forma que, o número de participação médio é aproximadamente a metade ($1/2$) de um mesmo cálculo realizado na ausência de diluição na correlação da massa.

Agora, vamos abordar algumas características importantes dos auto-estados e do transporte de energia no caso particular observado no parágrafo anterior. Sendo assim, através

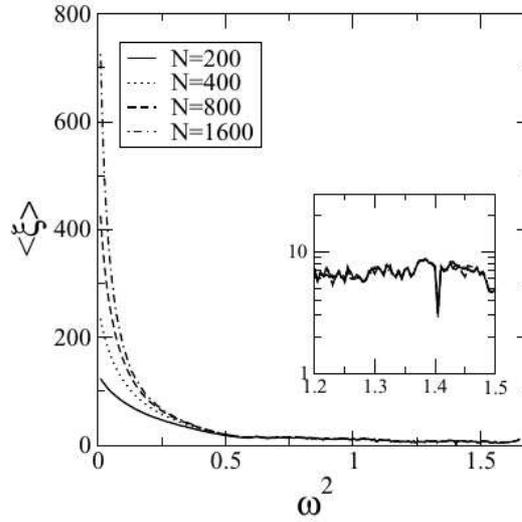
FIGURA 3.1 – Representação gráfica do número de participação médio em relação ao parâmetro α para cadeias com tamanho $N = 200, 400, 800$ e 1600 . Operação realizada com 1000 amostras e $m_0 = 2$


Fonte: Autor

da figura (3.2), analisamos o espectro do número de participação em função da frequência dos modos de vibração. Neste figura, mostramos a quantidade ξ versus ω^2 para diferentes tamanhos de cadeias, iniciando com um número de sítios $N = 200$ e finalizando em $N = 1600$. A análise foi realizada para uma particularidade citada no parágrafo anterior ($\alpha = 3/4$). Com este resultado, percebemos que, apenas para o caso em que a frequência é $\omega = 0$ (modos de vibrações uniforme), o número de participação é proporcional ao tamanho da cadeia (N). Mas com a introdução de acoplamentos nos segundos vizinhos, faz com que o sistema não promova o surgimento de novos modos de vibrações estendidos. Podemos perceber também, que a figura em questão mostra que para altas frequências só temos modos localizados, mas em torno de $\omega^2 = 1,4$ é que os modos estão fortemente localizados. Ainda nesta seção, discutiremos com mais detalhes a natureza dos modos fortemente localizados, para isso, precisamos primeiro descrever a dinâmica do sistema.

3.4.2 Dinâmica de um pacote de energia

Nesta seção, vamos descrever alguns aspectos importantes para o estudo da dinâmica do sistema em análise. Para investigar a evolução temporal de uma excitação inicialmente localizada, precisamos integrar a equação de movimento (3.4) para um pulso de energia inicialmente localizado. Para o prosseguimento deste estudo, levamos em conta dois di-

FIGURA 3.2 – Espectro do número de participação em função do quadrado da frequência dos modos vibracionais, para cadeias que vai de $N = 200$ até $N = 1600$ sítios com $\alpha = 3/4$.


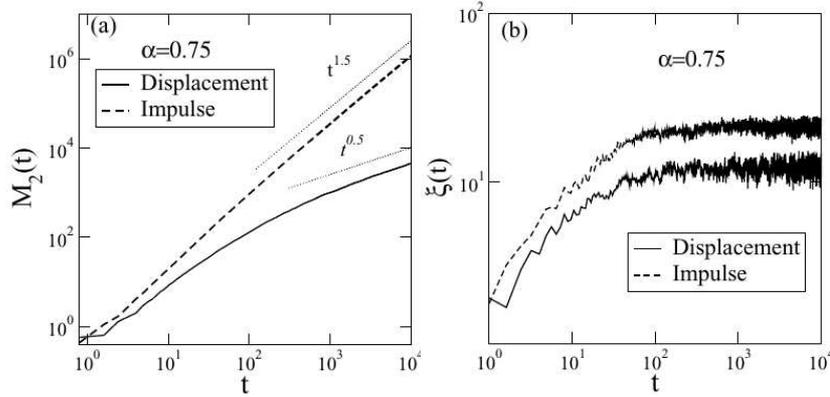
Fonte: Autor

ferentes tipos de excitações iniciais: um deslocamento de excitação que é definido, em $t = 0$, como $q_i(t) = \delta_{i,N/2}$ e com derivada temporal dada por $\dot{q}_i = 0$; e o segundo tipo é um excitação inicial tipo impulso definida por $\dot{q}_i = \delta_{i,N/2}$ e $q_i = 0$. Já é conhecido, que estas duas condições iniciais promovem comportamentos distintos para propagação de energia (Albuquerque et al., 2005).

Uma outra análise interessante é que, uma decomposição espectral de uma excitação por impulso mostra-se como uma ferramenta de grande contribuição a partir dos modos de baixa frequência fracamente localizados, o que resulta em uma dinâmica superdifusiva. Em contrapartida, uma excitação por deslocamento tem modos de baixa frequência mais fraco e a sua propagação é mais lenta, ou seja, tem uma dinâmica subdifusiva. Todos esses cálculos foram obtidos através de um procedimento conhecido por método de Runge-Kutta de quarta ordem, com passo temporal de $\delta t = 10^{-3}$ e uma cadeia composta por $N = 20000$ massas.

Em busca de mais detalhes para entender a dinâmica do sistema, calculamos o segundo momento M_2 dependente do tempo e o número de participação ξ em função do tempo para $\alpha = 3/4$ e uma excitação inicial por deslocamento, como mostra a figura (3.3). O resultado mostrado nessa figura para o segundo momento M_2 (linha sólida), sugere que

FIGURA 3.3 – Representação (a) do segundo momento M_2 em função do tempo t e (b) do número de participação ξ em relação ao tempo t para o parâmetro $\alpha = 3/4$, número de sítio $N = 20000$ e excitações por impulso e por deslocamento.



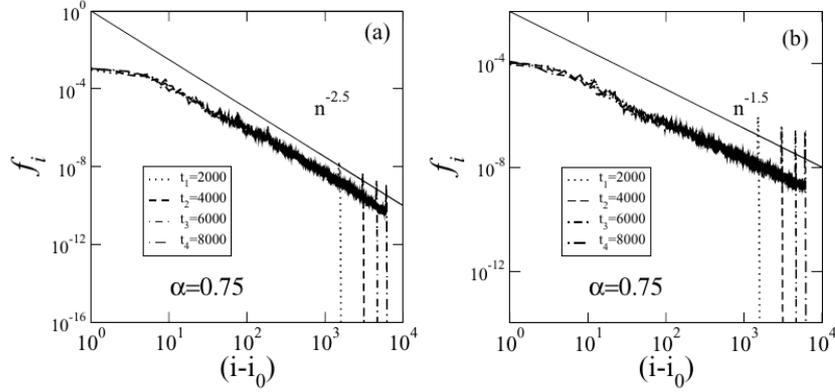
Fonte: Autor

para tempos longos a propagação tem um regime subdifusivo com $M_2 \propto t^{0,5}$.

Este resultado mostra uma concordância com os seus resultados referentes aos encontrados em cadeias harmônicas com massas desordenadas e interações nos primeiros vizinhos. O modo de vibrações uniforme $\omega = 0$ promove uma dinâmica lenta do pacote de onda na banda da energia.

No entanto, percebemos que o número de participação dependente do tempo fica estagnado em um valor finito, mostrando que essa quantidade é influenciada pelo fato da natureza dos automodos localizados. É importante salientar que essa característica concorda com outros resultados obtidos por Datta e Kundu (Datta e Kundu, 1995), mostrando, assim, que uma fração finita do pacote de energia permanece aprisionado nas proximidades do sítio inicial em uma cadeia harmônica desordenada com acoplamentos nos primeiros vizinhos. Os resultados mostrados até aqui, apontam que a presença de acoplamentos nos segundos vizinhos e correlações massa-mola não altera esse contexto. Nossos cálculos indicam que a presença de acoplamentos nos segundos vizinhos e correlações massa-mola não altera esse contexto. Outros cálculos foram realizados com o mesmo contexto, mas agora, com a condição inicial de uma excitação por impulso ($\dot{q}(t=0) = \delta_{i,n/2}$ e $q_i = 0$), para este caso, observamos que o cálculo para o segundo momento M_2 indica uma dinâmica superdifusiva com $M_2 \propto t^{1,5}$ para tempo longo. Apesar do número de participação mostrar um comportamento similar ao caso anterior, como mostra a figura (3.3(b)).

FIGURA 3.4 – Representação do perfil de energia versus $(i - i_0)$, com $i > i_0$ e parâmetro $\alpha = 3/4$. Foi utilizado na figura (a) uma cadeia com $N = 20000$ sítios e excitação por deslocamento, enquanto que na figura (b) foi usado uma cadeia com $N = 30000$ sítios e uma excitação por impulso.



Fonte: Autor

No intuito de elaborar uma compreensão mais profunda do comportamento dinâmico do sistema, resolvemos descrever o comportamento do perfil da energia $f_i \times (i - i_0)$ sendo $i > i_0$ para quatro diferentes tempos t ($t = 2000, 4000, 6000$ e 8000), como mostra as figuras (3.4)(a) e (b). O resultado mostrado na figura (3.4)(a) foi realizado considerando uma excitação por deslocamento como condição inicial, já os cálculos da figura (3.4)(b) foram possíveis a partir de uma excitação por impulso como condição inicial. Com esses resultados, podemos notar que perfil da energia apresenta uma cauda tipo com comportamento tipo lei de potência, com $f_i \propto (i - i_0)^{-\phi}$ no intervalo $0 < (i - i_0) < n^*$, onde n^* representa a frente de energia do pacote de onda. Por conta da velocidade de propagação finita dos modos de baixa frequência, essa frente tem um corte que escala linearmente no tempo ($n^* \propto t^\beta$ com $\beta = 1$). O expoente da lei de potência que governa o decaimento da energia do pacote de onda é mostrado, tanto na figura (3.4)(a), com $\phi = 2.5$, quanto na figura (3.4)(b), com $\phi = 1.5$.

O comportamento de escala tanto do segundo momento M_2 quanto do número de participação podem ser calculados através de argumentos heurísticos. Para isso, vamos considerar um pacote de onda que pode ser representado pela seguinte relação

$$f_i(t) = f_0 f \left(\frac{i - i_0}{n^*} \right), \quad (3.19)$$

com $f((i - i_0)/n^*) \propto (i - i_0)^{-\phi}$. Para a continuidade dos cálculos, consideramos que uma fração finita de energia inicial encontra-se aprisionada nas proximidades do sítio inicial, de forma que $f_0 \propto \text{constante}$. Assim, podemos mostrar que o segundo momento M_2 escala como tempo através da seguinte forma com sítio inicial $i_0 = 0$:

$$M_2 = \int_0^{n^*} f_i i^2 di, \quad (3.20)$$

onde substituindo (3.19) em (3.20) e já usando considerações necessárias referentes as escalas, obtemos

$$M_2 = f_0 \int_0^{n^*} i^{2-\phi} di. \quad (3.21)$$

Integrando a expressão acima, temos

$$M_2 = f_0 n_*^{3-\phi}. \quad (3.22)$$

Na expressão acima usamos $n^* = n_*$, mas $n^* \propto t^\beta$, então

$$M_2 \propto t^{\beta(3-\phi)}. \quad (3.23)$$

Agora, o expoente que rege o comportamento tipo lei de potência da cauda da distribuição de energia é $\phi = 2,5$, isso é para o caso em que a condição inicial é dado por uma excitação através de deslocamento e $\phi = 1,5$ é para o caso da excitação por impulso como condição inicial. Estes resultados estão de acordo com os cálculos do segundo momento M_2 obtidos anteriormente através de procedimentos numéricos, onde foi mostrado os casos da dinâmica subdifusiva e superdifusiva.

O comportamento do número de participação, também pode ser obtido através de um procedimento similar de escala utilizado para o segundo momento, para isso, vamos considerar a seguinte expressão

$$\xi^{-1}(t) = \xi_0 + \int_0^{n^*} (f_i)^2 di, \quad (3.24)$$

onde ξ_0 representa uma constante que descreve uma fração da energia inicial aprisionada em torno do sítio inicial. Substituindo a relação (3.19) na expressão acima, obtemos

$$\xi^{-1}(t) = \xi_0 + f_0 \int_0^{n^*} i^{-2\phi} di. \quad (3.25)$$

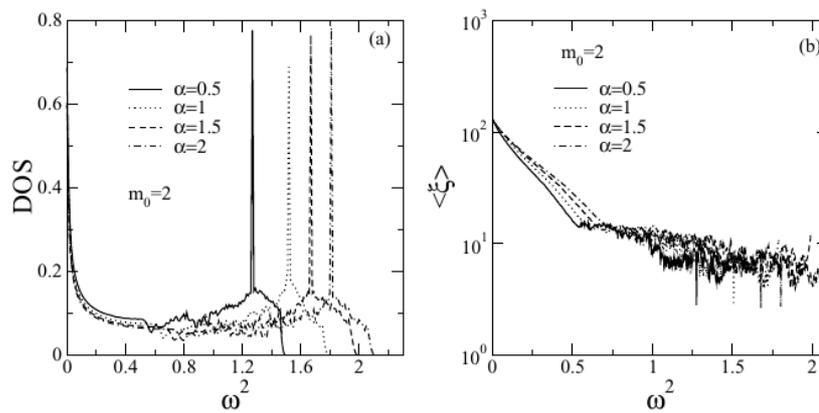
Integrando a segunda parte da adição acima, temos

$$\xi^{-1}(t) \approx \xi_0 + t^{\beta(1-2\phi)}, \quad (3.26)$$

a saber que ξ_0 é da ordem do espaçamento da rede. O resultado (3.26) se mostra como uma contribuição finita nos casos de excitações por deslocamento e impulso como condições iniciais, embos os casos temos $\phi > 1/2$. Portanto, no limite em que o tempo tende ao infinito, o número de participação permanece finito, concordando com os resultados mostrados através de procedimentos numéricos.

3.4.3 Modos Vibracionais Fortemente Localizados

FIGURA 3.5 – Representação gráfica da (a) densidade de estados (DOS) e o (b) número de participação em relação a ω^2 com uma cadeia composta por $N = 4000$ sítios e uma configuração de 1000 desordens diferentes com $\alpha = 0, 5, 1, 1, 5$ e 2.



Fonte: Autor

Depois de termos estudados o número de participação ξ e o segundo momento M_2 com foco na dinâmica do espalhamento da energia no sistema em análise, agora vamos voltar nossa atenção para um melhor entendimento na natureza dos modos vibracionais forte-

mente localizados, que foi mostrado no espectro de número de participação representado na figura (3.2). Para isso, vamos começar este estudo através da diagonalização exata da densidade de estados (DOS) para obter todo o espectro de frequências. A expressão da DOS utilizada para resolver numericamente é dada por

$$DOS(\omega^2) = \sum_{\omega_i^2} \delta(\omega_i^2 - \omega^2). \quad (3.27)$$

Calculando a expressão (3.27) para uma cadeia de tamanho $N = 4000$ sítios e com 1000 configurações distintas para a desordem, usando o parâmetro $\alpha = 0, 5, 1, 1, 5$ e 2 com a massa $m_0 = 2$, podemos mostrar a figura (3.5)(a). Para o caso em que $\omega \approx 0$, a densidade de estados apresenta uma divergência típica da relação com os modos vibracionais uniforme. Mas em contrapartida, a DOS descreve uma singularidade divergente para os modos vibracionais em altas frequências. Essa particularidade do comportamento da DOS ocorre na mesma frequência na qual o número de participação mostra, em seu comportamento, uma queda acentuada, isso ocorre para todos valores de α , como mostra a figura (3.5)(b). Estas características são bem interessantes, pois estas frequências correspondem aos modos ressonantes degenerados fortemente localizados.

Depois de considerarmos algumas possíveis configurações que podem resultar em modos de ressonância localizados, percebemos que este modo de ressonância é distribuído em quatro sítios nos vizinhos mais próximos, com a seguinte configuração de acoplamentos: devido à diluição dos acoplamentos nos segundos vizinhos, existe uma probabilidade finita de quatro sítios consecutivos não ter acoplamentos nos segundos vizinhos entre eles, mas estes sítios estão sendo acoplados a sítios fora desse segmento de molas nos segundos vizinhos. Neste caso, existe uma frequência em que os deslocamentos dos sítios ficam restritos a este segmento. Agora, já podemos introduzir o modo harmônico, escrito como

$$q_n = u_n e^{i\omega t}, \quad (3.28)$$

na equação de movimento (3.4), como o modo vibracional em questão é localizado, então

este obedece o seguinte conjunto de equações:

$$-m_n \omega^2 u_n = \frac{5}{2} k_0 u_n - k_0 u_{n-1} - k_0 u_{n+1} \quad (3.29)$$

$$-m_{n-1} \omega^2 u_{n-1} = 2k_0 u_{n-1} - k_0 u_n \quad (3.30)$$

$$-m_{n+1} \omega^2 u_{n+1} = \frac{5}{2} k_0 u_{n+1} - k_0 u_{n+2} - k_0 u_n \quad (3.31)$$

$$-m_{n+2} \omega^2 u_{n+2} = 2k_0 u_{n+2} - k_0 u_{n+1}. \quad (3.32)$$

O modo ressonante localizado é representado pela seguinte relação

$$u_{n-1} = -\frac{u_n}{2} = \frac{u_{n+1}}{2} = -u_{n+2}. \quad (3.33)$$

De forma que a excitação não se propaga fora desse segmento, uma vez que a força resultante sobre os sítios vizinhos fora desse seguimento é nula. Este modo se apresenta com uma frequência ressonante dada por

$$\omega_0^2 = \frac{4k_0}{m_0(1 + 3^{-\alpha})}. \quad (3.34)$$

Por exemplo, se considerarmos $m_0 = 2$ e $\alpha = 0.5$, temos $\omega_0^2 \approx 1,2679$ que se mostra de acordo com as singularidades relatadas na DOS e no número de participação.

4 Estudo da dinâmica de dois elétrons interagentes sob o efeito do potencial de Morse

4.1 Introdução

O estudo da dinâmica dos elétrons interagindo sob o efeito do acoplamento entre o elétron e os modos de vibração da rede tem sido um tema bem interessante e que tem uma ligação direta com propriedades elétricas dos materiais. No ponto de vista do estudo de apenas um elétron, a interação entre elétron e os fônons ópticos pode ser descrita de forma efetiva pela equação não-linear de Schrödinger ([Datta, 1996](#)). Nesse contexto, um fenômeno interessante que é observado por conta do efeito elétron-fônon é o chamado auto-aprisionamento (ou *self-trapping* (ST)). A transição do fenômeno ST surge quando a intensidade do termo da não-linearidade excede um valor crítico que tem a mesma ordem da largura de banda ([Kopidakis, 2008](#); [De Moura, 2008](#)). Vale a pena mencionar a grande contribuição do modelo descrito por Davydov para o estudo da dinâmica dos elétrons livres sob efeito da vibração de rede. Davydov desenvolveu esse modelo, supondo a presença de uma interação não-linear entre um modelo constituído por um enter eletrônico linear e uma rede que também é linear. Este estudo, revelou um resultado de grande impacto para o meio científico, o autor observou que o termo que representa a não-linearidade do perfil eletrônico promove o transporte de carga ([Davydov, 1991](#); [Scott, 1992](#)).

Já os trabalhos recentemente desenvolvidos pelo professor Manoel G. Velarde e colaboradores, demonstraram a existência de um novo tipo de "quase-partícula" em redes não-lineares, bem como também mostraram sua importância para o estudo da dinâmica de elétrons não interagentes, como mostrado nas referências (Alder et al, 1992; Brizhik, 1995; Velarde et al, 2013). A saber que esse tipo de "quase-partícula" é uma consequência do acoplamento entre estados presentes no auto-aprisionamento (ou *self-trapped*) e os sólitons da rede (*sollectron*). O transporte eletrônico que é mediado por conta de sólitons da rede também foi investigado em várias redes anarmônicas bidimensionais, particularmente em uma rede quadrada (Chetverikov et al, 2013). Os autores encontraram evidências, através de uma abordagem numérica, de transferência de elétrons-sólitons ao longo dos eixos cristalográficos. Já no trabalho desenvolvido na referência (Chetverikov et al, 2016), foi estudado o transporte eletrônico mediado por excitação acústica de sóliton em redes triangulares anarmônicas.

Vale salientar, que existem várias investigações experimentais na qual abordam a descrição da dinâmica de elétrons sob o efeito de interação elétrica-rede, com podemos ver nas referências (Astley et al, 2007; Hermelin et al, 2011). Um exemplo importante, podemos observar em (Hermelin et al, 2011), onde os autores prenderam um único elétron em um ponto quântico e o conduziram ao longo de um canal até um outro ponto quântico usando uma onda acústica de superfície (OAS ou SAW do inglês). Em linhas gerais, o transporte eletrônico mediado por (SAW) é uma consequência direta da interação entre o elétron e a rede.

Vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando tanto a competição entre as interações elétron-fônon e elétron-elétron (Kuchinskii et al, 2009; Dias et al, 2012). Na referência (Kuchinskii et al, 2009), por exemplo, foi demonstrado que, dependendo do grau do termo de não-linearidade e interação de Hubbard (interação elétron-elétron), a inclinação da dispersão eletrônica perto do nível de Fermi teve uma diminuição significativa. Já a referência (Hennig et al, 2008), foi analisado a dinâmica de dois elétrons correlacionados em uma rede de Morse-Toda anarmônica. Neste trabalho, os autores demonstraram que o acoplamento não-linear entre os modos de vibrações da rede e os elétrons promove o transporte

de elétrons emparelhados. No trabalho descrito em (Dias et al, 2012), os autores estudaram os efeitos entre as interações elétron-elétron e elétron-fônon. Para o desenvolvimento desse trabalho, eles analisaram a evolução temporal de dois elétrons que inicialmente estão próximos uns dos outros em uma cadeia cristalina não-linear unidimensional. Os autores observaram a intensidade do acoplamento elétron-fônon representado por χ necessário para promover o auto-aprisionamento (ou *self-trapping*) diminui à medida que a interação elétron-elétron U é aumentada.

Para o desenvolvimento deste trabalho, nós estudamos a competição entre o acoplamento elétron-rede e a interação elétron-elétron. Aqui, dividimos o mesmo ao fazer três suposições além do modelo básico de elétron-rede: 1 - Os dois elétrons estão no subespaço singlete que se desloca em uma rede de Morse não-linear, ou seja, uma rede composta com potencial de Morse; 2 - os elétrons estão, inicialmente, totalmente localizados no centro da cadeia; 3 - a energia proveniente dos modos vibracionais da rede é introduzida na rede não-linear usando uma excitação tipo impulso na mesma região que a posição inicial do pacote de onda eletrônica. Solucionamos tanto as equações quânticas quanto as equações clássicas para este problema, bem como investigamos a dinâmica eletrônica através de cálculos numéricos. Os resultados desse trabalho, sugerem que ambos os elétrons são presos pela excitação solitônica. Descobrimos também, que uma fração da função de onda do elétron foi presa pelas especificidades da excitação inicial, de forma a depender do grau de interação entre elétrons. Além disso, há evidências de que a velocidade efetiva do elétron depende da interação coulombiana e do acoplamento de elétrons. Esta associação é explicada detalhadamente ao longo deste trabalho. Vale salientar, que os resultados deste capítulo foram publicados na revista *PHYSICAL REVIEW E*.

4.2 O modelo: interações elétron-elétron e elétron-rede

No intuito de estudar dois elétrons se movendo em uma rede anarmônica unidimensional composta por N massas. Consideramos um hamiltoniano completo H que é representado pela soma entre o hamiltoniano que descreve a dinâmica de dois elétrons H_e e o hamiltoniano que descreve a dinâmica da rede H_r , e que é definido em (Hennig et al, 2008; Dias et al, 2007) da seguinte forma:

$$H = H_e + H_r, \quad (4.1)$$

onde o hamiltoniano eletrônico é dado por

$$H_e = - \sum_{n,\sigma} (T_{n,n-1} a_{n,s}^\dagger a_{n-1,s} + T_{n,n+1} a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}) + U \sum_n a_{n,\uparrow}^\dagger a_{n,\uparrow} a_{n,\downarrow}^\dagger a_{n,\downarrow}. \quad (4.2)$$

sendo os termos $a_{n,s}^\dagger$ e $a_{n,s}$ os operadores de criação e aniquilação para o elétron com spin s no sítio n , $T_{n,n+1}$ é a amplitude de *hopping* entre os sítios n e $n+1$. U representa a interação elétron-elétron (a interação Coulombiana) (Hubbard, 1963).

O hamiltoniano clássico H_r com N massas acopladas pelo potencial de Morse é expresso por

$$H_r = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2M_n} + D \{1 - e^{[-B(q_n - q_{n-1})]}\}^2 \right], \quad (4.3)$$

de forma em que p_n e q_n são o impulso e deslocamento da massa no sítio n . Por uma questão de simplicidade, tomamos todas as partículas com massas idênticas ($M_n = 1$). Nós também usamos a representação adimensional nas constantes D e B , no intuito de absorver as mesma como em (Hennig et al, 2007):

$$q_n \rightarrow Bq_n \quad p_n \rightarrow \frac{p_n}{\sqrt{2D}} \quad H_r \rightarrow \frac{H_r}{2D}. \quad (4.4)$$

O acoplamento entre esses dois hamiltonianos (4.2, 4.3) é introduzido considerando o *hop-*

ping eletrônico $T_{n,n+1}$ como uma função do deslocamento $q_{n+1} - q_n$. Como estudado na referência (Hennig et al, 2007), consideramos o termo de *hopping* como

$$T_{n,n+1} = -T_0 \exp[-\alpha(q_{n+1} - q_n)], \quad (4.5)$$

onde o parâmetro α representa o grau de liberdade da interação elétron-rede em unidades de $1/B$. Na presença de pequenos deslocamentos atômicos, recuperamos a aproximação Su-Schrieffer-Heeger que é expressa como $T_{n,n+1} \approx -T_0[1 - \alpha(q_{n+1} - q_n)]$ (Su et al., 1979).

A função de onda de dois elétrons dependente do tempo é obtida através de uma solução numérica da equação de Schrödinger dependente do tempo. Para tal, consideramos a função de onda na representação de Wannier, para o pacote de ondas de duas partículas, expressa como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m}(t) |\psi(n, m)\rangle. \quad (4.6)$$

de forma que o termo $|\psi(n, m)\rangle$ representa um estado de um elétron com spin \uparrow no sítio n e o outro elétron com spin \downarrow no sítio m . Já o termo que simboliza as amplitudes de Wannier ($c_{n,m}(t)$) evolui no tempo de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo dada por

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H_e |\Psi(t)\rangle. \quad (4.7)$$

Aplicando o hamiltoniano eletrônico na expressão (4.7), obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = & - \sum_{n,\sigma} (T_{n,n-1} a_{n,s}^\dagger a_{n-1,s} + T_{n,n+1} a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}) |\Psi(t)\rangle \\ & + U \sum_n a_{n,\uparrow}^\dagger a_{n,\uparrow} a_{n,\downarrow}^\dagger a_{n,\downarrow} |\Psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

No intuito de diminuir o tamanho dos cálculos, vamos considerar as seguintes definições

dos termos da soma que consta na expressão (4.8):

$$h_1(t)|\Psi(t)\rangle = - \sum_{n,\sigma} (T_{n,n-1}a_{n,s}^\dagger a_{n-1,s} + T_{n,n+1}a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s})|\Psi(t)\rangle \quad (4.9)$$

$$h_2(t)|\Psi(t)\rangle = U \sum_n a_{n,\uparrow}^\dagger a_{n,\uparrow} a_{n,\downarrow}^\dagger a_{n,\downarrow} |\Psi(t)\rangle. \quad (4.10)$$

Com o objetivo de determinar uma relação de recorrência para este modelo, vamos inicialmente considerar os dois elétrons em uma mesma posição. Além disso, precisamos escrever $|\psi(n, m)\rangle$ em termos do número de ocupação dos estados eletrônico zero, isto é:

$$|\psi(n, m)\rangle = c_{n,\uparrow}^\dagger c_{m,\downarrow}^\dagger |0, 0\rangle. \quad (4.11)$$

Considerando as especificidades dos spins *up* e *down* nos elétrons, já podemos expressar h_1 aplicado ao estado no vácuo da seguinte forma

$$h_1(t)|\psi(n, m)\rangle = - \sum_{n,m} c_{n,m}(t) \sum_{n,\sigma} (T_0 e^{[-\alpha(q_n - q_{n-1})]} a_{n,s}^\dagger a_{n-1,s} \quad (4.12)$$

$$+ T_0 e^{[-\alpha(q_{n+1} - q_n)]} a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}) a_{n,\uparrow}^\dagger a_{m,\downarrow}^\dagger |0, 0\rangle. \quad (4.13)$$

Depois de fazer um estudo dos spins de todos os termos da expressão (4.13), expandir o somatório $\sum_{n,\sigma}$ e atuar com todos os operadores de criação e aniquilação, podemos expressar a equação acima da seguinte forma

$$\begin{aligned} h_1(t)|\psi(n, m)\rangle = & - \sum_{n,m} c_{n,m}(t) [T_0 e^{[-\alpha(q_m - q_{m-1})]} |m-1, n\rangle \\ & + T_0 e^{[-\alpha(q_{m+1} - q_m)]} |m+1, n\rangle \\ & + T_0 e^{[-\alpha(q_n - q_{n-1})]} |m, n-1\rangle \\ & + T_0 e^{[-\alpha(q_{n+1} - q_n)]} |m, n+1\rangle]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

De forma análoga, obtemos para h_2 a expressão dada por

$$h_2(t)|\psi(n, m)\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} U |n, m\rangle. \quad (4.15)$$

Lembrando que o hamiltoniano eletrônico foi definido como $H_e = h_1 + h_2$, então a equação de Schrödinger efetiva que resolvemos neste capítulo é escrita através da seguinte expressão

$$i\hbar \frac{dc_{n,m}}{dt} = -\tau \{ e^{[-\alpha(q_m - q_{m-1})]} c_{n,m-1} + e^{[-\alpha(q_{m+1} - q_m)]} c_{n,m+1} \\ + e^{[-\alpha(q_n - q_{n-1})]} c_{n-1,m} + e^{[-\alpha(q_{n+1} - q_n)]} c_{n+1,m} \} + U c_{n,m} \delta_{n,m}, \quad (4.16)$$

Podemos notar, que o lado direito da equação quântica (equação (4.16)) foi multiplicado pela quantidade τ . Onde $\tau = T_0/(\hbar\Omega)$ e Ω é a frequência de oscilações harmônicas em torno do mínimo do potencial de Morse. O termo de *hopping* generalizado τ determina a diferença de escala de tempo entre a dinâmica eletrônica rápida e as vibrações de rede lentas.

Quanto ao hamiltoniano clássico H_r , ou seja, o hamiltoniano responsável pela descrição da rede é dado pela equação (4.3), em que os parâmetros D e B representam a profundidade e a largura do poço de potencial. Para estudar a dinâmica da rede, precisamos solucionar a seguinte relação de Hamilton

$$\frac{d}{dt} p_n(t) = -\frac{\partial}{\partial q_n} H. \quad (4.17)$$

Só que para realizar este cálculo, precisamos considerar H na seguinte forma

$$H = \langle \psi(t) | H_e | \psi(t) \rangle + H_r, \quad (4.18)$$

isto é, precisamos resolver a expressão abaixo

$$\frac{\partial}{\partial q_n} H = \frac{\partial}{\partial q_n} \langle \psi(t) | H_e | \psi(t) \rangle + \frac{\partial}{\partial q_n} H_r. \quad (4.19)$$

Depois de fazermos alguns cálculos, obtemos o seguinte valor esperado da expres-

são (4.18)

$$\begin{aligned}
 \langle \psi(t) | H_e | \psi(t) \rangle = & - \sum_{n,\sigma} \langle \psi(t) | [T_0 e^{-\alpha(q_n - q_{n-1})}] a_{n,\sigma}^\dagger a_{n-1,\sigma} \\
 & + T_0 e^{-\alpha(q_{n+1} - q_n)} a_{n,\sigma}^\dagger a_{n+1,\sigma} | \psi(t) \rangle \\
 & + \langle \psi(t) | U \sum_n a_{n\uparrow}^\dagger a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^\dagger a_{n\downarrow} | \psi(t) \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Já a derivada do valor esperado escrito acima (4.20) em relação a q_n pode ser expresso como

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial q_n} \langle \psi(t) | H_e | \psi(t) \rangle = & + \sum_{n,m} \alpha T_0 e^{-\alpha(q_n - q_{n-1})} [(c_{mn}^* c_{m,n-1} + c_{m,n-1}^* c_{mn}) \\
 & + (c_{nm}^* c_{n-1,m} + c_{n-1,m}^* c_{nm})] \\
 & - \sum_{nm} \alpha T_0 e^{-\alpha(q_{n+1} - q_n)} [(c_{mn+1}^* c_{mn} \\
 & + c_{mn}^* c_{mn+1}) + (c_{n+1,m}^* c_{nm} + c_{nm}^* c_{n+1,m})].
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Agora só falta resolver, a outra parte da equação (4.19), que é o termo $\partial H_r / \partial q_n$. Calculando, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial q_n} H_r = [1 - e^{-(q_n - q_{n-1})}] e^{-(q_n - q_{n-1})} - [1 - e^{-(q_{n+1} - q_n)}] e^{-(q_{n+1} - q_n)}. \tag{4.22}$$

Como

$$\frac{d}{dt} p_n(t) = - \frac{\partial}{\partial q_n} H = \sum_n m \frac{d^2}{dt^2} q_n, \tag{4.23}$$

então, temos a seguinte equação da rede

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 q_n}{dt^2} = & \{1 - e^{-(q_{n+1} - q_n)}\} e^{-(q_{n+1} - q_n)} - \{1 - e^{-(q_n - q_{n-1})}\} e^{-(q_n - q_{n-1})} \\
 & + \alpha T_0 e^{-\alpha(q_{n+1} - q_n)} \sum_m \{ [c_{m,n+1}^* c_{m,n} + c_{m,n}^* c_{m,n+1}] + [c_{n+1,m}^* c_{n,m} + c_{n,m}^* c_{n+1,m}] \} \\
 & - \alpha T_0 e^{-\alpha(q_n - q_{n-1})} \sum_m \{ [c_{m,n}^* c_{m,n-1} + c_{m,n-1}^* c_{m,n}] + [c_{n-1,m}^* c_{n,m} + c_{n,m}^* c_{n-1,m}] \}
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Todos os cálculos deste trabalho, foram realizados usando uma solução numérica das equações acima (4.16) e (4.25). Para solucionar as equações do movimento dos elétrons (equação (4.16)), utilizamos métodos numéricos empregando em uma código computacional baseado no método de alta ordem representado pela expansão de Taylor do operador evolução temporal escrito como (Sales e De Moura, 2014; De Moura, 2011)

$$\tilde{O}(\delta t) = e^{(-i\tilde{H}_{\text{ele}}\delta t)} = 1 + \sum_{l=1}^{n_o} \frac{(-i\tilde{H}_{\text{ele}}\delta t)^l}{l!}, \quad (4.25)$$

Onde, \tilde{H}_{ele} É exatamente o mesmo hamiltoniano de um elétron (equação (4.2)) com o termo de *hopping* normalizado e expresso por

$$\tilde{T}_{n,n+1} = -\tau \exp[-\alpha(q_{n+1} - q_n)]. \quad (4.26)$$

Já a função de onda dependente do tempo δt é dada por

$$|\Psi(\delta t)\rangle = \tilde{O}(\delta t)|\Psi(t=0)\rangle. \quad (4.27)$$

A saber que o método descrito acima pode ser usado recursivamente para obter a função de onda ao longo do tempo t .

Já as equações clássicas (equação (4.25)) são resolvidas usando um método *preditor-corretor* de Euler definido como nas referências (Hairer et al., 2008; Ranciaro Neto e De Moura, 2011). Para utilizar procedimento na resolução das equações da rede, começamos adotando o método Euler para encontrar a seguinte predição com o passar do tempo t

$$q_n(\delta t)^* \approx q_n(t=0) + \delta t \left[\frac{dq_n}{dt} \right]_{t=0}. \quad (4.28)$$

No passo seguinte, nós aplicamos uma fórmula de correção no intuito de melhorar a aproximação que pode ser escrita por:

$$q_n(\delta t) \approx q_n(t=0) + \frac{\delta t}{2} \left[\frac{dq_n}{dt} \Big|_{t=0} + \frac{dq_n^*}{dt} \Big|_{\delta t} \right]. \quad (4.29)$$

Nos cálculos realizados neste trabalho, utilizamos as expressões (4.28) e (4.29) recursivamente três vezes.

Quanto a soma do operador evolução, nós truncamos a mesma em $n_o = 12$ e $\delta t = 10^{-2}$. Ao resolvermos as equações quânticas e clássicas via formalismo de Taylor-Euler, nós mantemos uma tolerância numérica, da função de onda, em $|1 - \sum_{n,m} |c_{n,m}(t)|^2| < 10^{-8}$ ao longo do tempo. De forma que, a conservação da norma da função de onda é fundamental para a verificação da precisão do procedimento numérico utilizado no desenvolvimento deste trabalho. Para uma outra verificação, resolvemos as equações quânticas e clássicas descritas nesta tese, através do método de Runge-Kutta de quarta ordem (RK4) (Hairer et al., 2008). Depois de obtermos os resultados frente aos métodos de Taylor-Euler e RK4, verificamos que os resultados obtidos não mostram nenhuma diferença qualitativa. Porém, utilizamos o método de Taylor-Euler por conta do ganho temporal computacional em relação ao formalismo (RK4) para alcançar a mesma dinâmica, a saber que o ganho temporal é em torno de um terço.

Com o objetivo de compreendermos a dinâmica de dois elétrons no modelo apresentado nesta tese (modelo não-linear), estudamos o centroide do pacote de onda de cada elétron que é definido e também analisado como (Ranciaro Neto e De Moura, 2011):

$$\langle m \rangle(t) = \sum_{n,m} m |c_{n,m}(t)|^2. \quad (4.30)$$

e

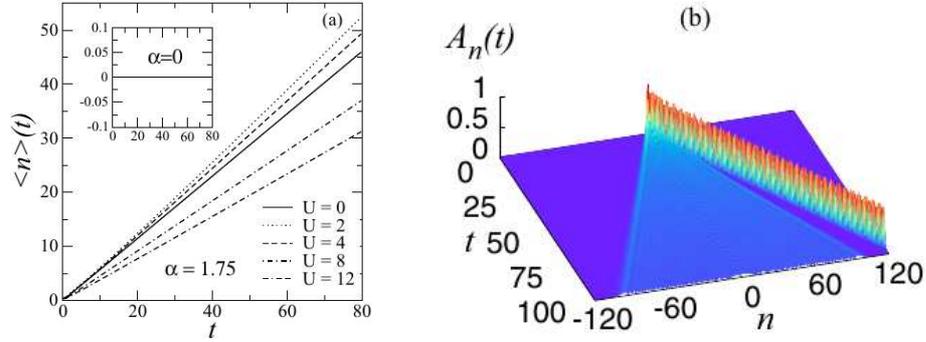
$$\langle n \rangle(t) = \sum_{n,m} n |c_{n,m}(t)|^2. \quad (4.31)$$

Ao propormos uma condição inicial na qual os dois elétrons estejam completamente localizados no mesmo sítio, a simetria espacial desse estado inicial e a interação do hamiltoniano fornecem um comportamento dado pelas posições dos dois elétrons na forma

$$\langle m \rangle(t) = \langle n \rangle(t). \quad (4.32)$$

Uma outra quantidade de grande importância na caracterização do transporte eletrônico

FIGURA 4.1 – (a) é uma representação do centroide eletrônico $\langle n \rangle (t)$ versus o tempo t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0, 2, 4, 8, 12$. *inset*: $\langle n \rangle (t)$ versus t na ausência de acoplamento elétron-rede ($\alpha = 0$) com $U = 0, 2, 4, 8, 12$. O termo elétron-rede promove o acoplamento entre a função de onda eletrônica e os modos solitônicos da cadeia de Morse. Já (b) representa a deformação A_n versus n e o tempo t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0$.



Fonte: Autor

e para o desenvolvimento deste trabalho, é a velocidade eletrônica média que também foi estudada através da seguinte expressão

$$\langle v_m \rangle = \frac{d[\langle m \rangle(t)]}{dt} \quad \text{ou ainda} \quad \langle v_n \rangle = \frac{d[\langle n \rangle(t)]}{dt}. \quad (4.33)$$

Também estudamos o perfil da função de onda dada por:

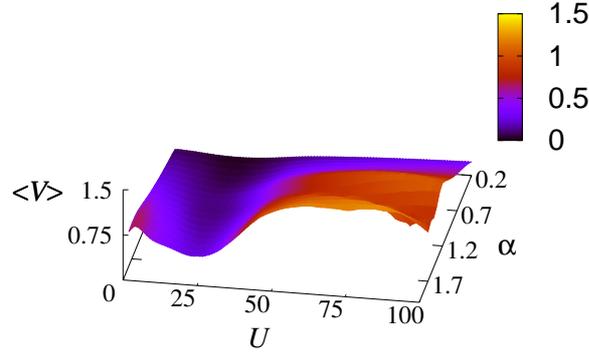
$$|c_n(t)|^2 = \sum_m |c_{n,m}(t)|^2 \quad (4.34)$$

4.3 Resultados

Antes de mostrar os resultados que foram obtidos sobre a propagação de dois elétrons dentro da cadeia Morse, é importante ressaltamos que a condição inicial utilizada consiste na localização de dois elétrons no centro de uma cadeia auto-expandida que é expressa como

$$c_{n,m}(t = 0) = \delta_{n,N/2} \delta_{m,N/2}. \quad (4.35)$$

FIGURA 4.2 – Representa a velocidade eletrônica $\langle V \rangle$ versus U e α .



Fonte: Autor

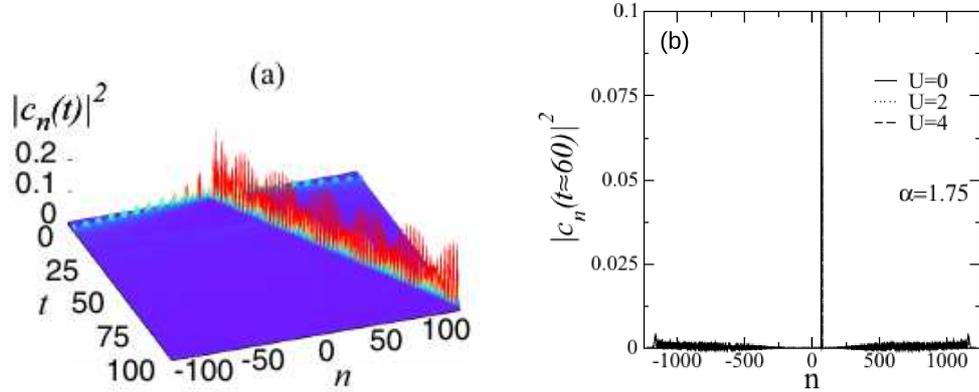
O formalismo numérico usado nesse desenvolvimento, apresenta um sistema que é composto na sua totalidade por $N = 3500$ sítios. Entretanto, é importante mencionar que utilizamos apenas uma pequena quantidade dos sítios total do sistema. A saber que, iniciamos nossos cálculos a partir de uma pequena cadeia com apenas 200 sítios ($N_d = 200$). Também é importante salientar que sempre que a função de onda ou a vibração atômica da rede chega ao limite da cadeia inicial, expandimos o tamanho da cadeia inicial sempre em 20 sítios, de forma que são 10 sítios à esquerda e 10 sítios à direita da rede. Ao utilizarmos esse truque de expansão da cadeia, notamos que a soma da probabilidade de onda e o valor da vibração atômica (no módulo) no limite da cadeia pode ser mantida abaixo de 10^{-20} , isso é de grande importância, pois evitamos dessa forma, o efeito da borda.

Para o prosseguimento desse estudo, nós levamos em conta a seguinte condição inicial para a rede Morse:

$$q_n(t = 0) = 0 \quad \text{e} \quad p_n(t = 0) = +\delta_{n, N/2}. \quad (4.36)$$

O procedimento dessa condição inicial é bem interessante, pois injeta uma energia na rede Morse e uma fração finita da energia se propaga ao longo da cadeia em um modo solitônico, que é uma consequência da presença do potencial Morse não-linear e que também pode ser observado nas referências (Hennig et al, 2007; Ranciaro Neto e De Moura, 2011). Este formalismo promove o surgimento de um modo solitônico em movimento ao longo da

FIGURA 4.3 – (a) representação de comportamento da função de onda de um elétron $|c_n|^2$ versus n e t para $\alpha = 1.75$ e $U = 0$ e (b) para $U = 0, U = 2$ e $U = 4$.



Fonte: Autor

cadeia. O sóliton tem a direção do seu movimento que depende do sinal da velocidade inicial usada para injetar a energia de vibração na cadeia. Quando utilizamos a condição em que $p_n(t = 0) = -\delta_{n,N/2}$, temos que o modo solitônico possui uma trajetória reversa. É também importante mencionar que somente uma fração finita da energia inicial está participando da propagação do sóliton ao longo da rede, enquanto que a outra parte evolui ao longo da cadeia através de modos não-solitônicos.

4.3.1 Perfil do pacote de onda, mobilidade e posição média eletrônica

Depois de calcularmos todas as quantidades fundamentais para o desenvolvimento desta tese, obtemos vários resultados que vamos iniciar a partir de um gráfico que apresenta o comportamento do centroide do pacote de onda $\langle n \rangle (t)$ versus tempo t para os valores de parâmetros $\alpha = 1,75$ e $U = 0, 2, 4, 8, 12$ que pode ser observado na Figura (4.1(a)). Neste resultado, podemos notar que a posição do elétron é deslocada para o lado direito da cadeia e que a velocidade eletrônica parece depender do nível de interação coulombiana (U).

Ao observarmos a figura (4.1(a)) percebemos a influência da propagação dos elétrons a partir do grau de acoplamento elétron-fônon (α). Para o caso em que desconsideramos o acoplamento do elétron com a rede ($\alpha = 0$) verificamos que, a posição média permanece

fixa à medida que o tempo evolui. O acoplamento elétron-rede revela o deslocamento eletrônico devido à presença de modos solitônicos dentro desse modelo. Já a figura (4.1(b)) mostra o comportamento solitônico através de uma análise da deformação da rede do gráfico de A_n versus n e t . A saber que, A_n retrata uma espécie de probabilidade generalizada da deformação local. Essa é outra quantidade que entendemos como essencial para a compreensão do comportamento do sóliton na rede através da deformação, a mesma pode ser calculada por meio da seguinte maneira: inicialmente modelamos a quantidade

$$x_n = (1 - e^{[-q_n + q_{n-1}]})^2. \quad (4.37)$$

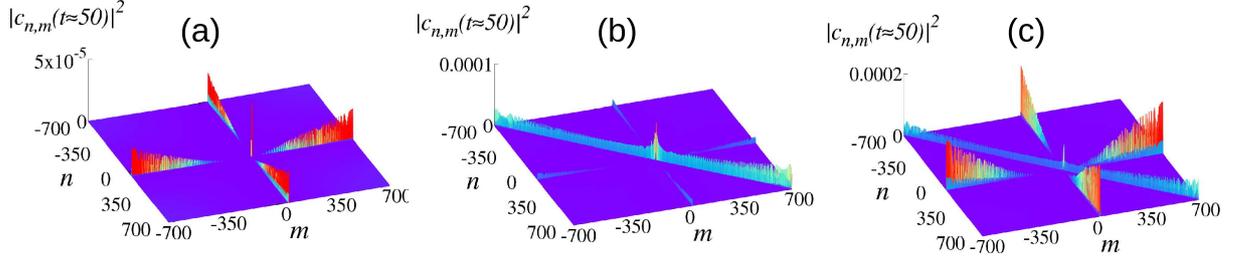
Em seguida fizemos uma normalização do parâmetro x_n para obter a probabilidade generalizada de deformação local A_n , ou seja,

$$A_n = \frac{x_n}{\sum_n(x_n)}. \quad (4.38)$$

Agora vamos analisar os aspectos físicos da função de onda na presença do acoplamento elétron-rede, ou seja, quando o termo α é maior que zero. Nesta condição, a função de onda eletrônica fica parcialmente presa devido a presença dos modos solitônicos. Por conta da mobilidade solitônica, o elétron adquire uma velocidade diferente de zero, sai do estado de auto-aprisionamento (ou *self-trapping*) e, em geral, viaja com velocidade supersônica. Como os modos solitônicos se propagam para o lado direito, obtemos uma velocidade positiva do elétron. Porém, quando invertemos o sinal da excitação por impulso, tanto o sóliton quanto os elétrons viajam para o lado esquerdo da cadeia. Aqui, o nosso interesse foi investigar o efeito da interação coulombiano em uma rede de Morse.

Uma análise da velocidade dos elétrons pode ser feita a partir da figura (4.2), que apresenta $\langle V \rangle = \langle v_n \rangle = \langle v_m \rangle$ versus U e α . Esta figura foi construída resolvendo o modelo para muitos de valores de U e α , de forma que, a velocidade efetiva para cada caso foi obtida usando um ajuste linear dos dados de $\langle n \rangle (t)$ versus t . Fizemos esses cálculos usando $\alpha \leq 2$. Utilizamos este valor para α , pelo fato da usabilidade nas

FIGURA 4.4 – A função de onda de dois elétrons para $t \approx 50$ ($|c_{n,m}(t \approx 50)|^2$) versus n e m para $U = 0$ (a), (b) $U = 1$ e em (c) $U = 2$ com $\alpha = 1,75$. Para $U = 0$, uma fração finita da função de onda permanece capturada pelo modo solitônico próximo ao centro do plano $n \times m$. Além disso, existem dois ramos.



Fonte: Autor

referências (Hennig et al, 2007; Ranciaro Neto e De Moura, 2011), quanto pelo fato de nos permitir fazer todos os cálculos com uma boa precisão numérica. Ao averiguarmos a figura (4.2), notamos que para $\alpha \approx 0$, a velocidade efetiva fica muito próxima de zero, enquanto que para o caso de forte acoplamento elétron-rede, isto é, quando $\alpha > 1$ o elétron exibe de fato mobilidade, observando que para α no intervalo de 1.6 a 2 e para a interação coulombiana $U \approx 70$ a velocidade eletrônica é máxima. Dentro deste modelo de dois elétrons, sabemos que, à medida que U aumenta, a densidade de estados exibe uma sub-banda de estados ligados[42].

Na figura (4.3(a-c)), fizemos um estudo do perfil da função de onda de um elétron que é definida como

$$|c_n(t)|^2 = \sum_m |c_{n,m}(t)|^2. \quad (4.39)$$

De forma que, esta figura apresenta o comportamento de $|c_n(t)|^2$ versus n e t para $\alpha = 1,75$ e $U = 0, 2, 4$. Para este caso, observamos que uma fração finita do pacote de onda inicial é capturada pelas vibrações de rede não-linear e um deslocamento para o lado direito da rede. O restante do pacote de ondas permanece livre e se espalha para ambos os lados dessa mesma rede. Especificamente, a figura (4.3(b)), mostra os eixos $|c_n(t)|^2$ versus n para os mesmos casos mostrados nas figuras (4.3(a)), porém, essa análise foi realizada para um tempo definido em $t = 60$. Na figura (4.3(b)), observamos claramente que uma

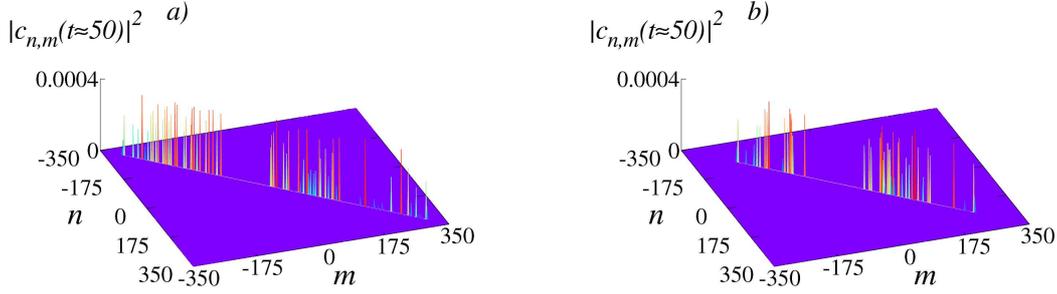
fração finita do pacote de onda do elétron fica localizado no lado direito da rede e o resto da função de onda se espalha livremente ao longo da rede. O pico, evidenciado nesta figura, representa a fração da função de onda que foi capturada pelo modo solitônico. O resto da função de onda torna-se livre para se espalhar dentro da cadeia.

Agora, vamos analisar os aspectos físicos presentes no modelo através da competição entre o termo de interação elétron-elétron e o acoplamento elétron-rede. Visto que, o pacote de onda inicial de dois elétrons é uma superposição de todos os auto-estados dos dois elétrons. Devido a esse fato, os estados independentes que possuem uma pequena distância inicial entre os dois elétrons desempenham um papel importante na evolução temporal. Dentro do subespaço de dois elétrons que estamos lidando, existe uma coleção de auto-estados em que a distância elétron-elétron é zero, ou pelo menos aproximadamente zero. Esses estados são conhecidos como estados ligados e que também foram observados nas referências (Dias et al, 2007; Claro et al, 2003). A partir desse momento, vamos descrever alguns conceitos sobre esses estados e sua dependência com o grau de interação elétron-elétron U .

Para o caso em que $U = 0$, a densidade de estados para o hamiltoniano de dois elétrons é exatamente a mesma que a obtida para o modelo de Anderson bidimensional contendo apenas um elétron. Quando $U > 0$, aparece uma nova sub-banda de dois elétrons de estados ligados. Nos trabalhos (Dias et al, 2007; Claro et al, 2003), já foi demonstrado, que a sub-banda de estados ligados pode ser encontrada dentro do intervalo $[U, \sqrt{U + 16Z^2}]$, sendo Z a representação do *hopping* efetivo. Já no modelo corrente, a energia de *hopping* é uma quantidade que depende do tempo ($T_{n,n+1} = -\tau \exp[-\alpha(q_{n+1} - q_n)]$).

Para realizar um estudo da estrutura de banda de dois elétrons como a do nosso modelo, consideramos o termo Z como o valor médio de nosso *hopping* dependente do tempo, isto é, levamos em conta $Z \approx \langle T_{n,n+1} \rangle \approx \tau = 10$). Dessa forma, a banda livre de dois elétrons abrange o intervalo representado por $[-4\tau, 4\tau]$, como em (Dias et al, 2007; Claro et al, 2003). Já termo $U < 4\tau$ representa um limite de "fraca" interação coulombiana. A ideia de utilizarmos a palavra "fraca" é uma forma de classificar o regime em que a banda livre e banda de estado ligado permanece mesclado. No limite em que a interação elétron-

FIGURA 4.5 – Representação do perfil da função de onda de dois elétrons $|c_{n,m}(t)|^2$ versus n e m para $U = 60$ (a) e $U = 80$ em (b) com o grau de acoplamento elétron-fônon dado por $\alpha = 1,75$.



Fonte: Autor

elétron é forte ($U > 4\tau$), a banda livre e a banda de estados ligados estão desacopladas. Além disso, a largura da sub-banda do estado ligado diminui. O mesmo comportamento pode ser observado nas referências (Dias et al, 2007; Claro et al, 2003). Portanto, o número de estados ligados dentro do pacote de onda inicial diminui no limite de $U > 4\tau$.

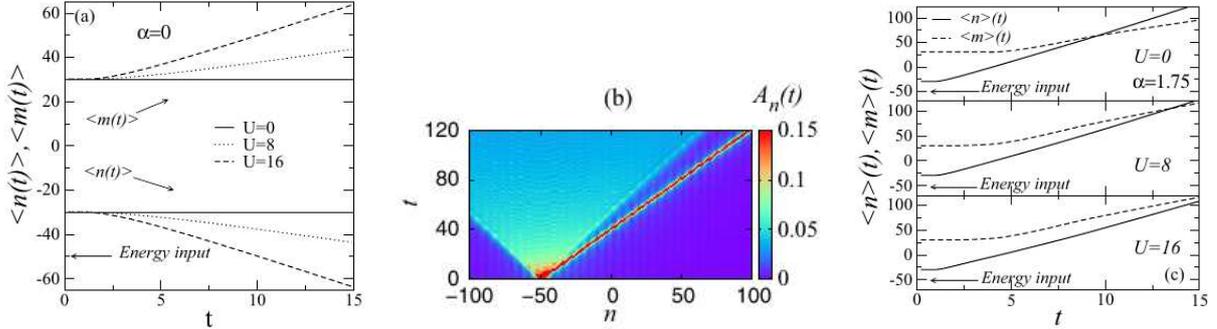
Diante dos resultados até aqui analisados, já podemos observar que a dependência da velocidade eletrônica efetiva com o valor da interação U está relacionada com o aparecimento de estados ligados e sua competição com o acoplamento entre elétrons e a rede. A fim de proporcionar uma melhor compreensão da relação entre a existência dos estados ligados e a dinâmica elétron-sóliton, investigamos o perfil da função de onda de dois elétrons. Feito isso, apresentamos graficamente as figuras (4.4) e (4.5) com eixos representados por $|c_{n,m}(t \approx 50)|^2$ versus n e m para $\alpha = 1,75$ com $U = 0, 1, 2, 3$ e $U = 60, 80, 100$. Ao estudarmos a figura (4.4), observamos o efeito dos estados ligados, bem como o componente livre de um elétron. Para $U = 0$ uma fração finita da função de onda permanece presa perto do centro do plano $n \times m$. Esta fração representa a porção da função de onda que foi capturada pelo modo solitônico. Ademais, percebemos que existem dois comportamentos da função de onda que viajam livremente ao longo das direções n e m . Esses comportamentos representam as componentes dos elétrons livres. À medida que o termo de interação elétron-elétron é aumentado, isto é, quando $U = 1, 2, 3$, observamos que uma fração finita da função de onda permanece "aprisionada" ao longo da diagonal do plano $n \times m$. Esta "onda diagonal" representa os estados com $n \approx m$, isto é, os esta-

dos ligados. Portanto, apesar do acoplamento elétron-sóliton ser suficiente para prender uma fração finita da função de onda de dois elétrons, uma componente livre e também outra componente derivada dos estados ligados ainda estão presentes na dinâmica. Dessa forma, à medida que a interação coulombiana é aumentada, ocorre uma competição entre o termo de interação elétron-elétron e a dinâmica das componentes livres e ligadas. Em um limite na qual a interação coulombiana é fraca $U \ll 4\tau$, tanto a sub-banda livre quanto a ligada são mescladas. Isto revela que o acoplamento elétron-sóliton pode prender ambas as componentes. Porém, quando a interação coulombiana está no limite forte $U > 4\tau$ (ver a figura (4.5)), os resultados mudam radicalmente. Observando dessa forma, uma grande fração da função de onda na diagonal do plano $n \times m$, enquanto a livre se torna suficientemente pequena.

Qualitativamente, podemos descrever que o tipo do modo solitônico localizado que está presente na rede de Morse, é mais "fácil" prender a componente dos estados ligados de um pacote de onda de dois elétrons. Uma fração do pacote de onda inicial que está relacionada aos auto-estados ligados é presa pelo sóliton e se move ao longo da rede. De fato, para U pequeno, o sóliton prende tanto componentes livres como ligados, a competição entre essas dinâmicas distintas diminui a velocidade. Por outro lado, para valores de U grande, os estados ligados dominam o sistema e os elétrons permanecem juntos. Portanto, esse par elétron-elétron é capturado pelo sóliton com mais facilidade. Esse recurso está por trás do aumento de velocidade dentro do limite de grande valores de U e α .

Antes de finalizar este capítulo, é importante fazer uma breve explicação sobre as condições iniciais de pacote de onda dos dois elétrons que utilizamos. A dependência da velocidade eletrônica com a interação coulombiana e o termo de interação elétron-rede é amplamente associada aos estados ligados dentro dessa condição inicial do pacote de onda dos dois elétrons. A saber que, o pacote de onda dos dois elétrons inicialmente localizado que utilizamos, revela uma grande fração de estados ligados dos dois elétrons. Este fenômeno também pode ser visto na referência (Dias et al, 2007). Portanto, a interação coulombiana desempenha um papel relevante no que diz respeito ao controle da velocidade do elétron.

FIGURA 4.6 – Representação da posição média de cada elétron para $U = 0, 8, 16$ quando $\alpha = 0$ em (a), e em (b) $\alpha = 1.75$. Já (b) é a deformação da rede A_n em um plano bidimensional com os eixos do tempo t versus a cadeia n .



Fonte: Autor

Ao considerar as condições iniciais como

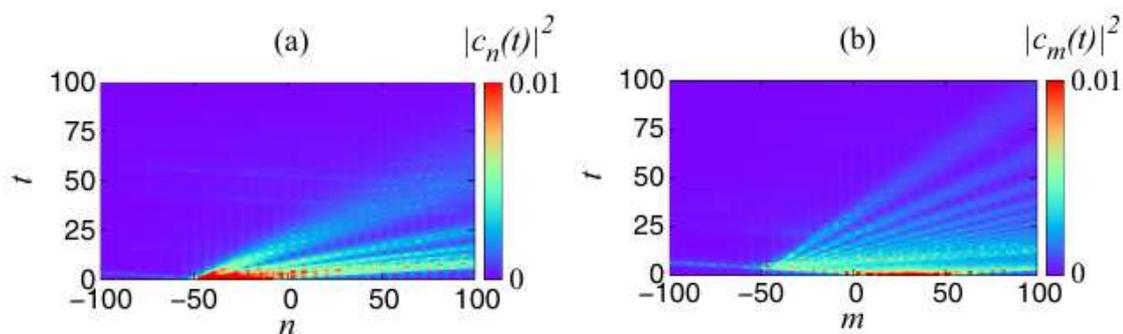
$$c_{n,m}(t = 0) = \delta_{n,n_0} \delta_{m,m_0}, \quad (4.40)$$

onde $n_0 = N/2 - 30$ e $m_0 = N/2 + 30$ com uma excitação tipo impulso dada por

$$q_n(t = 0) = 0 \quad \text{e} \quad p_n(t = 0) = +\delta_{n,N/2-50}, \quad (4.41)$$

podemos resolver o conjunto de acoplamento presentes nas equações quânticas e clássicas. Um resumo dos resultados obtidos para $U = 0, 8, 16$ e $\alpha = 0$ e $1, 75$ está presente na figura (4.6)(a, b, c). Vale lembrar que a posição média foi deslocada de forma que $\langle n \rangle(t) = \langle m \rangle(t) = 0$ seja o centro da cadeia. Para $\alpha = 0$ e $U = 0$, podemos observar que a figura (4.6)(a), mostra que a posição média de cada elétron é constante, portanto, a velocidade é zero. Quando $\alpha = 0$, ou seja, quando o termo eletrônico é zero, ambos os elétrons não interagem com os modos vibracionais não-lineares. Conseqüentemente, o modo solitônico que aparece na rede de Morse não captura os elétrons e eles permanecem sem mobilidade. À medida que a interação coulombiana é aumentada, mesmo na ausência de interação elétron-rede, ambos os elétrons tendem a se separar. É um resultado típico da condição inicial e da interação coulombiana. Como o estado inicial não apresenta muitos estados ligados, os elétrons evitam ocupar a mesma posição quando U aumenta.

Também fizemos alguns cálculos no caso em que a interação elétron-rede tem o termo

FIGURA 4.7 – (a) $U = 0$ e (b) $U = 16$ mostra o perfil da função de onda de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus o tempo t e o índice do sítio, que pode ser n ou m .


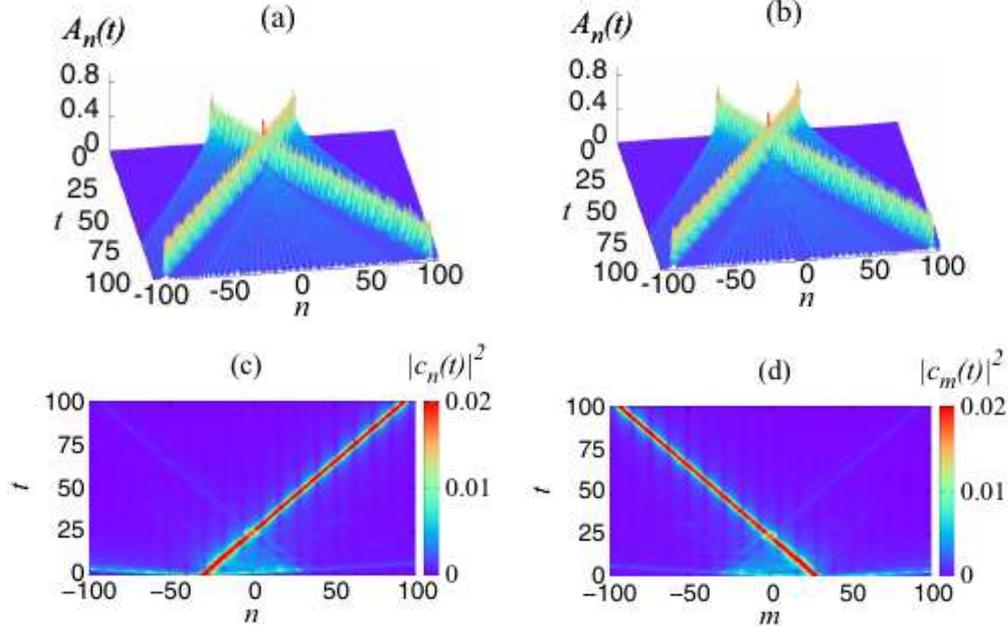
Fonte: Autor

$\alpha = 1,75$. Estes resultados podem ser observados nas figuras (4.6)(b) e (4.6)(c). Podemos notar, que a figura (4.6)(b) mostra que a energia vibracional se espalha dentro da cadeia e promove também o aumento de um modo vibracional solitônico que se propaga a partir da parte inferior (quando $n < 0$) em direção ao topo da cadeia (isto é $n > 0$). Essa propagação não-linear de energia captura uma fração finita da função de onda de cada elétron e, em seguida, empurra os dois elétrons para a mesma direção. Podemos ver esse fenômeno interessante, analisando a figura (4.6)(c). A posição média de cada elétron evolui para o topo da cadeia, no entanto, a velocidade de cada elétron é diferente.

Ainda analisando a figura (4.6)(c), podemos notar que, para $U = 0,8$, o elétron inicialmente localizado mais próximo da entrada da energia vibracional se propaga com maior velocidade. A principal explicação para essa diferença na velocidade é a distância entre o elétron e o modo solitônico no início da dinâmica, ou seja, quanto maior a distância, mais difícil para o modo solitônico capturar uma fração finita do pacote de onda eletrônico. Além disso, também temos o efeito da interação coulombiana repelindo os dois elétrons. Observamos este efeito de repulsão ao analisar o tempo de encontro para os centroides eletrônicos. Observamos que, quando U é aumentado, o tempo de encontro também aumenta. Esta é uma assinatura clara da repulsão efetiva entre ambos os elétrons para $U > 0$ e para este tipo de condição inicial.

A figura (4.7) (a) e (b) apresenta um gráfico da função de onda de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus o tempo t e o índice do sítio, onde n para um elétron e m para o outro. Utilizamos um esquema de mapeamento de cores em figuras bidimensionais para tentar

FIGURA 4.8 – (a) e (b) é a deformação da rede A_n versus n e t para $\alpha = 1.75$ em (a) $U = 0$ e em (b) $U = 16$. (c) e (d) é a densidade de probabilidade de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus o tempo t e o índice do sítio quando $U = 0$.



Fonte: Autor

melhorar a visualização. Os cálculos foram realizados usando $U = 0$ e $U = 16$. De acordo com nossos cálculos anteriores das trajetórias dos centroides, a maior parte da função de onda de um elétron se move para o lado positivo da cadeia ($n > 0$) devido ao acoplamento com os modos vibracionais não-lineares. Observamos que o pacote de onda de dois elétrons é "empurrado" para o lado direito devido à presença do modo solitônico.

O gráfico representado na figura (4.8)(a – d), mostra um breve resumo de alguns outros resultados quanto a utilização das seguintes condições iniciais do pacote de onda dos elétrons, com definição dada como

$$c_{n,m}(t = 0) = \delta_{n,n_0} \delta_{m,m_0} \quad (4.42)$$

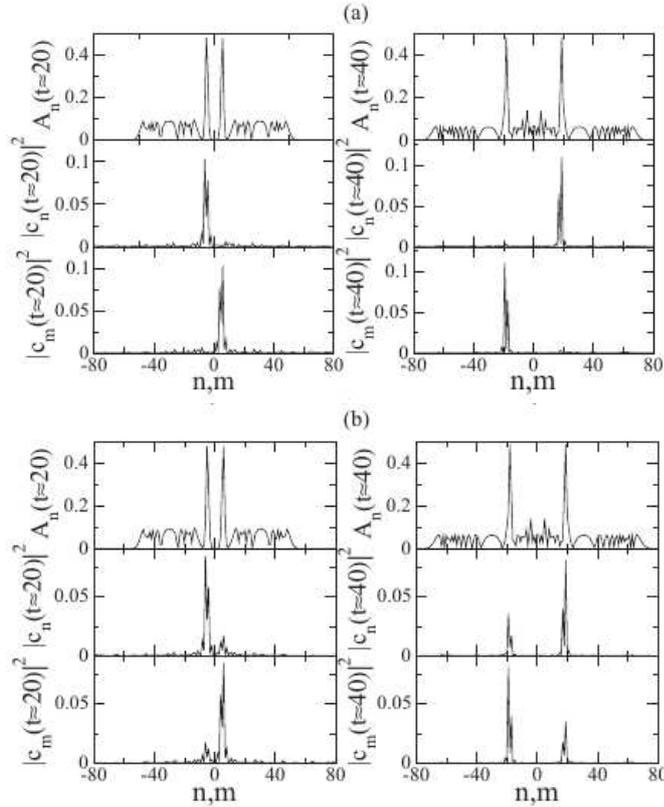
com $n_0 = N/2 - 30$ e $m_0 = N/2 + 30$ com uma excitação tipo impulso dado por

$$q_n(t = 0) = 0, \quad p_n(t = 0) = +\delta_{n,N/2-30} \quad \text{e} \quad p_m(t = 0) = -\delta_{m,N/2+30}. \quad (4.43)$$

Visto que, para $t = 0$, temos um elétron localizado no sítio n_0 e o outro elétron locali-

zado no sítio m_0 . Nós denominamos estes elétrons como elétron "n" e elétron "m". Além disso, temos duas excitações tipo impulso inicialmente localizadas no mesmo sítio de cada elétron com sinal de velocidade distinto. Isso produz modos solitônicos que viajam em direções opostas. Feito isso, representamos os resultados através das figura (4.8) (a) e (b) e observamos claramente a presença de dois modos solitônicos e também uma pequena quantidade de energia que se espalha ao longo da cadeia, como observada nas referências (Velarde, 2010; Smyth et al, 1999)). Os sólitons viajam em direções opostas e depois colidem em um tempo de 20 a 30 unidades computacionais. O fenômeno da "colisão" de sóliton é bem conhecido na literatura. Em geral, ambos os sólitons colidem sem qualquer alteração em suas direções ou intensidade, exatamente como é mostrado na figura (4.8) (a) e (b). Observamos também que o perfil principal da figura (4.8) (a) e (b) não exhibe dependência com a interação coulombiana. Nas imagens referentes as figuras (4.8) (c) e (d), podemos notar que a função de onda de um elétron $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus tempo t e índice do sítio n para um elétron e m para o outro. Para $U = 0$ o resultado principal é bastante semelhante ao observado na referência (Makarov et al, 2006) para uma única partícula. Para $U = 16$, observamos um fenômeno bastante interessante relacionado à interação coulombiana e ao acoplamento elétron-rede. Para uma melhor compreensão, vamos detalhar mais um pouco sobre os conceitos deste parágrafo: inicialmente é preciso mencionar que os dois sólitons foram gerados em diferentes posições n_0 e m_0 . Nomeamos estes sólitons como sóliton "n" e sóliton "m", respectivamente. Esses sólitons capturam cada uma uma fração da função de onda eletrônica que inicialmente foi localizada nos sítio n_0 e m_0 . Ademais, temos que além das frações das funções de onda que foram capturadas pelos sólitons "n" e "m", ainda há uma fração da função de onda de dois elétrons que permanece livre para se deslocar ao longo da cadeia.

O par sóliton-elétron que começa no sítio $n_0 = N/2 - 30$ (chamado "elétron-sóliton n") se encontra com "elétron-sóliton m" e também com a parte livre da função de onda do elétron "m". Por conta da presença da interação coulombiana, a fração de estados ligados que existem dentro deste tipo de condição inicial pode ser facilmente capturada pelo modo solitônico. Portanto, uma fração finita do elétron "n" permanece presa pelo

FIGURA 4.9 – (a) e (b) representam a deformação A_n da rede e o perfil da função de onda $|c_n(t)|^2$ e $|c_m(t)|^2$ versus os tempos de aproximadamente 20 e 40 unidades computacionais.


Fonte: Autor

sóliton "n" e uma pequena fração dos estados ligados é presa pelo outro sóliton (sóliton "m"). O mesmo fenômeno ocorre para o elétron "m". Portanto, a presença da interação coulombiana e o tipo de condição inicial desempenha papel relevante na dinâmica da interação elétrons-rede.

Na figura (4.9) (a) e (b) traçamos a deformação da rede (A_n) e a função de onda de um elétron ($|c_n|^2$ ou $|c_m|^2$) contra n (ou m) para os mesmos experimentos realizados na figura (4.8)(a-d). Nós escolhemos dois instantes: $t \approx 20$ e $t \approx 40$, isto é, antes e depois da colisão dos sólitons. Observamos que as deformações da rede exibem um modo solitônico móvel e estável e uma pequena quantidade de energia que se espalha ao longo da cadeia, de forma que este resultado está de acordo com as referências (Makarov et al, 2006; Velarde, 2010; Sales e De Moura, 2014)). Observamos também que o modo solitônico estável captura uma fração finita do pacote de onda e a outra parte evolui com o tempo.

5 Conclusão

Depois de fazer um estudo detalhado das propriedades da dinâmica de um pacote de onda inicialmente localizado em uma cadeia com desordem diagonal e não-linearidade saturada, e estudar a influência da desordem correlacionada em cadeias harmônicas com diluição dos acoplamentos nos segundos vizinhos, vamos fazer algumas considerações finais.

No contexto deste trabalho, consideramos o acoplamento entre a vibração da estrutura na rede e a energia diagonal no sítio. Escrevemos a equação discreta de Schrödinger desordenada com não-linearidade saturada considerando um hamiltoniano com aproximação de Su-Schrieffer-Heeger. Calculamos a equação de Schrödinger com termos diagonais não-lineares para um pacote de ondas inicialmente localizado através do método de Runge-Kutta com oitava ordem. Por meio de uma análise numérica, mostramos que a não-linearidade saturada pode promover um regime subdifusivo para tempo longo, similar ao encontrado nos modelos com não-linearidade diagonal não saturada (Flach et al., 2009). Entretanto, os resultados obtidos nesta pesquisa mostram a existência de uma região intermediária, na qual o pacote de onda fica praticamente localizado. Em outras palavras, a presença de saturação no termo não-linear favorece o aparecimento de uma dinâmica subdifusiva, isso ocorre apenas para tempo longo. Além disso, notamos também que a presença de não-linearidade saturada favorece o aparecimento de uma nova escala de tempo em que o pacote de onda eletrônico parece estar aprisionado.

Também fizemos, uma análise detalhada em torno de uma condição inicial mais generalizada: um pacote de onda inicialmente gaussiano. Os nossos cálculos sugerem que

os comportamentos são qualitativamente o mesmo: praticamente aprisionado em tempos intermediários e subdifusivo no caso de tempos longos. Além disso, descobrimos que, na ausência de desordem e uma não-linearidade fraca, o elétron exibe uma dinâmica balística com $\sigma \propto t$ mesmo para um grau de saturação forte.

Ademais, também observamos que para não-linearidade χ ligeiramente acima da largura de banda, temos que o efeito da saturação destrói o estado de aprisionamento e promove uma propagação do pacote de onda. Surpreendentemente, para a não-linearidade forte, o pacote de onda se espalha em dois picos e se propagam ao longo da cadeia. Este comportamento parece ser um modo tipo *breather* que se propaga ao longo da cadeia. Também fizemos uma investigação em torno do comportamento da dinâmica do pacote de onda, em tempo curto, na presença de desordem diagonal e não-linearidade saturada. Os nossos resultados indicam que o modo tipo *breather* não foi observado.

Depois de todo o estudo em torno de uma cadeia com não-linearidade saturada, também procuramos investigar a influência da desordem correlacionada em cadeias harmônicas com diluição dos acoplamentos nos segundos vizinhos. neste trabalho, introduzimos correlações entre a distribuição de desordem na constante de mola nos segundos vizinhos e na desordem da massa, de forma que cada massa foi considerada como uma função da conectividade dos sítio, dado pela equação (3.3). Através um procedimento de diagonalização exata de cadeias finitas, mostramos que o número participação médio dos modos normais de vibração tem um comportamento que atinge um mínimo em $\alpha \approx 3/4$. Esta característica indica que a localização de modos de vibração pode ser aumentada através de uma manipulação apropriada das correlações locais na distribuição de desordem. Isto parece ser uma característica bastante geral e associada com a natureza das excitações coletivas em redes com desordem correlacionadas e ainda pode ser estendida a modelo *tight-binding* com correlações na desordem diagonal e fora da diagonal. Ademais, mostramos que, embora o número de participação de uma excitação inicialmente localizado permanece finito mesmo para tempo longo, o segundo momento M_2 da distribuição de energia cresce subdifusivamente para uma excitação por deslocamento e superdifusivamente para uma excitação por impulso, mesmo na presença de acoplamentos nos segundos

vizinhos e correlações locais.

Uma outra preocupação que tivemos, foi desenvolver uma compreensão mais detalhada das diferentes dinâmicas reveladas pelo número de participação e da largura do pacote de onda, para isso, procuramos estudar a evolução temporal da distribuição de energia observada no desenvolvimento de uma cauda com comportamento tipo lei de potência com expoentes diferentes para as excitações por deslocamento e por impulso como condição inicial. Também fizemos uma análise de escalas detalhada, com isso podemos relacionar a escala do pacote de onda com do comportamento assintótica do número de participação e a dispersão do pacote de onda. Em consequência, mostramos a existência de uma frequência ressonante no qual os modos normais de vibração são localizadas em um segmento finito e composto por quatro sítios, com uma configuração específica de acoplamentos local que resulta numa força resultante nula nas demais regiões da cadeia. A existência desse modo ressonante reflete no espectro do número de participação que mostrou um comportamento com uma queda acentuada, assim como uma singularidade Van Hove da densidade de estados. Além de tudo, ainda demonstramos, analiticamente, a dependência dessa frequência ressonante com o expoente α correlacionando a desordem massa-mola.

Já no capítulo 4 desta tese, investigamos a competição entre o acoplamento elétron-rede e a interação elétron-elétron. Consideramos o subespaço singleto de um hamiltoniano padrão de dois elétrons e usamos uma rede de Morse não-linear como substrato. Como condição inicial, nós utilizamos uma excitação tipo impulso que começou no centro de uma cadeia auto-expandida criar um modo solitônico. Os resultados mostrados no capítulo 4, sugerem a possibilidade de ambos os elétrons serem presos pelo sóliton e, consequentemente, haver um aumento da velocidade efetiva da excitação coletiva. Observamos também que a velocidade do elétron depende da interação coulombiana, bem como da intensidade da interação elétron-rede. Estudamos a topologia da função de onda ao longo do tempo, encontramos algumas informações novas e interessantes sobre a natureza do acoplamento do par elétron-sóliton. Explicamos qualitativamente a velocidade dos elétrons. Também discutimos brevemente a dinâmica eletrônica considerando os elétrons inicialmente separados. Nossos resultados mostram que a velocidade eletrônica exibe um

tipo de dependência interessante e nova com a interação coulombiana. Em especial, demonstramos que, no caso de elétrons separados como condição inicial, é possível encontrar uma assinatura clara da repulsão elétron-elétron em cálculos dependentes do tempo.

Todos os resultados alcançados nos quatro anos do doutorado, onde parte desses estão nesta tese, abrem a perspectiva de entender os fenômenos do transporte eletrônico em sistemas cristalinos e desordenados de baixa dimensionalidade. Considerando a interação entre elétrons e a interação elétron-fônons, seria interessante estudar as mesmas e outras quantidades físicas relevantes, mas agora com um pacote de onda inicialmente gaussiano. Ainda podemos também utilizar ao invés do potencial de Morse um outro potencial. Com relação a dinâmica de apenas um elétron, seria importante investigar o transporte eletrônico mas agora em uma rede polimérica com potencial periódico e não-periódico, bem como fazer essa mesma investigação em um sistema cristalino bidimensional. Esperamos que a presente tese venha estimular a continuidade do desenvolvimento de linhas de pesquisa voltadas ao crescimento do entendimento de fenômenos de transporte eletrônico em baixa dimensionalidade.

Referências

- ABRAHAM, Michael; BERKOVITS, Richard. Persistent currents in an interacting 1D disordered ring: Manifestations of the Mott-Hubbard transition. **Physical review letters**, v. 70, n. 10, p. 1509 - 1512, 1993.
- ALBUQUERQUE, S. S.; DE MOURA, F. A. B. F.; LYRA, M. L. Vibrational modes in harmonic chains with diluted disorder. **Physica A: Statistical**, v. 357, n. 1, p. 165–172, 2005
- ALDER, B. J.; RUNGE, K. J.; SCALETTAR, R. T. Variational Monte Carlo Study of an Interacting Electron-Phonon Model. **Physical review letters**, v. 79, n. 16, p. 3022 - 3025, 1997.
- ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Physical Review**, v. 109, n. 5, p. 1492–1505, 1958
- ANDERSON, P. W. Spectral Diffusion, Phonons, and Paramagnetic Spin-Lattice Relaxation. **Physical Review**, v. 114, n. 4, p. 1002–1005, 1959
- ASADA, Y.; SLEVIN, K.; OHTSUKI, T. Numerical estimation of the χ function in two-dimensional systems with spin-orbit coupling. **Physical Review B**, v. 70, n. 3, p. 35115-1–35115-6, 2004
- ASSUNÇÃO, T. F.; NASCIMENTO, E. M.; LYRA, M. L. Nonreciprocal transmission through a saturable nonlinear asymmetric dimer. **Physical Review E**, v. 90, n. 2, p. 022901-1–022901-7, 2014
- ASTLEY, M. R. et al. Energy-dependent tunneling from few-electron dynamic quantum dots. **Physical review letters**, v. 99, n. 15, p. 156802-1 - 156802-4, 2007.
- AUBRY, Serge. Breathers in nonlinear lattices: existence, linear stability and quantization. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 103, n. 1, p. 201–250, 1997
- BERTRAND, Benoit et al. Fast spin information transfer between distant quantum dots using individual electrons. **Nature nanotechnology**, v. 11, n. 8, p. 672-676, 2016.

- BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeit. Phys.**, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1928
- BRIZHIK, L. S.; EREMKO, A. A. Electron autolocalized states in molecular chains. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 81, n. 3, p. 295-304, 1995.
- CHETVERIKOV, A. P.; EBELING, W.; VELARDE, M. G. Nonlinear soliton-like excitations in two-dimensional lattices and charge transport. **The European physical journal. Special topics**, v. 222, n. 10, p. 2531-2546, 2013..
- CHETVERIKOV, A. P.; EBELING, W.; VELARDE, M. G. Soliton assisted control of source to drain electron transport along natural channels?crystallographic axes?in two-dimensional triangular crystal lattices. **The European Physical Journal B**, v. 89, n. 9, p. 196-1 - 196-6, 2016.
- CLARO, Francisco; WEISZ, J. F.; CURILEF, Sergio. Interaction-induced oscillations in correlated electron transport. **Physical Review B**, v. 67, n. 19, p. 193101-1 - 193101-4, 2003.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOë, F. Quantum Mechanics. [S.l.]: John Wiley, 2005.
- DATTA, P. K.; KUNDU, K. The absence of localization in one-dimensional disordered harmonic chains. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, n. 24, p. 4465–4478, 1994
- DATTA, P. K.; KUNDU, K. Energy transport in one-dimensional harmonic chains. **Theoretical Physics B**, v. 51, n. 10, p. 6287–6295, 1995
- Datta, P. K; Kundu, K. Time evolution of models described by a one-dimensional discrete nonlinear Schrödinger equation. **Phys. Rev. B**, v. 53, n. 22, p. 14929 - 14936, 1996.
- DAVYDOV, A. S. The lifetime of molecular (Davydov) solitons. **Journal of biological physics**, v. 18, n. 2, p. 111-125, 1991.
- DE MOURA, F. A. B. F. et al. Wave-packet dynamics in chains with delayed electronic nonlinear response. **Physical review letters**, v. 103, n. 9, p. 096401-1 - 096401-4, 2009.
- DE MOURA, F. A. B. F. Dynamics of One-Electron in a One-Dimensional Systems with an Aperiodic Hopping Distribution. **International Journal of Modern Physics C**, v. 22, n. 01, p. 63-69, 2011..
- DIAS, W. S.; LYRA, M. L.; DE MOURA, F. A. B. F. Self-trapping of interacting electrons in crystalline nonlinear chains. **The European Physical Journal B**, v. 85, n. 1, p. 1 - 7, 2012.
- DE MOURA, F. A. B. F.; LYRA, M. L. Delocalization in the 1D Anderson model with long-range correlated disorder. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 17, p. 3735–3738, 1998
- DE MOURA, F. A. B. F. et al. Delocalization in harmonic chains with long-range correlated random masses. **Physical Review B**, v. 68, n. 1, p. 012202-1–012202-4, 2003

- DE MOURA, F. A. B. F. et al. Localization properties of a one-dimensional tight-binding model with nonrandom long-range intersite interactions. **Physical Review B**, v. 71, n. 17, p. 174203-1–174203-6, 2005
- DE MOURA, F. A. B. F.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F. Extended modes and energy dynamics in two-dimensional lattices with correlated disorder. **The European Physical Journal B**, v. 66, n. 2, p. 165–169, 2008
- DE MOURA, F. A. B. F.; GLÉRIA, I.; Dos Santos, I. F.; LYRA, M. L. Wave-Packet Dynamics in Chains with Delayed Electronic Nonlinear Response. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 9, p. 096401-1–096401-4, 2009
- DE MOURA, F. A. B. F.; CAETANO, R. A.; SANTOS, B. Dynamics of one electron in a nonlinear disordered chain. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 24, p. 245401-1–245401-5, 2012
- DE MOURA, F. A. B. F. Numerical evidence of electron-soliton dynamics in Fermi-Pasta-Ulam disordered chains. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 253, n. 9, p. 66–72, 2013
- DEAN, P. Vibrations of glass-like disordered chains. **Proceedings of the Physical Society**, v. 84, n. 5, p. 727–744, 1964
- DEAN, P. The vibrational properties of disordered systems: numerical studies. **Reviews of modern physics**, v. 44, n. 2, p. 127–168, 1972
- DIAS, W. S. et al. Frequency doubling of Bloch oscillations for interacting electrons in a static electric field. **Physical Review B**, v. 76, n. 15, p. 155124-1 - 155124-5, 2007.
- DIAS, W. S. **Propriedades de transporte em sistema de baixa dimensionalidade na presença de interação**. Tese (Doutorado) IF-UFAL, Maceió, 2011.
- DOMÍNGUEZ-ADAME, F.; MACIÁ, E.; SÁNCHEZ, A. Delocalized vibrations in classical random chains. **Physical Review B**, v. 48, n. 9, p. 6054–6057, 1993
- DRUDE, P. J. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900
- DRUDE, P. J. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. **Annalen der Physik**, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900
- DUNLAP, D. H.; WU, H. L.; PHILLIPS, P. W. Absence of localization in a random-dimer model. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 1, p. 88–91, 1990
- DYSON, Freeman J. The dynamics of a disordered linear chain. **Physical Review**, v. 92, n. 6, p. 1331–1338, 1953
- EBELING, W. et al. High Conductivity Mediated by Thermal Excitation of Solitons. **Contributions to Plasma Physics**, v. 53, n. 10, p. 736-743, 2013.
- EILBECK, J. Chris; JOHANSSON, Magnus. The discrete nonlinear Schrödinger equation-20 years on. **Conference on Localization and Energy Transfer in Nonlinear Systems**, p. 44, 2003

- EISENBERG, H. S. et al. Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 16, p. 3383–3386, 1998.
- FLACH, Sergej; WILLIS, Charles R. Discrete breathers. **Physics reports**, v. 295, n. 5, p. 181–264, 1998
- FLACH, S.; KRIMER, D. O.; SKOKOS, Ch. Universal spreading of wave packets in disordered nonlinear systems. **Physical review letters**, v. 102, n. 2, p. 024101-1–024101-4, 2009
- GATZ, S.; HERRMANN, J. Soliton propagation in materials with saturable nonlinearity. **JOSA B**, v. 8, n. 11, p. 2296–2302, 1991
- HAIRER, E.; NØRSETT, S. P.; WANNER, G. **Solving ordinary differential equations I**. 2nd. ed. Berlin: Springer, 2008.
- HENNIG, D. et al. Electron capture and transport mediated by lattice solitons. **Physical Review E**, v. 76, n. 4, p. 046602-1 - 046602-9, 2007.
- HENNIG, D. et al. Compounds of paired electrons and lattice solitons moving with supersonic velocity. **Physical Review E**, v. 78, n. 6, p. 066606-1 - 066606-9, 2008.
- HOLSTEIN, Th. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. **Annals of physics**, v. 8, n. 3, p. 325–342, 1959
- HOLSTEIN, Th. Studies of polaron motion: Part II. The molecular-crystal model. **Annals of physics**, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959
- Hubbard, J. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 276, 238 1963.
- Hubbard, J. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 277, 237 1964.
- IZRAILEV, F. M.; KROKHIN, A. A.; MAKAROV, N. M. Anomalous localization in low-dimensional systems with correlated disorder. **Physics Reports**, v. 512, n. 3, p. 125–254, 2012
- KITTEL, C. **Introduction To Solid State Physics**. 8rd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- KOPIDAKIS, G. et al. Absence of wave packet diffusion in disordered nonlinear systems. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 8, p. 084103-1 - 084103-4, 2008.
- KRAMER, B.; MACKINNON, A. Localization: theory and experiment. **Reports on Progress in Physics**, v. 56, n. 12, p. 1469–1564, 1993
- KUCHINSKII, E. Z.; NEKRASOV, I. A.; SADOVSKII, M. V. Interplay of electron-phonon interaction and strong correlations: DMFT+ ? study. **Physical Review B**, v. 80, n. 11, p. 115124-1 - 115124-5, 2009.
- KUZOVKOV, V. N.; VON NIESSEN, W. Anderson localization problem: An exact solution for 2-D anisotropic systems. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 377, n. 1, p. 115–124, 2007

- LAHINI, Yoav et al. Anderson localization and nonlinearity in one-dimensional disordered photonic lattices. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 1, p. 013906-1–013906-4, 2008
- LEVY, L. P. et al. Magnetization of mesoscopic copper rings: Evidence for persistent currents. **Physical review letters**, v. 64, n. 17, p. 2074-2077, 1990.
- MAKAROV, Valeri A. et al. Anharmonicity and its significance to non-Ohmic electric conduction. **Physical Review E**, v. 73, n. 6, p. 066626-1 - 066626-12, 2006.
- Mott, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. **Proceedings of the Physical Society**, Section A, v. 62, p. 416?-422, 1949.
- Mott, N. F. Conduction in non-crystalline systems 1. localized electronic states in disordered systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 40, p. 677?-683, 1968..
- Mott, N. F. Metal-insulator transition. **Reviews of Modern Physics**, v. 40, p. 677?-683, 1968..
- Müller-Groeling, A., Weidenmüller, H. A., and Lewenkopf, C. H. *Europhysi s Letters* 22, 193 1993.
- MATSUDA, H.; ISHII, K. Localization of normal modes and energy transport in the disordered harmonic chain. **Theoretical Physics Supplement**, v. 45, p. 56–86, 1970
- MORANDOTTI, R. et al. Dynamics of discrete solitons in optical waveguide arrays. **Physical review letters**, v. 83, n. 14, p. 2726–2729, 1999.
- NAGAOKA, Y.; FUKUYAMA, H. **Anderson Localization**. 1rd. ed. Sanda-shi: Fourth Taniguchi International Symposium, 1981.
- NETO, A. Ranciaro; DE MOURA, F. A. B. F. Electronic dynamics under effect of a nonlinear Morse interaction and a static electric field. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 40, p. 6-14, 2016.
- ONG, Zhun-Yong; ZHANG, Gang. Enhancement and reduction of one-dimensional heat conduction with correlated mass disorder. **Physical Review B**, v. 90, n. 15, p. 155459-1–155459-8, 2014
- PEIERLS, R.; MOTT, N. F. Discussion of the paper by de Boer and Verwey. **Phys. Soc.**, v. 49, N. 4S, p. 72, 1937.
- PETERSEN, G. M.; SANDLER, N. Anticorrelations from power-law spectral disorder and conditions for an Anderson transition. **Physical Review B**, v. 87, n. 19, p. 195443-1–195443-5, 2013
- PIKOVSKY, A. S.; SHEPELYANSKY, D. L. Destruction of Anderson localization by a weak nonlinearity. **Physical review letters**, v. 100, n. 9, p. 094101-1–094101-4, 2008
- PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing**. 2rd. ed. New York: Cambridge University Press, 1992.

- SALES, M. O. et al. Sub-diffusive electronic transport in a DNA single-strand chain with electron-phonon coupling. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 3, p. 035104-1–035104-8, 2015
- SALES, M. O.; DE MOURA, F. A. B. F. Electron-soliton dynamics in chains with cubic nonlinearity. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 41, p. 415401-1 - 415401-8, 2014.
- SAMUELSEN, M. R; KHARE, A.; SAXENA, A.; KORasmussen. Statistical mechanics of a discrete Schrödinger equation with saturable nonlinearity. **Physical Review E**, v. 87, n. 4, p. 044901-1–044901-4, 2013
- SCOTT, A. C.; EILBECK, J. C. On the CH stretch overtones of benzene. **Chemical physics letters**, v. 132, n. 1, p. 23–28, 1986
- SCOTT, A. Davydov's soliton. **Physics Reports**, v. 217, n. 1, p. 1-67, 1992.
- SLEVIN, K.; OHTSUKI, T. Critical exponent for the quantum Hall transition. **Physical Review B**, v. 80, n. 4, p. 41304-1–41304-4, 2009
- SOMMERFELD, A. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Naturwissenschaften**, v. 15, n. 41, p. 825–832, 1927
- SMYTH, Noel F.; WORTHY, Annette L. Soliton evolution and radiation loss for the sine-Gordon equation. **Physical Review E**, v. 60, n. 2, p. 2330-2336, 1999.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698–1701, 1979
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. **Physical Review B**, v. 22, n. 4, p. 2099–2111, 1980
- THOULESS, D. J. Electrons in disordered systems and the theory of localization. **Physics Reports**, v. 13, n. 3, p. 93–142, 1974
- VELARDE, Manuel G. From polaron to soliton: The addition of nonlinear elasticity to quantum mechanics and its possible effect upon electric transport. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 233, n. 6, p. 1432-1445, 2010.
- WAGNER, M. et al. Energy transport in disordered oscillatory systems. **Philosophical Magazine B**, v. 65, n. 2, p. 273–287, 1992
- WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **Physical Review**, v. 52, n. 3, p. 191–197, 1937
- XIAO, J. J.; YAKUBO, K.; YU, K. W. Harmonic vibrational excitations in graded elastic networks: Transition from phonons to gradons. **Physical Review B**, v. 73, n. 5, p. 054201-1–054201-7, 2006
- XIAO, J. J.; YAKUBO, K.; YU, K. W. Harmonic vibrations in two-dimensional graded elastic networks: Variety of normal modes and their transitions. **Physical Review B**, v. 73, n. 22, p. 224201-1–224201-9, 2006

YAN, Y.; ZHAO, H. Anomalous quantum heat transport in a one-dimensional harmonic chain with random couplings. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 27, p. 275401-1–275401-5, 2012

ZALLEN, R. **The Physics of Amorphous Solids**. 1rd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.

ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids**. 2rd. ed. New York: Cambridge University Press, 1972.