

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

Dinâmica eletrônica em cadeias  
unidimensionais não-lineares discretas,  
nos limites adiabático e não-adiabático

Edmilson João Ghisalberti Gonçalves Vidal

Maceió  
2010

Edmilson João Ghisalberti Gonçalves Vidal

Dinâmica eletrônica em cadeias  
unidimensionais não-lineares discretas,  
nos limites adiabático e não-adiabático

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos créditos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador:  
Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

Co-orientador:  
Prof. Dr. Francisco Anacleto Barros Fidé-  
lis de Moura

**Maceió**  
**2010**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecária**  
**Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

V648s

Vidal, Edmilson João Ghisalberti Gonçalves.

Dinâmica eletrônica em cadeias unidimensionais não-lineares discretas, nos limites adiabático e não-adiabático/ Edmilson João Ghisalberti Gonçalves Vidal, 2010.

75 f. : il.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.

Co-Orientador: Francisco Anacleto Barros Fidélis de Moura.

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 71–75.

1. Não-linearidade. 2. Localização eletrônica. 3. Elétron-fônon. 4. Auto-armadilhamento. 5. Auto-focalização. I. Título.

CDU: 53:519.246.8



Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Física  
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL, Brasil  
FONE - (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

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

*“Dinâmica eletrônica em cadeias unidimensionais não-lineares discretas, nos  
limites adiabáticos e não-adiabáticos”*

por

*Edmilson João Ghisalberti Gonçalves Vidal*

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Fernando Albuquerque de Oliveira, da Universidade de Brasília, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 20 de janeiro de 2010

  
Prof. Marcelo Leite Lyra

  
Prof. Iram Marcelo Gléria

  
Prof. Fernando Albuquerque de Oliveira

*Dedico esta dissertação a todos meus professores e ex-professores.*

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer dentre familiares, amigos e professores, àqueles que me ajudaram a cumprir mais essa etapa da minha vida acadêmica, e principalmente pessoal.

Aos meus pais, Mario e Lúcia, agradeço por todo amor, carinho, compreensão, paciência, esforço e dedicação. Certa vez ouvi dizer que, quanto mais nós crescemos, mais percebemos como somos parecidos com nossos pais. Se isso for verdade, que bom!

Um agradecimento especial à minha namorada Maraisa, que nesses dois anos me ajudou MUITO a manter minha cabeça e meu coração no lugar, com nossas conversas, desabafos e confidências. Sua paixão pela educação e pelo conhecimento, também, me alimentaram e me inspiraram a seguir adiante.

Agradeço aos professores que tive no Mestrado, por terem tornado minha vida um “pouco” mais difícil, mas com a melhor das intenções: professores Marcelo, Evandro, Iram e (principalmente) Glauber. Um agradecimento especial ao prof. Marcelo, meu orientador, por todos os conhecimentos passados desde meu primeiro ano no IF-UFAL, por sempre estar disponível para ajudar, pela confiança e principalmente por sua “quase inesgotável” paciência. Um agradecimento também ao prof. Francisco Fidélis, meu co-orientador, pelos conselhos e por sua prestatividade.

Dos colegas do mestrado, um agradecimento especial à simpaticíssima Ana Paula, ao recifense/alagoano/de casa Gentil II, ao rondoniense (Hemerson) Pablo, e aos invasores baianos Uéslen, Rafael e Felipe (pequeno gafanhoto), pelo companheirismo, amizade e simpatia nessa jornada comum.

Agradeço aos meus amigos dos tempos de CEFET-AL (que já até mudou de nome) pelos já 10 anos de amizade, companheirismo, resenhas, e mais recentemente Poker, que indiretamente contribuíram de veras para este trabalho: Joel, Andressa, Aparecida, Karla, Déborah e Thaise.

Por fim, agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Resumo

Um problema fundamental em Física da Matéria Condensada é o estudo de fenômenos de transporte eletrônico em sólidos. Um fenômeno não-linear particularmente importante nesse contexto é o da interação entre os modos vibracionais da rede e o elétron em um sólido, mais conhecida como interação elétron-fônon. Este tipo de problema tem sido abordado através da evolução quântica não-linear discreta do pacote de onda associado à quasipartícula. Uma alternativa muito encontrada na literatura para essa abordagem é a utilização da equação não-linear discreta de Schrödinger, que se baseia na hipótese de que as vibrações da rede atingem o equilíbrio em um tempo muito curto comparado ao da evolução da quasipartícula (limite adiabático). Apesar dessa abordagem ter alcançado resultados muito significativos sobre a dinâmica de quasipartículas em um sólido, novos comportamentos podem surgir quando a hipótese de interações adiabáticas é abandonada, isto é, considerando-se um tempo finito para a relaxação das vibrações da rede nas equações. Neste trabalho analisamos a dinâmica eletrônica em uma cadeia unidimensional discreta, com condições de contorno periódicas, para investigar a influência de uma não-linearidade (modulada pelo parâmetro  $\chi$ ) que efetivamente incorpora a interação elétron-fônon, nos limites adiabático e não-adiabático dessa não-linearidade. Observamos em ambos os limites que, acima de um valor crítico da não-linearidade, a interação elétron-fônon induz uma transição metal-isolante no sistema através do fenômeno de self-trapping. Além do mais, foi observado um rico comportamento dinâmico do elétron em função dos valores da não-linearidade; mais precisamente, três regimes dinâmicos no caso adiabático e cinco regimes dinâmicos no caso não-adiabático.

**Palavras-chave:** não-linearidade, localização eletrônica, elétron-fônon, auto-armadilhamento, auto-focalização.

## *Abstract*

A fundamental problem on Condensed Matter Physics is the study of electronic transport phenomena in solids. In this context, a particularly important nonlinear phenomenon is the interaction of the lattice vibrational modes on electrons in a solid, usually called electron-phonon interaction. This sort of problem has been studied by means of nonlinear discrete quantum evolution of the wave-packet associated with the quasiparticle. An alternative to this approach, usually found in the literature, is the use of discrete nonlinear Schrödinger equation, which is based on the assumption that lattice vibrations reach their equilibrium in a very short time relative to the evolution of the quasiparticle (adiabatic limit). Although this approach has obtained very successful results on the study of quasiparticles dynamics in solids, new effects can arise when the adiabatic hypothesis is left, i.e., by considering a finite time for the relaxation of lattice vibrations in the equations. In this work we analyse the electronic dynamics in an unidimensional discrete chain, using periodic boundary conditions, to investigate the influence of a nonlinearity (modulated by the parameter  $\chi$ ) which effectively represents the electron-phonon interaction, on the adiabatic and non-adiabatic limits for this nonlinearity. We observed in both limits that, above a critical value of nonlinearity, the electron-phonon interaction induces a metal-insulator transition on the system by means of self-trapping phenomenon. Furthermore, it was observed a rich dynamical behaviour for the electron according to values of nonlinearity; in more details, three dynamical regimes in the adiabatic case and five dynamical regimes in the non-adiabatic case.

**Keywords:** nonlinearity, electronic localization, electron-phonon, self-trapping, self-focusing.



# Lista de Figuras

1.1	Exemplo de potencial periódico unidimensional. . . . .	5
1.2	Energia versus vetor de onda para um elétron livre e para um elétron de Bloch . . . . .	8
1.3	Estruturas de bandas. . . . .	10
1.4	Transição de Mott . . . . .	12
1.5	Funções de onda estendida e localizada. . . . .	13
1.6	Transição de Anderson . . . . .	16
2.1	$p(t)$ no dímero adiabático quando $\chi/4V = 0$ . . . . .	30
2.2	$p(t)$ no dímero adiabático quando $\chi/4V = 0$ e $\chi/4V = 0,975$ . . . . .	32
2.3	$p(t)$ no dímero adiabático quando $\chi/4V = 0,975$ e $\chi/4V = 0,999975$ . . . . .	34
2.4	Estudo de $p(t)$ no dímero adiabático na transição de self-trapping. . . . .	35
2.5	$p(t)$ no dímero adiabático quando $\chi/4V = 1,375$ . . . . .	37
2.6	$p_1$ no dímero não-adiabático para $\chi/V = 1$ , $\chi/V = 2,5$ e $\chi/V = 4,5$ . . . . .	45
2.7	$p_1$ no dímero não-adiabático para $\chi/V = 3,9$ . . . . .	46
2.8	$p_1$ no dímero não-adiabático para $\chi/V = 4,1$ . . . . .	47
2.9	Transição estática de $p_1$ no dímero não-adiabático para $\Gamma/V = 2$ . . . . .	48
2.10	Varição do limite de $p_1$ em função de $\Gamma$ . . . . .	49
2.11	$p_1$ no dímero não-adiabático para $\Gamma/V = 0,2$ e $\chi/V = 2,5$ . . . . .	50

---

3.1	Participação versus $Vt$ para $\chi = 1$ e $N = 50$ , caso adiabático . . . . .	55
3.2	Participação assintótica em função de $\chi$ , caso adiabático . . . . .	56
3.3	Prob. de retorno assintótica em função de $\chi$ , caso adiabático . . . . .	57
3.4	Participação versus $Vt$ para $\chi = 3,5$ e $N = 50$ , caso adiabático . . . . .	58
3.5	Participação versus $Vt$ para $\chi = 4,5$ e $N = 50$ , caso adiabático . . . . .	59
3.6	Participação assintótica em função de $\chi$ , caso não-adiabático . . . . .	60
3.7	Prob. de retorno assintótica em função de $\chi$ , caso não-adiabático . . . . .	61
3.8	Prob. assintótica de localização no sítio oposto em função de $\chi$ , caso não-adiabático . . . . .	62
3.9	Participação versus $Vt$ para $\chi = 2,5$ e $\chi = 4$ com $N = 100$ , caso não-adiabático . . . . .	65
3.10	Distribuição de probabilidades assintóticas por sítio para $N = 100$ com $\chi = 2,5$ e $N = 400$ com $\chi = 2,1$ . . . . .	66
3.11	Prob. de retorno e de oposto com $\chi = 2,5$ , para 100 sítios, caso não-adiabático . . . . .	67

# Sumário

<b>1 Fenômenos de Transporte</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Propriedades de transporte eletrônico . . . . .	2
1.2.1 Histórico dos modelos de condução . . . . .	3
1.2.2 Modelo de Bloch . . . . .	5
1.2.3 Bandas de Energia e condução elétrica . . . . .	8
1.3 Transição de Mott . . . . .	10
1.4 Propriedades de transporte em materiais amorfos . . . . .	11
1.5 Modelo de Anderson . . . . .	14
1.6 Interação elétron-fônon . . . . .	17
<b>2 Equação Não-Linear Discreta de Schrödinger</b>	<b>19</b>
2.1 Introdução . . . . .	19
2.2 Demonstração da equação não-linear discreta de Schrödinger . . . . .	22
2.3 Evolução temporal de um dímero quântico discreto e adiabático . . . . .	27
2.3.1 Caso $\chi = 0$ . . . . .	30
2.3.2 Caso $0 < \chi < 4V$ . . . . .	31
2.3.3 Caso $\chi = 4V$ . . . . .	33
2.3.4 Caso $\chi > 4V$ . . . . .	34
2.4 Equações da dinâmica eletrônica sem a aproximação adiabática . . . . .	37

---

2.5	Evolução temporal de um dímero quântico discreto não-adiabático . . . . .	40
2.6	Auto-focalização . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Dinâmica eletrônica em cadeias unidimensionais não-lineares discretas</b>	<b>52</b>
3.1	Metodologia . . . . .	52
3.2	Limite adiabático . . . . .	55
3.3	Limite não-adiabático . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>68</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>

# Capítulo 1

## Fenômenos de Transporte

### 1.1 Introdução

Um tópico de estudo muito relevante em Física da Matéria Condensada é o referente às propriedades de transporte eletrônico em sólidos, seja por interesse teórico genuíno pelo assunto, seja por sua aplicabilidade tecnológica. Os primeiros estudos sobre transporte eletrônico concentraram-se nas propriedades de sólidos cristalinos periódicos e homogêneos, no início do século XX. Foram construídos modelos bem-sucedidos com base nas formulações da mecânica estatística e da mecânica quântica, desenvolvidas respectivamente no final do século XIX e nas primeiras décadas do século XX.

Apesar da importância teórica fundamental que esses modelos tiveram para a Física da Matéria Condensada, é fato que uma grande parcela dos sólidos reais, sejam eles encontrados na natureza, sejam construídos pelo homem, não são constituídos por uma estrutura cristalina perfeitamente homogênea, tampouco se comportam de maneira puramente linear. Desta forma, a partir da metade do século XX, novos estudos buscaram incorporar à base de conhecimentos existente sobre as propriedades eletrônicas dos sólidos efeitos de desordem, correlações entre os estados eletrônicos e efeitos de natureza não-linear.

Estudos importantes sobre a influência de desordem de caráter estrutural ou composicional sobre as propriedades eletrônicas dos sólidos foram conduzidos, no final da década de 1950, por P. W. Anderson, e o modelo desenvolvido por ele se tornou a base dos estudos posteriores nessa área.

Dos efeitos não-lineares incorporados ao estudo dos fenômenos de transporte, um efeito particularmente importante é o de interação entre os elétrons e os modos vibracionais nos sólidos (interação elétron-fônon). Essa interação, se suficientemente intensa, pode induzir uma transição metal-isolante através do fenômeno de auto-armadilhamento, ou *self-trapping*.

Na continuação deste capítulo vamos apresentar uma revisão da teoria das propriedades de transporte eletrônico em meios cristalinos e dos efeitos decorrentes da inclusão de correlações entre os elétrons, da desordem e das interações elétron-fônon. Em seguida, no capítulo 2, vamos apresentar uma revisão sobre a equação não-linear discreta de Schrödinger, demonstraremos as equações da dinâmica do sistema nos limites adiabático e não-adiabático da interação elétron-fônon e faremos um estudo do dímero nesses dois limites. A formulação matemática desse capítulo servirá de modelo para nosso estudo da dinâmica eletrônica em cadeias não-lineares discretas, que será apresentado no capítulo 3. No capítulo 4 serão apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras deste trabalho.

## 1.2 Propriedades de transporte eletrônico

Nesta seção será feito um estudo inicial das propriedades de transporte eletrônico em redes cristalinas. Inicialmente é apresentado um histórico dos primeiros modelos de condução, com suas características principais, previsões e limitações. Em seguida é apresentado o modelo de Bloch, que trata dos estados eletrônicos em potenciais periódicos. Concluímos esta seção com uma breve descrição de conceitos importantes da Teoria de Bandas a respeito da condutividade elétrica dos sólidos. Uma discussão mais detalhada desses

tópicos pode ser encontrada em [1; 2].

### 1.2.1 Histórico dos modelos de condução

Desde o final do século XIX, físicos vêm devotando um grande esforço ao estudo e compreensão dos sólidos, em especial à categoria dos metais. Apesar de a maioria dos sólidos na natureza serem não-metálicos, o estudo dos metais tem papel fundamental na Física da Matéria Condensada, pois também oferece subsídios à compreensão de propriedades dos sólidos não-metálicos. Desde então físicos tentaram reproduzir, qualitativamente e quantitativamente, as propriedades características dos metais através de modelos simples.

O primeiro modelo a obter sucesso considerável foi desenvolvido por Drude em 1900 [3; 4], três anos após a descoberta do elétron por J. J. Thomson. No modelo de Drude assume-se que, quando átomos de um elemento metálico se juntam para formar um metal, os elétrons da camada de valência se “libertam” e movem-se livremente pelo sólido, enquanto os íons metálicos permanecem imóveis; o movimento dos elétrons livres no metal é interpretado pela teoria cinética dos gases (gás de elétrons) e segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Drude considerou apenas as colisões entre os elétrons livres e os íons da rede, desprezando as colisões entre elétrons. Assume-se também que os elétrons livres, entre uma colisão e outra, não interagem nem com os demais elétrons (*aproximação de elétron independente*), nem com os íons (*aproximação de elétron livre*).

O maior sucesso deste modelo foi sua concordância com a lei de Wiedemann-Franz [5], que afirma que a razão entre os coeficientes de condutividade térmica e elétrica,  $\kappa/\sigma$ , em diversos metais é diretamente proporcional à temperatura  $T$ . O modelo de Drude também prevê corretamente que, quando sujeito a um campo elétrico  $\mathbf{E}$ , a densidade de corrente elétrica no metal é dada por  $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$  (uma forma mais geral da empírica Lei de Ohm).

Entretanto, o modelo obtém uma condutividade elétrica  $\sigma = ne^2\tau/m$  ( $\tau$  é o tempo médio entre as colisões,  $n$  é a densidade volumétrica de elétrons,  $e$  é a carga do elétron

e  $m$  sua massa) que varia com  $\sigma \propto T^{-1/2}$ , pois  $\tau = l/v_m$  ( $l$  é o livre caminho médio entre as colisões e  $v_m$  é a velocidade média dos elétrons),  $l$  deve ser constante (pois os íons são imóveis) enquanto  $v_m \propto T^{1/2}$  através do teorema de equipartição de energia. Experimentalmente, verifica-se que  $\sigma \propto T^{-1}$ , o que invalida a previsão do modelo de Drude. Para obter os resultados experimentais, o livre caminho médio  $l$  deveria variar com a temperatura como  $l \propto T^{-1/2}$ , o que contradiz a hipótese de que os íons são fixos. Outra falha do modelo de Drude está na capacidade térmica do gás de elétrons, prevista como  $C_V = 3nk_b/2$  mas que, experimentalmente, é centenas de vezes menor.

Esses problemas começaram a ser solucionados com o advento da teoria quântica, nas primeiras décadas do século XX. Em 1928, Sommerfeld aperfeiçoou o modelo de Drude [6] ao reconhecer que o princípio de exclusão de Pauli exigia que o gás de elétrons livres seguisse a distribuição de Fermi-Dirac, em substituição à de Maxwell-Boltzmann. No modelo de Sommerfeld, os elétrons de valência possuem energia típica da ordem da energia de Fermi  $E_F$ , e não mais da ordem de  $k_B T$  como no gás clássico.

Sommerfeld obteve sucesso no cálculo mais preciso do calor específico do gás de elétrons, corrigindo o valor superestimado previsto por Drude, além de manter o valor previsto anteriormente para a lei de Wiedemann-Franz. Entretanto, diversas discrepâncias dos dados experimentais persistiam em ambos modelos [1], como por exemplo o coeficiente do efeito Hall (que experimentalmente depende do campo magnético e da temperatura), a condutividade elétrica (que depende da temperatura e também da orientação da amostra) e a própria lei de Wiedemann-Franz, que falha em temperaturas intermediárias<sup>1</sup>.

É necessário abandonar a aproximação de elétron livre para progredir na solução dessas discrepâncias, e obter um modelo mais preciso dos sólidos. Nesse intuito, Bloch

---

<sup>1</sup>A precisão da lei de Wiedemann-Franz está relacionada à conservação da energia dos elétrons durante as colisões com os íons. Em temperaturas intermediárias observa-se que prevalece o espalhamento inelástico dos elétrons, que implica em uma degradação mais efetiva das correntes térmicas em comparação às elétricas, o que quebra a relação simples entre as condutividades térmica e elétrica. Para mais detalhes, ver o capítulo 16 da Ref. [1].



publicou, também em 1928, um artigo considerando a interação do elétron com os íons da rede através de um potencial periódico constante no tempo [7]. Este artigo é fundamental para o estudo da Teoria de Bandas.

### 1.2.2 Modelo de Bloch

No modelo de Bloch é estudado o problema de um cristal perfeito, com os íons dispostos em uma rede regular e periódica (rede de Bravais). A aproximação do elétron livre é abandonada, e a interação entre o elétron e os íons do cristal é representada por um potencial  $U(\mathbf{r})$  com a periodicidade subjacente (ver Figura 1.1):

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.1)$$

onde  $\mathbf{R}$  é um vetor de base da rede de Bravais.

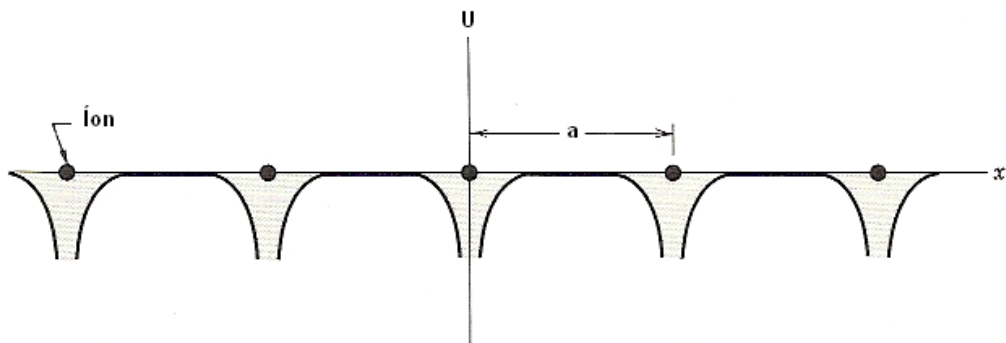


Figura 1.1: Padrão típico de um potencial  $U$  periódico de um cristal unidimensional, com um único íon por célula primitiva da rede de Bravais.

As interações elétron-elétron no cristal a princípio são um problema de muitos corpos, difícil de abordar; entretanto podemos fazer a aproximação de elétron independente, incluindo em um potencial efetivo  $U'(\mathbf{r})$  as interações de um dado elétron com todos os demais. Nota-se que, se o cristal em questão for perfeitamente periódico — como é o caso em estudo —, o potencial  $U'(\mathbf{r})$  terá a mesma periodicidade da rede, de modo que

o potencial total das interações elétron-elétron e elétron-íon terá a forma (1.1).

Para o estudo da influência da periodicidade sobre o movimento do elétron será necessário usar a mecânica quântica, visto que o comprimento da periodicidade da rede ( $\sim 1\text{\AA}$ ) é da mesma ordem que o comprimento de onda de De Broglie típico dos elétrons no modelo de Sommerfeld.

Os estados eletrônicos, então, são auto-estados da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{U}(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad , \quad (1.2)$$

onde  $\hat{U}(\mathbf{r})$  é o operador associado ao potencial (1.1), preservando a mesma periodicidade, e  $E$  é o autovalor energia do estado eletrônico descrito por  $\psi(\mathbf{r})$ .

Os elétrons independentes que satisfazem a equação de Schrödinger com um potencial periódico (1.2) são chamados *électrons de Bloch*, para diferenciá-los dos “électrons livres” soluções da equação de Schrödinger com o potencial identicamente nulo.

Bloch provou em um importante teorema que as funções de onda  $\psi(\mathbf{r})$  soluções da eq. (1.2) para um potencial periódico devem obedecer à forma

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad , \quad (1.3)$$

isto é, o produto de uma onda plana por uma função  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  com a mesma periodicidade do potencial (1.1)

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.4)$$

para os vetores  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais do cristal. Uma expressão alternativa do resultado (1.3) é

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.5)$$

A solução apresentada pelo teorema de Bloch (1.3) envolve um vetor de onda  $\mathbf{k}$  que possui propriedades semelhantes ao vetor de onda do modelo de Sommerfeld. Deve-

se ressaltar que  $\mathbf{k}$  nas funções de Bloch, diferente do modelo de Sommerfeld, não é simplesmente igual a  $\mathbf{p}/\hbar$  (onde  $\mathbf{p}$  é o operador momentum linear). Isso acontece porque o Hamiltoniano do cristal de Bloch não possui invariância translacional completa (pois o potencial não é constante) e, portanto, seus auto-estados  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  não são simultaneamente auto-estados do operador momentum  $\hat{P} = (\hbar/i)\nabla$ .

Pode-se mostrar através da aplicação das condições de contorno de Born-von Karman que o vetor de onda  $\mathbf{k}$  deve ser real e seus valores são restritos a

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad , \quad (1.6)$$

onde  $m_i$  são números inteiros,  $N_i$  são todos inteiros tal que o número de células primitivas do cristal é  $N = N_1 N_2 N_3$ <sup>2</sup>, e  $\mathbf{b}_i$  são vetores da rede recíproca.

O índice  $n$  presente nas funções de Bloch  $\psi_{n\mathbf{k}}$  é chamado índice de banda e se deve ao fato de para cada  $\mathbf{k}$  existir um conjunto de soluções da equação de Schrödinger (1.2), cada uma com um autovalor de energia discreto  $E_n(\mathbf{k})$ . Para cada valor de  $n$ , o conjunto dos níveis de energia descritos por  $E_n(\mathbf{k})$  obtidos variando-se o vetor de onda  $\mathbf{k}$  é chamado de banda de energia. Pode-se provar que cada banda comporta exatamente  $2N$  estados eletrônicos, onde  $N$  é o número de células primitivas do cristal e o fator 2 se deve à degenerescência de spin.

Outro resultado importante do modelo de Bloch é que para um dado elétron caracterizado pelo índice de banda  $n$  e vetor de onda  $\mathbf{k}$  sua velocidade média é dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad . \quad (1.7)$$

Esse resultado vem de encontro às conclusões do modelo de Drude acerca das colisões entre elétrons em íons, pois afirma que o elétron pode mover-se livremente por todo

---

<sup>2</sup>Se imaginarmos um cristal periódico infinito, os valores de  $N_i$  serão todos os números inteiros e o conjunto dos vetores de onda  $\mathbf{k}$  torna-se denso.

o cristal, não sendo espalhado pelo potencial periódico — isto é, a função de onda do elétron se estende por todo o sistema.

### 1.2.3 Bandas de Energia e condução elétrica

A distribuição dos níveis de energia para o modelo dos elétrons livres em função do vetor de onda obedece à simples relação  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ , que garante que os elétrons livres transitando pela estrutura cristalina podem assumir quaisquer valores de energia.

No modelo de Bloch, entretanto, a estrutura periódica do cristal leva ao surgimento de faixas proibidas de energia entre as bandas, chamadas *gaps de energia* (ver Figura 1.2). Os gaps de energia são causados por reflexões de Bragg das ondas eletrônicas dentro da estrutura cristalina. Essa estrutura implica que, para promover um elétron a um estado em uma banda mais elevada, é necessário fornecer uma determinada quantidade de energia.

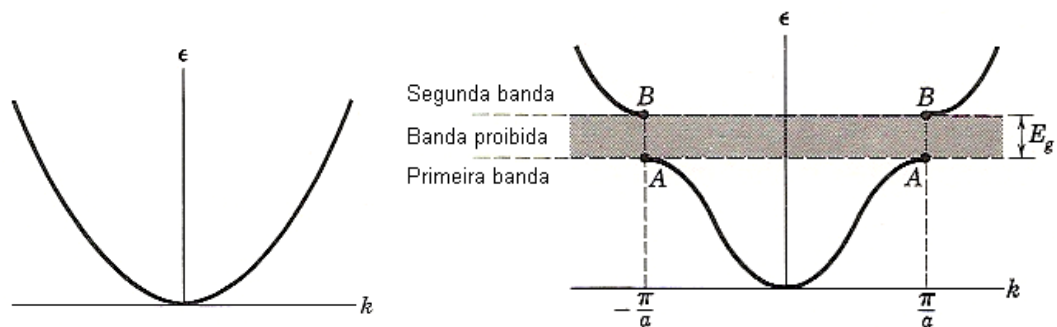


Figura 1.2: (a) Energia versus vetor de onda para um elétron livre. (b) Energia versus vetor de onda para um elétron de Bloch em uma rede linear monoatômica, com constante de rede  $a$ . O gap de energia  $E_g$  se deve à primeira reflexão de Bragg, em  $k = \pm\pi/a$ ; outros gaps se formam para  $k = \pm n\pi/a$ , para valores inteiros de  $n$ .

O comportamento metálico ou isolante de um sólido pode ser determinado por sua estrutura de bandas de energia, em função da posição da superfície de Fermi. A *superfície de Fermi* de um sólido é definida como a superfície no  $\mathbf{k}$ -espaço formada pelos estados

eletrônicos com energia constante igual à energia de Fermi  $E_F$ <sup>3</sup>. Ao construir o estado fundamental de um sólido, duas configurações podem surgir:

1. Uma ou mais bandas podem ser completamente preenchidas, deixando as demais vazias. Nessa configuração o sólido trata-se de um *isolante*, pois um dado campo elétrico aplicado ao sólido (desde que não forte a ponto de romper a estrutura eletrônica) não é capaz de gerar um fluxo de elétrons, visto que todos os estados com variação de momentum linear da banda de energia já estão preenchidos. Lembrando que cada banda de energia possui  $2N$  níveis, onde  $N$  é o número de células primitivas do cristal, nota-se que um cristal pode ser isolante somente se o número de elétrons de valência por célula primitiva for par.
2. Uma ou mais bandas de energia podem estar parcialmente preenchidas (nesse caso,  $E_F$  encontra-se no meio de uma banda de energia). Essa configuração possui níveis eletrônicos livres, permitindo aos elétrons sob influência de um campo elétrico ocupar níveis correspondentes a estados acelerados (momentum linear maior), e o sólido trata-se de um *metal*. Cristais com um número ímpar de elétrons de valência por célula primitiva são obrigatoriamente metais.

Deve-se observar que metais também podem existir quando o número de elétrons por célula primitiva é par, quando há superposição das banda de energia; nesse caso, ao invés de ter uma banda de energia completa (isolante) o sólido pode ter duas bandas superpostas parcialmente preenchidas (metal).

Vimos nesta seção que estudos de sólidos baseados em elétrons de condução livres, ou elétrons independentes e potenciais de interação periódicos, obtiveram grande sucesso na determinação de propriedades de condução térmica e eletrônica de metais e isolantes, utilizando a teoria de bandas. Entretanto, sólidos reais nunca são absolutamente puros

---

<sup>3</sup>A energia de Fermi é definida como a energia ocupada pelo nível mais alto de um sistema quântico no estado fundamental.

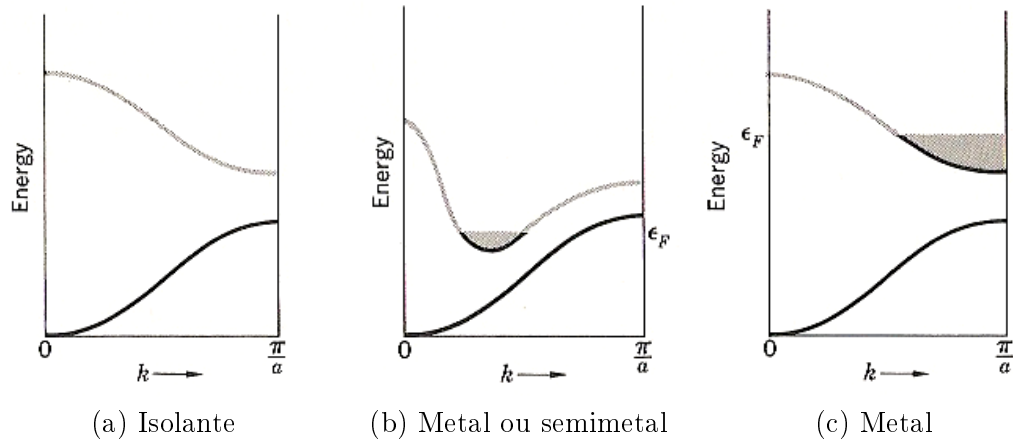


Figura 1.3: Estrutura de bandas e estados preenchidos. (a) Um isolante, pois temos uma banda totalmente preenchida e outra vazia. (b) Um metal ou semimetal, devido à superposição de bandas. (c) Um metal, pois a energia de Fermi encontra-se no meio da banda, de forma que ela não está totalmente preenchida.

ou perfeitamente periódicos (sempre possuem algum grau de desordem), e os elétrons possuem uma interação Coulombiana entre si que deve ser considerada. Nas próximas seções avaliaremos os efeitos decorrentes da correlação eletrônica (Transição de Mott) e da desordem (modelo de Anderson) nas propriedades de transporte eletrônico.

### 1.3 Transição metal-isolante induzida por interação elétron-elétron — Transição de Mott

Uma grande contribuição à compreensão da transição entre estados eletrônicos localizados e delocalizados foi dada por Mott [8–10] ao considerar a interação Coulombiana entre os elétrons. Para melhor compreender a transição de Mott, consideremos um cristal periódico com  $N$  átomos, com um único elétron de condução por átomo. Esses  $N$  elétrons dão origem a uma banda de largura  $B$ . Segundo a teoria de Bloch, como o número de elétrons livres por átomo é ímpar, a banda de energia (que vai de  $-B/2$  a  $B/2$ ) será

preenchida até a metade e o cristal estará na fase metálica. A energia média de um elétron de condução nesse metal, então, será de  $-B/4$ .

Aqui podemos perceber uma limitação do modelo de Bloch: se considerarmos o limite atômico da rede cristalina (constante da rede  $a \rightarrow \infty$ ) o modelo de Bloch ainda prevê um comportamento itinerante dos elétrons típico dos metais, enquanto o correto seria o elétron comportar-se como em um átomo isolado, sem interação com os vizinhos — comportamento tipicamente isolante.

A inovação de Mott foi incluir nesta análise o custo energético decorrente da repulsão Coulombiana,  $U = \langle e^2/r_{12} \rangle$ , para a situação em que dois elétrons ocupassem um mesmo orbital atômico (em um orbital vazio ou com 1 elétron, não há custo energético); uma vez que o sistema é metálico, os elétrons de condução possuem grande mobilidade e surge a possibilidade de duplas ocupações no orbital. As probabilidades de ocorrer um orbital vazio, com 1 e com 2 elétrons são, respectivamente,  $1/4$ ,  $1/2$  e  $1/4$ ; portanto, o custo médio energético devido às duplas ocupações é de  $U/4$  e a energia média de um elétron delocalizado será  $-B/4 + U/4$ .

É essa competição entre o abaixamento médio da energia  $-B/4$ , causado pela delocalização, e o custo de correlação  $U/4$  devido às duplas localizações que explica a transição metal-isolante induzida pela interação elétron-elétron. A condição para obter a localização induzida dos pacotes de onda eletrônicos — um isolante de Mott — é que a energia de correlação entre os elétrons seja maior que a largura de banda do sólido cristalino

$$U > B \quad . \quad (1.8)$$

## 1.4 Propriedades de transporte em materiais amorfos

Antes de abordar a transição metal-isolante induzida por desordem, é interessante discutir qualitativamente o papel da desordem na localização dos estados eletrônicos.

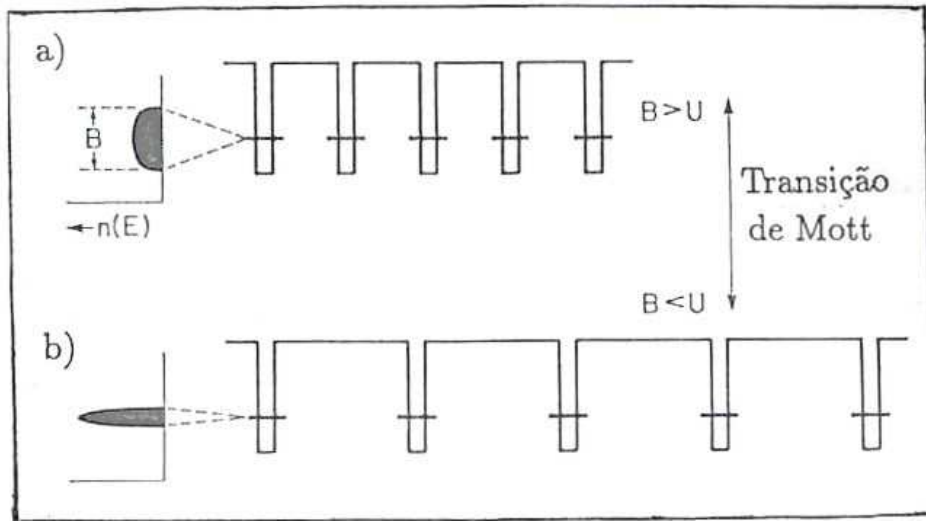


Figura 1.4: Transição de Mott. a) Se a largura da banda cristalina  $B$  for suficientemente maior que o custo energético de duplas ocupações dos orbitais eletrônicos  $U$ , o estado favorável ao sistema é delocalizado. b) Se a largura da banda cristalina  $B$  for suficientemente menor que o custo  $U$ , o estado localizado passa a ser energeticamente favorável e configura-se a localização induzida por correlação eletrônica.

As funções de onda de um elétron livre são representadas por onda planas, que se espalham por todo espaço. Quando é introduzida uma barreira de potencial, a função de onda será parcialmente refletida e parcialmente transmitida por essa barreira. Na presença de duas barreiras de potencial, a função de onda será refletida em cada uma das barreiras; as parcelas da função de onda refletidas e transmitidas podem gerar interferências construtivas e destrutivas dependendo da diferença de fase existente entre elas. A diferença de fase entre as parcelas refletidas e transmitidas é influenciada tanto pela intensidade das barreiras de potencial como pela distância entre estas.

Se considerarmos um potencial como do modelo de Bloch, com barreiras de mesma intensidade e posicionadas em uma rede periódica, vimos que pode-se provar que as sucessivas interferências levam à formação de estados eletrônicos espalhados por todo o



sistema.

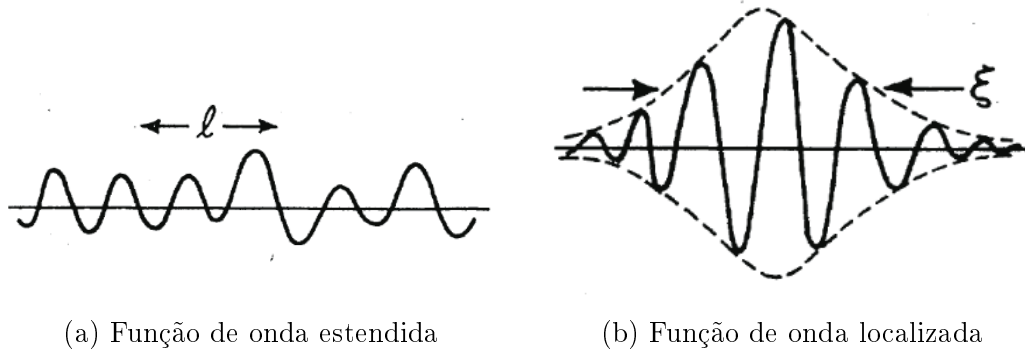


Figura 1.5: (a) Função de onda estendida. O livre caminho médio  $l$  é o comprimento de coerência quando o grau de desordem é fraco. (b) Função de onda localizada.  $\xi$  é a largura típica do pacote de onda, e também chamado de comprimento de localização.

No caso de um potencial aleatório, que pode ser representado por barreiras de potencial posicionadas aleatoriamente e/ou de intensidades aleatórias, a função de onda do elétron sofrerá sucessivas reflexões sucessivas, que não mantêm coerência de fase entre si. Se o grau de desordem for fraco a função de onda ainda será estendida (comportamento metálico), porém perde coerência de fase após múltiplas reflexões, como na Figura 1.5a. Se o grau de desordem for forte, as interferências destrutivas induzem uma localização exponencial<sup>4</sup> da função de onda em torno de uma pequena região do espaço, de modo que se valor é desprezível fora dele (comportamento isolante), conforme a Figura 1.5b. Para um grau de desordem intermediário pode ocorrer uma transição metal-isolante. Essa forma de transição metal-isolante é usualmente chamada de transição de Anderson em homenagem a P. W. Anderson, cujos estudos foram fundamentais na compreensão deste fenômeno.

<sup>4</sup>Uma função de onda é dita exponencialmente localizada quando a probabilidade de localizar uma partícula a uma distância  $r$  do centro do pacote decai exponencialmente, e tem-se  $\psi(r) \propto \exp(-r/\xi)$ , onde  $\xi$  é o comprimento de localização.

## 1.5 Modelo de Anderson

P. W. Anderson apresentou em 1958 [11] um modelo de importância fundamental para a compreensão do papel da desordem sobre a evolução das funções de onda eletrônicas nos sólidos. Neste modelo a desordem é incluída por meio de uma aleatoriedade no potencial de interação elétron-íon: nesse potencial os íons encontram-se igualmente espaçados, como no modelo de Bloch, mas as profundidades de cada poço de potencial são escolhidas aleatoriamente dentro de uma faixa de energia de largura  $W$ , chamada largura da desordem.

O Hamiltoniano de Anderson pode ser expresso numa representação de segunda quantização por

$$\hat{H} = \sum_i E_i \hat{C}_i^\dagger \hat{C}_i + \sum_{i \neq j} T_{ij} \hat{C}_i^\dagger \hat{C}_j \quad . \quad (1.9)$$

Nessa expressão,  $E_i$  é a energia do  $i$ -ésimo sítio,  $T_{ij}$  é a integral de transferência entre os sítios  $i$  e  $j$  (também chamada de amplitude de *hopping*) e  $\hat{C}_i^\dagger$  e  $\hat{C}_i$  são, respectivamente, os operadores de criação e destruição do elétron no sítio  $i$ . A desordem característica do modelo é introduzida na escolha aleatória dos  $E_i$  dentro da largura de desordem  $W$ . É importante salientar que a interação Coulombiana é desprezada nesse Hamiltoniano.

Para determinar a dinâmica eletrônica do modelo devemos solucionar a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano de Anderson (1.9). Uma maneira simples de proceder é escrever os auto-estados da equação de Schrödinger na base das funções de Wannier,  $\psi = \sum_i a_i \phi_i$ , onde  $\phi_i$  representa a função de onda de um elétron localizado no sítio  $i$ . Se  $\psi$  é um estado estacionário com energia  $E$  teremos  $\hat{H}\psi = E\psi$  e

$$Ea_i = E_i a_i + \sum_j T_{ij} a_j \quad . \quad (1.10)$$

No caso de  $\psi$  representar um estado não-estacionário, os coeficientes obedecerão à equa-

ção

$$-i\hbar\dot{a}_i = E_i a_i + \sum_j T_{ij} a_j \quad . \quad (1.11)$$

Um caso particular importante é o chamado caso cristalino, limite do modelo de Anderson quando  $W = 0$  (as energias  $E_i$  são todas iguais). Podemos supor que os potenciais encontram-se distribuídos sobre uma rede regular, que as amplitudes de hopping possuem uma mesma intensidade  $T$  e existem apenas entre os  $z$  primeiros vizinhos. Com essas aproximações, a equação de Schrödinger dependente do tempo (1.10) torna-se

$$E a_i = E_i a_i + T \sum_{j=1}^z T_{ij} a_{i+j} \quad . \quad (1.12)$$

Como nesse caso particular as energias  $E_i$  são idênticas, podemos fazer  $E_i = 0$  por simplicidade. No caso unidimensional, a eq. (1.12) se reduz a

$$E a_i = T(a_{i-1} + a_{i+1}) \quad . \quad (1.13)$$

A eq. (1.13) pode ser solucionada por exponenciais complexas da forma  $a_n = a_0 \exp(ink)$ ; daí decorre que a auto-energia de  $\psi$  é dada por

$$E = 2T \cos k \quad , \quad (1.14)$$

o que corresponde à banda cristalina da teoria de Bloch ( $-2T < E < 2T$ ), que para o caso unidimensional vale  $B = 4T$ . Pode-se mostrar que, num caso mais geral, a largura de banda cristalina de uma rede de dimensão  $d$ , com número de coordenação  $z$ , é  $B = 2zT$ .

Outra forma de estudar a dinâmica eletrônica no modelo de Anderson é integrando diretamente a eq. (1.11). Podemos considerar como condição inicial o elétron localizado no sítio  $m$ , de forma que  $|a_m(t=0)|^2 = 1$  e  $|a_i(t=0)|^2 = 0$  para  $i \neq m$ . Se após um longo período de tempo a probabilidade de retorno à origem for  $|a_m(t \rightarrow \infty)|^2 = 0$  o elétron terá

se difundido pela rede, o que caracteriza um *estado delocalizado*. Se  $|a_m(t \rightarrow \infty)|^2 \neq 0$ , o elétron não terá se difundido completamente pela rede e pode ser encontrado nas vizinhanças do sítio  $m$ , o que caracteriza um *estado localizado*. Uma forma de efetuar a integração numérica da eq. (1.11) é usar o método de Runge-Kutta [12; 13].

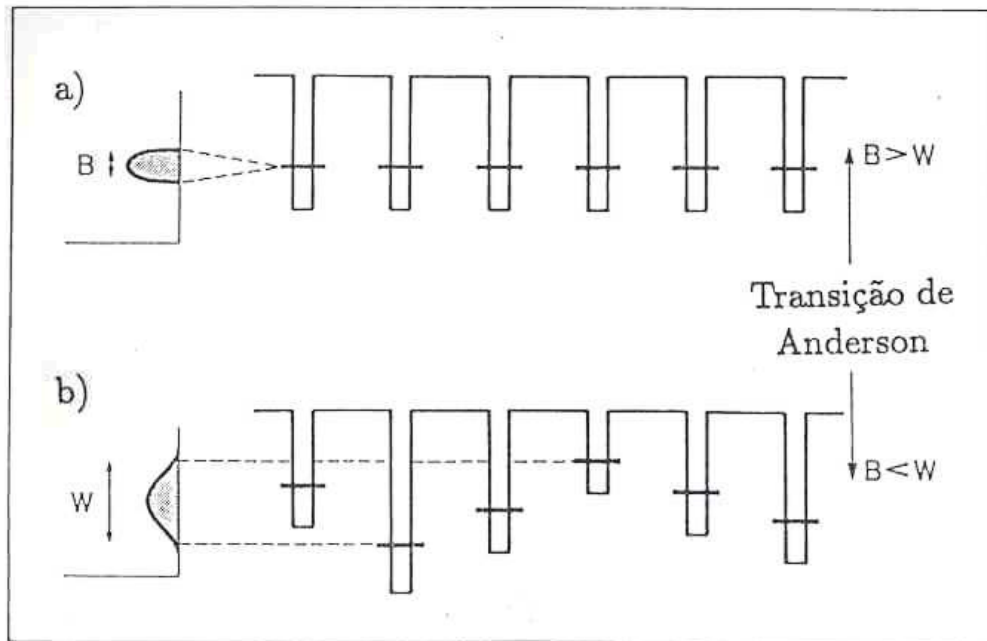


Figura 1.6: Transição de Anderson. a) Potencial cristalino periódico com largura de banda  $B$ . b) Potencial aleatório com largura  $W$ . Quando a largura de desordem  $W$  superar a largura de banda cristalina  $B$  ocorre a localização induzida por desordem.

O problema sem simplificações foi abordado por Anderson usando teoria da perturbação, usando  $W$  como uma perturbação em um caso e  $T_{ij}$  como perturbação em outro. Anderson demonstrou com esse modelo que há uma transição entre estados eletrônicos estendidos para localizados (transição metal-isolante) induzida pela desordem no potencial (transição de Anderson), se  $W/B$  for suficientemente grande. O critério qualitativo para a ocorrência da Transição de Anderson é

$$W > B \quad . \quad (1.15)$$

Este critério acima descreve qualitativamente a transição de Anderson em sistemas de alta dimensionalidade mas falha em baixas dimensões. Efeitos de desordem são particularmente fortes em sistemas unidimensionais para os quais todos os estados eletrônicos são exponencialmente localizados para qualquer grau de desordem, exceto em alguns modelos específicos que incorporam correlações na distribuição de desordem ou acoplamentos de longo alcance.

## 1.6 Interação elétron-fônon

Os modelos de condução apresentados nas seções anteriores assumem que os íons dos sólidos cristalinos permanecem fixos nos sítios da rede de Bravais. Apesar de ser uma hipótese um tanto artificial, vimos que muitas previsões satisfatórias foram obtidas com esses modelos.

Entretanto, para obter uma descrição dos sólidos ainda mais próxima da realidade, é necessário relaxar essa hipótese e incluir no Hamiltoniano do sistema termos devido ao movimento dos íons. Uma aproximação usualmente feita é assumir que cada um dos íons oscila, com pequena amplitude, em torno de um ponto de equilíbrio, que se situam nos sítios da rede de Bravais (*aproximação harmônica*).

Ao considerar a possibilidade de movimento dos íons, torna-se necessário levar também em consideração a existência de modos vibracionais de toda a rede (isto é, de fônons) e incluir no estudo o espalhamento das funções de onda eletrônicas por esses modos de vibração. Essa nova interação do elétron é usualmente chamada *interação elétron-fônon*.

O problema das interações entre os elétrons de condução e as vibrações da rede em sólidos apresenta enorme complexidade e boa parte do progresso experimentado nesse problema é baseado no uso da *aproximação adiabática*, também chamada aproximação de Born-Oppenheimer [14; 15].

A aproximação adiabática baseia-se no argumento de que as forças de interação (Cou-

lombiana) entre elétrons e íons possuem a mesma ordem de magnitude e, portanto, as variações de momento linear em ambos também são da mesma ordem. Como a massa dos íons é muito maior que a dos elétrons, estes devem se mover com uma velocidade muito maior. Desta forma pode-se assumir que, dada uma configuração espacial dos íons, os elétrons rapidamente relaxam para o estado fundamental correspondente. A importância da aproximação adiabática está em permitir separar o problema complexo da interação elétron-fônon em dois problemas, um referente ao movimento de vibração (ou rotacional) dos íons e outro ao movimento eletrônico, deixando apenas uma interação residual entre íons e elétrons. A demonstração matemática dessa propriedade pode ser encontrada nas referências [16; 17].

Foi observado por diversos pesquisadores que a interação elétron-fônon também pode ser uma fonte de localização do pacote de onda eletrônico [18–22], através do fenômeno de *self-trapping*, ou auto-armadilhamento. Um modelo particularmente esclarecedor do fenômeno de self-trapping em sólidos, a exemplo do modelo de Anderson para o estudo da influência da desordem, é a equação não-linear discreta de Schrödinger, que será abordada no capítulo seguinte.

## Capítulo 2

# Equação Não-Linear Discreta de Schrödinger

### 2.1 Introdução

Um importante problema em física do estado sólido trata-se do estudo de fenômenos de transporte eletrônico em meios não-lineares. Um fenômeno não-linear especialmente importante nesse contexto é o da interação forte entre as vibrações da rede e os elétrons — conhecido como interação elétron-fônon.

Uma estratégia para estudar os efeitos da interação elétron-fônon tem sido modelar a dinâmica eletrônica através de equações de evolução quânticas discretas não-lineares. Uma equação muito encontrada na literatura, que se presta à estratégia acima descrita, é a *equação não-linear discreta de Schrödinger* (DNLSE<sup>1</sup>):

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad . \quad (2.1)$$

A DNLSE na forma acima descreve um modelo unidimensional de um cristal molecular,

---

<sup>1</sup>Discrete nonlinear Schrödinger equation.

interagindo com um elétron (ou mais genericamente, um éxciton) movendo-se por ele, onde o índice  $j$  percorre todos os sítios da rede ( $j = 1, \dots, N$ ),  $a_j(t)$  é a amplitude de probabilidade para o elétron ocupar o  $j$ -ésimo sítio na rede,  $V$  é um elemento da matriz de transferência (considerando apenas os primeiros vizinhos) e  $\chi$  parametriza a não-linearidade elétron-fônon.

Em alguns estudos, a DNLSE é apresentada sob uma forma alternativa,

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} - 2a_j + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad , \quad (2.2)$$

que pode ser obtida de (2.1) por meio da substituição  $a_j \rightarrow a_j \exp(-2iVt)$ .

Vale destacar que a DNLSE (2.1) é um caso particular da *equação de auto-armadilhamento discreta* (DSTE<sup>2</sup>) [23]

$$i \dot{a}_j + \chi |a_j|^2 a_j + \varepsilon \sum_k m_{jk} a_k = 0 \quad , \quad (2.3)$$

onde  $M = [m_{ij}]$  é uma matriz  $N \times N$  que descreve o acoplamento entre os sítios da rede. Com uma escolha apropriada da matriz  $M$  e considerando a energia  $\varepsilon = -V$ , podemos recuperar a DNLSE nas formas (2.1) ou (2.2).

Um fenômeno muito importante que surge nos modelos descritos pela DNLSE (2.1) é o *auto-armadilhamento*, ou *self-trapping*, do pacote eletrônico. Nesse regime, que se estabelece quando o parâmetro de não-linearidade  $\chi$  supera um valor crítico, um pacote de onda eletrônico inicialmente localizado não mais evolui para configuração espalhada por todos os sítios, ficando confinado a uma região limitada próxima ao sítio inicial. Temos um fenômeno de localização induzida por uma não-linearidade.

O estudo da equação não-linear discreta de Schrödinger tem uma longa e interessante história, tendo sido “redescoberta” independentemente em campos diversos da Física por diferentes pesquisadores. O leitor interessado pode encontrar uma boa introdução ao

---

<sup>2</sup>Discrete Self-Trapping equation.



assunto em um artigo de Eilbeck e Johansson [24].

O primeiro pesquisador a derivar a DNLSE (2.1), ainda que em sua forma estacionária, foi Holstein em 1959, em seu modelo do movimento de polarons<sup>3</sup> em cristais moleculares [18].

Uma nova motivação para o estudo da DNLSE (2.1) surgiu na bioquímica, com os estudos de Davydov em 1973 sobre transporte energético em estruturas  $\alpha$ -hélice de proteínas [19]. Davydov sugeriu que excitações<sup>4</sup> (vibracionais) de grupos peptídicos 1-amido (oscilações da ligação CO), localizados ao longo da  $\alpha$ -hélice, interagem com fônons da própria  $\alpha$ -hélice, distorcendo-a; essa nova configuração, entretanto, interage novamente via fônon com os grupos peptídicos excitados, podendo aprisionar a excitação (self-trapping).

Na década de 1980, o desenvolvimento da teoria dos modos locais de vibração em moléculas pequenas [20], em físico-química, foi outro ramo a utilizar a equação não-linear discreta de Schrödinger.

Posteriormente, nos anos 1990, a DNLSE foi utilizada como modelo em estudos sobre modos localizados intrínsecos (“discrete breathers”) em cadeias de osciladores anarmônicos acoplados [25–27].

Mais recentemente, a equação não-linear discreta de Schrödinger tem sido aplicada com sucesso em dois novos contextos, que têm atraído bastante atenção: em óptica não-linear, como modelo para guias de onda acoplados, e em condensados de Bose-Einstein (BECs<sup>5</sup>).

Jensen, em 1982, já havia sugerido o uso da DNLSE (2.1) em sua forma de dímero ( $j = 2$ ) como modelo de dois guias de onda acoplados [28], em óptica não-linear. Posteriormente, essa estratégia foi estendida para descrever a auto-focalização (self-focusing) em matrizes de guias de onda acopladas [29] e, dado o sucesso dessa abordagem, muitos

---

<sup>3</sup>*Polaron* designa uma quasipartícula movendo-se em um cristal, composta por uma partícula carregada (elétron) e uma região de polarização induzida por ela (deformação da rede).

<sup>4</sup>Davydov solitons.

<sup>5</sup>Bose-Einstein condensates.

trabalhos posteriores seguiram propondo aplicações em óptica não-linear derivadas de propriedades intrínsecas da DNLSE. A partir de 1998, muitos trabalhos experimentais comprovaram previsões teóricas baseadas na DNLSE em guias de onda acoplados, como por exemplo a existência de sólitons espaciais [30] e sólitons discretos propagantes [31].

Já no contexto do estudo de condensados de Bose-Einstein, o primeiro uso (segundo Eilbeck e Johansson [24]) da equação não-linear discreta de Schrödinger foi para, na forma de dímero, modelar dois BECs fracamente acoplados aprisionados em um potencial de duplo poço [32]. Devido ao progresso em experimentos de condensados de Bose-Einstein aprisionados em potenciais periódicos [33], um movimento semelhante ao ocorrido em óptica não-linear se seguiu, com a DNLSE sendo proposta como modelo para o referido sistema [34] e diversos fenômenos inspirados em propriedades da dinâmica da DNLSE — como a existência de sólitons/breathers discretos, por exemplo — foram propostos em trabalhos posteriores [34–36]. Recentemente, alguns desses fenômenos obtiveram comprovação experimental [37–39], ainda que sob certas restrições.

## 2.2 Demonstração da equação não-linear discreta de Schrödinger

A equação não-linear discreta de Schrödinger, conforme visto na seção 2.1, foi utilizada como modelo por diversos pesquisadores em diversas áreas da Física, como física da matéria condensada (transporte em cristais moleculares [18], modos em cadeias de osciladores acoplados [25–27] e condensados de Bose-Einstein confinados [32–39]), bioquímica [19] e óptica não-linear [28–31].

A demonstração da DNLSE 2.1 que se segue baseou-se no modelo do trabalho de Holstein [18] (propagação de um polaron em um cristal molecular). Uma discussão da DNLSE nos problemas de guias de ondas não-lineares acoplados (óptica não-linear) e de bósons interagentes confinados em um potencial externo (que pode ser estendido ao

estudo de BECs em redes ópticas) pode ser encontrada em [40].

Neste modelo, aproximamos o meio cristalino molecular por uma rede unidimensional de  $N$  sítios diatômicos; a cada  $j$ -ésimo sítio está associado uma variável  $x_j$  dada pela variação dos dois núcleos da posição de equilíbrio ( $x_j$  efetivamente é um grau de liberdade vibracional). O Hamiltoniano do sistema, na segunda quantização [41], é dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \sum_{j=1}^N \hat{P}_j^2 + \frac{M\omega^2}{2} \sum_{j=1}^N \hat{X}_j^2 + V \sum_{j=1}^N (\hat{C}_j^\dagger \hat{C}_{j+1} + \hat{C}_{j+1}^\dagger \hat{C}_j) + E \sum_{j=1}^N \hat{X}_j \hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j \quad , \quad (2.4)$$

onde  $\hat{X}_j$  é o operador relacionado ao grau vibracional  $x_j$  do  $j$ -ésimo sítio,  $\hat{P}_j \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$  é o operador momentum associado a essa mesma variável,  $\hat{C}_j^\dagger (\hat{C}_j)$  é o operador referente à criação (destruição) de um elétron no  $j$ -ésimo sítio,  $V$  é o elemento de matriz (aqui consideramos apenas os primeiros vizinhos) e  $E$  é um parâmetro de energia que, multiplicado por  $x_j$ , resulta na energia eletrônica no sítio  $j$ . Na eq. (2.4), os quatro termos representam, respectivamente, a energia cinética da rede, a energia potencial (vibracional) da rede, a energia de hopping ao mover o elétron entre sítios adjacentes e o acoplamento entre o elétron e as vibrações da rede (interação elétron-fônon).

Resolveremos esse problema na primeira quantização. Um estado neste sistema pode ser representado como uma superposição de funções de onda “moleculares” localizadas  $\phi_j$ :

$$\psi(\mathbf{r}, x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N a_j(x_1, \dots, x_N) \phi_j(\mathbf{r} - j\mathbf{a}, x_j) \quad . \quad (2.5)$$

Cada função de onda  $\phi_j(\mathbf{r} - j\mathbf{a}, x_j)$  está localizada sobre o  $j$ -ésimo sítio da rede ( $\mathbf{a}$  é o vetor da rede de Bravais) e depende do valor da coordenada  $x_j$ . Os coeficientes  $a_j(x_1, \dots, x_N)$  das funções de onda são, cada um, dependentes de todas as coordenadas internucleares.

Nesta demonstração, faremos uso da chamada *aproximação adiabática*, que se fun-

damenta na ideia de que as vibrações moleculares nos sítios da rede, descritas pelos  $x_j$ , alcançam o equilíbrio numa escala de tempo muito inferior à escala da evolução do elétron [22]. Para os nossos fins, isso significa que podemos ignorar a energia cinética da rede e minimizar as energias potenciais vibracional e eletrônica [18].

Devemos calcular o valor médio de  $\hat{H}$  pois ele será tomado como o Hamiltoniano na primeira quantização  $H_1$ , e a partir dele será derivada a equação para o problema (usando o formalismo Hamiltoniano). Para essa finalidade, é útil determinar  $\hat{H}\psi$ :

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \sum_m \left( \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 \right) \sum_j a_j \phi_j + V \sum_j (a_{j+1} \phi_j + a_j \phi_{j+1}) + E x_j \sum_j a_j \phi_j \\ &= \sum_j \left[ \sum_m \left( \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 \right) a_j + V(a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j a_j \right] \phi_j \quad .\end{aligned}\quad (2.6)$$

Tomando o complexo conjugado de (2.5),  $\psi^* = \sum_i a_i^* \phi_i^*$ , temos

$$\begin{aligned}\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\mathbf{r} &= \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 \left( \sum_{ij} a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j \, d\mathbf{r} \right) + \\ &\quad + V \left( a_i^* (a_{j+1} + a_{j-1}) \int \phi_i^* \phi_j \, d\mathbf{r} \right) + \\ &\quad + E \left( x_j a_i^* a_j \int \phi_i^* \phi_j \, d\mathbf{r} \right) \quad .\end{aligned}\quad (2.7)$$

Se assumirmos nulas as integrais de overlap,

$$\int \phi_i^* \phi_j \, d\mathbf{r} = 0 \quad , \text{ se } i \neq j, \quad (2.8)$$

e considerarmos normalizadas tanto as funções de onda “moleculares” quanto a função de onda do estado,

$$\int \phi_i^* \phi_j \, d\mathbf{r} = 1 \quad , \text{ se } i = j, \quad (2.9)$$

$$\int \psi^* \psi \, d\mathbf{r} = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_j |a_j|^2 = 1 \quad , \quad (2.10)$$

podemos simplificar a expressão do valor médio de  $\hat{H}$  (2.7), que é definido como o Hamiltoniano na primeira quantização:

$$H_1 \equiv \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 + \sum_j \left[ V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j |a_j|^2 \right] . \quad (2.11)$$

Como etapa da aproximação adiabática, ainda é necessário calcular os  $x_j$  tal que seus valores minimizem a energia  $H_1$ . Diferenciando (2.11) em relação a uma variável  $x_p$  e incluindo a conservação da norma (2.10) através de um multiplicador de Lagrange obtemos, após um rearranjo dos índices dos somatórios,

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_1}{\partial x_p} &= M\omega^2 x_p + E |a_p|^2 + \\ &+ \sum_j \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} \left( E x_j a_j + V(a_{j+1} + a_{j-1}) - \lambda a_j \right) + \\ &+ \sum_j \frac{\partial a_j}{\partial x_p} \left( E x_j a_j^* + V(a_{j+1}^* + a_{j-1}^*) - \lambda a_j^* \right) . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Usando a equação de Schrödinger independente do tempo,  $\hat{H}\psi = E'\psi$ , e a equação (2.6), pode-se provar que

$$\begin{aligned} E' a_j^{(*)} &= \sum_m \left( \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 \right) a_j^{(*)} + V(a_{j+1}^{(*)} + a_{j-1}^{(*)}) + E x_j a_j^{(*)} \\ \Rightarrow \left( E' - \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 \right) a_j^{(*)} &= V(a_{j+1}^{(*)} + a_{j-1}^{(*)}) + E x_j a_j^{(*)} . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Então, substituindo (2.13) em (2.12), obtemos

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_p} = M\omega^2 x_p + E |a_p|^2 + \left( E' - \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 - \lambda \right) \sum_j \left( \frac{\partial a_j^*}{\partial x_p} a_j + a_j^* \frac{\partial a_j}{\partial x_p} \right) .$$

O último termo da expressão acima é, devido à conservação da norma (2.10), igual a

zero, e a expressão (2.12) é reduzida a

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_p} = M\omega^2 x_p + E |a_p|^2 \quad . \quad (2.14)$$

Para minimizar a energia  $H_1$ , os valores  $x_p$  devem ser tais que as derivadas  $\partial H_1/\partial x_p$  sejam nulas. Logo, a partir da equação (2.14), podemos calcular esses  $x_p$ :

$$x_p = -\frac{E |a_p|^2}{M\omega^2} \quad . \quad (2.15)$$

Substituindo os  $x_p$  (2.15) na expressão para  $H_1$  (2.11), encontramos a expressão final para o Hamiltoniano:

$$H_1 = \sum_j \left[ -\frac{E^2}{2M\omega^2} |a_j|^4 + V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) \right] \quad . \quad (2.16)$$

Finalmente, usando as relações canônicas

$$i \dot{a}_j = \frac{\partial H_1}{\partial a_j^*} \quad \text{e} \quad i \dot{a}_j^* = -\frac{\partial H_1}{\partial a_j} \quad , \quad (2.17)$$

podemos determinar a equação não-linear discreta de Schrödinger

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad , \quad (2.18)$$

com  $\chi$ , o parâmetro que modula a não-linearidade, definido por

$$\chi = \frac{E^2}{M\omega^2} \quad . \quad (2.19)$$

É importante ressaltar que esse modelo possui duas quantidades conservadas: *i*) a Energia do sistema e *ii*) a norma (2.10) da função de onda do elétron. Segundo o Teorema de Noether, cada quantidade conservada em um problema físico está associada

a uma simetria do problema. A conservação da Energia está relacionada à simetria de invariância temporal do Hamiltoniano  $H_1$  (2.16), enquanto a conservação da norma decorre da invariância do Hamiltoniano quanto a transformações de fase dos coeficientes da função de onda ( $a_j \rightarrow a_j \exp(i\varepsilon)$ ).

Como consequência do fato de serem duas as quantidades conservadas, as equações desse sistema (2.18) são integráveis — isto é, apresentam soluções analíticas — somente até dois graus de liberdade,  $N = 2$ , o caso do dímero. O caso particular do dímero obedecendo a DNLSE, cujas soluções  $a_1(t)$  e  $a_2(t)$  podem ser expressas em termos de funções elípticas Jacobianas [21; 28], é um exemplo bastante instrutivo dos fenômenos derivados da DNLSE (como o self-trapping) e será estudado na próxima sessão.

## 2.3 Evolução temporal de um dímero quântico discreto e adiabático

Este problema foi estudado originalmente por Kenkre e Campbell [21]. Nesta seção estudaremos o transporte eletrônico em um dímero adiabático com interação elétron-fônon do tipo proposto por Holstein — cujo Hamiltoniano é descrito pelo último termo da eq. (2.4) — e obteremos soluções analíticas para a probabilidade de ocupação dos sítios.

A dinâmica eletrônica nesse dímero obedece a equações acopladas do tipo DNLSE (2.1):

$$i \dot{a}_1 = Va_2 - \chi |a_1|^2 a_1 \quad \text{e} \quad (2.20)$$

$$i \dot{a}_2 = Va_1 - \chi |a_2|^2 a_2 \quad . \quad (2.21)$$

Nestas equações,  $a_1(t)$  e  $a_2(t)$  são as amplitudes de probabilidade de o elétron ocupar respectivamente os sítios 1 e 2,  $V$  é o elemento da matriz de mudança intersítios e  $\chi$  é o

parâmetro que modula a não-linearidade subjacente à interação elétron-fônon.

A primeira etapa é calcular, a partir da eq. (2.1), a equação de Liouville-Von Neumann correspondente para os elementos da matriz densidade. Como consideramos o elétron do dímero em um estado puro, a matriz densidade é dada por  $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ , onde  $|\Psi\rangle$  é o vetor de estado desse elétron, e os elementos de matriz são dados por

$$\rho_{mn} = \langle m|\Psi\rangle\langle\Psi|n\rangle = a_m a_n^* \quad . \quad (2.22)$$

Logo, temos

$$\dot{\rho}_{mn} = \dot{a}_m a_n^* + a_m \dot{a}_n^* \quad , \quad (2.23)$$

e, substituindo a eq. (2.1) e seu complexo conjugado em (2.23), encontramos a expressão

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{mn} = & -iV(a_{m+1} + a_{m-1}) a_n^* + i\chi |a_m|^2 a_m a_n^* + \\ & + iV a_m (a_{n+1}^* + a_{n-1}^*) - i\chi |a_n|^2 a_m a_n^* \quad , \end{aligned}$$

que, reescrita em termos dos elementos da matriz densidade, resulta na equação de Liouville-Von Neumann

$$\dot{\rho}_{mn} = -iV(\rho_{m+1n} + \rho_{m-1n} - \rho_{mn+1} - \rho_{mn-1}) + i\chi(\rho_{mm} - \rho_{nn}) \rho_{mn} \quad . \quad (2.24)$$

O próximo passo será encontrar, a partir da eq. (2.24), a equação diferencial para a probabilidade  $p(t) \equiv |a_1(t)|^2 - |a_2(t)|^2 = \rho_{11} - \rho_{22}$ , que descreve efetivamente a dinâmica do elétron no dímero.

Para o caso do dímero, é fácil obter o seguinte conjunto de equações:

$$\dot{p} = -2iV(\rho_{21} - \rho_{12}) \quad , \quad (2.25)$$

$$\frac{d(\rho_{21} - \rho_{12})}{dt} = -2iVp - i\chi p(\rho_{21} + \rho_{12}) \quad , \quad (2.26)$$



$$\frac{d(\rho_{21} + \rho_{12})}{dt} = -i\chi p (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad . \quad (2.27)$$

Substituindo (2.25) em (2.27), obtemos

$$\frac{d(\rho_{21} + \rho_{12})}{dt} = \frac{\chi}{2V} p \dot{p} = \frac{\chi}{4V} \dot{p}^2 \quad . \quad (2.28)$$

Diferenciando a eq. (2.25) e substituindo a eq. (2.26) no resultado, encontramos

$$\ddot{p} = -4V^2 p - 2\chi V p (\rho_{21} + \rho_{12}) \quad . \quad (2.29)$$

Integrando a eq. (2.28), encontramos

$$\begin{aligned} (\rho_{21} + \rho_{12}) &= (\rho_{21} + \rho_{12})(0) + \frac{\chi}{4V} \int_0^t \frac{d}{ds} (p^2) ds \\ &= (\rho_{21} + \rho_{12})(0) - \frac{\chi}{4V} p(0)^2 + \frac{\chi}{4V} p(t)^2 \quad , \end{aligned} \quad (2.30)$$

que, ao ser substituído em (2.29), resulta na equação para  $p(t)$  que procurávamos

$$\ddot{p} = Ap - Bp^3 \quad , \quad (2.31)$$

onde

$$A = \frac{\chi^2}{2} p(0)^2 - 4V^2 - 2V\chi(\rho_{21} + \rho_{12})(0) \quad \text{e} \quad B = \frac{\chi^2}{2} \quad . \quad (2.32)$$

De posse da equação diferencial para a probabilidade  $p(t)$  (2.31), podemos fazer um estudo detalhado da influência do parâmetro de não-linearidade  $\chi$  na dinâmica eletrônica no dímero. Neste estudo, simplificamos a situação considerando que a condição inicial do dímero é com o elétron localizado no sítio 1, o que implica  $p(0) = 1$  e  $\rho_{21} = \rho_{12} = 0$ , reduzindo (2.32) a

$$A = \frac{\chi^2}{2} - 4V^2 \quad \text{e} \quad B = \frac{\chi^2}{2} \quad . \quad (2.33)$$

### 2.3.1 Caso $\chi = 0$

Quando  $\chi = 0$ , teremos  $A = -4V^2$  e  $B = 0$ , e a eq. (2.31) torna-se

$$\ddot{p} = -4V^2 p \quad , \quad (2.34)$$

o que implica num comportamento senoidal para  $p(t)$  (ver Figura 2.1)

$$p(t) = \cos(2Vt) \quad . \quad (2.35)$$

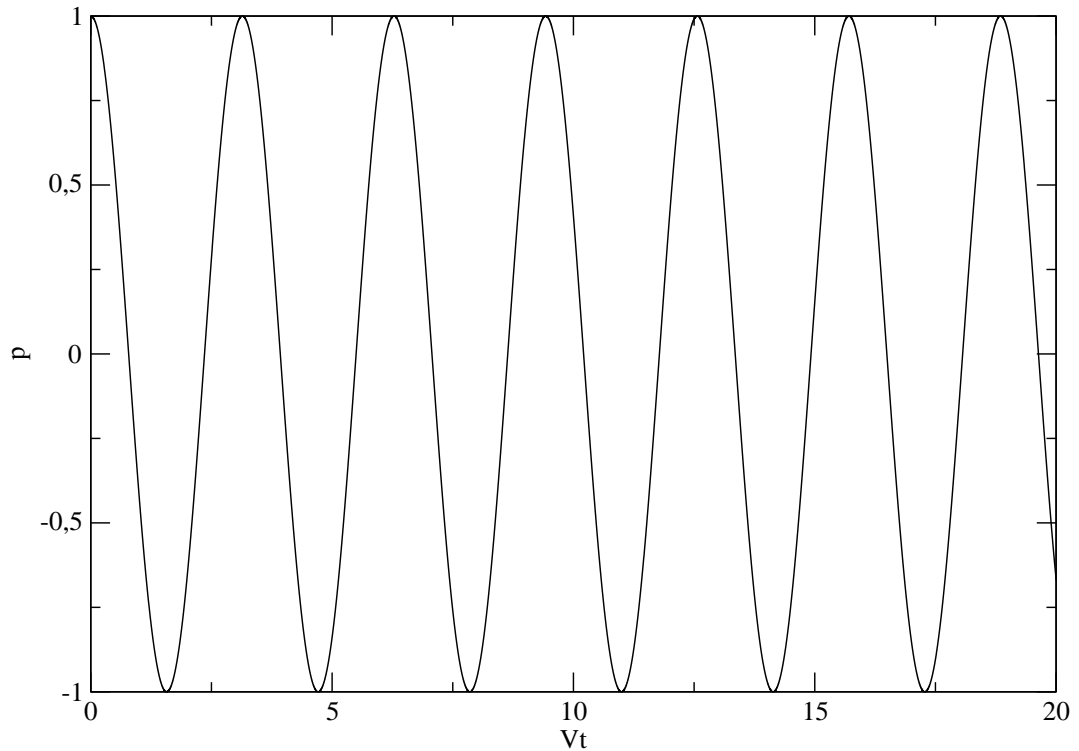


Figura 2.1: Diferença das probabilidades de ocupação dos dois sítios em função de  $Vt$ , no dímero adiabático, para  $\chi/4V = 0$ : segue um padrão senoidal.

Concluimos, então, que em um dímero linear ( $\chi = 0$ ) o elétron oscila livremente entre os dois sítios, com um período  $T = \pi/V$ .

### 2.3.2 Caso $0 < \chi < 4V$

Para este caso, fazemos a substituição  $k = \chi/4V$  e a mudança de variável  $u = 2Vt$  na eq. (2.31), o que resulta na equação

$$\frac{d^2 p}{du^2} = -(1 - 2k^2)p - 2k^2 p^3 \quad . \quad (2.36)$$

A dinâmica do movimento do elétron é, então, descrita pela solução [42] da eq. (2.36)

$$p(t) = \text{cn} \left( u = 2Vt \middle| k = \frac{\chi}{4V} \right) \quad , \quad (2.37)$$

onde  $\text{cn}(u|k)$  é uma função elíptica de Jacobi.

A função  $\text{cn}$  possui, também, um padrão oscilatório entre 1 e  $-1$ , com um período dado por

$$T = 4K(k) \quad , \quad (2.38)$$

onde

$$K(k) \equiv \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}} \quad , \quad (2.39)$$

é uma integral elíptica do segundo tipo [43]. Quanto maior o valor de  $\chi$ , mais o padrão de oscilações de  $p(t)$  se afasta do perfil senoidal (ver Figura 2.2).

Dentro desse intervalo  $0 < \chi < 4V$ , há dois casos limite importantes.

#### Caso $\chi \ll 0$

Para  $\chi$  pequeno, podemos aproximar (2.37) pela expressão [44]

$$p(t) = \text{cn} \left( u = 2Vt \middle| k = \frac{\chi}{4V} \right) \approx \cos u + \frac{k^2}{4} \sin u (u - \sin u \cos u) \quad . \quad (2.40)$$

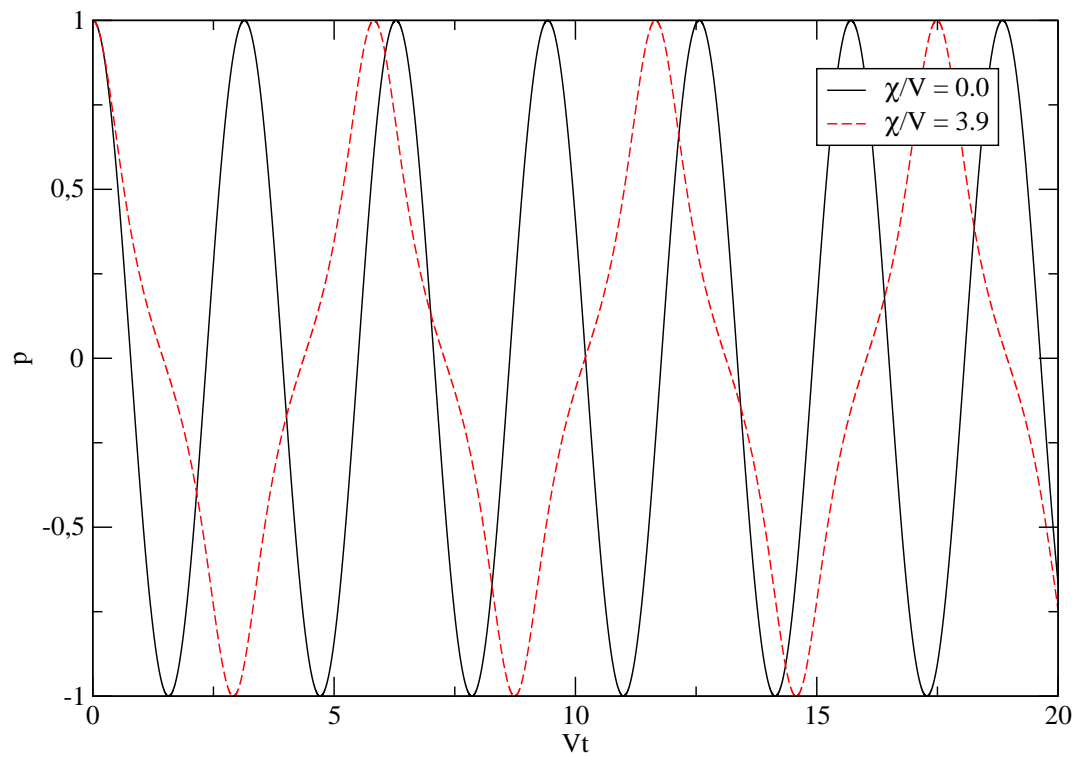


Figura 2.2: Diferença das probabilidades de ocupação dos dois sítios em função de  $Vt$ , no dímero adiabático, para os valores  $\chi/4V = 0$  e  $\chi/4V = 0,975$ : comparação do padrão trigonométrico ao padrão da função elíptica de Jacobi  $cn$ .

Nesse limite, a integral elíptica  $K(k)$  (2.39) pode ser aproximada pela seguinte expressão [43]

$$K(k) \approx \frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left( \frac{k}{2} \right)^2 \right] , \quad (2.41)$$

o que implica que o período  $T$  da oscilação de  $p(t)$  será

$$T \approx \frac{\pi}{V} \left[ 1 + \left( \frac{\chi}{8V} \right)^2 \right] . \quad (2.42)$$

**Caso  $\chi \rightarrow 4V_-$**

Nesse limite, a expressão (2.37) é aproximada por [44]

$$p(t) = \text{cn} \left( u = 2Vt \middle| k = \frac{\chi}{4V} \right) \approx \text{sech } u - \frac{1 - k^2}{4} (\sinh u \cosh u - u) \tanh u \text{sech } u . \quad (2.43)$$

À medida que  $\chi$  se aproxima de  $4V$ , o período de oscilação do elétron entre os sítios aumenta (ver Figura 2.3). Neste caso assintótico, é adequado fazer uma aproximação logarítmica de  $K(k)$ , que resulta num período de

$$T = \frac{1}{V} \ln \left\{ \frac{16}{[1 - (\chi/4V)^2]} \right\} . \quad (2.44)$$

### 2.3.3 Caso $\chi = 4V$

Para este caso podemos obter o valor de  $p(t)$  substituindo  $k = \chi/4V = 1$  na eq. (2.43):

$$p(t) = \text{sech} (2Vt) = \text{sech} \left( \frac{\chi t}{2} \right) . \quad (2.45)$$

O elétron, neste caso, começa o movimento localizado no sítio 1 mas rapidamente  $p(t)$  converge para 0, o que significa que ele ocupa os dois sítios do dímero com igual probabilidade.

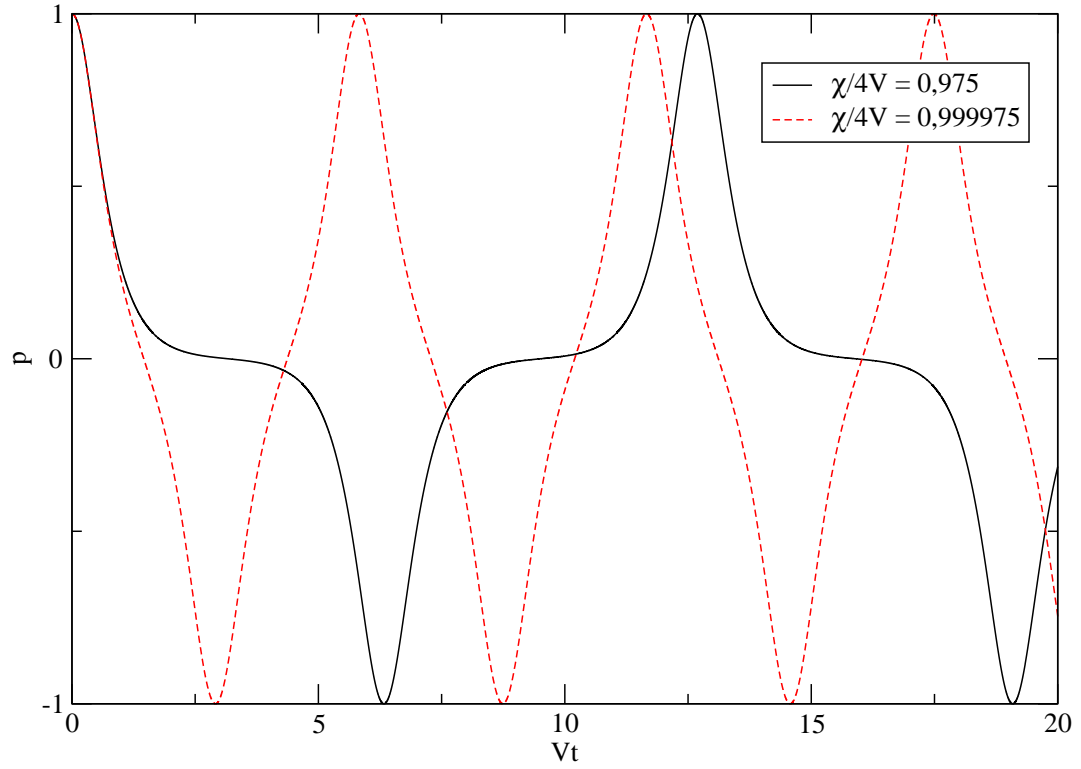


Figura 2.3: Diferença das probabilidades de ocupação dos dois sítios em função de  $Vt$ , no dímero adiabático, para os valores  $\chi/4V = 0,975$  e  $\chi/4V = 0,999975$ : à medida que  $\chi$  se aproxima do ponto de transição, o período de  $p(t)$  torna-se cada vez mais longo.

Este caso denota uma transição entre dois comportamentos dinâmicos distintos do elétron no dímero: *i*) o movimento livre do elétron, que como estudamos acontece no intervalo  $0 \leq \chi < 4V$ , *ii*) e o aprisionamento do elétron no sítio inicial (self-trapping) para  $\chi > 4V$ , que será estudado a seguir (ver Figura 2.4).

### 2.3.4 Caso $\chi > 4V$

Para o caso  $\chi/4V > 1$ , devemos fazer a substituição  $k' = 4V/\chi$  e a mudança de variável  $v = \chi t/2$  na eq. (2.31), resultando na equação

$$\frac{d^2 p}{dv^2} = (2 - k'^2)p - 2p^3 \quad , \quad (2.46)$$

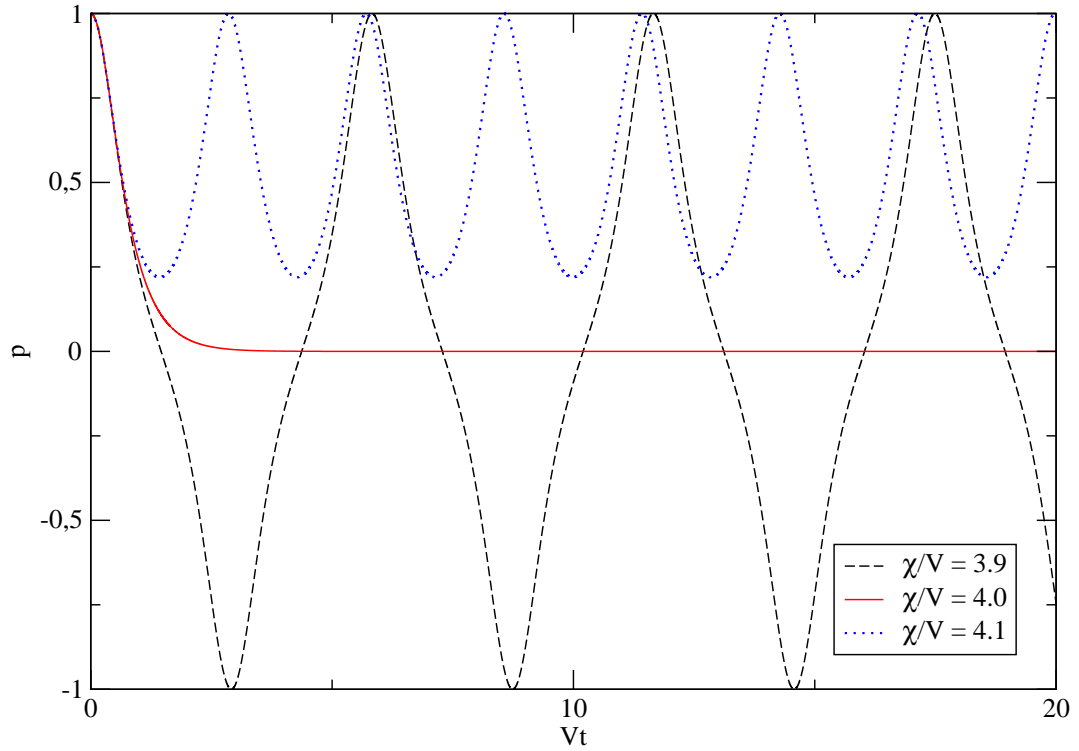


Figura 2.4: Estudo da diferença das probabilidades de ocupação dos dois sítios em função de  $Vt$ , no dímero adiabático, na transição entre o estado livre do elétron, quando  $\chi/4V < 1$ , e o estado auto-armadilhado do elétron (self-trapping), quando  $\chi/4V > 1$ . No valor exato da transição,  $\chi/4V = 1$ , o elétron fica igualmente distribuído entre os sítios e período de oscilação torna-se infinito.

cuja solução [42] é dada por

$$p(t) = \operatorname{dn} \left( v = \chi t/2 \middle| k' = \frac{4V}{\chi} \right) , \quad (2.47)$$

onde  $\operatorname{dn}(v|k')$  também é uma função elíptica de Jacobi.

A função  $\operatorname{dn}$  apresenta um comportamento oscilatório cujo limite superior é fixo e igual a 1 e cujo limite inferior varia em função do parâmetro  $k'$ : quando  $k' = 0$  o limite inferior será 0, e quanto maior for o valor de  $k'$  mais o limite inferior se aproxima de 1.

Desta maneira, a probabilidade  $p(t)$  nesse domínio de  $\chi$  jamais ultrapassa 0 e configura-se a dinâmica de self-trapping do elétron; e quanto maior for o valor de  $\chi$ , menor será a

amplitude de oscilação em torno do sítio 1 estará o elétron.

O período de oscilação, neste caso, é dado por

$$T = 4 K(k') \quad , \quad (2.48)$$

onde  $K(k')$  é também definida por (2.39).

No intervalo de interesse  $\chi > 4V$ , há dois limites importantes a serem considerados.

**Caso  $\chi \rightarrow 4V_+$**

Nesse limite, a equação (2.47) é aproximada por [44]

$$p(t) = \operatorname{dn} \left( v = \chi t/2 \middle| k' = \frac{4V}{\chi} \right) \approx \operatorname{sech} v + \frac{1 - k'^2}{4} (\sinh v \cosh v + v) \tanh v \operatorname{sech} v \quad . \quad (2.49)$$

As mesmas considerações feitas para o período de oscilação no caso  $\chi \rightarrow 4V_-$  valem aqui. Após realizar uma aproximação logarítmica de  $K(k')$ , determinamos que o período é dado por

$$T = \frac{4}{\chi} \ln \left\{ \frac{16}{[1 - (4V/\chi)^2]} \right\} \quad . \quad (2.50)$$

**Caso  $\chi \gg 4V$**

Para  $\chi$  grande, podemos aproximar (2.47) pela expressão [44]

$$p(t) = \operatorname{dn} \left( v = \chi t/2 \middle| k' = \frac{4V}{\chi} \right) \approx 1 - \frac{k'^2}{4} \sin^2 v \quad . \quad (2.51)$$

Como  $p(t)$  apresenta uma forma trigonométrica (ver Figura 2.5), não é difícil notar que o período das oscilações é dado por

$$T \approx \frac{2\pi}{\chi} \quad . \quad (2.52)$$



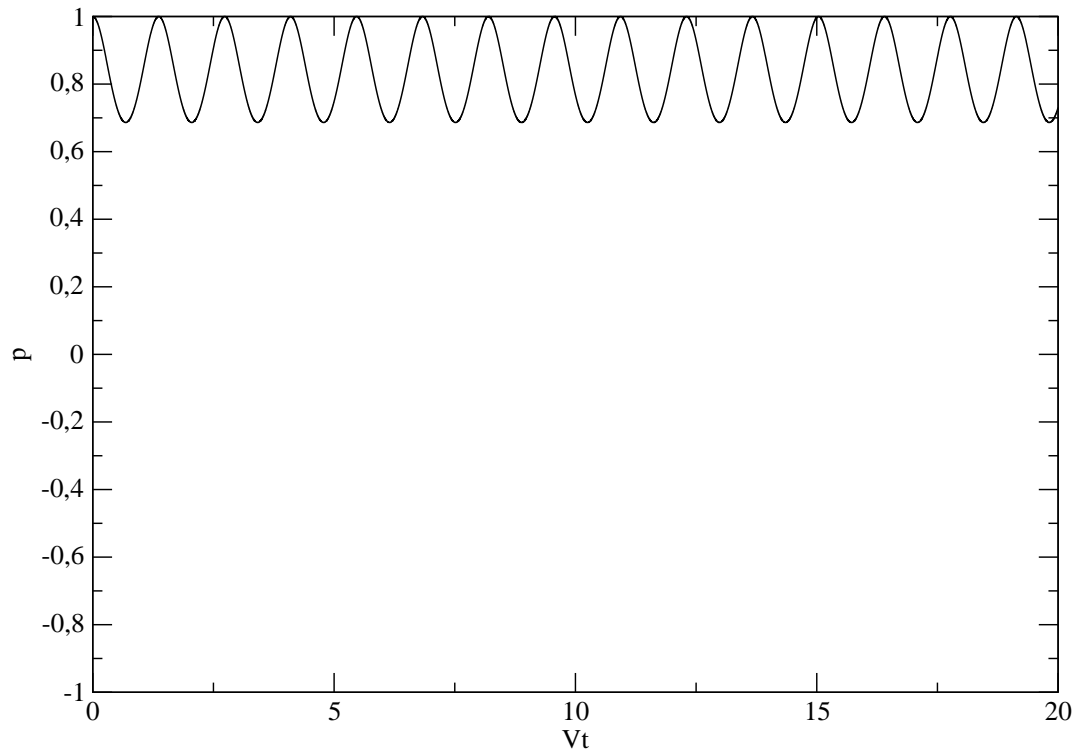


Figura 2.5: Diferença das probabilidades de ocupação dos dois sítios em função de  $Vt$ , no dímero adiabático, para  $\chi/4V = 1,375$ : para valores grandes de  $\chi$  se,  $p(t)$  recupera o padrão trigonométrico.

## 2.4 Equações da dinâmica eletrônica sem a aproximação adiabática

Conforme vimos até o presente momento, a equação não-linear discreta de Schrödinger tem sido de importância significativa no estudo de problemas de diversos campos da Física, por muitos anos. O sucesso desse modelo demonstra que a aproximação adiabática, assumida durante o cálculo da DNLSE (2.1), é uma boa aproximação para esses sistemas.

É importante lembrar que a aproximação adiabática se justifica pelo fato de as vibrações moleculares nos sítios da rede, descritas pelos  $x_j$ , alcançarem o equilíbrio muito rapidamente, numa escala de tempo inferior quando comparada à escala da evolução do

elétron. Kenkre e Wu [22] demonstraram (para o caso do dímero) que uma nova dinâmica eletrônica pode ser obtida se “flexibilizarmos” essa aproximação adiabática. Seguiremos essa sugestão e calcularemos as equações da dinâmica do sistema, sem fazer uso da aproximação adiabática.

Seguindo o procedimento usado na seção 2.2, devemos calcular o valor médio do operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  (2.4), o qual será tomado como Hamiltoniano na primeira quantização  $H_1$ . Em seguida, usaremos o formalismo Hamiltoniano para encontrar as equações da dinâmica. A função de onda eletrônica será representada na mesma base usada na seção 2.2 (2.5), de funções de onda “moleculares”, localizadas nos sítios da rede.

Considerando nulas as integrais de overlap (2.8) e normalizadas as funções de onda localizadas (2.9) e a do estado eletrônico (2.10), encontramos para o valor médio de  $\hat{H}$ :

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\mathbf{r} = -\frac{\hbar}{2M} \sum_m \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_m^2} \, d\mathbf{r} + \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 + \sum_j \left[ V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j |a_j|^2 \right] \quad (2.53)$$

que é o mesmo valor encontrado anteriormente (2.11), adicionado de um termo referente à energia cinética da rede.

A integral do primeiro termo de (2.53) pode ser reduzida por integração por partes,

$$\int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_m^2} \, d\mathbf{r} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \Big| - \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x_m} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \, d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

Seja assumindo condições periódicas de contorno, ou assumindo que o volume de integração é grande e  $\psi$  e  $\psi^*$  diminuem rapidamente nesse limite, temos que o primeiro termo da eq. (2.54) é nulo.

Logo, após reescrever a expressão (2.54) em termos dos coeficientes  $a_j$  das funções de onda localizadas e substituí-la na eq. (2.53), encontramos a expressão final do Hamilto-

niano na primeira quantização:

$$H_1 \equiv \sum_{jm} \left[ \frac{\hbar}{2M} \frac{\partial a_j^*}{\partial x_m} \frac{\partial a_j}{\partial x_m} \right] + \sum_m \frac{M\omega^2}{2} x_m^2 + \sum_j \left[ V a_j^* (a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j |a_j|^2 \right] . \quad (2.55)$$

Usando as relações canônicas,

$$x_m = \frac{\partial H_1}{\partial p_m} , \quad p_m = -\frac{\partial H_1}{\partial x_m} , \quad i \dot{a}_j = \frac{\partial H_1}{\partial a_j^*} \quad \text{e} \quad i \dot{a}_j^* = -\frac{\partial H_1}{\partial a_j} , \quad (2.56)$$

e sabendo que  $p_m$ , o momentum da molécula do sítio  $m$ , é definido pela relação clássica  $p_m = M\dot{x}_m$ , podemos determinar as equações acopladas que descrevem a dinâmica do sistema:

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j a_j , \quad (2.57)$$

$$\ddot{x}_j + \omega^2 x_j = -\frac{\omega^2 \chi}{E} |a_j|^2 , \quad (2.58)$$

com  $\chi$  definido pela equação (2.19).

A eq. (2.57) descreve a evolução da amplitude de probabilidade de ocupação do sítio  $j$  pelo elétron, e a eq. (2.58) descreve a evolução da vibração do sítio da rede, com a qual interage o elétron. A interação elétron-fônon está representada nos últimos termos das equações acima: em (2.57), a energia do elétron no  $j$ -ésimo sítio é proporcional ao deslocamento do equilíbrio desse mesmo sítio; já em (2.58) a posição de equilíbrio do sítio  $j$  é deslocada de um valor proporcional à probabilidade de ocupação do sítio.

O Hamiltoniano do problema considerado é conservativo, como já foi visto na seção 2.2; entretanto, seria fisicamente mais realista considerarmos uma dissipação da energia de vibração da rede. Neste trabalho, usaremos a simplificação proposta por Kenkre e Wu [22] na eq. (2.57),

$$\ddot{x}_j + \alpha \dot{x}_j + \omega^2 x_j = -\frac{\omega^2 \chi}{E} |a_j|^2 , \quad (2.59)$$

e incluímos a dissipação da energia vibracional por meio de um termo “ad hoc”  $\alpha \dot{x}_j$ , que

representa um amortecimento das oscilações de cada sítio  $j$ .

Na próxima seção, será realizado um estudo do caso do dímero não-adiabático, regido pelas equações (2.57) e (2.59) aqui demonstradas, e comparados os resultados com os do dímero adiabático (seção 2.3).

## 2.5 Evolução temporal de um dímero quântico discreto não-adiabático

O estudo descrito nessa seção foi realizado originalmente por Kenkre e Wu [22]. Nesta seção será estudado o transporte eletrônico em um dímero com interação elétron-fônon do tipo proposto por Holstein — cujo Hamiltoniano é descrito pelo último termo da eq. (2.4) —, mas sem fazer a usual aproximação adiabática, e levando em conta a dissipação de energia de vibração pela rede através da introdução de um termo de amortecimento nas equações.

A dinâmica desse sistema é descrita por um conjunto de equações acopladas do tipo (2.57) para os elétrons

$$i \dot{a}_1 = V a_2 + E x_1 a_1 \quad , \quad (2.60)$$

$$i \dot{a}_2 = V a_1 + E x_2 a_2 \quad , \quad (2.61)$$

e (2.59) para os graus de liberdade vibracional da rede

$$\ddot{x}_1 + \alpha \dot{x}_1 + \omega^2 x_1 = -\frac{\omega^2 \chi}{E} |a_1|^2 \quad , \quad (2.62)$$

$$\ddot{x}_2 + \alpha \dot{x}_2 + \omega^2 x_2 = -\frac{\omega^2 \chi}{E} |a_2|^2 \quad . \quad (2.63)$$

Nestas equações,  $a_1(t)$  e  $a_2(t)$  representam as amplitudes de ocupação, respectivamente, dos sítios 1 e 2 pelo elétron,  $V$  é o elemento da matriz de transferência intersítios,  $E$  é

um parâmetro de energia da interação elétron-fônon,  $x_1(t)$  e  $x_2(t)$  representam respectivamente os deslocamentos do ponto de equilíbrio dos sítios 1 e 2,  $\alpha$  é o coeficiente de arrasto e  $\omega$  é a frequência angular das vibrações dos sítios, e  $\chi$  é o parâmetro que modula a não-linearidade subjacente à interação elétron-fônon, definido como (2.19).

Aqui utilizaremos uma aproximação proposta por Kenkre e Wu [22] e vamos tomar o limite de  $\alpha$  e  $\omega$  grandes o suficiente para que as derivadas de segunda ordem em (2.62) e (2.63) possam ser desprezadas. Além disso, consideramos que nesse limite  $\alpha/\omega^2 \rightarrow \Gamma$ .

Com essas considerações, pode-se mostrar que as equações (2.62) e (2.63) para a evolução da rede se reduzem a

$$\dot{x}_1 + \Gamma x_1 = -\frac{\chi\Gamma}{E} |a_1|^2 \quad , \quad (2.64)$$

$$\dot{x}_2 + \Gamma x_2 = -\frac{\chi\Gamma}{E} |a_2|^2 \quad . \quad (2.65)$$

A partir das eqs. acima obtidas, podemos interpretar o parâmetro  $\Gamma$  como o inverso do tempo característico de “relaxação vibracional”  $\tau$  [22]:

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{dx_j}{dt} = \frac{dx_j}{d(t/\tau)} = -x_j - \frac{\chi}{E} |a_j|^2 \quad .$$

Para estabelecer um paralelo entre o estudo do dímero não-adiabático e o efetuado na seção 2.3, para o dímero com aproximação adiabática, calculamos a seguir as equações de Liouville-Von Neumann para os elementos da matriz densidade e, a partir dela, deduzimos equações para

$$p(t) \equiv |a_1(t)|^2 - |a_2(t)|^2 \quad , \quad (2.66)$$

que representa a diferença das probabilidades de ocupação dos sítios, e

$$y(t) \equiv (-E/\chi) [x_1(t) - x_2(t)] \quad , \quad (2.67)$$

que representa a diferença dos deslocamentos dos sítios da posição de equilíbrio, normalizados pelo fator  $(-E/\chi)$ . Nesta seção, assim como fizemos na seção 2.3, estudamos o dímero em suas condições iniciais mais simples, com o elétron localizado no sítio 1 e os sítios em posição de equilíbrio:  $x_1(0) = x_2(0) = 0$ ,  $|a_1(0)|^2 = 1$  e  $|a_2(0)|^2 = 0$ .

Neste sistema, consideramos o elétron está em um estado puro, assim como no caso do dímero adiabático, e valem as equações (2.22) e (2.23), deduzidas na seção 2.3, respectivamente para os elementos da matriz densidade e para a derivada temporal desse elemento de matriz.

A partir da eq. (2.23), substituindo a eq.(2.57), encontramos a expressão

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{mn} = & -iV(a_{m+1} + a_{m-1}) a_n^* - iE x_m a_m a_n^* + \\ & + iV a_m (a_{n+1}^* + a_{n-1}^*) + iE x_n a_m a_n^* \quad , \end{aligned}$$

que pode ser reescrita em termos dos elementos da matriz densidade, resultando na equação de Liouville-Von Neumann correspondente a (2.57)

$$\dot{\rho}_{mn} = -iV(\rho_{m+1n} + \rho_{m-1n} - \rho_{mn+1} - \rho_{mn-1}) - iE(x_m - x_n) \rho_{mn} \quad . \quad (2.68)$$

A partir da eq. (2.68), é fácil demonstrar o seguinte conjunto de equações:

$$\dot{p} = -2iV(\rho_{21} - \rho_{12}) \quad , \quad (2.69)$$

$$\frac{d(\rho_{21} - \rho_{12})}{dt} = -2iVp - i\chi y (\rho_{21} + \rho_{12}) \quad , \quad (2.70)$$

$$\frac{d(\rho_{21} + \rho_{12})}{dt} = -i\chi y (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad . \quad (2.71)$$

Diferenciando a eq. (2.69) e substituindo (2.70) no resultado, obtemos

$$\ddot{p} = -4V^2p - 2V\chi y (\rho_{21} + \rho_{12}) \quad . \quad (2.72)$$

Substituindo (2.69) em (2.71), obtemos

$$\frac{d(\rho_{21} + \rho_{12})}{dt} = \frac{\chi}{2V} y \dot{p} \quad , \quad (2.73)$$

e, integrando (2.73), encontramos a expressão

$$(\rho_{21} + \rho_{12}) = \frac{\chi}{2V} \int_0^t y(s) \left[ \frac{dp}{ds} \right] ds \quad , \quad (2.74)$$

levando em conta que, devido às condições iniciais,  $(\rho_{21} + \rho_{12})(0) = 0$ .

Substituindo a eq. (2.74) na eq. (2.72), obtemos a expressão final para a equação diferencial de  $p(t)$

$$\ddot{p} = Ap - Bp^3 + C(t) \quad , \quad (2.75)$$

onde

$$A = \frac{\chi^2}{2} - 4V^2 \quad ; \quad B = \frac{\chi^2}{2} \quad \text{e} \quad (2.76)$$

$$C(t) = -\chi^2 \left\{ y(t) \int_0^t y(s) \left[ \frac{dp}{ds} \right] ds + \frac{1}{2} [p(t) - p(t)^3] \right\} \quad . \quad (2.77)$$

A equação para  $y(t)$  pode ser facilmente demonstrada a partir das equações para os graus de liberdade vibracional, (2.64) e (2.64):

$$\dot{y} + \gamma y = \Gamma p \quad . \quad (2.78)$$

Pode-se perceber que, na eq. (2.75), as constantes  $A$  e  $B$  calculadas (2.76) são idênticas às constantes do caso adiabático (2.33) obtidas na seção 2.3, com as mesmas condições iniciais; já a diferença entre as duas abordagens está contida no termo de correção  $C(t)$ , definido na eq. (2.77).

Podemos notar que, se aplicarmos a aproximação adiabática — ou seja, que as vibrações da rede ocorrem em uma escala de tempo muito inferior à da evolução eletrônica —

para os resultados do dímero não-adiabático aqui demonstrados, os mesmos se reduzem aos resultados do caso adiabático.

Na eq. (2.78), isso equivale a fazer  $\dot{y} = 0$ , o que implica por (2.67) em  $y(t) = p(t)$ .  $C(t)$ , então, torna-se

$$\begin{aligned} C(t) &= -\chi^2 \left\{ p(t) \int_0^t p(s) \left[ \frac{dp}{ds} \right] ds + \frac{1}{2} [p(t) - p(t)^3] \right\} \\ &= -\chi^2 \left\{ \frac{p(t)}{2} \int_0^t \left[ \frac{dp^2}{ds} \right] ds + \frac{1}{2} [p(t) - p(t)^3] \right\} \\ &= -\chi^2 \left\{ \frac{p(t)}{2} [p(t)^2 - 1] + \frac{1}{2} [p(t) - p(t)^3] \right\} \\ \therefore C(t) &= 0 \quad , \end{aligned}$$

e recuperamos a eq. (2.31) do caso adiabático.

Nas equações da evolução dos deslocamentos dos sítios da rede, (2.64) e (2.64), fazer a aproximação adiabática equivale a fazer  $x_1 = x_2 = 0$ , que implica em

$$x_1 = -\frac{\chi}{E} |c_1|^2 \quad \text{e} \quad x_2 = -\frac{\chi}{E} |c_2|^2 \quad .$$

Esses dois valores para  $x_1$  e  $x_2$ , quando substituídos nas equações (2.60) e (2.61) da evolução das amplitudes para o elétron, resultam nas equações (2.20) e (2.21), obtidas no caso adiabático.

As equações aqui demonstradas para  $p(t)$  e  $y(t)$  não possuem solução analítica até o momento e, portanto, todas as conclusões sobre a evolução temporal do sistema que mostraremos foram obtidas numericamente a partir das eqs. da dinâmica eletrônica, (2.60) e (2.61), e da dinâmica das vibrações dos sítios da rede, (2.64) e (2.65), usando as mesmas condições iniciais aqui consideradas.

Em nossa análise, estudaremos a influência de dois parâmetros, a não-linearidade  $\chi$  e a taxa de relaxação vibracional  $\Gamma$ , na probabilidade de retorno do elétron, isto é, na amplitude de probabilidade do sítio inicialmente ocupado.



**Caso  $\Gamma/V \sim 1$** 

Inicialmente, consideremos que as vibrações do sítio relaxem mais lentamente ( $\Gamma/V \sim 1$ ). Nesse regime, pode-se observar que a probabilidade de retorno do elétron oscila para se estabilizar, em períodos longos, em determinados valores dependentes de escolha de  $\chi$ . Esses valores para a probabilidade são exatamente os mesmos do estado estacionário do dímero no caso adiabático [23]: quando escolhemos  $\chi \leq 2V$ , a probabilidade de retorno  $p_1$  é igual a  $\frac{1}{2}$ ; já para  $\chi \geq 2V$ , a probabilidade se estabiliza em um dos valores  $\frac{1}{2}\{1 \pm [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  (ver Figura 2.6).

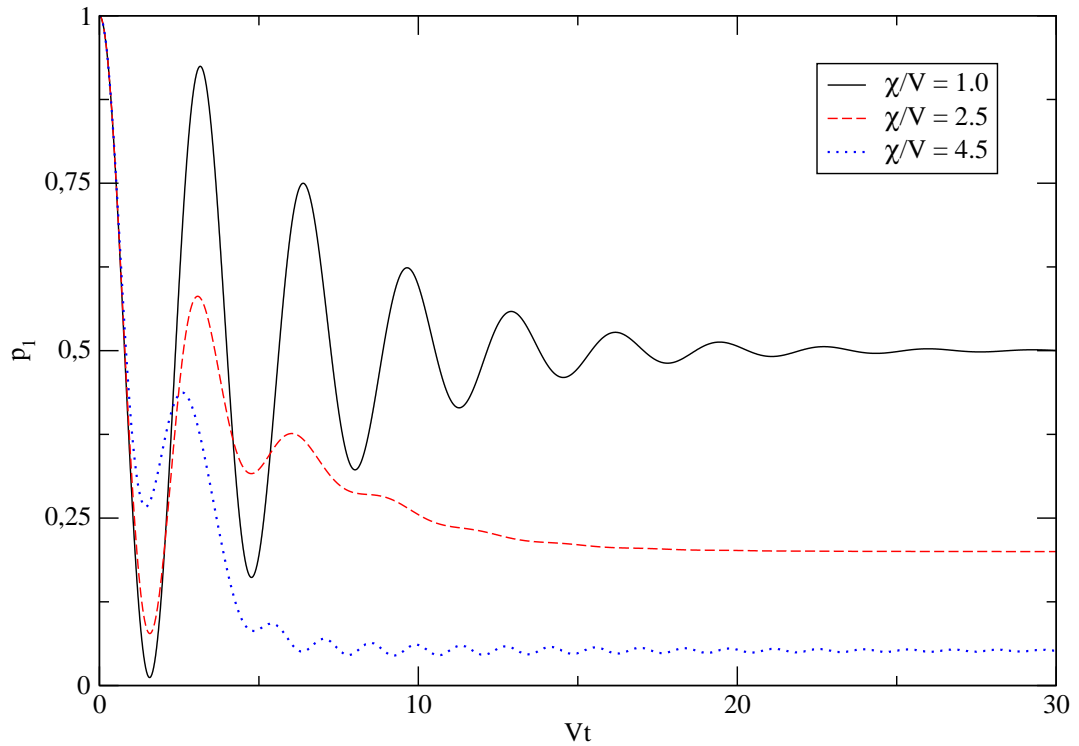


Figura 2.6: Probabilidade de retorno do elétron em função de  $Vt$  no dímero não-adiabático, com  $\Gamma/V = 1$ . No caso  $\chi/V = 1$ , nota-se que o valor limite de  $p_1$  é 0,5; para  $\chi/V = 2,5$  e  $\chi/V = 4,5$ , no entanto, os limites são dados por  $\frac{1}{2}\{1 - [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  e são, respectivamente, 0,2 e 0,052. Em todos os casos, verifica-se que o limite assintótico de  $p_1$  segue os valores do estado estacionário do dímero adiabático [23].

### Caso $\Gamma/V \gg 1$

Consideremos agora um regime em que a relaxação vibracional é suficientemente rápida — isto é, um comportamento mais próximo do adiabático. Observa-se que a probabilidade de retorno, num primeiro momento, segue aproximadamente a mesma dinâmica das funções elípticas de Jacobi estudada no caso adiabático do dímero (seção 2.3):  $\text{cn}(2Vt|\frac{\chi}{4V})$  para  $\chi < 4V$  (ver Figura 2.7) e  $\text{dn}(\frac{\chi t}{2}|\frac{4V}{\chi})$  para  $\chi > 4V$  (ver Figura 2.8). Em tempos mais longos, as vibrações do dímero relaxam e a probabilidade de retorno converge novamente para os valores do estado estacionário do caso adiabático.

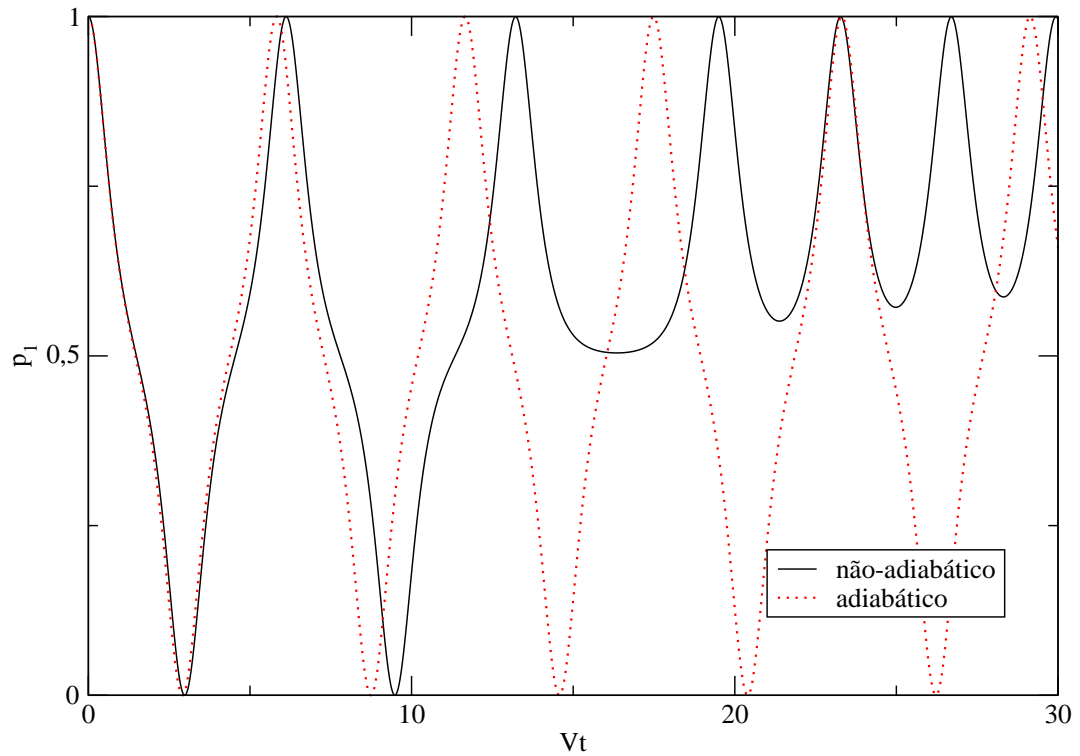


Figura 2.7: Probabilidade de retorno do elétron em função de  $Vt$  no dímero não-adiabático, no caso de relaxação vibracional rápida ( $\Gamma/V = 5 \cdot 10^2$ ): para  $\chi/V = 3,9$ ,  $p_1$  inicialmente segue a função  $\text{cn}[2Vt|(\chi/4V)]$ , característica do comportamento adiabático; em seguida as vibrações vão sendo amortecidas e a probabilidade converge para o valor do estado estacionário no dímero adiabático.

Concluimos, desta forma, que no dímero não-adiabático coexistem duas transições de

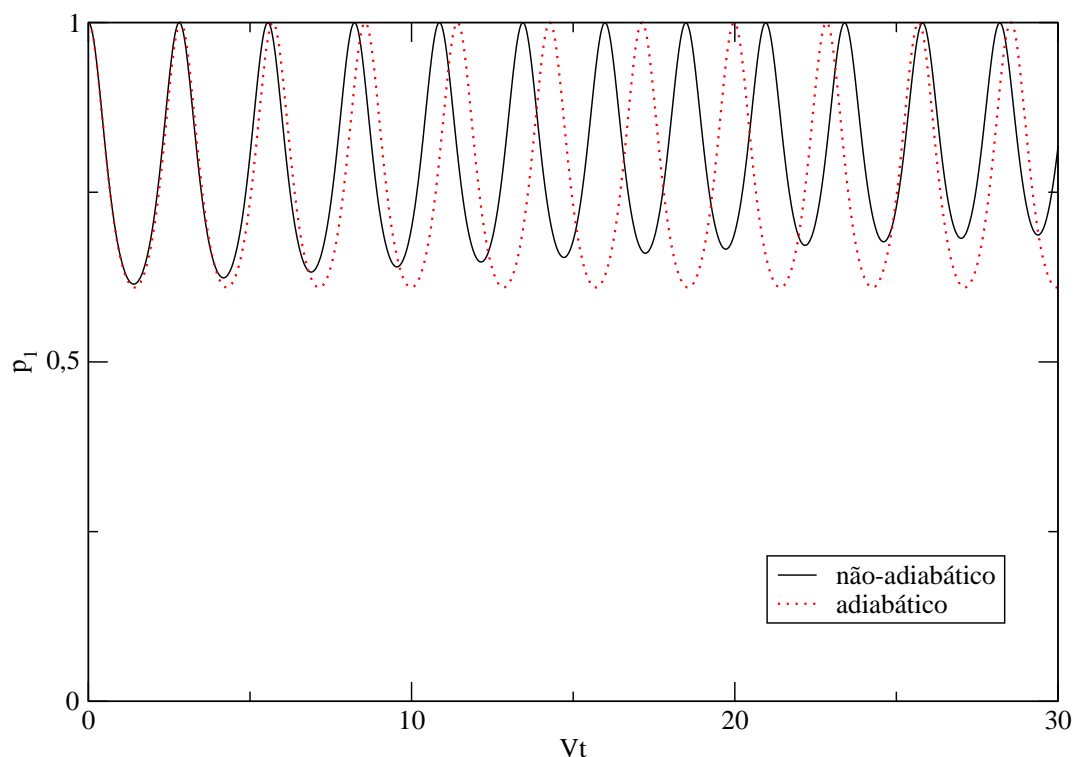


Figura 2.8: Probabilidade de retorno do elétron em função de  $Vt$  no dímero não-adiabático, no caso de relaxação vibracional rápida ( $\Gamma/V = 5 \cdot 10^2$ ): para  $\chi/V = 4,1$ , após o ponto de transição dinâmica,  $p_1$  segue inicialmente a função  $\text{dn}[(\chi t/2)|(4V/\chi)]$ , característica do comportamento adiabático; posteriormente a probabilidade converge para o valor do estado estacionário no dímero adiabático.

naturezas diferentes: uma transição “estática” em torno de  $\chi = 2V$  e uma transição “dinâmica” em torno de  $\chi = 4V$ .

A transição estática se apresenta no limite de tempo longo, para qualquer valor de  $\Gamma$ : para  $\chi < 2V$  a probabilidade de localização do elétron está igualmente distribuída entre os dois sítios, e para  $\chi > 2V$  assume um dos valores  $\frac{1}{2}\{1 \pm [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  em cada sítio (ver Figura 2.9). Estas são precisamente as probabilidades do estado estacionário do dímero adiabático.

O que determina se a probabilidade de retorno será  $\frac{1}{2}\{1 + [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  ou  $\frac{1}{2}\{1 - [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  é o valor de  $\Gamma$ ; à medida que varia o valor de  $\Gamma$ , o limite da probabilidade

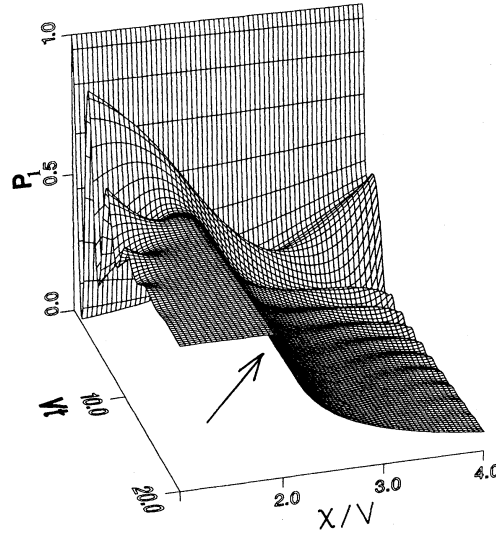


Figura 2.9: Estudo da transição estática para  $p_1$ , que ocorre em  $\chi = 2V$ . Pode-se observar que para  $\chi \leq 2V$  o limite assintótico no tempo de  $p_1$  vale 0,5. Para  $\chi > 2V$ , ocorre uma transição e o limite passa a diferir de 0,5, diminuindo mais à medida que  $\chi$  é ampliado. Neste caso, consideramos  $\Gamma/V = 2$ . Retirado da Ref. [22].

de retorno varia entre esses dois valores (ver Figura 2.10).

A transição dinâmica se configura em valores suficientemente grandes de  $\Gamma$  (relaxação vibracional rápida) para o comportamento inicial da evolução do dímero, que segue a dinâmica da transição de self-trapping do caso adiabático: em valores de  $\chi < 4V$ , a probabilidade de retorno segue  $\text{cn}(2Vt|\frac{\chi}{4V})$ , e para  $\chi > 4V$  segue  $\text{dn}(\frac{\chi t}{2}|\frac{4V}{\chi})$ .

Atenção especial deve ser dada para a evolução no caso em que  $2V < \chi < 4V$ : inicialmente, as oscilações na probabilidade de retorno são amortecidas para o valor  $\frac{1}{2}$ , aparentemente se estabilizando nesse valor. Entretanto, se levarmos a simulação a períodos de tempo suficientemente longos, o retorno se estabiliza definitivamente em um dos valores previstos inicialmente para a transição estática (ver Figura 2.11).

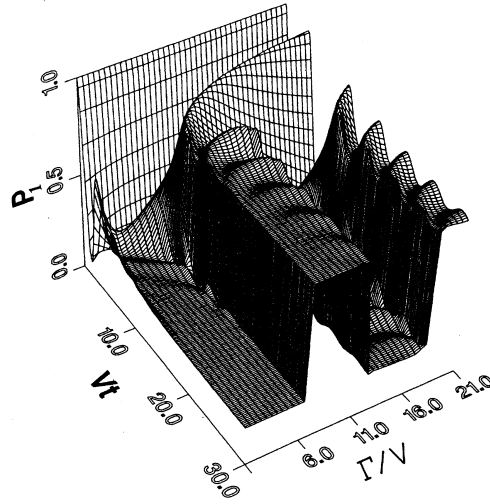


Figura 2.10: Estudo do limite assintótico de  $p_1$  para  $\chi > 2V$  em função dos tempos característicos de relaxação vibracional  $1/\Gamma$ . No regime de  $\chi$  após a transição estática, o limite de  $p_1$  pode assumir alternadamente os valores  $\frac{1}{2}\{1 + [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$  ou  $\frac{1}{2}\{1 - [1 - (2V/\chi)]^{1/2}\}$ , à medida que  $\Gamma$  varia. Retirado da Ref. [22].

Portanto, este sistema simples composto por um dímero já demonstra que a dinâmica eletrônica pode apresentar um comportamento muito rico na presença de não-linearidade no regime não-adiabático. No próximo capítulo, nós iremos estender essa análise para o estudo das propriedades de transporte eletrônico e cadeias longas.

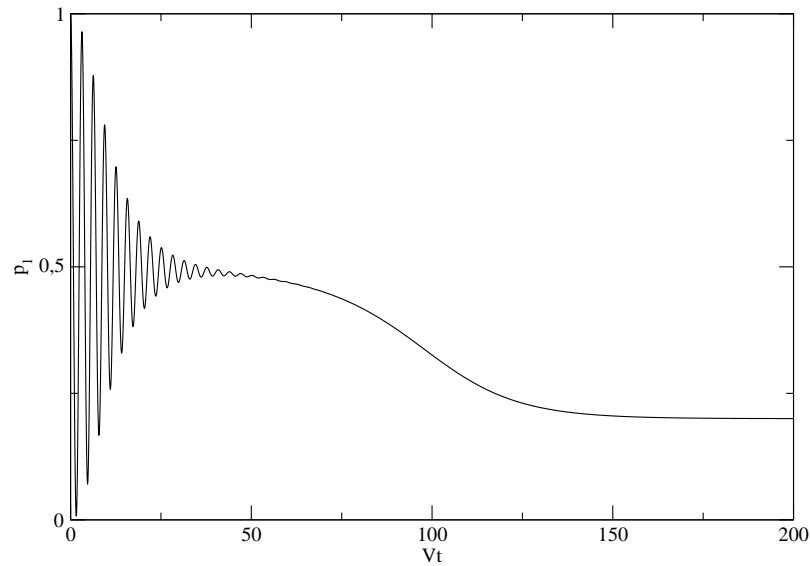


Figura 2.11: Quando temos  $2V < \chi < 4V$ , devemos ter o cuidado de levar a simulação numérica do dímero a tempos suficientemente longos, sob risco de obtermos conclusões equívocas acerca do limite final de  $p_1$ . Nesta figura, fizemos  $\Gamma/V = 0,2$  e  $\chi/V = 2,5$ .

## 2.6 Auto-focalização

Uma gama de importantes fenômenos ondulatórios podem ser modulados por equações não-lineares de Schrödinger, seja em sua forma discreta (2.1) ou em sua forma contínua

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\omega}{2} \nabla^2 \psi + \chi |\psi|^2 \psi = 0 \quad . \quad (2.79)$$

Um destes fenômenos, usualmente descrito em estudos de óptica não-linear, é a *auto-focalização*, também chamado de *self-focusing*, identificado com a distorção da frente de onda de um feixe de luz por si mesma ao atravessar um meio não-linear, como uma lente auto-induzida [45].

Um exemplo de natureza contínua é o caso de um feixe laser de perfil Gaussiano incidindo sobre um meio com índice de refração  $n = n_0 + \Delta n(|E|^2)$ ; como o centro do feixe possui intensidade maior que as bordas, este enxergará um índice de refração maior devido à parcela  $\Delta n(|E|^2)$  dependente da intensidade, e se deslocará com uma velocidade

menor. O efeito resultante é a distorção da frente de onda do laser, que se assemelha ao efeito de uma lente.

Um exemplo de natureza discreta em óptica não-linear surge no estudo de guias de ondas acoplados. Neste caso, a auto-focalização é identificada com soluções cuja intensidade da luz apresenta um perfil solitônico, concentrada em torno de um dos guias de onda [46].

Equações não-lineares de Schrödinger, entretanto, servem de protótipo matemático para fenômenos ondulatórios em outros contextos, como acústica não-linear, condensados de Bose-Einstein, hidrodinâmica e na dinâmica de polarons. Como consequência, têm surgido estudos sobre efeitos análogos em campos distintos como, por exemplo, a relação entre as *rogue waves*<sup>6</sup> e a instabilidade modulacional [47].

Em nosso trabalho, utilizamos essa mesma terminologia de óptica não-linear para descrever o fenômeno em que a função de onda do elétron, uma vez delocalizada, torna-se localizada em torno de uma região específica do sistema. É importante distinguir o efeito de auto-focalização do fenômeno de auto-armadilhamento (self-trapping): os dois casos tratam da localização do pacote de onda eletrônico, mas no primeiro a função de onda se espalha por todo o sistema antes da focalização; no segundo caso, a função de onda do elétron não chega a se espalhar pelo sistema, e este fica armadilhado.

---

<sup>6</sup> *Rogue waves* são ondas gigantes que surgem em alto mar e não estão relacionadas a terremotos, como as tsunamis.

## Capítulo 3

# Dinâmica eletrônica em cadeias unidimensionais não-lineares discretas

### 3.1 Metodologia

Neste capítulo apresentaremos os resultados do nosso estudo da localização de estados eletrônicos em cadeias unidimensionais não-lineares discretas. A não-linearidade do nosso modelo refere-se à interação entre o elétron e os íons dos sítios da rede (interação elétron-fônon), e foi estudada nos limites adiabático e não-adiabático.

A evolução temporal do pacote de onda eletrônico, no limite adiabático da interação elétron-fônon, foi modelada matematicamente pela equação não-linear discreta de Schrödinger (DNLSE) (2.1)

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) - \chi |a_j|^2 a_j \quad ; \quad (3.1)$$

no caso do limite não-adiabático da interação elétron-fônon, a cadeia é modelada pelo



conjunto de equações acopladas do tipo (2.57) e (2.62)

$$i \dot{a}_j = V(a_{j+1} + a_{j-1}) + E x_j a_j \quad , \quad (3.2)$$

$$\dot{x}_j + \frac{x_j}{\tau} = -\frac{\chi}{E\tau} |a_j|^2 \quad . \quad (3.3)$$

Nas equações acima,  $a_j$  representa a amplitude de probabilidade de localizar o elétron no sítio  $j$ ,  $x_j$  representa o grau de liberdade vibracional desse mesmo sítio,  $\chi$  parametriza a interação elétron-fônon não-linear,  $V$  é o elemento de matriz entre primeiros vizinhos,  $E$  é um parâmetro de energia da interação elétron-fônon e  $\tau$  é o tempo característico de relaxação das vibrações da rede. As equações de ambos casos foram discutidas no capítulo 2, nas seções 2.2 e 2.5. No trabalho concentramo-nos em cadeias com condições periódicas de contorno (cadeias circulares),

$$a_{N+1} = a_1 \quad , \quad (3.4)$$

$$\dot{a}_{N+1} = \dot{a}_1 \quad . \quad (3.5)$$

A estratégia adotada para estudar a localização do pacote eletrônico foi acompanhar a evolução, nos limites adiabático e não-adiabático com  $\tau = 1$ , da probabilidade de retorno à origem  $p_1(t) = |a_1(t)|^2$ , da função participação  $\xi$  e, em alguns casos, da probabilidade de localização do elétron no sítio mais distante do inicial (sítio “oposto”)  $p_o(t) = |a_{\frac{N}{2}+1}(t)|^2$ . Foram analisadas diversas séries temporais para tentar caracterizar a influência da não-linearidade  $\chi$  sobre o comportamento de longo prazo (quando o sistema já estivesse relaxado) das quantidades acima citadas. As simulações foram feitas para cadeias de 50, 100, 200 e 400 sítios.

Este trabalho foi realizado através de integração numérica das equações da dinâmica eletrônica pelo método Runge-Kutta de quarta ordem [12; 13]. Utilizamos como condições iniciais o elétron localizado no primeiro sítio —  $|a_1(0)|^2 = 1$  e  $|a_j(0)|^2 = 0$  para

$j \neq 1$  — e todos os sítios inicialmente na posição de equilíbrio —  $x_j(0) = 0$  para todos  $j$ .

Cabe aqui uma breve explicação sobre a função participação. A função participação, ou razão participação [48], é definida como

$$\xi = \frac{\sum_j |a_j|^2}{\sum_j |a_j|^4} \quad , \quad (3.6)$$

e é uma medida do grau de localização da função de onda de uma partícula. Em nosso estudo sobre o elétron, a função de onda é normalizada e o numerador da expressão (3.6) é igual a 1. Consideremos duas situações instrutivas sobre o conceito da função participação:

- Seja um elétron localizado em um único sítio  $m$ . Assim, temos  $|a_m|^2 = 1$  e

$$\xi = \frac{1}{1 + 0 + 0 + \dots} = 1 \quad .$$

- Seja um elétron cuja função de onda se estende por todos os  $N$  sítios da cadeia, com amplitude de probabilidade  $a_j$  idênticas em cada sítio. Dessa forma, a condição de normalização da função de onda implica que  $|a_j| = 1/\sqrt{N}$  e

$$\xi = \frac{1}{\sum_j 1/N^2} = N \quad .$$

Portanto,  $\xi$  mede aproximadamente o número de sítios em que as amplitudes  $a_j$  são diferentes de zero. Para funções de onda localizadas em uma certa região do espaço,  $\xi$  é finito no limite termodinâmico [48].

### 3.2 Limite adiabático

No caso em que as interações elétron-fônon são adiabáticas, as simulações para quaisquer tamanhos da rede não relaxam até um estado bem definido, por mais longo que seja o tempo de simulação, como pode ser visto na Figura 3.1.

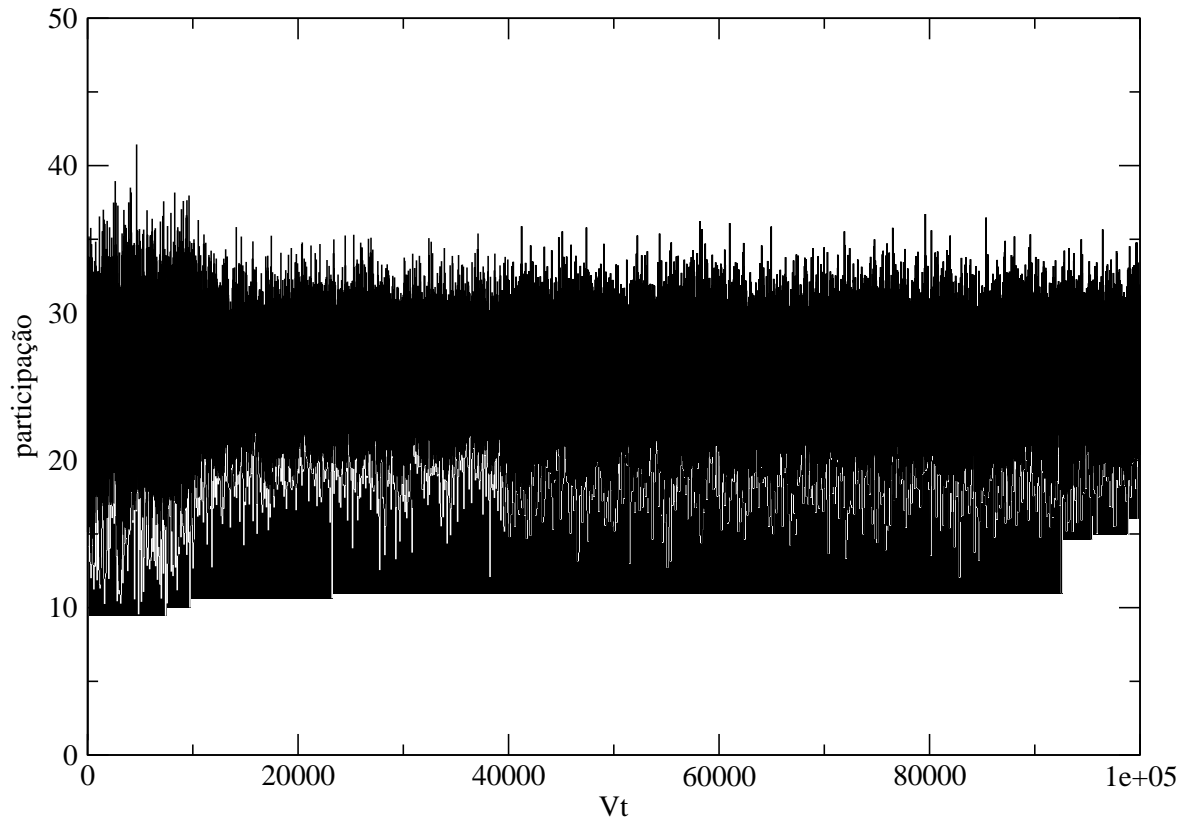


Figura 3.1: Participação versus tempo  $Vt$ , no caso adiabático, para uma cadeia com 50 sítios com não-linearidade  $\chi = 1$ . O grau de localização do pacote eletrônico permanece oscilando por uma zona razoavelmente definida em torno de  $N/2 = 25$ , sem no entanto relaxar até um valor definido. Padrão semelhante ocorre para cadeias com 100, 200 e 400 sítios.

A estratégia adotada para essa situação foi tomar um tempo de simulação bastante longo ( $Vt \sim 10^5$ ), para que o sistema evoluísse até alcançar o regime de equilíbrio assintótico e calcular valores médios em um período de tempo menor ( $Vt \sim 10^3$ ), já dentro deste regime, da participação e da probabilidade de retorno.

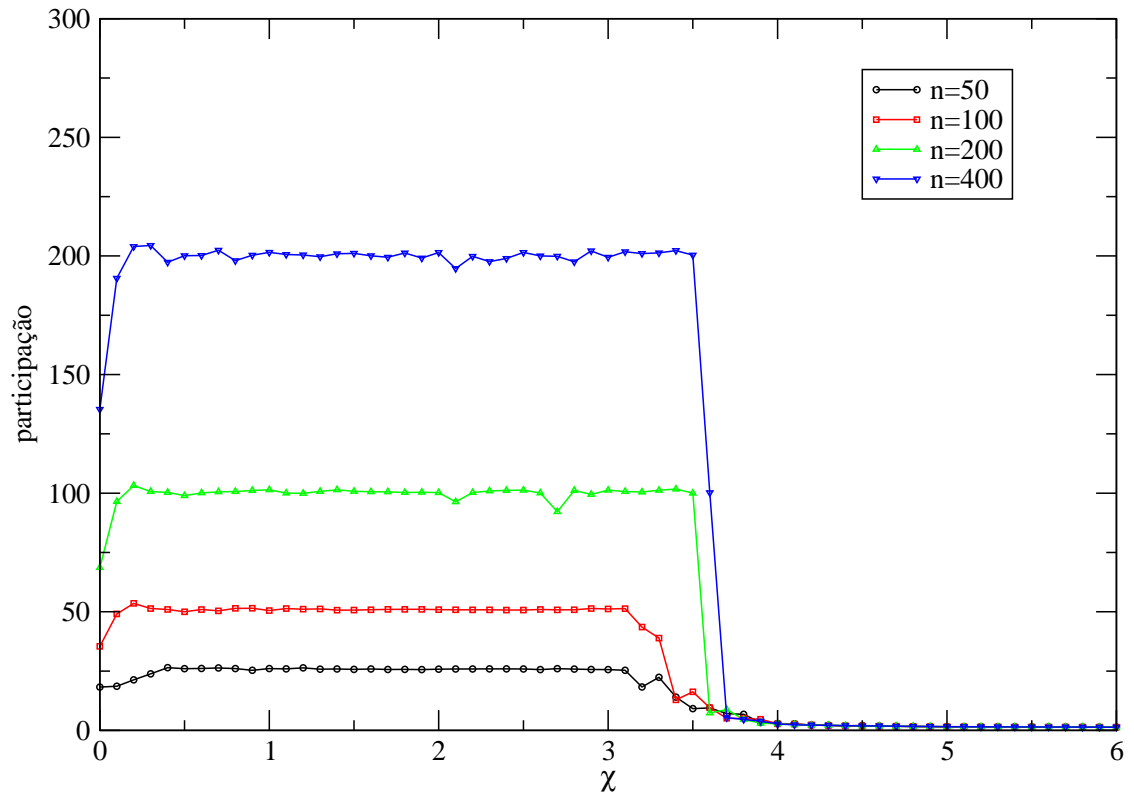


Figura 3.2: Participação assintótica versus não-linearidade  $\chi$ , no caso adiabático, para cadeias com 50, 100, 200 e 400 sítios. Em torno de  $\chi = 3,5$  ocorre uma transição entre a fase metálica e a fase isolante da cadeia.

Um resumo dos valores assintóticos para a participação e da probabilidade de retorno à origem pode ser observado nas Figuras 3.2 e 3.3. Podemos definir três regimes de localização, a depender de  $\chi$ .

- (i) Para não-linearidade variando pela faixa  $0 < \chi < 3$ , o pacote de onda se espalha por todos os sítios da rede, com a razão de participação oscilando por volta de  $N/2$  (ver Figura 3.2). Nota-se também que a probabilidade de retorno é inversamente proporcional ao tamanho da rede (ver Figura 3.3), o que concorda com o fato de o pacote estar espalhado por toda a rede.
- (ii) Quando a não-linearidade está no intervalo de  $3 < \chi < 3,5$ , há comportamentos

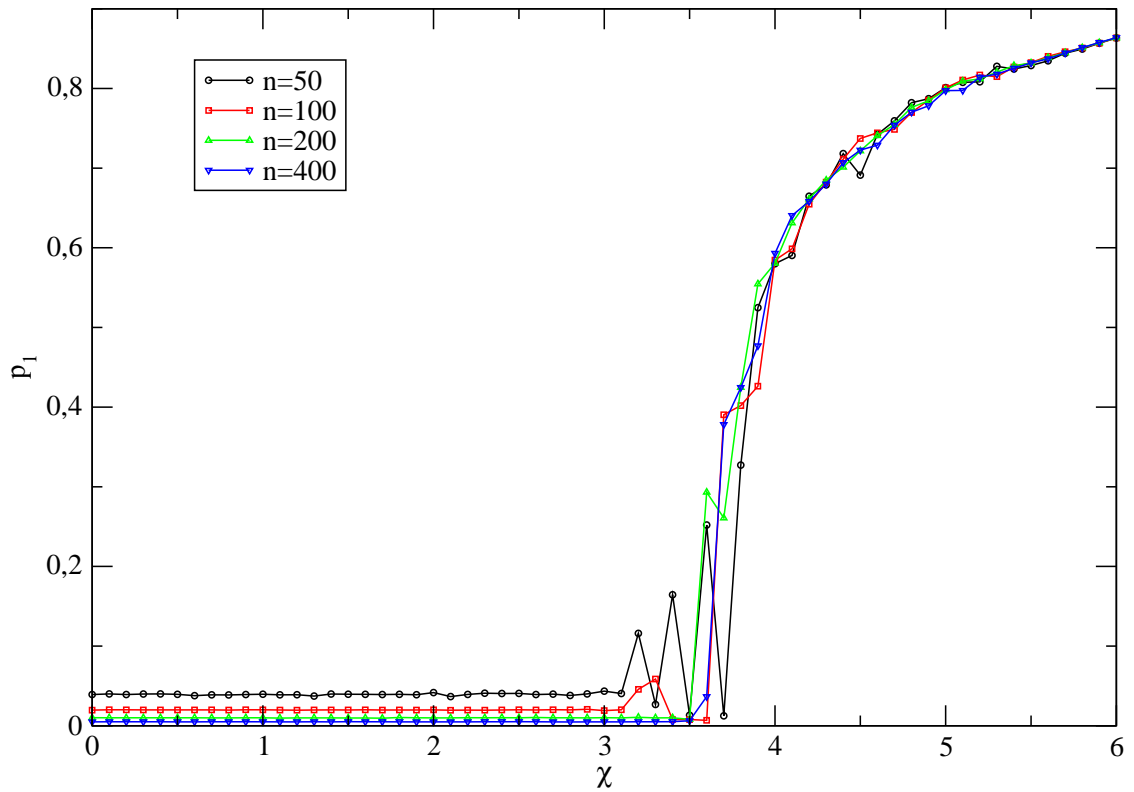


Figura 3.3: Probabilidade de retorno assintótica versus não-linearidade  $\chi$ , no caso adiabático, para cadeias com 50, 100, 200 e 400 sítios. Nota-se que um aumento de  $\chi$  além de 3,5 induz uma localização de self-trapping do elétron, impedindo que o pacote de onda se espalhe pela rede.

distintos para cadeias curtas (50 e 100 sítios) e longas (200 e 400 sítios). Em cadeias curtas o pacote de onda inicialmente se espalha pela rede para, em seguida, focalizar em torno de alguma região da cadeia (ver Figura 3.4). Essa focalização do elétron, entretanto, não é estável por longos períodos de tempo, o que explica a instabilidade da probabilidade de retorno na Figura 3.3.

Em cadeias longas, ocorre uma extensão do comportamento do regime (i), do intervalo  $0 < \chi < 3$ .

- (iii) Para não-linearidade  $\chi > 3,5$  a interação entre o elétron e a rede é tão intensa que o pacote de onda não consegue se espalhar, ficando preso ao redor do sítio inicial

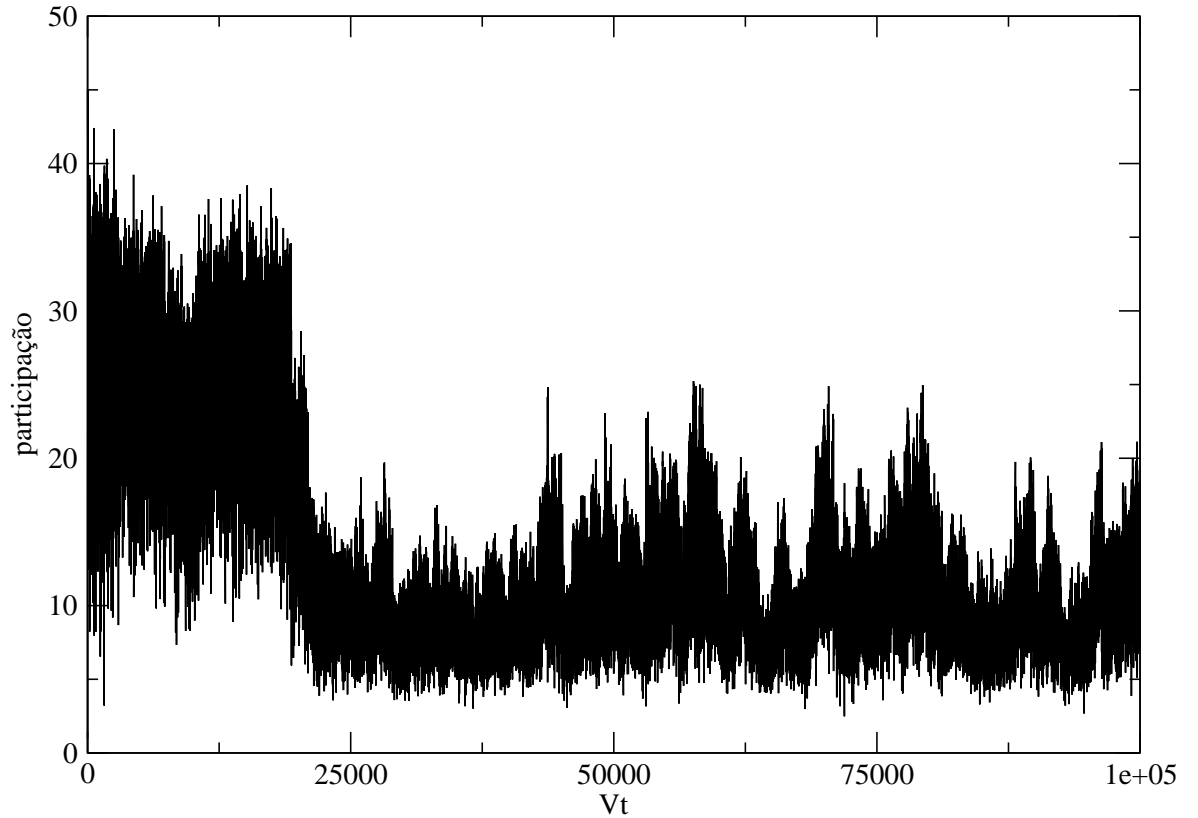


Figura 3.4: Participação versus tempo  $Vt$ , no caso adiabático, para uma cadeia com 50 sítios com não-linearidade  $\chi = 3,5$ . Nota-se inicialmente um padrão estendido da função de onda eletrônica. Em torno de  $Vt = 20.000$  ocorre uma queda da razão participação, o que indica uma focalização (localização) da função de onda.

(ver Figura 3.5). Este é o mesmo fenômeno de self-trapping que estudamos para o caso dos dímeros, nas seções 2.3 e 2.5.

Em resumo, identificamos que no limite adiabático uma interação elétron-fônon suficientemente intensa, em nosso modelo para  $\chi > 3,5$ , pode induzir uma transição metal-insolante através do fenômeno de self-trapping, em cadeias unidimensionais. Observamos que, em todos os casos estudados, a função de onda eletrônica permanece oscilando por toda a cadeia, sem alcançar estados estacionários.

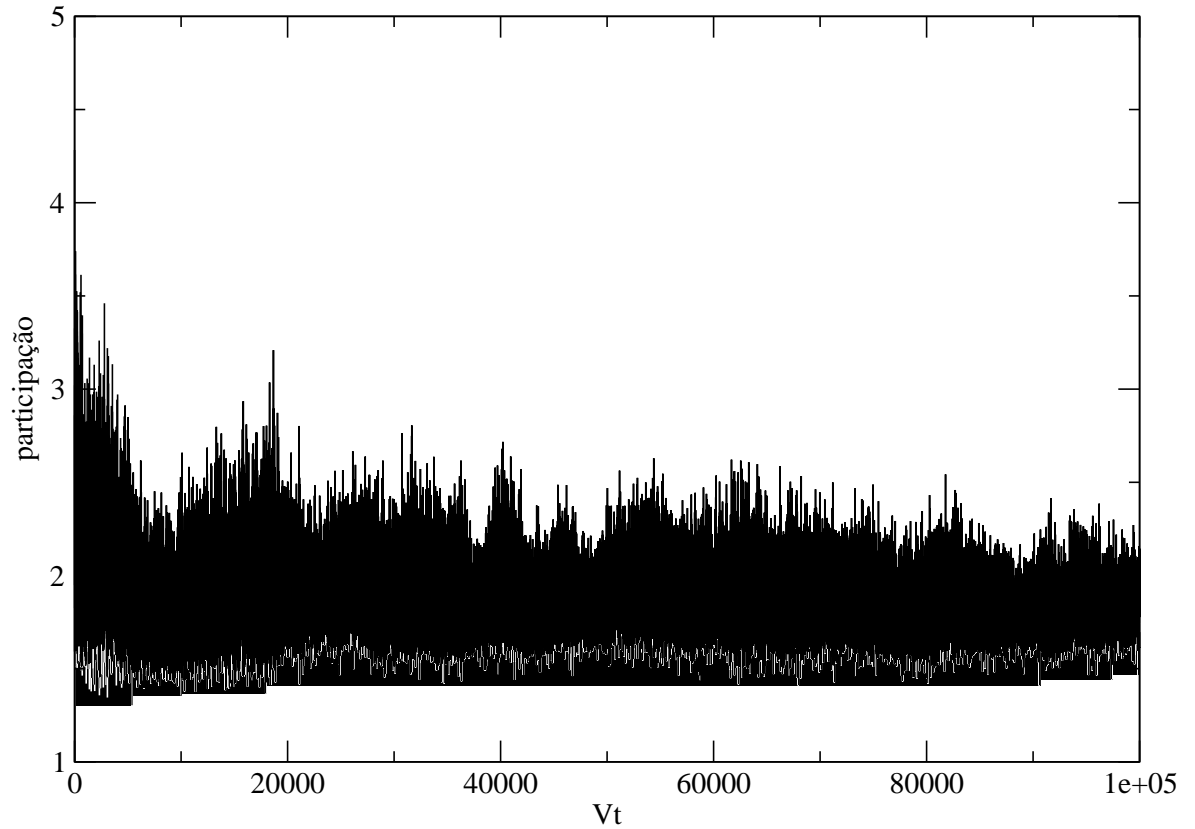


Figura 3.5: Participação versus tempo  $Vt$ , no caso adiabático, para uma cadeia com 50 sítios com não-linearidade  $\chi = 4,5$ . A participação não supera o valor 5, o que indica uma forte localização do pacote de onda eletrônico induzida pela interação elétron-fônon.

### 3.3 Limite não-adiabático

No caso em que as interações elétron-fônon são não-adiabáticas, encontramos em nossas simulações que após um longo período de tempo o sistema relaxa até um estado bem definido. Isso se explica por termos adicionado um termo dissipativo na equação das vibrações da rede, que faz com que as oscilações dos átomos (que são responsáveis pelo grau de liberdade vibracional) de cada sítio da rede sejam amortecidas até alcançar uma posição determinada.

Foi adotada a mesma estratégia do caso adiabático para caracterizar a localização

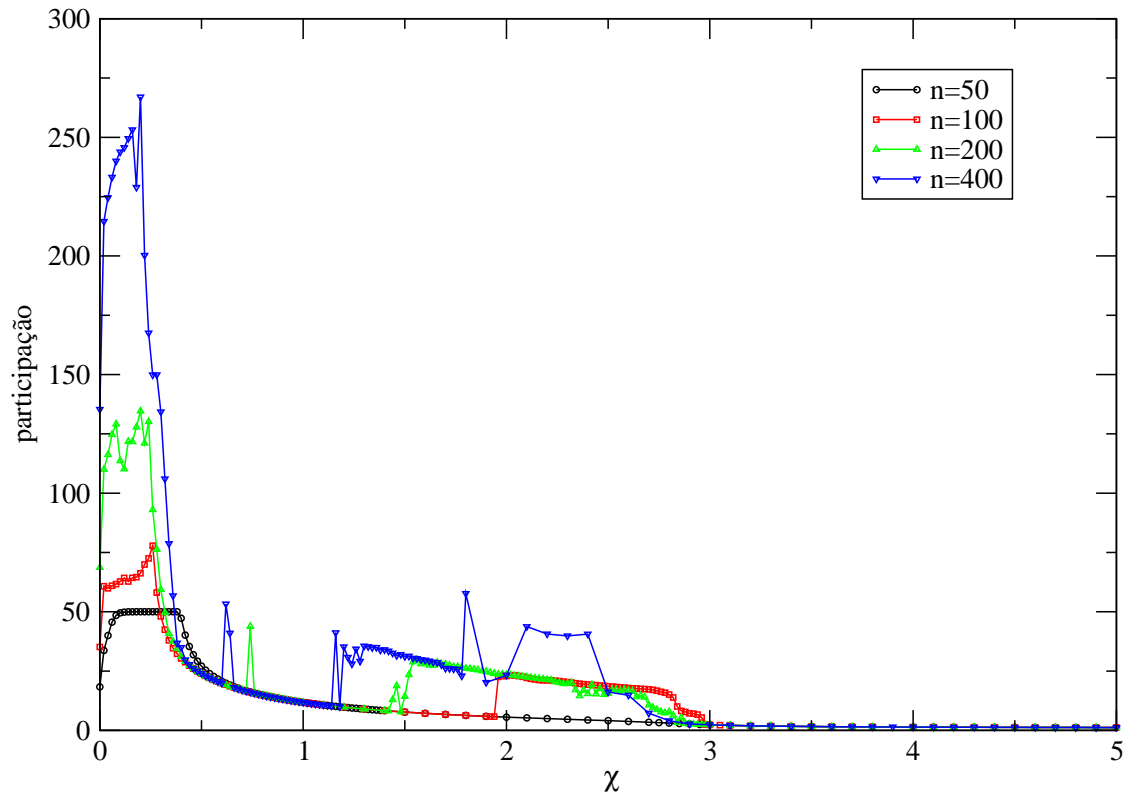


Figura 3.6: Participação assintótica versus não-linearidade  $\chi$ , no caso não-adiabático, para cadeias com 50, 100, 200 e 400 sítios. Em torno de  $\chi = 0,4$  ocorre uma transição entre a fase metálica e a fase isolante da cadeia. Acima de  $\chi = 3$  ocorre a transição de self-trapping.

eletrônica, registrando valores médios assintóticos para longas séries temporais da função participação (Figura 3.6) e da probabilidade de retorno à origem (Figura 3.7). Além dessas duas quantidades, fez-se necessário o acompanhamento da probabilidade de localização do elétron no sítio mais distante da origem (Figura 3.8), que chamamos de sítio “oposto” (inspirado na característica circular da cadeia).

No caso não-adiabático, podemos definir cinco regimes de localização do elétron, em função do parâmetro de não-linearidade  $\chi$ .

- (i) Para uma não-linearidade  $\chi < 0,4$ , o pacote de onda do elétron se espalha por toda a rede, de forma semelhante ao caso adiabático com não-linearidade fraca. Nota-se



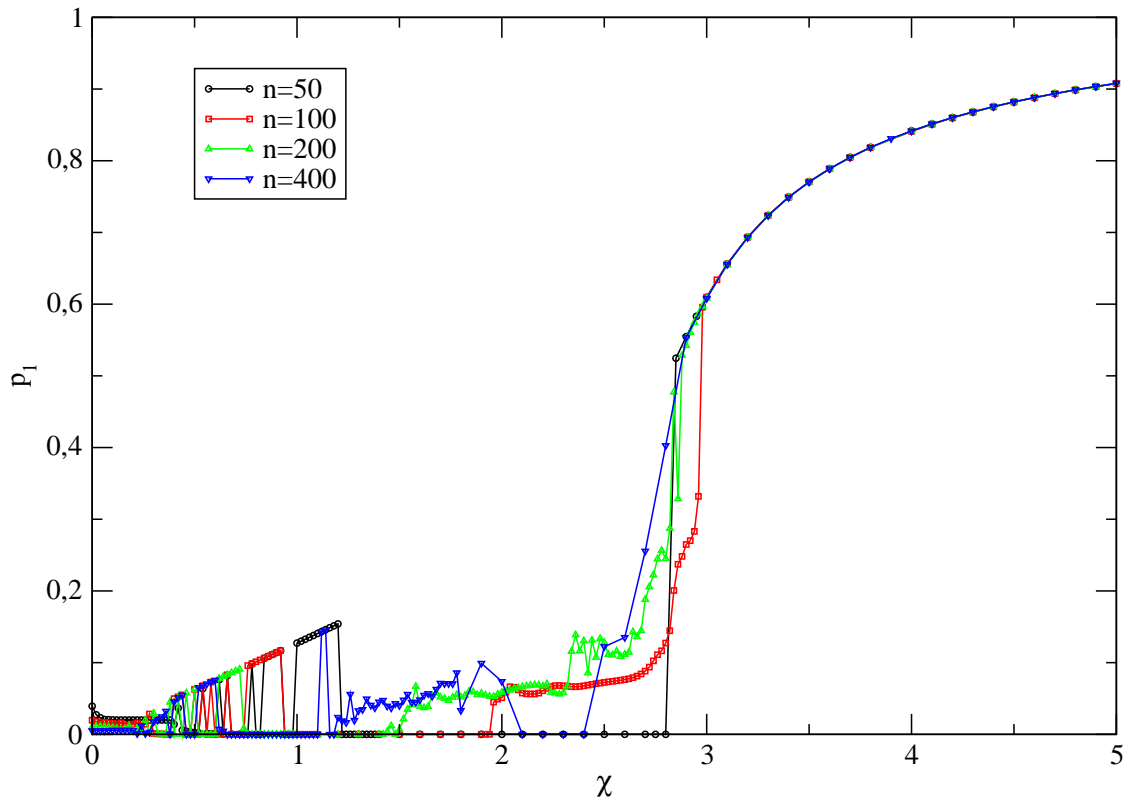


Figura 3.7: Probabilidade de retorno assintótica versus não-linearidade  $\chi$ , no caso não-adiabático, para cadeias com 50, 100, 200 e 400 sítios. No intervalo  $0,4 < \chi < 3$  observa-se que o elétron pode focalizar completamente na origem, no sítio oposto (ver Figura 3.8), ou múltiplas regiões. Para  $\chi$  além de 4 é induzida uma localização de self-trapping do elétron, impedindo que o pacote de onda se espalhe pela rede.

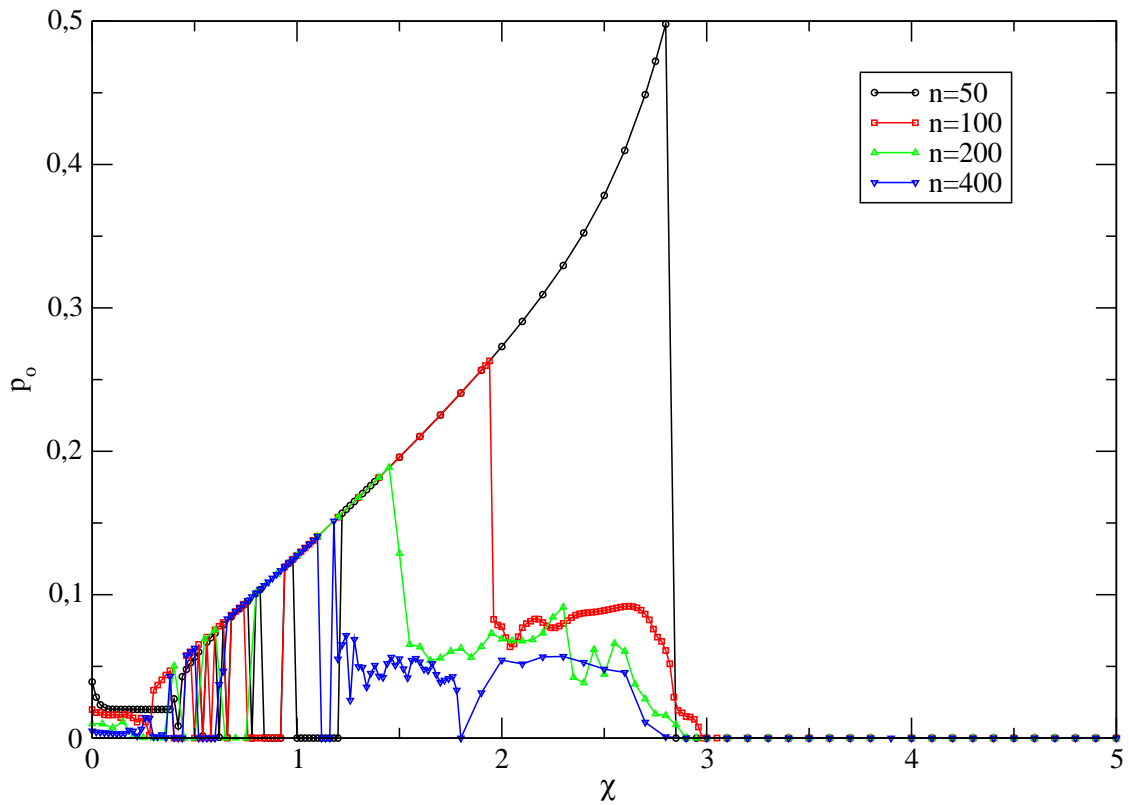


Figura 3.8: Probabilidade assintótica de localização no sítio oposto versus não-linearidade  $\chi$ , no caso não-adiabático, para cadeias com 50, 100, 200 e 400 sítios. No intervalo  $0,4 < \chi < 4$  observa-se que o elétron pode focalizar completamente na origem (ver Figura 3.7), no sítio oposto, ou em múltiplas regiões.

que o pacote se espalha, no máximo, por um número de sítios da ordem de  $5N/8$ , com exceção do caso de cadeias muito curtas (50 sítios) em que o pacote se espalha por completo.

No intervalo de  $0,4 < \chi < 3$ , de não-linearidade média, obtivemos três comportamentos bastante distintos daqueles encontrados no caso adiabático.

- (ii) Para todos os tamanhos de rede foi observado que, na primeira metade do intervalo de  $\chi$ , a função de onda eletrônica se espalha por toda rede e, em seguida, se focaliza (Figura 3.9a); essa focalização pode se concentrar em dois lugares: ou no sítio inicial ou no sítio oposto. Essa focalização ao redor de  $\chi = 0,4$  corresponde a uma transição metal-isolante.
- (iii) Na cadeia de 50 sítios a função participação segue uma curva suave, indicando que a focalização se concentra integralmente ou no sítio inicial ou no oposto mas, quando aumentamos o tamanho da rede, a função participação passa a apresentar valores acima da curva suave esperada em determinadas “janelas” no intervalo de  $\chi$  (ver Figura 3.6). No caso de 400 sítios, observa-se também uma região de “janela sobre janela”, ou uma janela de segundo nível. Estas janelas na função participação configuram localizações múltiplas e equidistantes do pacote eletrônico.

No caso de janelas simples, o pacote apresenta uma combinação dos comportamentos anteriores: ela se concentra no sítio inicial e no sítio oposto (ver Figuras 3.10a e 3.11). No caso de janelas de segundo nível das cadeias de 400 sítios, o pacote apresenta uma tripla localização em regiões equidistantes da cadeia circular (Figura 3.10b): os picos se concentram por volta dos sítios  $N \sim 67$ ,  $N \sim 200$  (sítio oposto) e  $N \sim 333$ . Pode-se especular a existência de outras janelas correspondentes a múltiplas localizações para tamanhos de rede superiores a 400 sítios.

- (iv) Já no intervalo de  $3 < \chi < 4$  foi observado que a interação era suficientemente forte para impedir a focalização da função de onda em outra região que não o sítio inicial,

mas ainda assim o pacote se espalhava por uma região considerável da cadeia antes da focalização.

- (v) O último regime ocorre para  $\chi > 4$  e corresponde ao regime de não-linearidade forte do caso adiabático. Nessa configuração, a interação elétron-fônon é muito intensa e o pacote eletrônico permanece preso próximo à origem, sem conseguir se espalhar pela rede (ver Figura 3.9a). Esse valor caracteriza uma segunda transição, equivalente ao self-trapping estudado no capítulo 2.

Em resumo, observamos que no limite não-adiabático a interação elétron-fônon pode dar origem a duas transições: uma transição metal-isolante independente do self-trapping, para um parâmetro de não-linearidade por volta de  $\chi = 0,4$ , e uma transição de self-trapping em torno de  $\chi = 4$ . Também identificamos que a focalização que ocorre entre as duas transições pode se dar de três formas: integralmente no sítio inicial, integralmente no sítio oposto, ou em regiões múltiplas e equidistantes, a depender da intensidade da interação não-linear e do tamanho da rede.

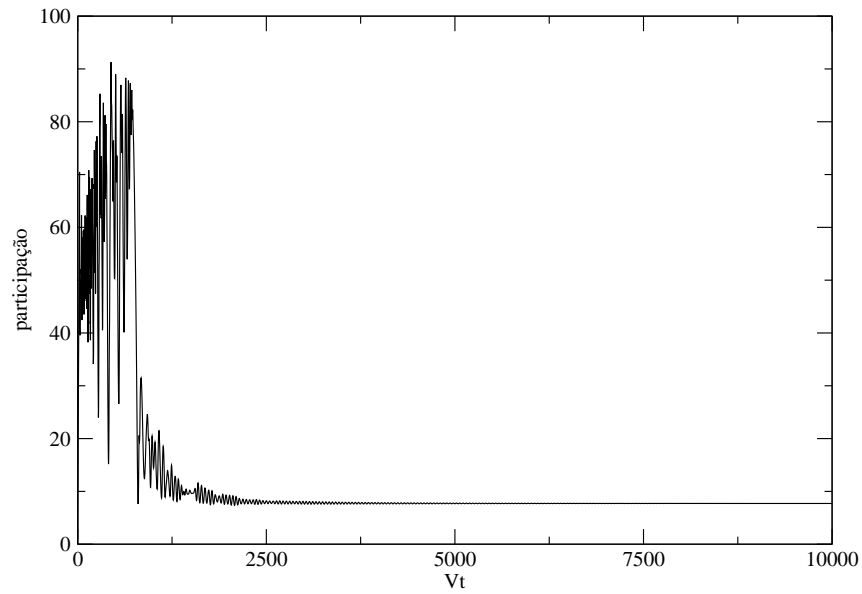
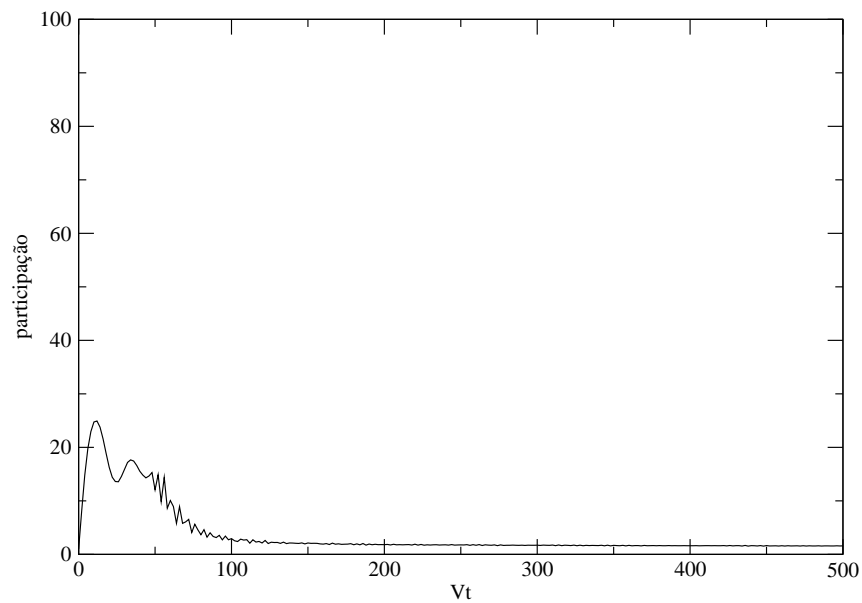
(a)  $\chi = 2,5$ (b)  $\chi = 4$ 

Figura 3.9: Participação versus tempo  $Vt$ , no caso não-adiabático, para uma cadeia com 100 sítios com não-linearidade (a)  $\chi = 2,5$  e (b)  $\chi = 4$ . Em (a) o pacote de onda eletrônico inicialmente se espalha pelos sítios da rede, mas posteriormente o sistema relaxa para um estado localizado do pacote de onda. Já em (b) a interação elétron-fônon é tão intensa que o pacote de onda eletrônico não consegue se espalhar pela rede, ficando retido nas proximidades do sítio inicial (self-trapping).

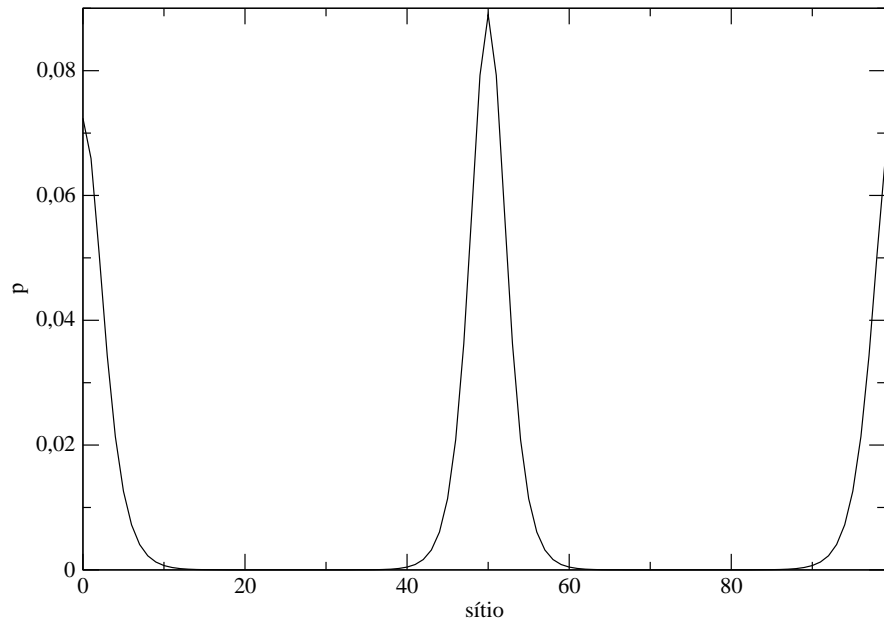
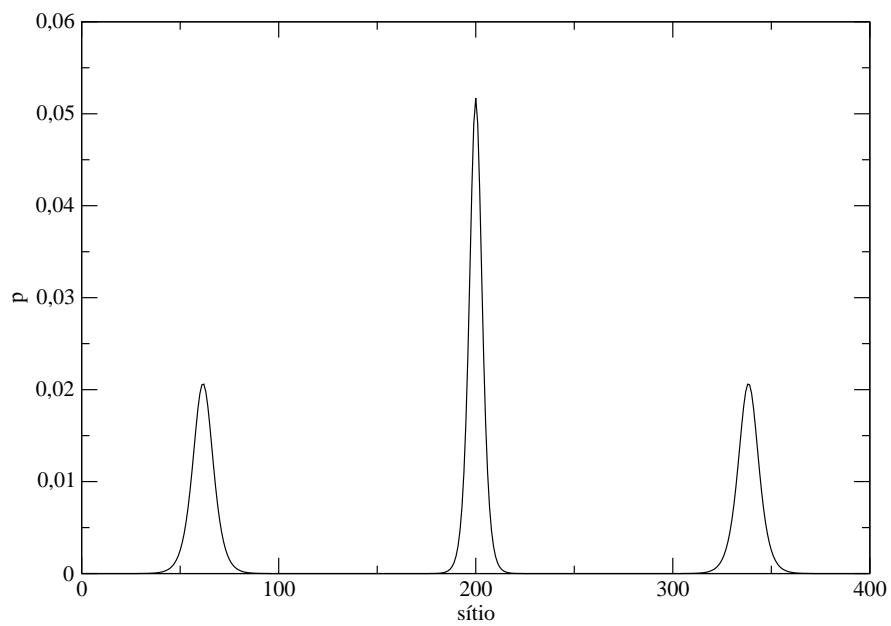
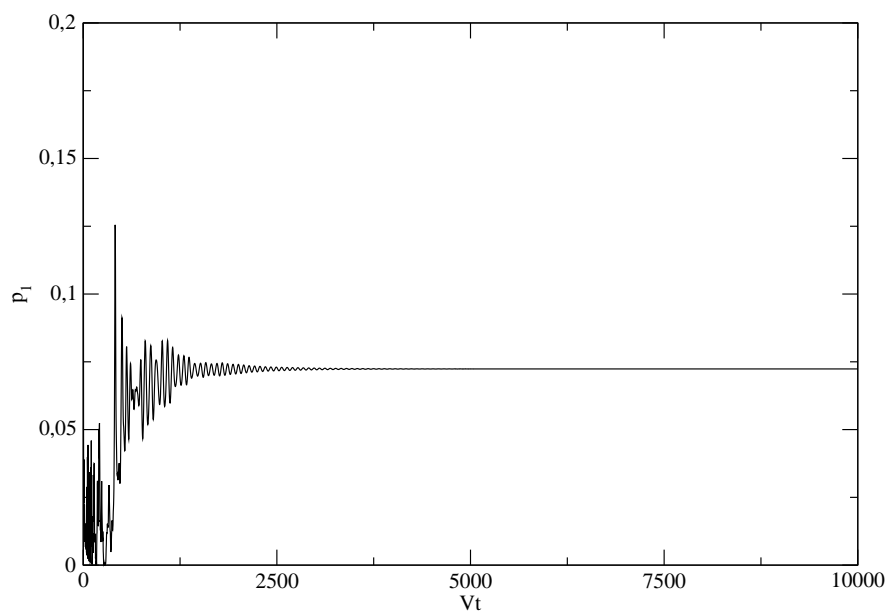
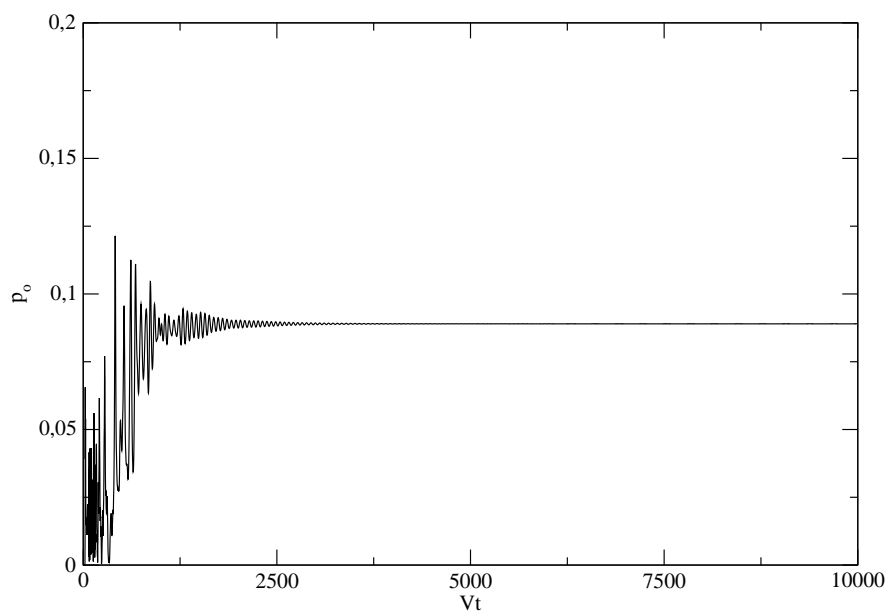
(a)  $N = 100$  e  $\chi = 2,5$ (b)  $N = 400$  e  $\chi = 2,1$ 

Figura 3.10: Distribuição de probabilidades assintóticas por sítio, no caso não-adiabático, para múltiplas localizações com (a) 100 sítios e  $\chi = 2,5$  e (b) 400 sítios  $\chi = 2,1$ . Em (a) percebemos uma localização dupla em torno dos sítio inicial e oposto. Em (b) percebemos uma localização tripla.



(a) Probabilidade de retorno



(b) Probabilidade de localização no sítio oposto

Figura 3.11: Probabilidades (a) de retorno e (b) de localização no sítio oposto para uma cadeia de 100 sítios, com  $\chi = 2,5$ , no caso não-adiabático.

## Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho analisamos a influência das interações entre os elétrons e as vibrações da rede no grau de localização dos estados eletrônicos, em cadeias unidimensionais e discretas de 50, 100, 200 e 400 sítios. As interações foram estudadas no limite adiabático, em que os elétrons movem-se muito mais velozmente que os íons da rede e, portanto, relaxam instantaneamente para a configuração de menor energia, e no limite não adiabático com tempo de retardo  $\tau = 1$ , com dissipação introduzida por um termo de arrasto nas equações de movimento da rede. Consideramos em nosso estudo cadeias periódicas, sem desordem, e desprezamos a interação elétron-elétron em nosso modelo, para garantir que não houvesse interferência das localizações de Anderson e de Mott em nossos resultados. O sistema, com a interação elétron-fônon, foi descrito pelo Hamiltoniano molecular (2.4) introduzido por Holstein [18].

Observamos que a interação elétron-fônon pode efetivamente desencadear uma transição metal-isolante por meio do fenômeno de self-trapping, tanto no limite adiabático como no não-adiabático.

No caso de interações adiabáticas, percebemos que a interação elétron-fônon dá origem a três regimes de comportamento assintótico do pacote de onda eletrônico. No primeiro regime, característico de não-linearidade fraca ( $0 < \chi < 3$ ), o pacote de onda é



espalhado pela rede (estado metálico), e observa-se que a função participação oscila ao redor de  $N/2$ . Em cadeias de tamanho curto (entre 50 e 100 sítios) e para não-linearidades médias ( $3 < \chi < 3,5$ ), foi observado um segundo regime do pacote de onda: inicialmente ele se espalha pela rede para, em seguida, focalizar em torno de alguma região. Entretanto, essa focalização não é estável e, em períodos de tempo suficientemente longos, o pico do pacote de onda se desloca para outras regiões da cadeia. O terceiro regime ocorre para não-linearidade forte ( $\chi > 3,5$ ), e se caracteriza pela forte localização do pacote de onda eletrônico ao redor do sítio inicial (estado isolante). Essa localização é identificada com o fenômeno de self-trapping. Observamos que, em todos os casos com interação adiabática estudados, a função de onda eletrônica permanece oscilando por toda a cadeia, sem alcançar estados estacionários.

No limite não-adiabático das interações, entretanto, observamos que as oscilações do sistema relaxam até a função de onda do elétron atingir um estado definido, devido ao fato do sistema ser dissipativo (caso semelhante a um oscilador harmônico amortecido). A interação elétron-fônon, nesse caso, dá origem a cinco regimes de comportamento assintótico do pacote de onda do elétron. O primeiro ocorre para não-linearidade fraca ( $\chi < 0,4$ ), e é caracterizado pelo espalhamento do pacote de onda pela rede (estado metálico). O segundo e terceiro regimes ocorrem no intervalo de não-linearidade média ( $0,4 < \chi < 3$ ) e correspondem a estados localizados (isolantes). No segundo regime, observado na primeira parte do intervalo e em todos os comprimentos de rede estudados, o pacote de onda se espalha por toda a rede e posteriormente se focaliza completamente, ou em volta do sítio inicial, ou em volta do sítio oposto. No terceiro regime, que acontece para cadeias de comprimentos maiores (100 sítios em diante) na segunda metade do intervalo de não-linearidade média, observamos a ocorrência de “janelas” de não-linearidade que favorecem localização em dois ou três pontos equidistantes, com um número crescente de janelas para maiores comprimentos da rede. No quarto regime, observado para não-linearidade média-forte ( $3 < \chi < 4$ ), o pacote eletrônico também se espalha pela

rede, mas a maior intensidade da interação elétron-fônon impede a formação de estados localizados fora da origem. Este estado pode ser falsamente identificado como um self-trapping. O quinto e último regime acontece para não-linearidade forte ( $\chi > 4$ ) e é similar ao regime de self-trapping correspondente no caso adiabático.

O estudo de cadeias com comprimentos superiores a 400 sítios pode ser alvo de novas investigações, que podem ajudar a compreender as múltiplas focalizações no terceiro regime, no limite não-adiabático das interações elétron-fônon, e talvez revelar a existência de focalizações em quatro ou mais regiões. Também seria interessante investigar os regimes de resposta rápida ( $\tau \ll 1$ ) e lenta ( $\tau \gg 1$ ). Outras perspectivas futuras são o teste condições de contorno abertas para a cadeia, além de investigar os efeitos da inclusão de desordem na energia e correlações entre os elétrons no Hamiltoniano do problema. Esperamos que o presente trabalho possa estimular futuras contribuições ao longo destas linhas.

# Referências Bibliográficas

- [1] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1. ed. Orlando: Harcourt College, 1976.
- [2] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [3] DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.
- [4] DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle, ii. teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. *Annalen der Physik*, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900.
- [5] FRANZ, R.; WIEDEMANN, G. Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. *Annalen der Physik*, v. 165, n. 8, p. 497–531, 1853.
- [6] SOMMERFELD, A. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*, v. 47, n. 1, p. 1–32, 1928.
- [7] BLOCH, F. Über die quantenmechanik der electron in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, p. 555–600, 1928.
- [8] 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.

- [9] MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems 1. localized electronic states in disordered systems. *Philosophical Magazine*, v. 17, p. 1259–1268, 1968.
- [10] MOTT, N. F. Metal-insulator transition. *Reviews of Modern Physics*, v. 40, p. 677–683, 1968.
- [11] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, v. 109, p. 1492–1505, 1958.
- [12] PRESS, W. H. et al. *Numerical recipes: the art of scientific computing*. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [13] SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [14] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der moleküle. *Annalen der Physik*, v. 84, p. 457–484, 1927.
- [15] ECKART, C. The kinetic energy of polyatomic molecules. *Physical Review*, v. 46, p. 383–387, 1934.
- [16] ZIMAN, J. M. *Principles of the Theory of Solids*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.
- [17] CALLAWAY, J. *Quantum Theory of the Solid State (Student Edition)*. 1. ed. New York: Academic Press, 1974.
- [18] HOLSTEIN, T. D. Studies of polaron motion. *Annals of Physics*, v. 8, n. 3, p. 325–389, 1959.
- [19] DAVYDOV, A. S. The theory of contraction of proteins under their excitation. *Journal of Theoretical Biology*, v. 38, n. 3, p. 559–569, 1973.

- [20] SCOTT, A. C.; EILBECK, J. C. On the ch stretch overtones of benzene. *Chemical Physics Letters*, v. 132, n. 1, p. 23–28, 1986.
- [21] KENKRE, V. M.; CAMPBELL, D. K. Self-trapping on a dimer: Time-dependent solutions of a discrete nonlinear schrödinger equation. *Physical Review B*, v. 34, p. 4959–4961, 1986.
- [22] KENKRE, V. M.; WU, H. L. Time evolution of the nonadiabatic nonlinear quantum dimer. *Physical Review B*, v. 39, p. 6907–6913, 1989.
- [23] EILBECK, J. C.; LOMDAHL, P. S.; SCOTT, A. C. The discrete self-trapping equation. *Physica D*, v. 16, p. 318–338, 1985.
- [24] EILBECK, J. C.; JOHANSSON, M. The discrete nonlinear schrödinger equation — 20 years on. In: CONFERENCE ON LOCALIZATION AND ENERGY TRANSFER IN NONLINEAR SYSTEMS, 3., 2002, San Lorenzo de El Escorial, Madrid. *Proceedings...* Singapore: World Scientific, 2003. p. 44–67.
- [25] AUBRY, S. Breathers in nonlinear lattices: existence, linear stability and quantization. *Physica D*, v. 103, p. 201–250, 1997.
- [26] MACKAY, R. S.; AUBRY, S. Proof of existence of breathers for time-reversible os hamiltonian networks of weakly coupled oscillators. *Nonlinearity*, v. 7, p. 1623–1643, 1994.
- [27] FLACH, S.; WILLIS, C. R. Discrete breathers. *Physics reports*, v. 295, n. 5, p. 181–264, 1998.
- [28] JENSEN, S. The nonlinear coherent coupler. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 18, n. 10, p. 1580–1583, 1982.
- [29] CHRISTODOULIDES, D. N.; JOSEPH, R. I. Discrete self-focusing in nonlinear arrays of coupled waveguides. *Optics Letters*, v. 13, n. 9, p. 794–796, 1988.

- 
- [30] EISENBERG, H. S. et al. Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 16, p. 3383–3386, 1998.
- [31] MORANDOTTI, R. et al. Dynamics of discrete solitons in optical waveguide arrays. *Physical Review Letters*, v. 83, n. 14, p. 2726–2729, 1999.
- [32] SMERZI, A. et al. Quantum coherent atomic tunneling between two trapped bose-einstein condensates. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 25, p. 4950–4953, 1997.
- [33] ANDERSON, B. P.; KASEVICH, M. A. Macroscopic quantum interference from atomic tunnel arrays. *Science*, v. 282, n. 5394, p. 1686–1689, 1998.
- [34] TROMBETTONI, A.; SMERZI, A. Discrete solitons and breathers with dilute bose-einstein condensates. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 11, p. 2353–2356, 2001.
- [35] ABDULLAEV, F. K. et al. Nonlinear excitations in arrays of bose-einstein condensates. *Physical Review A*, v. 64, n. 4, p. 43606, 2001.
- [36] KALOSAKAS, G.; RASMUSSEN, K.; BISHOP, A. R. Delocalizing transition of bose-einstein condensates in optical lattices. *Physical Review Letters*, v. 89, p. 30402, 2002.
- [37] CATALIOTTI, F. S. et al. Josephson junction arrays with bose-einstein condensates. *Science*, v. 293, p. 843–846, 2001.
- [38] SMERZI, A. et al. Dynamical superfluid-insulator transition in a chain of weakly coupled bose-einstein condensates. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 17, p. 170402, 2002.
- [39] CATALIOTTI, F. S. et al. Superfluid current disruption in a chain of weakly coupled bose-einstein condensates. *New Journal of Physics*, v. 5, p. 71, 2003.

- [40] SANTOS, I. F. dos. *Propriedades de Transporte em Sistemas Desordenados de Baixa Dimensionalidade*. 101 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.
- [41] CAMPBELL, D. K.; BISHOP, A. R.; FESSER, K. Polarons in quasi-one-dimensional systems. *Physical Review B*, v. 26, n. 12, p. 6862–6874, 1982.
- [42] POTTS, R. Ordinary and partial difference equations. *The ANZIAM Journal*, v. 27, n. 04, p. 488–501, 2009.
- [43] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. Elliptic integrals. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. 10. ed. New York: Courier Dover Publications, 1972. cap. 17, p. 587–607.
- [44] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. Jacobian elliptic functions and theta functions. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. 10. ed. New York: Courier Dover Publications, 1972. cap. 16, p. 567–581.
- [45] SHEN, Y. R. Self-focusing. In: \_\_\_\_\_. *Principles of Nonlinear Optics*. 1. ed. New York: Wiley, 1984. cap. 17, p. 303–333.
- [46] CHRISTODOULIDES, D. N.; JOSEPH, R. I. Discrete self-focusing in nonlinear arrays of coupled waveguides. *Optics Letters*, v. 13, p. 794–796, 1988.
- [47] AKHMEDIEV, N.; SOTO-CRESPO, J. M.; ANKIEWICZ, A. How to excite a rogue wave. *Physical Review A*, v. 80, 2009.
- [48] KRAMER, B.; MACKINNON, A. Localization: theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, v. 56, p. 1469–1564, 1993.