

Universidade Estadual Paulista
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Gustavo Vanin Bernardino de Souza

ESTADOS DE IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES E NANOESTRUTURAS
SOB CAMPOS EXTERNOS

Bauru
2014

Gustavo Vanin Bernardino de Souza

ESTADOS DE IMPUREZAS EM SEMICONDUTORES E NANOESTRUTURAS
SOB CAMPOS EXTERNOS

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso e co-orientação do professor Dr. Roger Adrian Lewis.

Bauru
2014

À minha família.

Agradecimentos

Agradeço aos professores e colegas do Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) que compartilharam seus conhecimentos e incentivaram a continuidade dos estudos. Em especial, agradeço aos professores Alexys Bruno Alfonso e Roger A. Lewis pelas orientações durante o trabalho de pesquisa e as recomendações para a elaboração e aprimoramento deste documento. Aos professores André Luiz Malvezzi e Fabio de Jesus Ribeiro pelas sugestões apresentadas na Defesa de Mestrado em 2009, que foram importantes na otimização dos cálculos computacionais. Ao professor Guo-Qiang Hai por ter incentivado o estudo dos estados de impurezas doadoras rasas com dois elétrons confinados num plano sob campo magnético.

Agradeço, também, aos estudantes Colin Bleasdale, Evan Constable e Jarrod A. Colla, da Universidade de Wollongong, Austrália, instituição em que tive a oportunidade de desenvolver e acompanhar atividades experimentais e teóricas, orientadas pelo Prof. Roger A. Lewis, relacionadas ao silício dopado com impurezas rasas por um período de seis meses.

Aos estudantes Ayman E. M. Ababseh e Shahab Pasha da Universidade de Wollongong, Austrália, por discussões acerca do tema.

Aos programas Ciências Sem Fronteiras, Secretaria da Educação do Estado de São Paulo e POSMAT, pelos auxílios financeiros à realização das pesquisas e apresentação dos resultados.

de Souza, G. V. B. **Estados de impurezas em semicondutores e nanoestruturas sob campos externos**. 2014. 175f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

RESUMO

São calculados e analisados os estados estacionários de elétrons ligados a impurezas em materiais semicondutores e nanoestruturas. Os estados eletrônicos são descritos mediante a aproximação de massa efetiva. A equação de massa efetiva é resolvida numérica e computacionalmente, combinando o uso do método variacional e do método de diferenças finitas. Os cálculos referem-se a uma impureza doadora rasa nos seguintes sistemas: (1) um ponto quântico esférico sob campos magnético e elétrico, incluindo a estrutura CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂; (2) um poço quântico ultrafino sob campo magnético, focando os estados ligados de dois elétrons e (3) silício sob campo magnético. Os resultados são comparados com os de outros trabalhos teóricos disponíveis na literatura e com dados experimentais recentes. Os elementos de matriz necessários no cálculo variacional e as condições de fronteira utilizadas no método de diferenças finitas são apresentados de forma detalhada.

Palavras chave: impurezas rasas, semicondutor, ponto quântico, poço quântico, campo magnético, campo elétrico, aproximação de massa efetiva, método variacional, método das diferenças finitas.

de Souza, G. V. B. **Shallow-impurity states in semiconductors and nanostructures subject to external fields**. 2014. 175.f. Thesis (Doctorate degree in Science and Technology of Materials) Graduate Program in Science and Technology of Materials, Faculty of Science, UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

The bound electronic states of impurities in different systems based on semiconductor materials are calculated and analyzed. The electronic states are described by using the effective-mass approximation. The effective-mass equation is solved by numerical and computational techniques, combining variational approaches and the finite-difference method. The calculations are performed for a shallow-donor impurity in the following systems: (1) a spherical quantum dot under electric and magnetic fields, including the structure CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂; (2) an ultra-thin quantum well subject to a magnetic field, focusing the bound states of two electrons and (3) silicon under a magnetic field. The results are compared with those in theoretical works available in the literature and with recent experimental data. The matrix elements required in the variational calculations and the boundary conditions used in the finite-difference scheme are given.

Keywords: shallow impurities, semiconductor, quantum dot, quantum well, magnetic field, electric field, effective mass approximation, variational method, finite-difference method.

Conteúdo

Conteúdo	vi
1 Introdução	9
2 Cálculo de estados de impurezas doadoras rasas em pontos quânticos esféricos sob campos externos	16
2.1 Ponto quântico esférico sob campo magnético	19
2.1.1 Teoria e método para ponto quântico multicamadas	19
2.1.2 Resultados e discussões para pontos quânticos homogêneos.	29
2.1.3 Resultados e discussões para pontos quânticos esféricos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO ₂ sob campo magnético	34
2.1.4 Conclusões sobre pontos quânticos sob campo magnético	47
2.2 Ponto quântico esférico sob campos magnético e elétrico	48
2.2.1 Teoria e método para pontos quânticos multicamadas sob campos elétrico e magnético	48
2.2.2 Resultados e discussões para pontos quânticos homogêneos sob campos magnético e elétrico.	51
2.2.3 Resultados e discussões para pontos quânticos esféricos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO ₂ sob campos magnético e elétrico	53
2.2.4 Conclusões sobre pontos quânticos esféricos sob campos magnético e elétrico	57
3 Estados de impurezas doadoras rasas com dois elétrons confinados num plano sob campo magnético	58
3.1 Equações diferenciais para D^0 e D^-	61
3.2 Simetrias dos estados D^-	62

3.2.1	Indistinguibilidade	62
3.2.2	Invariância rotacional	64
3.2.3	Reflexão	64
3.3	Cálculo variacional dos estados D^0 e D^-	65
3.3.1	Elementos matriciais	67
3.3.2	Resultados variacionais e discussões	69
3.4	Cálculo de estados D^0 e D^- mediante diferenças finitas	78
3.4.1	Diferenças finitas para doadores neutros	78
3.4.2	Diferenças finitas para doadores negativos	87
3.5	Conclusões sobre os estados D^-	98
4	Cálculo dos níveis de impurezas doadoras em materiais semicondutores com massa efetiva anisotrópica na presença de campo magnético	100
4.1	Implementação do método de Rayleigh-Ritz	102
4.2	Resultados numéricos e comparação com experimentos	108
4.2.1	Efeitos da anisotropia na ausência de campo magnético	108
4.2.2	Efeitos de campo magnético na ausência de anisotropia	112
4.2.3	Silício dopado com fósforo sob campo magnético	113
4.3	Conclusões do capítulo	119
5	Conclusões e perspectivas	121
A	Método de extrapolação de Richardson	124
B	Método variacional para a equação de Schrödinger	128
C	Elementos de matriz da interação elétron-elétron	136
D	Diferenças finitas em malhas não uniformes	141
D.1	Aproximação das derivadas em malhas não uniformes	142
D.1.1	Interpolação por polinômios do 2 ^o grau.	143
D.1.2	Aproximação utilizando a expansão de Taylor.	145
E	Densidade de partículas para um par de elétrons no plano	148
F	Método Levenberg-Marquardt para otimização de autovalores	150

G	Detalhes sobre dados experimentais cedidos por colaboradores	154
H	Esquema de otimização	156
I	Elementos de matriz para impurezas rasas em silício	158
J	Integrais auxiliares	161
	Referências Bibliográficas	163

Capítulo 1

Introdução

Desde os tempos remotos, as matérias primas, que são utilizadas em uma sociedade, desempenham um papel muito importante no desenvolvimento do ser humano. Essa importância é evidente pelo fato de classificarmos as sociedades antigas através das matérias primas aplicadas nas ferramentas e objetos (ver Fig. 1.1) que eram utilizados no cotidiano, como por exemplo¹ a idade da pedra (2,5 milhões de anos atrás), a idade do bronze (2000 até 1000 a.C.) e a idade do ferro (1000 até 1 a.C.).



Figura 1.1: Ferramentas confeccionadas de pedra. **Fonte: Idade da Pedra - Wikipédia, a enciclopédia livre, http://pt.wikipedia.org/wiki/Idade_da_Pedra, acesso em 29/01/2014.**

Nos últimos 70 anos houve uma evolução expressiva em relação às técnicas para a produção de materiais, bem como na compreensão das relações entre os elementos estruturais dos materiais e suas propriedades. Em outras palavras, ocorreu um avanço na Ciência dos Materiais, que, segundo Askeland², é entendida como a área de estudos que enfatiza as relações entre a síntese e o processamento, estruturas e propriedades dos materiais.

Em decorrência desses avanços, são conhecidos dezenas de milhares de materiais³ com diferentes propriedades e aplicações. Além disso, materiais novos são descobertos, e segundo Fujita *et al.*⁴, a definição de “material novo” nem sempre é clara. Para exemplificar, Fujita e colaboradores apresentam a liga Fe-Nd-B (liga de ferro, Neodímio e Boro) que é considerada “material novo”, pois a energia magnética máxima é aproximadamente cinco vezes maior que a do Alnico (liga de ferro, alumínio, níquel e cobalto), que era considerado o material que possuía o valor mais alto para a referida propriedade. Por outro lado, uma nova composição de 30% de Cr no aço inoxidável eleva em milhares de vezes a eficiência contra a corrosão em comparação com uma liga que contém 13% de Cr. Nesse caso, mesmo com a melhora expressiva da propriedade anticorrosiva, o material não é classificado como “novo”⁴.

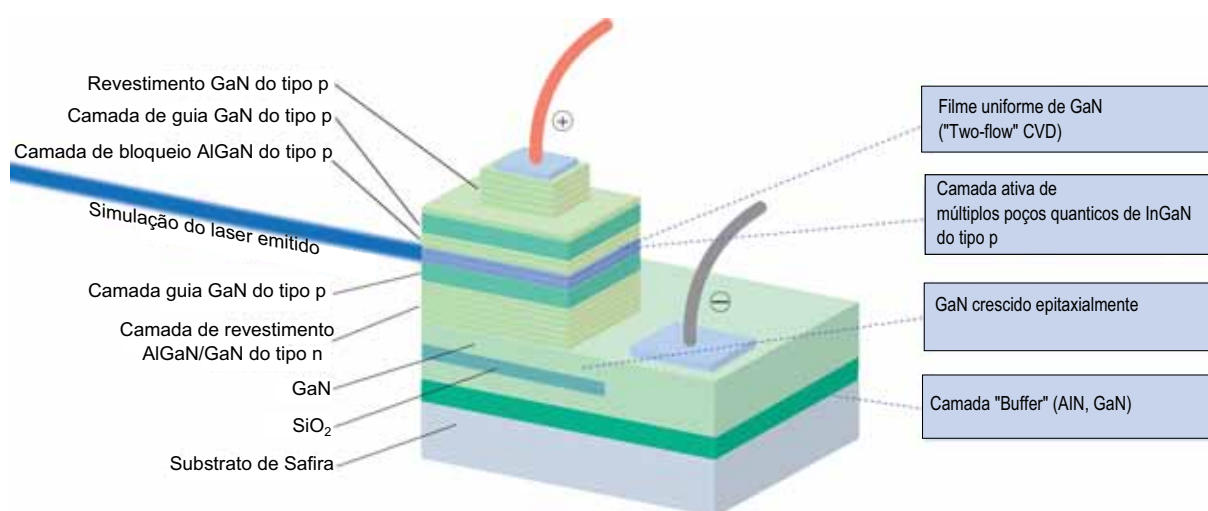


Figura 1.2: Esquema do diodo laser azul. **Adaptado de IPR2013-00298, No. 2007 Exhibit - Ex 2007 Prior Art Competitor Award Chronology (P.T.A.B. Aug. 30, 2013)**, https://www.docketalarm.com/cases/PTAB/IPR2013-00298/Inter_Partes_Review_of_U.S._Pat._5686738/08-30-2013-PM-6219/Exhibit-2007-Ex_2007__Prior_Art_Competeritor_Award_Chronology/, acesso em 11/10/2014.

Independentemente da dificuldade em estabelecer uma definição, os “materiais novos” são de grande importância do ponto de vista do desenvolvimento de dispositivos. Pode-se destacar o GaN dopado com índio/alumínio. Ele foi utilizado pelos pesquisadores Akasaki, Amano e Nakamura que, após aproximadamente duas década de estudos, conseguiram confeccionar um eficiente diodo emissor de luz azul (LED) e um diodo laser azul (LD). Um diagrama deste último é mostrado na Figura 1.2. Combinados com os LEDs de cor verde e vermelha, eles permitem a criação dispositivos de iluminação de luz

branca, bem mais econômicos que os tradicionais⁵. Pelo trabalho com os dispositivos que emitem luz azul, esses três cientistas japoneses receberam o Prêmio Nobel de Física⁶ neste ano de 2014.

Um outro material novo que merece destaque é o grafeno, que é uma estrutura bidimensional composta de carbono e possui inúmeras aplicações. Os pesquisadores Geim e Novoselov desenvolveram experiências inovadoras com o grafeno e receberam o Prêmio Nobel de Física⁶ em 2010. Materiais bidimensionais, semelhantes ao grafeno, como o germaneno⁷ e o siliceno⁸, também despertaram grande interesse.

Para compreender as relações entre as estruturas e propriedades dos materiais é comum utilizar modelos matemáticos para explicar os dados experimentais. A teoria deve ser capaz de prever, com precisão razoável, quais serão e como modificar as propriedades do material em questão. Quanto mais complexos o material e suas propriedades, maior é a necessidade de utilizar e/ou desenvolver conceitos e modelos matemáticos mais sofisticados. Dentre as teorias necessárias, destaca-se a Física Quântica, que tem permitido inúmeros avanços tecnológicos e possui aproximadamente um século de existência. Mas, como surgiu esta teoria?

Segundo Júnior e Neto⁹, “na certidão de nascimento da Física Quântica, consta a data 14 de dezembro de 1900 [...] e o nome do físico alemão Max Planck (1858 - 1947)”, que estudou a intensidade da radiação emitida por materiais muito aquecidos. Nesta época, já era conhecido que ao esquentar um metal ele tornava-se incandescente (ver Fig. 1.3).



Figura 1.3: Metal incandescente sob alta temperatura, retirado do site **Metal - Wikipedia, the free encyclopedia**, <http://en.wikipedia.org/wiki/Metal>, acesso em 10/09/2011.

Contrariando os princípios da Física Clássica, Planck usou a hipótese de que a radiação emitida era uma variável discreta, ou seja, assumia valores $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, n\epsilon$, onde

n é um número inteiro e ϵ é proporcional à frequência da radiação¹⁰. Assim, a energia emitida era dada por

$$E_n = n\epsilon = nhf, \quad (1.1)$$

onde f é a frequência e h uma constante física, introduzida pelo próprio Planck, cujo valor aproximado¹¹ é $6.62606957(29) \times 10^{-34}$ J·s. Em unidades mais apropriadas à Ciência de Materiais, $h \approx 4.135667516(91)$ eV·fs. Esta constante h recebeu o nome de “quantum elementar de ação” e, com o passar dos anos, tornou-se “quantum de ação”. Na Física Clássica, a ação¹² de um sistema num certo intervalo de tempo é a integral da função Lagrangiana (energia cinética menos energia potencial) nesse intervalo de tempo. Assim, a ação tem as mesmas unidades de h , ou seja, energia vezes tempo.

Planck tentou, sem sucesso, reconciliar sua lei com os princípios da Física Clássica. Mesmo assim, desencadeou uma revolução na Física e, 18 anos mais tarde, recebeu o Prêmio Nobel⁶. Esta revolução não ocorreu de imediato; somente após 1905 o interesse dos físicos foi aumentando gradativamente diante da possibilidade de quantização apontada por Planck. Segundo Paranhos *et al.*¹³, Einstein, em 1905, teve um papel unificador de uma visão quântica de fenômenos naturais, dentre eles: radiação do corpo negro, fotoluminescência e o efeito fotoelétrico. Em 1921, Albert Einstein recebeu o Prêmio Nobel de Física⁶ por esses estudos, em especial pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

Entre 1925 e 1927, três versões da atual Mecânica Quântica foram propostas. A primeira, publicada no artigo intitulado “On quantum mechanics II”¹⁴ pelos alemães Werner Karl Heisenberg (1901 - 1976), Max Born (1882 - 1970) e Pascual Jordan (1902 - 1980), caracteriza-se pelas notações matriciais¹⁵. Neste mesmo período, o austríaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 - 1961), de forma independente, baseando-se na idéia do físico francês Louis de Broglie (1892 - 1987), de relacionar o elétron a uma onda, criou a segunda versão. Além disso, Schrödinger demonstrou, em 1926, que a versão matricial de Heisenberg era equivalente a sua versão ondulatória¹⁶. E finalmente, o inglês Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984), também de forma independente, sem utilizar a teoria matricial¹⁵, formulou outra versão baseando-se na teoria da transformação que é mais geral e engloba as outras duas versões. Pelos trabalhos citados, Heisenberg recebeu o Prêmio Nobel de Física⁶ em 1932, enquanto Schrödinger e Dirac foram premiados em 1933.

Em 1927, o físico austríaco Wolfgang Ernst Pauli (1900 - 1958) introduziu matrizes 2×2 de números complexos como base para os operadores do spin¹⁷. Cada matriz está associada à projeção do spin do elétron num dos eixos de coordenadas¹⁸. Porém, o fator de Thomas, que determina a intensidade do acoplamento entre o movimento orbital e a orientação do spin, era inserido sem justificativa¹⁷.

Dirac, em 1928, conseguiu desenvolver um tratamento quântico relativista do spin, introduzindo uma matriz 4×4 , onde o fator de Thomas aparecia automaticamente. Quando a energia cinética média é desprezível em comparação com mc^2 ($m = 9.10938291 \times 10^{-31}$ kg é massa do elétron e $c = 299\,792\,458$ m/s é a velocidade da luz¹¹), são obtidos os resultados da teoria não-relativista de Schrödinger. Isto era de se esperar, pois a teoria relativista deveria englobar a não-relativista. De maneira geral, é possível deduzir a equação não-relativista, partindo da equação de Dirac, como é mostrado por Chapman e Cerceau¹⁹.

Diante desta breve abordagem histórica, de como surgiu a teoria da Física Quântica, é importante lembrar que outros cientistas também foram protagonistas no desenvolvimento desta teoria. Por exemplo: Niels Henrik David Bohr, pelo modelo quântico para o átomo de hidrogênio¹⁰; Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld, por estudar a estrutura fina do átomo de hidrogênio^{10, 20}; entre outros.

No presente trabalho será utilizada a abordagem não-relativista da teoria supracitada e os efeitos de interação do spin com campos magnéticos não são considerados. Dessa maneira, são investigados estados de impureza doadoras em materiais semicondutores e nanoestruturas sob campos externos. Sabe-se que impurezas presentes ou adicionadas em semicondutores podem afetar as propriedades ópticas e de transporte. Sua descrição detalhada e acurada ainda é uma necessidade em regimes de forte confinamento, de campos intensos aplicados e de alta anisotropia. Nos pontos quânticos ocorre confinamento eletrônico que é intensificado pela aplicação de campos externos, como será analisado no Capítulo 2. O silício dopado com fósforo é um exemplo de um regime anisotrópico e será discutido no Capítulo 4.

Sistemas com mais de uma partícula também são estudados na Física Quântica, por exemplo, o hélio, e o íon de hidrogênio carregado negativamente H^- , que possuem dois elétrons. Um aspecto importante da teoria quântica, é que os elétrons são indistinguíveis. Um sistema similar ao íon H^- , que será investigado no Capítulo 3, é denominado de D^- ,

e consiste de dois elétrons interagentes confinados em um plano a uma distância d de um centro de carga positiva.

A equação que relaciona o elétron a uma onda é denominada de “equação de Schrödinger”. Trata-se de uma equação diferencial parcial. Em poucos casos de interesse, essa equação possui soluções analíticas conhecidas. Conseqüentemente, na maioria dos problemas, a equação é resolvida mediante métodos aproximados que podem envolver métodos numéricos. Na equação de Schrödinger, o operador Hamiltoniano consiste do termo de energia cinética e da sobreposição do potencial cristalino com um potencial adicional (devido a um defeito, interface, campo elétrico externo).

Nos sistemas estudados nesta Tese é utilizada a aproximação de massa efetiva^{21, 22}. Na equação de massa efetiva, a função incógnita é uma função envelope da função de onda do elétron. Nesta equação, o Hamiltoniano é composto por um termo de energia cinética e o potencial adicional. No primeiro um tensor de massa efetiva representa os efeitos do potencial cristalino. Para banda de condução do GaAs, esse termo é proporcional à identidade, ou seja, é um escalar. Já no silício, isso não ocorre e os efeitos da anisotropia são de grande interesse.

Outra classificação dos materiais semicondutores está relacionada às impurezas presentes ou adicionadas a este. Esta classificação se dá ao comparar o número de elétrons da impureza com o número de elétrons do átomo do material hospedeiro. Impurezas com mais (menos) elétrons são denominadas de doadoras (receptoras) e o semiconductor, que as contém, é do tipo n (p). Além disso, impurezas doadoras que possuem um elétron e, conseqüentemente, um próton a mais; podem ser compreendidas mediante uma analogia com o átomo de hidrogênio, pelo fato de que o elétron excedente está fracamente ligado à impureza carregada positivamente. Contudo, para levar em conta o meio semiconductor que o elétron se desloca, são considerados parâmetros efetivos para a massa do elétron e a permissividade dielétrica do meio.

Nesta Tese, dentre os diversos métodos disponíveis para resolução da equação de massa efetiva, são aplicados o Método de Diferenças Finitas^{23, 24} e/ou Método Variacional²¹. Outro método que é largamente utilizado em aplicações da mecânica quântica é denominado Elementos Finitos²⁵. Os sistemas sob investigação e os métodos adotados são apresentados a seguir.

No Capítulo 2 são analisados os estados de impurezas rasas em pontos quânticos

esféricos sob campos externos. Os resultados são comparados com os disponíveis na literatura. Os cálculos mediante diferenças finitas resultam em problemas de autovalores para grandes matrizes esparsas de dimensão até $360\,000 \times 360\,000$. Dessa forma, os resultados teóricos são mais acurados do que os obtidos mediante o método variacional. Também são investigados pontos quânticos esféricos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂, na presença de campo elétrico e magnético.

No Capítulo 3, o sistema de dois elétrons confinados em um plano, interagindo entre si e com uma carga positiva que está no plano ou fora dele, na presença de campo magnético é resolvido pelo método variacional e mediante diferenças finitas. Os resultados apresentados são de acurácia equivalente ou superior àqueles disponíveis na literatura. Os cálculos variacionais foram realizados com um número maior de parâmetros, enquanto o tratamento mediante diferenças finitas inclui uma descrição detalhada das condições de fronteiras utilizadas. Além disso, o uso do método de diferenças finitas com a impureza fora do plano é uma novidade em relação à literatura disponível.

No Capítulo 4 são apresentados os cálculos dos níveis de energia em materiais semicondutores com massa efetiva anisotrópica dopados com impurezas doadoras rasas, na presença de campo magnético com intensidade de até 40 T. A equação é resolvida pelo método Rayleigh-Ritz e os resultados são comparados com dados experimentais recentes das energias de transição em silício dopado com fósforo. Antes de abordar o referido problema, o método numérico é verificado para campo magnético nulo e massa efetiva anisotrópica. Uma verificação complementar é feita ao resolver o problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético. Com a utilização de procedimentos numéricos computacionais, consegue-se uma descrição satisfatória dos desdobramentos e anti-crossings observados nos dados experimentais.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas. O documento conta, também, com dez apêndices que tratam com maiores detalhes alguns dos procedimentos utilizados.

Capítulo 2

Cálculo de estados de impurezas doadoras rasas em pontos quânticos esféricos sob campos externos

Pontos quânticos esféricos desempenham um papel importante dentro da Ciência e Tecnologia dos Materiais, pois, têm inúmeras aplicações, por exemplo: diodos emissores de luz (LED)²⁶, células solares com alta eficiência²⁷, amplificadores ópticos²⁸, lasers²⁹, corantes e diagnósticos na biomedicina³⁰. Como perspectivas futuras, a computação quântica provavelmente utilizará pontos quânticos no desenvolvimento de computadores mais potentes³¹.

Com todas essas aplicações pode-se indagar: o que é ponto quântico? Para entender o significado de ponto quântico é conveniente abordarmos a sua origem em ordem cronológica. Conforme Jacak *et al.*³², 1970 foi um marco para as pesquisas em estruturas eletrônicas e pode ser considerada como a data do início do estudo de estruturas quase-bidimensionais, também conhecidas como “poços quânticos semicondutores”. Um poço quântico desse tipo consiste de uma camada de um semicondutor entre duas camadas de outro(s) semicondutor(es) com diferente *gap* de energia. A estrutura funciona como um poço de potencial para elétrons de condução (buracos) quando a borda da banda de condução (valência) do material central é mais baixa (alta) na camada central do que nas camadas adjacentes. Essa diferença de energia confina os elétrons numa fina camada. Um material muito utilizado para criar poços quânticos é o arseneto de gálio (GaAs), que é combinado com a liga ternária arseneto de gálio e alumínio ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), na composição

de diversos dispositivos.

Já em 1980, segundo Jacak *et al.*³², principalmente com o avanço das técnicas de litografia, foi possível confinar elétrons em estruturas quase-unidimensionais, chamadas de fios quânticos. Os fios quânticos podem ser produzidos, por exemplo, na forma de pequenas tiras gravadas em uma amostra contendo um poço quântico.

A primeira fabricação, por meio de litografia, de uma estrutura quase-zero-dimensional, ou seja, um ponto quântico, foi conseguida por cientistas do Texas Instruments Inc. Este feito foi reportado por Reed *et al.*³³, descrevendo a criação de um ponto quântico cúbico com arestas de aproximadamente 250 nm.

Além da litografia, existem inúmeras outras técnicas para a fabricação de pontos quânticos. Jacak³⁴ descreve algumas delas, por exemplo modulação com campos elétricos, inter-difusão entre barreira e poço quântico, microcristais semicondutores, crescimento seletivo e crescimento auto-organizado. Além destes, o método de percursos alternados é importante e pode ser utilizado para o crescimento de pontos quânticos esféricos, com várias camadas, como CdSe/ZnS/CdSe³⁵.

Pelo fato de apresentarem confinamento eletrônico nas três dimensões, os pontos quânticos são denominados como átomos artificiais ou superátomos. Estes átomos artificiais podem ser criados com estruturas específicas de níveis de energia. Além disso, a absorção e a emissão de luz em uma grande faixa espectral pode ser controlada, por exemplo, pela aplicação de campos magnéticos. Pontos quânticos GaAs - Al_{0.7}Ga_{0.3}As são objetos de estudo em diversas pesquisas.^{36, 37, 38, 39, 40, 41}

Do ponto de vista teórico, a maioria dos estudos de pontos quânticos utiliza o método variacional para solucionar a equação diferencial que modela o problema. Contudo, o método variacional exige uma função tentativa, tanto para a função de onda do estado fundamental quanto para cada um dos estados excitados. Ao restringir a forma da função tentativa, a exatidão dos resultados é reduzida. No presente capítulo, um estudo sistematizado para cálculo do estado fundamental e dos primeiros estados excitados, em pontos quânticos esféricos multicamadas na presença de campos externos, é desenvolvido aplicando-se o método de diferenças finitas. Este não necessita do formato pré-definido da função de onda, e permite a obtenção de resultados bastante acurados.

Aqui são calculados estados de impurezas doadoras em pontos quânticos esféricos homogêneos, ou seja, compostos de apenas um material e também em pontos quânticos

multicamadas, os quais consistem de materiais diferentes. No primeiro caso, para pontos quânticos homogêneos, a precisão e a exatidão dos níveis de energia é melhorada ao aplicar o método da extrapolação de Richardson (ver apêndice A). Esse método acelera a convergência dos níveis de energia com o refinamento da malha computacional. Na Subseção 2.1.2 o problema homogêneo é abordado com a presença de campo magnético e na Subseção 2.2.2 adiciona-se, também, o campo elétrico.

Para pontos quânticos homogêneos, os gráficos são apresentados em unidades adimensionais, pois os resultados podem ser aplicados para vários semicondutores. Assim, os valores de comprimento e energia estão em unidades dos valores do raio de Bohr efetivo a^* e do Rydberg efetivo Ry^* correspondentes ao material do ponto quântico. Os valores destas unidades são dados na Tabela 2.1, segundo a Ref. 42 para InP, GaAs e InAs. O raio adimensional do ponto quântico é denotado por R , e o parâmetro adimensional $\gamma = (a^*/\lambda)^2$ é proporcional a intensidade do campo magnético, onde $\lambda = \sqrt{\hbar/(eB)}$ é o raio de Landau.

Tabela 2.1: Massa efetiva (m^*), permissividade dielétrica (ϵ_r), raio de Bohr efetivo (a^*), Rydberg efetivo (Ry^*) e energia do gap fundamental em temperatura ambiente (E_g), para InP, GaAs e InAs, segundo a Ref. 42.

Material	m^*/m_0	ϵ_r	a^* (Å)	Ry^* (meV)	E_g (eV) a 300 K
InP	0.073	12.37	89.6702	6.49089	1.27
GaAs	0.067	13.13	103.703	5.28769	1.43
InAs	0.026	14.55	296.136	1.67097	0.36

No segundo caso, apresentado na Subseção 2.2.3, para pontos quânticos multicamadas, é tratada a estrutura CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ sob campo magnético e/ou elétrico, tanto na presença, quanto na ausência de impureza hidrogenoide localizada no centro do ponto quântico. Em ambos os casos, existe a preocupação em reduzir o tempo computacional, uma vez que os cálculos envolvem grandes matrizes esparsas.

Para facilitar a exposição, este capítulo está dividido nas seções 2.1 e 2.2. A primeira aborda o ponto quântico esférico sob campo magnético; a segunda inclui um campo elétrico. Em ambas seções utiliza-se método de diferenças finitas e, para pontos quânticos homogêneos, os resultados são comparados com os obtidos mediante o método variacional (ver apêndice B).

2.1 Ponto quântico esférico sob campo magnético

A abordagem teórica e o método de diferenças finitas, aplicados nesta subseção, são desenvolvidos para pontos quânticos com uma ou várias camadas e é uma extensão da Dissertação de Mestrado^{43, 44} do autor desta Tese. Técnicas de discretização também são usadas em outras áreas da Ciência de Materiais, por exemplo, na supercondutividade⁴⁵.

Muitas investigações sobre impurezas hidrogenoides em pontos quânticos submetidos a campos magnéticos têm sido reportadas na literatura. Xiao *et al.*⁴⁶ estudaram pontos quânticos esféricos com barreira de confinamento infinita. Eles utilizaram o método variacional para obter o estado fundamental de um elétron na ausência de impurezas e na presença de uma impureza no centro do ponto quântico. A diferença entre essas energias é chamada de energia de ligação. Os resultados de Xiao *et al.*⁴⁶ mostram o comportamento qualitativo esperado para a energia de ligação em função do raio e da intensidade do campo magnético. Latgé, Ribeiro e colaboradores também usaram com sucesso o método variacional na investigação de pontos quânticos esféricos^{36, 38, 39, 40}. Abordagens similares foram realizadas por Corella-Madueño *et al.*⁴⁷ e Seddik *et al.*⁴⁸.

Como o método variacional tem, geralmente, exatidão limitada pela forma da função tentativa, pode-se subestimar ou superestimar o valor da energia de ligação. Isto ocorre por conta da referida energia ser a diferença entre valores aproximados. Com o objetivo de superar esta dificuldade, utilizamos o método de diferenças finitas para calcular os estados eletrônicos, tanto na ausência quanto na presença de impurezas doadoras.

Para pontos quânticos homogêneos são calculadas, nas Subseção 2.1.2, as energias de ligação do estado $1s$ e energia da transição $1s \rightarrow 2p^\pm$. Para valores pequenos e moderados do raio, os resultados variacionais⁴⁶ diferem apreciavelmente dos valores encontrados mediante o método de diferenças finitas.

De maneira antecipada pode-se afirmar que os resultados alcançados mediante o método de diferenças finitas, combinado com a técnica de extrapolação de Richardson, são de alta precisão e exatidão.

2.1.1 Teoria e método para ponto quântico multicamadas

Considera-se um elétron dentro de um ponto quântico esférico, interagindo com uma impureza de carga Ze , fixa no centro do ponto e sujeito a um campo magnético aplicado

ao longo do eixo z . Aqui, e é carga do elétron e $Z = 0$ ou $Z = 1$. Quando $Z = 0$, não há impureza no ponto, enquanto $Z = 1$ corresponde a um átomo de impureza doadora, com carga $+e$. O caso de um ponto quântico homogêneo está ilustrado na Figura 2.1. A origem das coordenadas é convenientemente escolhida no centro do ponto quântico.

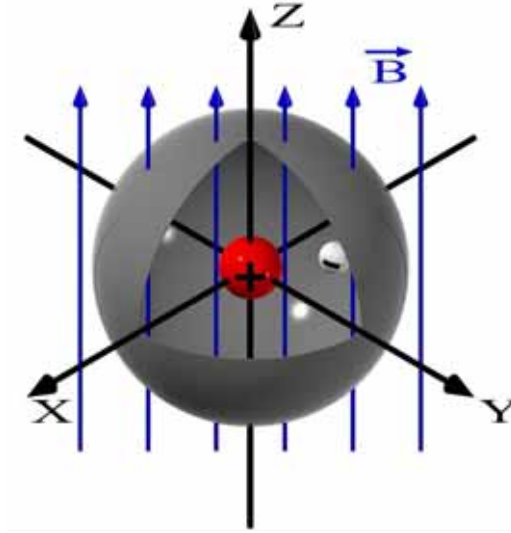


Figura 2.1: Diagrama do elétron confinado num ponto quântico com uma impureza doadora no centro do ponto sob campo magnético uniforme.

Pontos quânticos com simetria esférica e compostos por mais de um material são denominados de multicamadas. Dentro de cada camada, considera-se válida a equação de massa efetiva para doadores neutros num material com banda de condução isotrópica. Nesse tipo de material, os elétrons com energia próxima do fundo da banda de condução manifestam a mesma inércia em todas as direções. A equação para a função envolvente tem a forma

$$\hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi), \quad (2.1)$$

em que

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(-i\hbar\bar{\nabla} + e\vec{A})\frac{1}{m^*(r)}(-i\hbar\bar{\nabla} + e\vec{A}) + U(r) + V(r), \quad (2.2)$$

onde r é a distância à origem, θ é o ângulo polar e ϕ é o ângulo azimutal; $\vec{A} = \vec{B} \times \vec{r}/2$ é o potencial vetor do campo magnético escolhido no *gauge* simétrico; $m^*(r)$ é a massa efetiva; $U(r)$ é o potencial de confinamento. No caso de um ponto quântico homogêneo,

de raio R , com barreira infinita, vale

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r \leq R \\ +\infty & \text{se } r > R. \end{cases} \quad (2.3)$$

Para pontos quânticos multicamadas o valor de $U(r)$ é constante em cada camada. Na camada c , em que $c = 1, 2, \dots, L$, $U(r)$ é dado por U_c , cujo valor é o desalinhamento do fundo da banda de condução do material da camada, em relação ao de uma camada de referência. Se a referência for a camada central, $c = 1$, têm-se

$$U(r) = \begin{cases} U_1 = 0 & \text{se } r \leq f_2, \\ U_2 & \text{se } f_2 \leq r \leq f_3, \\ \vdots & \\ U_c & \text{se } f_c \leq r \leq f_{c+1}, \\ \vdots & \\ +\infty & \text{se } r > R, \end{cases} \quad (2.4)$$

onde f_2 é o raio da interface entre as camadas $c = 1$ e $c = 2$; f_3 , entre as camadas $c = 2$ e $c = 3$, e assim sucessivamente; R é o raio externo da última camada do ponto quântico. Um exemplo do potencial $U(r)$ para a estrutura CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ será apresentado na Seção 2.1.3.

A função $V(r)$, na equação (2.2), representa a energia potencial de interação elétron-impureza dada por

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_c r} + C_c. \quad (2.5)$$

Para garantir a continuidade da função $V(r)$ o termo C_c da última camada é zero na interface $r = f_c$, deve ser satisfeita a condição

$$C_{c-1} = C_c - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 f_c} \left(\frac{1}{\epsilon_c} - \frac{1}{\epsilon_{c-1}} \right), \quad (2.6)$$

onde ϵ_c é a permissividade dielétrica do semiconductor na camada c . Além disso, pode-se impor a condição $V(r) \rightarrow 0$ quando $R \rightarrow \infty$, ou seja, $C_L = 0$.

Na camada c , o operador Hamiltoniano é reescrito como

$$\hat{H} = -\frac{F_1}{m_c}\nabla^2 - \frac{F_2}{m_c}iB\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{F_3}{m_c}\frac{B^2 r^2 \sin^2(\theta)}{4} - \frac{F_4}{\epsilon_c}\frac{2Z}{r} + \underbrace{C_c + U_c}_{W_c}, \quad (2.7)$$

em que $m_c = m^*/m_0$ é a massa efetiva do semiconductor da camada c dividida pela massa do elétron e

$$W_c = C_c + U_c. \quad (2.8)$$

Na a equação (2.7), as energias estão expressas em mili-elétron-volt (meV), o campo magnético B em Tesla (T) e a distância em nanômetro (nm). Desta maneira, utiliza-se os seguintes fatores:

$$F_1 = \frac{\hbar^2}{2 m_0 \text{ nm}^2} \approx 38.099817461 \text{ meV}; \quad (2.9)$$

$$F_2 = \frac{\hbar e T}{2m_0} \approx 0.057883817 \text{ meV}; \quad (2.10)$$

$$F_3 = \frac{e^2 T^2 \text{ nm}^2}{2m_0} \approx 0.000087941 \text{ meV}; \quad (2.11)$$

e

$$F_4 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \text{ nm}} \approx 719.982207470 \text{ meV}. \quad (2.12)$$

Também verifica-se que, o valor de C_c nas equações (2.5) e (2.8) depende do número total de camadas L . Utilizando a Eq. (2.6), $C_{c,L}$ pode ser expresso da seguinte maneira

$$C_{c,L} = -2F_4Z \left[(1 - \delta_{c,L}) \sum_{x=c}^{L-1} \frac{1}{f_{x+1}} \left(\frac{1}{\epsilon_{x+1}} - \frac{1}{\epsilon_x} \right) \right], \quad (2.13)$$

onde

$$\delta_{c,L} = \begin{cases} 0, & \text{se } c \neq L, \\ 1, & \text{se } c = L \end{cases} \quad (2.14)$$

é o símbolo denominado delta de Kronecker.

De acordo com a simetria axial, as autofunções de \hat{H} possuem momento angular

bem definido ao longo do eixo z . Assim, as autofunções podem ser escritas como

$$\Psi_m(r, \theta, \phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \psi_m(r, \theta), \quad (2.15)$$

onde m é inteiro e $\psi_m(r, \theta)$ satisfaz $\hat{H}_m \psi_m(r, \theta) = E_m \psi_m(r, \theta)$, para $0 < r < R$, com

$$\hat{H}_m = \frac{F_1}{m_c} \left[\underbrace{-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}_{-\nabla^2} + \frac{m^2}{r^2 \sin^2(\theta)} \right] + \frac{F_2}{m_c} mB + \frac{F_3}{m_c} \frac{B^2 r^2 \sin^2(\theta)}{4} - \frac{F_4}{\epsilon_c} \frac{2Z}{r} + W_c. \quad (2.16)$$

Considerando que o elétron esteja estritamente confinado dentro do ponto quântico de raio R , a condição de fronteira $\Psi(R, \theta, \phi) = 0$ é aplicada para todos os valores de θ e ϕ . Portanto vale $\psi_m(R, \theta) = 0$, para todos os valores de θ . Como \hat{H}_m é invariante ante a troca de θ por $\pi - \theta$, pode-se trabalhar com soluções pares ou ímpares em relação a $\theta = \pi/2$. Dessa forma, ψ_m satisfaz $\psi_m(r, \pi - \theta) = \sigma \psi_m(r, \theta)$, onde $\sigma = 1$ ($\sigma = -1$) corresponde a estados simétricos (anti-simétricos) ao longo da direção do eixo z . Por exemplo, $\sigma = 1$ ($\sigma = -1$) para estados do tipo $1s$ ($2p^0$). Isto permite restringir os cálculos numéricos ao intervalo $0 \leq \theta \leq \pi/2$.

Com base nesse intervalo, a malha computacional é configurada conforme a Figura 2.2, onde os discos abertos correspondem aos pontos internos e os discos cheios referem-se às fronteiras. Embora a ilustração da malha computacional apresente duas camadas, a abordagem teórica engloba tantas camadas quantas forem necessárias.

Cada uma das camadas possui $M_c + 2$ pontos na direção radial e $N + 2$, na direção angular. Como é mostrado na Figura 2.2, o índice s , que identifica cada um dos nós interiores, é dado por

$$s = \left(\sum_{l=1}^c M_{l-1} \right) N + (i - 2)N + (j - 1), \quad (2.17)$$

onde c é o índice da camada correspondente, e toma os valores $1, 2, \dots, L$, em que L é o total de camadas e $M_0 = 0$.

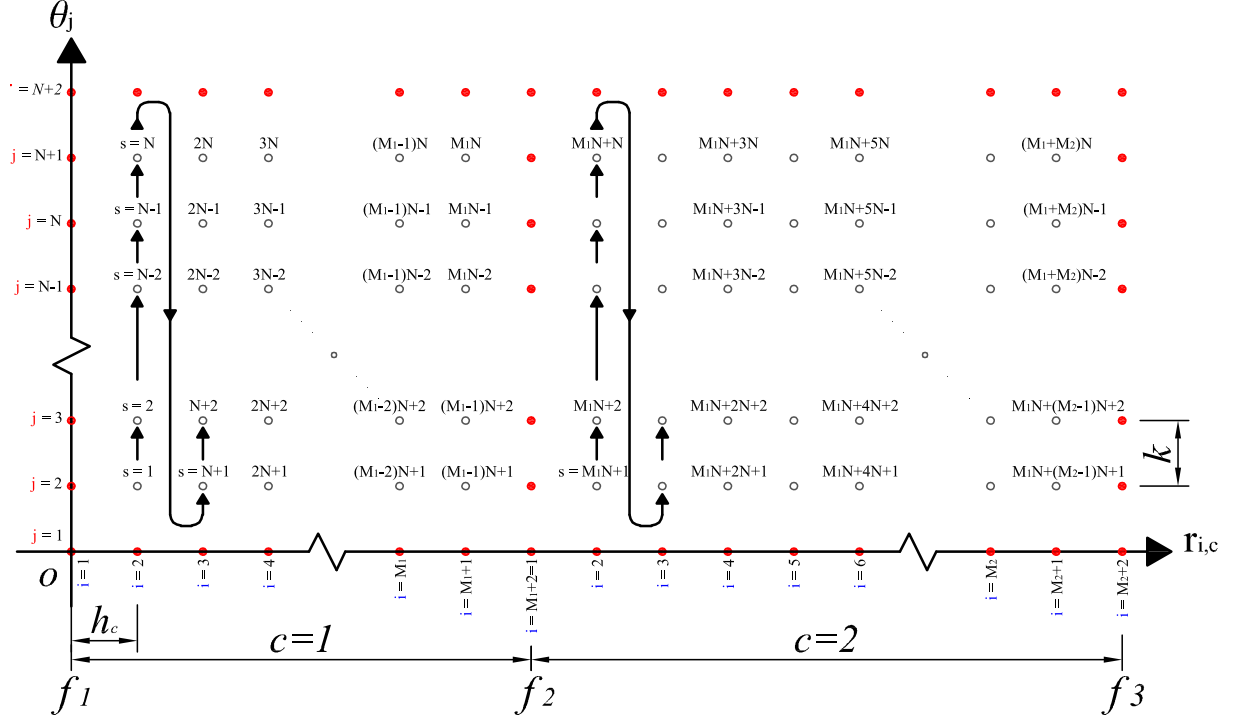


Figura 2.2: Esquema da enumeração dos nós interiores na malha usada para o cálculo de diferenças finitas num ponto quântico sob campo magnético.

A coordenada radial depende dos valores de i e c e é dada por

$$r_{i,c} = f_c + (i - 1)h_c, \quad (2.18)$$

onde $h_c = \frac{f_{c+1} - f_c}{M_c + 1}$ é o passo na direção radial. Já o passo na direção angular é dado por $k = \frac{\pi}{2N+2}$.

O valor da função de onda em cada nó da malha são denotados por $G_{i,j,c} = \psi_m(r_{i,c}, \theta_j)$, e a discretização de segunda ordem da equação de massa efetiva torna-se:

$$y_u G_{i,j+1,c} + y_d G_{i,j-1,c} + y_l G_{i-1,j,c} + y_r G_{i+1,j,c} + y_p G_{i,j,c} = E_m(M_1, \dots, M_c, N) G_{i,j,c}, \quad (2.19)$$

onde, $E_m(M_1, \dots, M_c, N)$ é a estimativa do nível de energia E_m ,

$$y_u = \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{-1}{k^2 r_{i,c}^2} - \frac{\cot(\theta_j)}{2kr_{i,c}^2} \right), \quad (2.20)$$

$$y_d = \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{-1}{k^2 r_{i,c}^2} + \frac{\cot(\theta_j)}{2kr_{i,c}^2} \right), \quad (2.21)$$

$$y_l = \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{-1}{h_c^2} + \frac{1}{h_c r_{i,c}} \right), \quad (2.22)$$

$$y_r = \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{-1}{h_c^2} - \frac{1}{h_c r_{i,c}} \right), \quad (2.23)$$

$$y_p = \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{2}{k^2 r_{i,c}^2} + \frac{2}{h_c^2} + \frac{m^2}{r_{i,c}^2 \sin^2(\theta_j)} \right) + \frac{F_2}{m_c} m B + \frac{F_3}{m_c} \frac{B^2}{4} r_{i,c}^2 \sin^2(\theta_j) - \frac{Z F_4}{\epsilon_c} \frac{2}{r_{i,c}} + W_c. \quad (2.24)$$

As condições de contorno dependem da simetria σ , bem como do valor do número quântico m . Na forma discretizada, elas estão resumidas na Tabela 2.2. As fronteiras com condições exatas são aquelas em que a função de onda é nula.

- Na superfície da região de confinamento, onde r assume o valor máximo, $R = f_{L+1}$, vale

$$G_{M_L+2,j,L} = 0. \quad (2.25)$$

- Para estados antissimétricos em z ($\sigma = -1$), a condição em que $\theta = \pi/2$ é

$$G_{i,N+2,c} = 0. \quad (2.26)$$

- Para estados com $m \neq 0$, a condição em $\theta = 0$ é

$$G_{i,1,c} = 0; \text{ e} \quad (2.27)$$

- Para estados com $m \neq 0$ ou $\sigma = -1$, a condição em $r = 0$ é

$$G_{1,j,1} = 0. \quad (2.28)$$

Já nas fronteiras que exigem aproximação, as condições são obtidas a seguir.

- Para estados simétricos em z ($\sigma = 1$), a condição em $\theta = \pi/2$ é

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta}(r, \pi/2) = 0. \quad (2.29)$$

O valor na fronteira, após a discretização, é expresso em função dos pontos internos

e assume a seguinte forma

$$G_{i,N+2,c} \approx \frac{-G_{i,N,c} + 4G_{i,N+1,c}}{3}. \quad (2.30)$$

- Para estados com $m = 0$, a condição em $\theta = 0$ é

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta}(r, 0) = 0, \quad (2.31)$$

e sua forma discretizada é

$$G_{i,1,c} \approx \frac{4G_{i,2,c} - G_{i,3,c}}{3}. \quad (2.32)$$

- Para obter a condição em $r = 0$, para estados com $m = 0$ e $\sigma = 1$, convém integrar a equação (2.1) numa bola T de raio δ centrada na origem. Isto é

$$\iiint_T \frac{F_1}{m_1} \nabla^2 \psi_0(r, \theta) dV = \iiint_T \left(\frac{F_3}{m_1} \frac{B^2}{4} r^2 \sin(\theta) - \frac{F_4}{\epsilon_1} \frac{2Z}{r} - E + W_c \right) \psi_0(r, \theta) dV, \quad (2.33)$$

onde $dV = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$. Após aplicar o Teorema de Gauss (da divergência), o lado esquerdo da equação (2.33) é convertido em uma integral de superfície⁴⁹. Pelo fato da fronteira estar em $r = 0$, divide-se a equação (2.33) por δ^2 e toma-se o limite quando $\delta \rightarrow 0^+$. Utilizando a regra de L' Hospital é possível expressar o valor na fronteira, em função dos pontos internos

$$\frac{F_1}{m_1} \int_0^{\pi/2} \frac{\partial \psi}{\partial r}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta = -\frac{ZF_4}{\epsilon_1} \psi(0, 0). \quad (2.34)$$

Na forma discretizada, obtém-se

$$G_{1,j,1} \approx \frac{1}{\eta} \sum_{j=2}^{N+1} (4 G_{2,j,1} - G_{3,j,1}) \sin(\theta_j) + 2 G_{2,N+2,1} - \frac{1}{2} G_{3,N+2,1}, \quad (2.35)$$

em que

$$\eta = 3 \sum_{j=2}^{N+1} \sin(\theta_j) + \frac{3}{2} - \frac{2 Z h_1 m_1 F_4}{k \epsilon_1 F_1} = \frac{3}{2} \cot\left(\frac{k}{2}\right) - \frac{2 Z h_1 m_1 F_4}{k \epsilon_1 F_1}. \quad (2.36)$$

Tabela 2.2: Resumo das condições de fronteira discretizadas para o problema do ponto quântico na presença de campo magnético.

m	σ	$r = R = f_{L+1}$	$\theta = \pi/2$	$\theta = 0$	$r = 0$
0	1	Eq. (2.25)	Eq. (2.30)	Eq. (2.32)	Eq. (2.35)
0	-1	Eq. (2.25)	Eq. (2.26)	Eq. (2.32)	Eq. (2.28)
$\neq 0$	1	Eq. (2.25)	Eq. (2.30)	Eq. (2.27)	Eq. (2.28)
$\neq 0$	-1	Eq. (2.25)	Eq. (2.26)	Eq. (2.27)	Eq. (2.28)

Para pontos quânticos multicamadas, $L - 1$ fronteiras adicionais devem ser consideradas. Essas fronteiras correspondem aos pontos de interface entre semicondutores distintos, ou seja, onde r vale f_2, f_3, \dots , ou, f_L . Nessas fronteiras a seguinte condição, proveniente da equação (2.1), é exigida⁵⁰

$$\frac{1}{m_c} \frac{\partial \psi}{\partial r}(f_{c+1}^-) = \frac{1}{m_{c+1}} \frac{\partial \psi}{\partial r}(f_{c+1}^+). \quad (2.37)$$

Relembrando que o valor da função de onda em cada nó da malha é denotado por $G_{i,j,c} = \psi_m(r_{i,c}, \theta_j)$, e usando a discretização com três pontos, as derivadas são aproximadas por

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(f_{c+1}^-) \approx \frac{1}{h_c} (3G_{M_c+2,j,c} - 4G_{M_c+1,j,c} + G_{M_c,j,c}) \quad (2.38)$$

e

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(f_{c+1}^+) \approx \frac{-1}{h_{c+1}} (3G_{1,j,c+1} - 4G_{2,j,c+1} + G_{1,j,c+1}). \quad (2.39)$$

Substituindo as equações (2.38) e (2.39) na equação (2.37), encontra-se a equação que expressa os valores na fronteira em função dos pontos interiores

$$\begin{aligned} G_{M_c+2,j,l} = G_{1,j,c+1} &= \frac{h_{c+1}m_{c+1}(-G_{M_c,j,c} + 4G_{M_c+1,j,c}) + h_cm_c(4G_{2,j,c+1} - G_{3,j,c+1})}{3(h_cm_c + h_{c+1}m_{c+1})} \\ &= a_c(-G_{M_c,j,c} + 4G_{M_c+1,j,c}) + b_c(4G_{2,j,c+1} - G_{3,j,c+1}), \end{aligned} \quad (2.40)$$

em que

$$a_c = \frac{h_{c+1}m_{c+1}}{3(h_cm_c + h_{c+1}m_{c+1})} \quad (2.41)$$

e

$$b_c = \frac{h_cm_c}{3(h_cm_c + h_{c+1}m_{c+1})}. \quad (2.42)$$

A equação (2.19) pode ser formalmente reescrita como um sistema linear de equações da forma

$$\mathbf{\Lambda} \vec{G} = E_m(M_1, \dots, M_L, N) \vec{G}, \quad (2.43)$$

onde \vec{G} é um arranjo linear de comprimento $(M_1 + M_2 + \dots + M_L)N$ que contém os valores de $G_{i,j,c}$ para $2 \leq i \leq M_c + 1$, $2 \leq j \leq N + 1$ e $1 \leq c \leq L$. Os níveis de energia são estimados pelos autovalores de $\mathbf{\Lambda}$.

A implementação dos algoritmos para gerar a matriz $\mathbf{\Lambda}$ e calcular seus autovalores é realizada de maneira a minimizar o tempo computacional, viabilizando o trabalho com grandes matrizes esparsas. Por exemplo, para criar e diagonalizar 50 matrizes de dimensão $4\,000 \times 4\,000$, para o problema do ponto quântico esférico homogêneo sob campo magnético leva-se 11 horas e 7 minutos, utilizando uma programação convencional no software Mathematica. Com a otimização esse tempo foi reduzido para 54 segundos. Ambos os cálculos foram executados num notebook com um processador Intel(R) Core(TM) i3 M330 de 2.13GHz. A ferramenta de programação utilizada foi o Octave⁵¹ (“64-bit Indexing”), no sistema operacional Linux (Ubuntu 64 bits LTS), e seus pacotes de matrizes esparsas (comando “sparse”). Com esta configuração, grava-se apenas os valores não nulos e suas respectivas posições nas matrizes, em outras palavras, exige-se pouca memória RAM. Outro fator, que diminuiu o tempo de cálculo, foi selecionar apenas os 20 menores autovalores (comando “eigs”, que está relacionado com a biblioteca ARPACK⁵²). Adicionalmente, utilizou-se o pacote “general” para paralelizar o código que gera a diagonal principal da matriz.

Os algoritmos otimizados também foram implementados para o Mathematica⁷⁵³. Assim, para obter resultados similares do comando “sparse”, presente no Octave⁵¹, utilizou-se o comando “SparseArray”. Para obter apenas os menores autovalores utilizou-se o comando “-Eigenvalues[-1 matrix, número de autovalores desejados, Method \rightarrow Arnoldi, MaxIterations $\rightarrow 10^5$, Criteria \rightarrow RealPart]”.

Para melhorar a precisão e a exatidão no cálculo das energias nos pontos quânticos homogêneos, utilizou-se a extrapolação quadrática de Richardson⁵⁴ (ver Apêndice A). Dessa forma é possível estimar o valor das energias no limite quando $M_1 \rightarrow \infty$ e $N \rightarrow \infty$, ou seja, no limite de uma malha com infinitos pontos. Adicionalmente, são usados grandes valores para M_1 e N , tais como, $M_1 = N_1 = 100$ e $M_1 = N_2 = 200$. Foi fixada a proporção $M_1/N = 1$, tornando possível ajustar o comportamento de $E_N = E_m(N, N)$ pela expressão

$E_N = E_\infty + \beta/N^2$, onde $E_\infty = (N_2^2 E_{N_1} - N_1^2 E_{N_2}) / (N_2^2 - N_1^2)$ é uma estimativa de E_m mais exata do que E_{N_1} e E_{N_2} .

Uma vez que $\hat{H}_m - \hat{H}_{-m} = 2mB$, as energias satisfazem $E_m = E_{-m} + 2mB$, enquanto as autofunções, $\psi_m(r, \theta) = \psi_{-m}(r, \theta)$. Por essa razão, basta realizar os cálculos numéricos para $m \leq 0$.

A integral da densidade de probabilidade associada à função de onda na equação (2.15) é dada por

$$\iiint_{\text{espaço}} |\Psi|^2 dV = \int_0^\pi \int_0^{+\infty} \psi_m^2(r, \theta) r^2 \text{sen}(\theta) dr d\theta = 2I, \quad (2.44)$$

em que o valor de I é dado por:

$$I = \int_0^{\pi/2} \int_0^R \psi_m^2(r, \theta) \text{sen}(\theta) r^2 dr d\theta \quad (2.45a)$$

$$\approx k \left[\sum_{c=1}^L h_c \left(\frac{1}{2} \sum_{i=2}^{M_c+1} G_{i,N+2,c}^2 r_{i,c}^2 + \sum_{j=2}^{N+2} G_{M_c+2,j,c}^2 f_{c+1}^2 \text{sen}(\theta_j) \right) + \sum_{s=1}^{N \sum_{c=1}^L M_c} h_c G_s^2 r_{i,c}^2 \text{sen}(\theta_j) \right]. \quad (2.45b)$$

Em geral, obtém-se um valor para $2I$ diferente de 1. Portanto, para normalizar as funções, divide-se a matriz \mathbb{G} , que é da ordem $(L + 1 + \sum_{c=1}^L M_c) \times (N + 2)$, por $\sqrt{2I}$.

2.1.2 Resultados e discussões para pontos quânticos homogêneos.

Os estados de um elétron em um ponto quântico esférico homogêneo submetido a campo magnético foram calculados tanto na ausência ($Z = 0$) quanto na presença ($Z = 1$) de uma impureza doadora localizada no centro do ponto quântico. Para comparar, foram reproduzidos os resultados do método variacional descrito na Ref. 46.

A Figura 2.3(a) mostra os resultados para a energia de ligação do estado do tipo 1s para a impureza, em função do raio do ponto quântico, para diversos valores de intensidade do campo magnético. Esta energia é a diferença entre a energia do estado fundamental (*ground state*) do elétron na ausência de impurezas, E_0 , e o nível de energia para o estado 1s, E_{1s} . As linhas contínuas (pontilhadas) são os resultados para a impureza doadora em um ponto quântico, obtidos mediante o método de diferenças finitas (variacional). As figuras mostram que, para todos os valores de intensidade do campo magnético, a energia

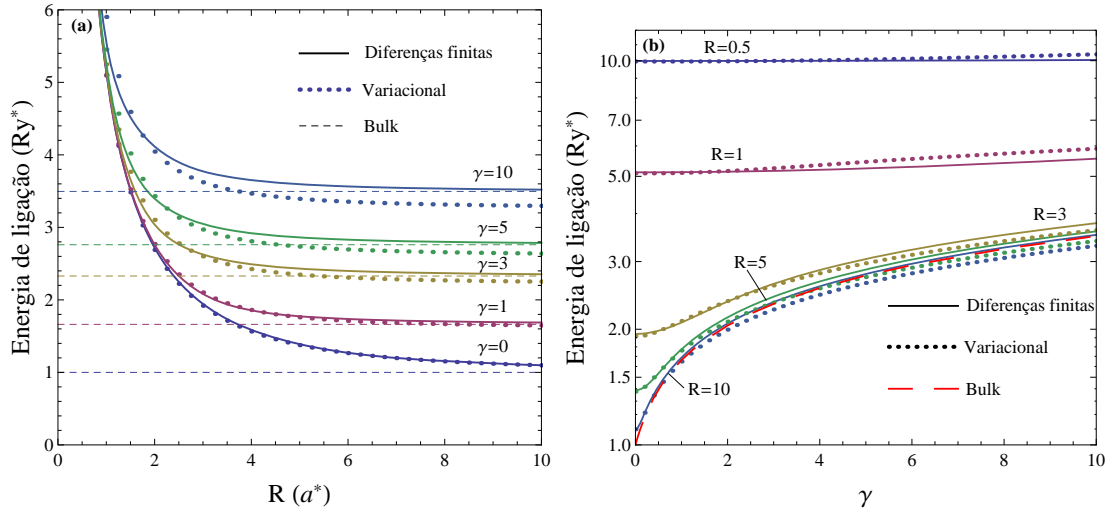


Figura 2.3: Energia de ligação para o estado tipo 1s de um doador no ponto quântico: (a) em função do raio para diversos valores de campo magnético e (b) versus a intensidade do campo magnético para diferentes valores do raio. As linhas contínuas (pontilhadas) são os resultados obtidos mediante a utilização do método de diferenças finitas (variacional), e a linha tracejada corresponde a valores exatos retirados da Ref. 55.

de ligação decresce quando o raio aumenta. Contudo, o acordo entre os resultados obtidos pelos dois métodos é melhor para campos magnéticos mais fracos. As linhas tracejadas na Figura 2.3(a) correspondem à energia de ligação reportada no trabalho de Kravchenko *et al.*⁵⁵, para o átomo de hidrogênio sob campo magnético. Esses autores expressam a solução exata da equação de Schrödinger como uma série de potências na variável radial, em que os coeficientes são polinômios do seno do ângulo polar. Nota-se que, quando o raio aumenta, o comportamento da impureza no ponto quântico parece àquela numa amostra macroscópica (bulk). Por isso, em tal regime, os estados de doadores no ponto quântico podem ser modelados com sucesso pelo átomo de hidrogênio.

A Figura 2.3(b) mostra a energia de ligação para estados do tipo 1s para uma impureza no ponto quântico, em função da intensidade do campo magnético, para diferentes valores do raio. Novamente, as linhas contínuas (pontilhadas) são para os resultados obtidos mediante o método de diferenças finitas (variacional) e o acordo entre os métodos é menor para campos magnéticos intensos. A energia de ligação aumenta com a elevação da intensidade do campo magnético, e este comportamento é mais visível para pontos quânticos grandes, ou seja, aqueles que possui em comportamento próximo do *bulk*. As linhas tracejadas correspondem à impureza no bulk⁵⁵. Nota-se que para raios grandes ($R = 10$), o resultado das diferenças finitas praticamente reproduz os valores do bulk.

A fim de entender a diferença entre os valores da energia de ligação obtidos por dife-

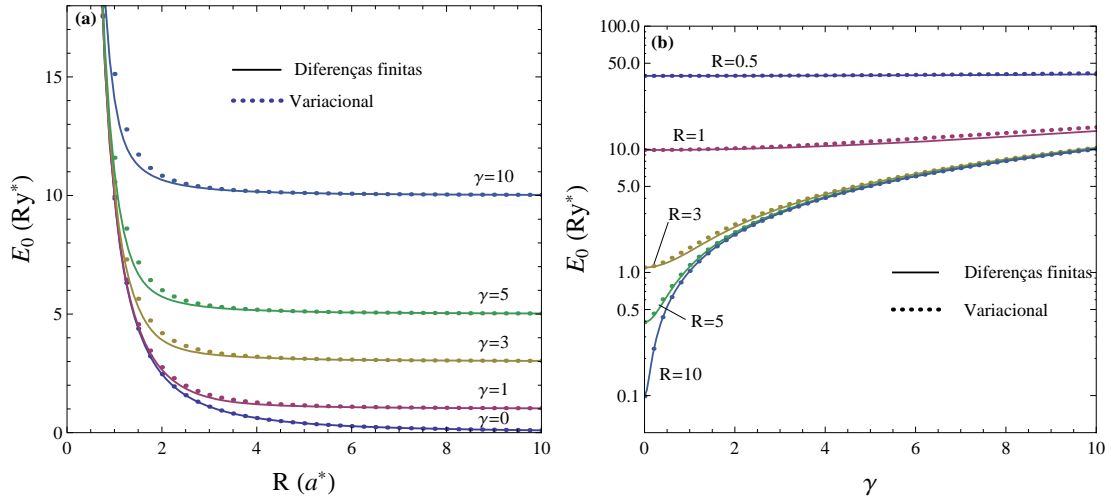


Figura 2.4: Nível fundamental do elétron num ponto quântico: (a) em função do raio do ponto quântico para diversas intensidades de campo magnético e (b) versus a intensidade do campo magnético para diversos valores do raio. As linhas contínuas (pontilhadas) são para os resultados obtidos mediante diferenças finitas (variacional).

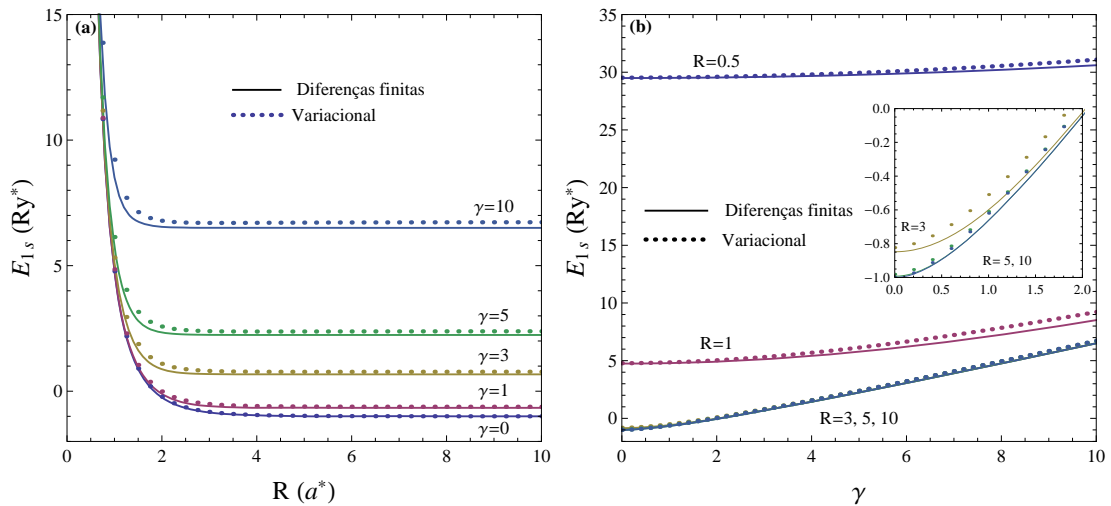


Figura 2.5: Energia para estados 1s da impureza no ponto quântico: (a) como função do raio para cinco valores da intensidade do campo magnético e (b) versus a intensidade do campo magnético para cinco valores do raio. As linhas contínuas (pontilhadas) são resultados obtidos pelo método de diferenças finitas (variacional). O *inset* do painel (b) é para pontos grandes e campo magnético fraco.

rentes técnicas, é necessário fazer a análise separada dos resultados dos níveis de energia para pontos quânticos com impurezas doadoras e para os estados do elétron na ausência da impureza. A Figura 2.4 mostra a energia do estado fundamental para um ponto quântico sob campo magnético. O painel (a)[(b)] mostra o comportamento deste nível em função do raio [intensidade do campo magnético] para valores fixos da intensidade de campo magnético [do raio]. Existe um acordo qualitativo entre os resultados das diferenças finitas

e do método variacional. Contudo, como esperado, a técnica das diferenças finitas com malhas suficientemente refinadas é mais acurada e apresenta valores menores de energia, comparados com os do método variacional. Nota-se que a diferença é apreciável para pontos de raio pequeno ou médio.

A Figura 2.5 mostra o nível de energia $1s$ para uma impureza doadora no ponto quântico sob campo magnético. Outra vez, os resultados estão em função do raio e da intensidade do campo, com um bom acordo qualitativo entre os métodos. A técnica de diferenças finitas resulta em valores de energias menores do que o variacional. Nota-se, também, que existe acordo muito bom para raios grandes em campos fracos. As energias de ligação mostradas na Figura 2.3 estão abaixo (acima) dos resultados variacionais para raios grandes (pequenos). Por um lado, para raios grandes, os resultados variacionais para o estado fundamental na ausência de impureza E_0 são muito acurados, enquanto para os níveis do tipo $1s$ são superestimados. Conseqüentemente, a energia de ligação torna-se subestimada. Por outro lado, para raios pequenos, o método variacional superestima os níveis de energia, tanto dos estados do tipo $1s$ da impureza, quanto do elétron na ausência da impureza. Além disso, o erro é maior na ausência de impurezas. Isso faz com que a energia de ligação passe a ser superestimada pela abordagem variacional.

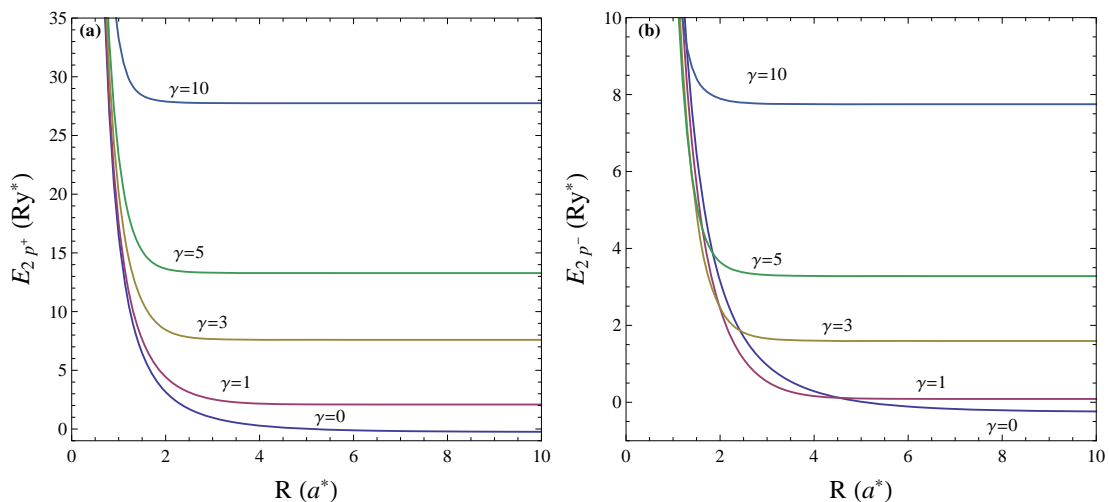


Figura 2.6: Níveis de energia $2p^+$ e $2p^-$ em função do raio, para valores fixos da intensidade do campo magnético.

Do ponto de vista experimental, a determinação da energia de transição $1s \rightarrow 2p^\pm$ é muito importante, uma vez que a intensidade de absorção é maior em comparação com as demais transições. Desde que $E_{2p^+} - E_{2p^-} = 2\gamma$, os cálculos numéricos dos níveis de energia podem ser executados apenas para estados do tipo $2p^-$. Na Figura 2.6, os

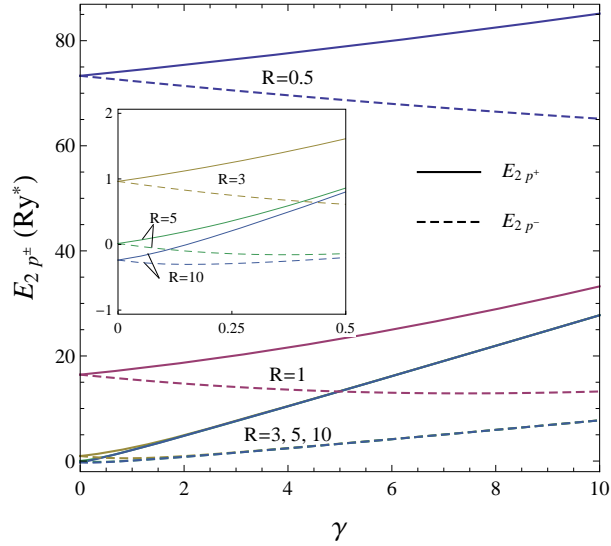


Figura 2.7: Níveis de energia $2p^+$ e $2p^-$ em função da intensidade do campo magnético, para valores fixos de raio.

níveis de energia para $2p^+$ e $2p^-$ estão mostrados em função do raio para valores fixos de intensidade do campo magnético. O comportamento qualitativo destes níveis é similar ao do nível $1s$. A principal diferença é que as curvas para os níveis $2p^-$ se cruzam.

A Figura 2.7 mostra os níveis de energia $2p^+$ e $2p^-$ em função da intensidade do campo magnético para valores fixos do raio. A aplicação do campo magnético produz o efeito Zeeman, isto é, desdobramento dos níveis de energia para estados do tipo $2p$.

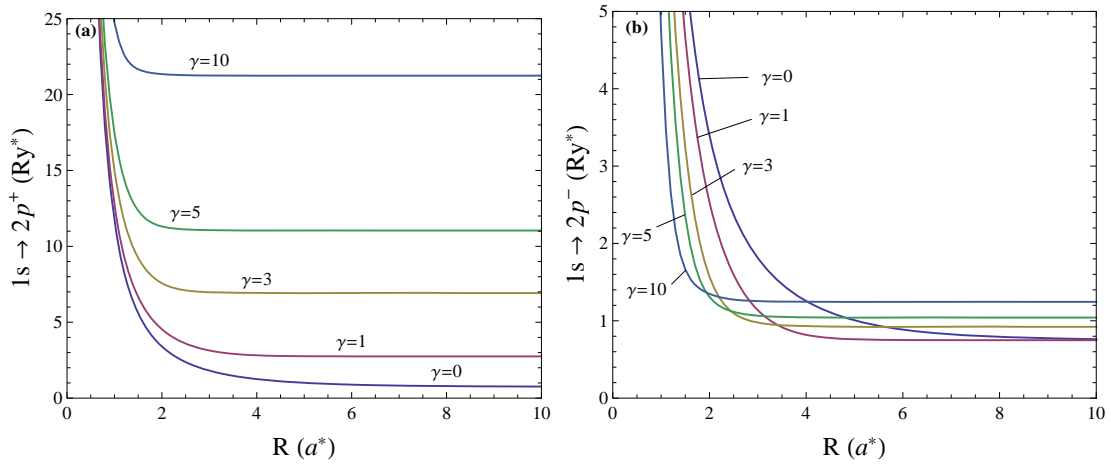


Figura 2.8: Energias de transição $1s \rightarrow 2p^+$ e $1s \rightarrow 2p^-$ em função do raio, para valores fixos de intensidade de campo magnético.

As energias de transição $1s \rightarrow 2p^+$ e $1s \rightarrow 2p^-$ em função do raio para valores fixos da intensidade do campo magnético ($\gamma = 0, 1, 3, 5$ e 10) são apresentadas na Figura 2.8. É possível observar que a energia de transição aumenta com a diminuição do tamanho

do ponto quântico, e este comportamento é mais marcante para pontos pequenos. A Figura 2.9 mostra as energias de transição $1s \rightarrow 2p^+$ (linhas contínuas) e $1s \rightarrow 2p^-$ (linhas tracejadas) em função da intensidade do campo magnético, para valores fixos do raio ($R = 0.5, 1, 3, 4, \text{ e } 10$). As energias de transição são menores para raios maiores. Quando $R = 3, 5, \text{ ou } 10$, observa-se que, em campo magnético alto, as energias de transição são praticamente as mesmas. O contrário ocorre na região de campo magnético fraco ($0 \leq \gamma \leq 1$), que é exibida no *inset* da Figura 2.9, onde é possível observar diferenças apreciáveis nas energias de transição.

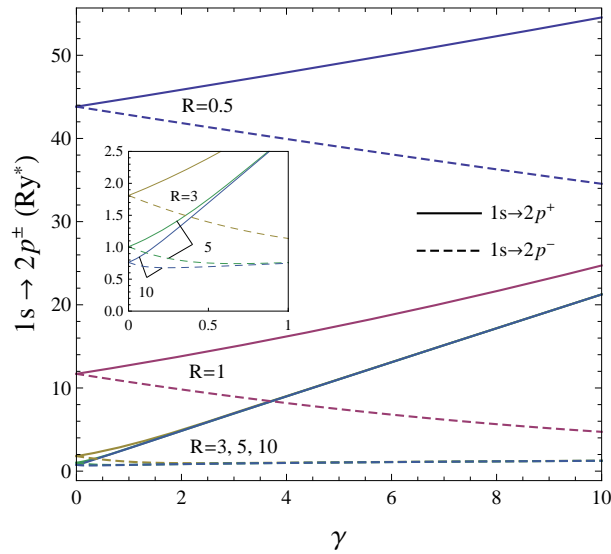


Figura 2.9: Energia de transição $1s \rightarrow 2p^+$ e $1s \rightarrow 2p^-$ em função da intensidade do campo magnético, para valores fixos de raio.

2.1.3 Resultados e discussões para pontos quânticos esféricos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ sob campo magnético

Segundo Kostić e Stojanović⁵⁰, pontos quânticos do tipo CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ são promissores para a fabricação de LEDs emissores de luz branca, por emitir ondas em diversas faixas espectrais, com comprimento de onda, que incluem a faixa de 400 a 700 nm, ou seja, energias entre 3099.6 e 1771.2 meV, respectivamente. Além das transições interbandas no espectro visível, dependendo das espessuras das camadas, ocorrem transições intrabanda na faixa do Terahertz^{56, 57}. Esse tipo de radiação possui aplicações nas indústrias madeireiras⁵⁸, na área aeroespacial⁵⁹, odontológica, entre outras⁶⁰, e podem ser consideradas tanto no intervalo 0.3 - 3 THz (1.24 - 12.4 meV) quanto no intervalo mais

amplo 0.1 - 10 THz (0.41357 - 41.35668 meV).

Diante da potencialidade para desenvolver dispositivos ópticos e a grande aplicabilidade na faixa do Terahertz, inúmeros estudos sobre pontos quânticos CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ tem sido desenvolvidos^{61, 62, 63, 64, 35}. A Figura 2.10 apresenta um diagrama da seção transversal desse tipo de estrutura. Contudo, os estudos reportados não incluem a presença de impureza hidrogenoide no centro do ponto quântico, nem campos externos. Estruturas similares como CdSe/ZnS/CdSe/ZnS⁶⁵ ou CdSe/ZnS^{66, 67} também têm sido muito investigadas.

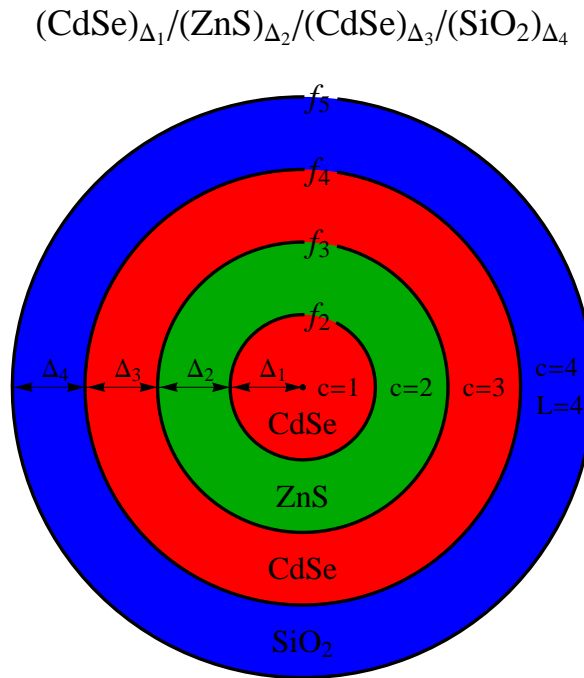


Figura 2.10: Diagrama do ponto quântico $(\text{CdSe})_{\Delta_1}/(\text{ZnS})_{\Delta_2}/(\text{CdSe})_{\Delta_3}/(\text{SiO}_2)_{\Delta_4}$, em que Δ_c é a espessura da c -ésima camada e L é o número total de camadas.

A espessura Δ_4 da camada de SiO₂, utilizada no presente trabalho é de 5 nm. Esse valor é suficientemente grande para que as funções de onda assumam valores muito próximos de zero para valores de r maiores que $(f_4 + f_5)/2$. Em outras palavras, as probabilidades de achar a partícula além de $(f_4 + f_5)/2$ são praticamente nulas.

Os parâmetros necessários dos materiais CdSe, ZnS, CdSe e SiO₂ foram retirados da Ref. 50 e são apresentados na Tabela 2.3.

O potencial de confinamento $U(r)$ no ponto quântico, em meV, presente na equa-

Tabela 2.3: Parâmetros usados no cálculo em função da posição c de cada camada: m_c é a massa efetiva (m^*) dividida pela massa do elétron (m_e); permissividade dielétrica (ϵ_c); energia do *gap* fundamental em temperatura ambiente (E_g); desalinhamento do fundo da banda de condução entre dois materiais (ΔE), em meV, e a espessura de uma monocamada de material (ML), em nm.

c	Material	$m_c = m^*/m_0$	ϵ_c	$E_g(\text{eV})$	$\Delta E(\text{meV})$	1 ML (nm)
1 e 3	CdSe	0.13	9.3	1.75		0.36
2	ZnS	0.28	8.1	3.75		0.35
4	SiO ₂	0.42	3.9			
-	CdSe/ZnS				900	
-	CdSe/SiO ₂				3050	

ção (2.52), é dado por:

$$U(r) = \begin{cases} U_1 = 0, & \text{se } r \leq f_2 \\ U_2 = 900, & \text{se } f_2 < r \leq f_3 \\ U_3 = 0, & \text{se } f_3 < r \leq f_4 \\ U_4 = 3050, & \text{se } f_4 < r \leq f_5 \\ +\infty, & \text{se } r > f_5. \end{cases} \quad (2.46)$$

Aqui, $f_5 = R$ é o raio externo da última camada; f_2 , f_3 e f_4 correspondem aos valores de raio onde ocorrem as mudanças de materiais: CdSe/ZnS, ZnS/CdSe e CdSe/SiO₂, respectivamente. Para facilitar a notação, convém considerar o esquema apresentado na Figura 2.10.

Do ponto de vista experimental, nas interfaces entre os materiais, por exemplo f_2 , de CdSe para ZnS, existe um desacordo entre as redes cristalinas e, segundo Battaglia *et al.*³⁵, semicondutores da família II-VI, que é o caso do CdSe e ZnS, possui uma tolerância maior em termos do desacordo cristalino ao comparar com os semicondutores da família III-V e esta tolerância aumenta ao diminuir o tamanho do ponto quântico. Nesta tese, os efeitos de tensão da rede não são levados em conta.

Na Figura 2.11, os gráficos referem-se aos estados com $m = 0$, sem a presença de campos externos ($\gamma = 0$ e $F = 0$). Os níveis de energia são dados em função da espessura, Δ_3 , da camada de CdSe. Nos painéis (a) e (c) os pontos correspondem aos valores reportados por Kostić e Stojanović⁵⁰. Nos painéis (b) e (d) é adicionada uma impureza hidrogenoide no centro do ponto quântico. Em todos os painéis, as linhas de

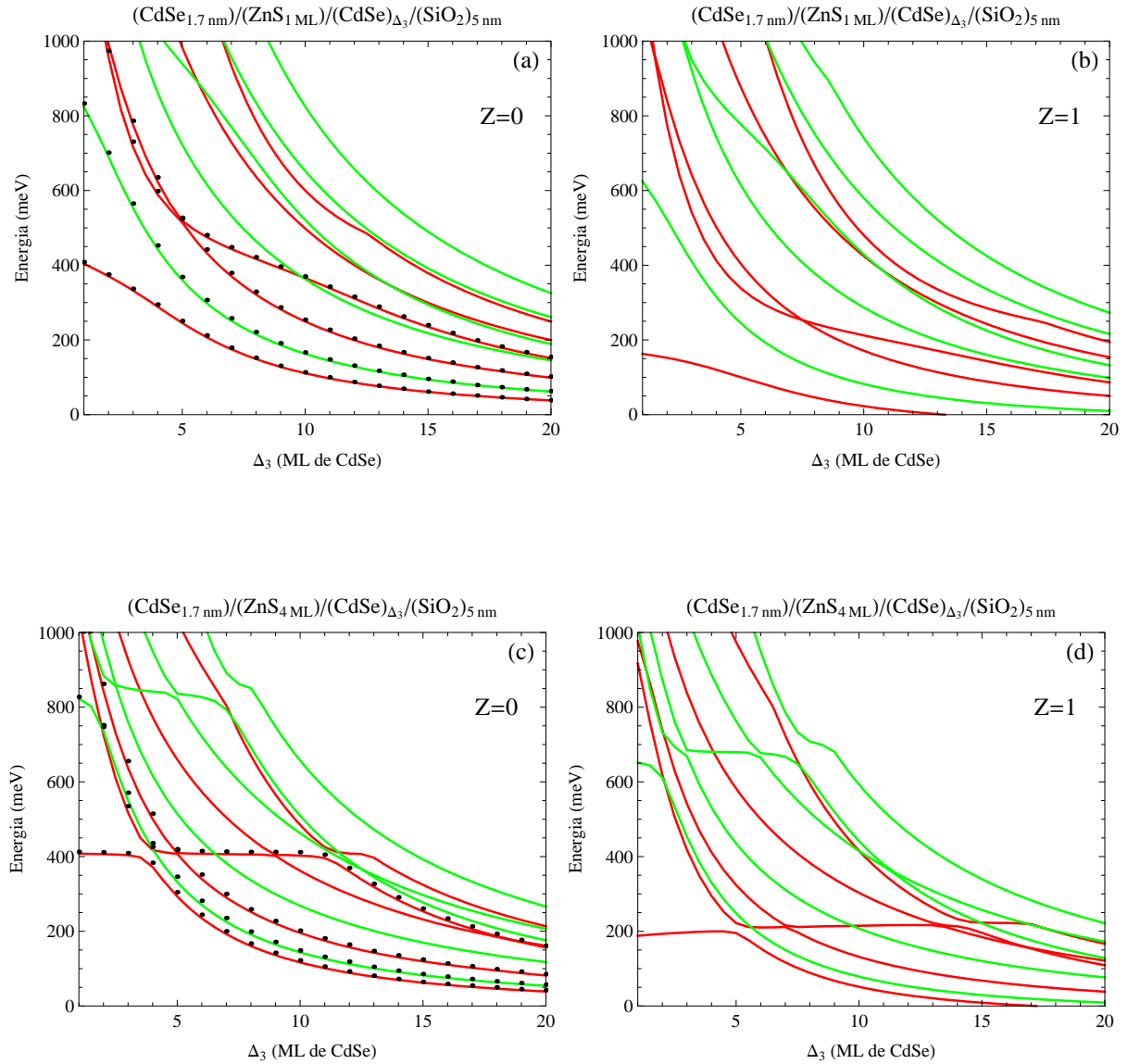


Figura 2.11: Níveis de energia em função da espessura Δ_3 em ML de CdSe: (a) e (c) sem a presença da impureza; (b) e (d) com a impureza, para dois valores de espessura do ZnS: (a) e (b) $\Delta_2 = 1$ ML; (c) e (d) $\Delta_2 = 4$ ML. Os pontos nos painéis (a) e (c) correspondem aos valores reportados por Kostić e Stojanović⁵⁰.

cor vermelha (verde) referem-se aos estados simétricos $\sigma = 1$ (antissimétricos $\sigma = -1$). Os parâmetros utilizados são: $N = 50$ e $\sum_{c=1}^4 M_c$ próxima de 100 distribuídos para que a malha fique o mais uniforme possível e que cada camada possua no mínimo cinco divisões. Modificando a espessura da primeira camada de 1.7 nm para 2.8 nm, e mantendo os valores dos demais parâmetros utilizados para gerar a Figura 2.11, obtém-se os gráficos apresentados na Figura 2.12.

Nas Figuras 2.11(c) e 2.12(c), com $Z = 0$, é possível observar um comportamento em que a energia toma valores quase constantes (linhas horizontais). Por exemplo, em

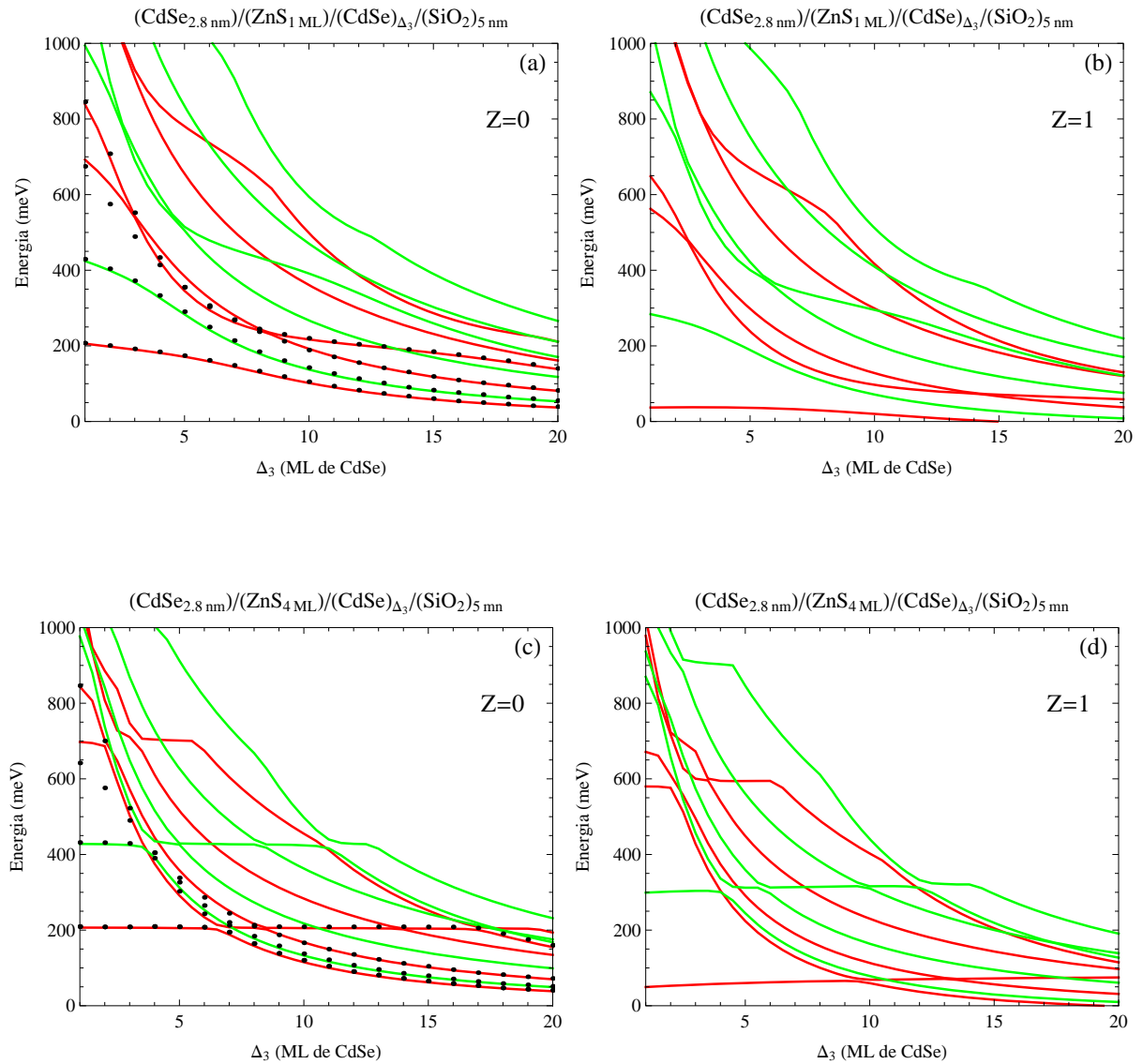


Figura 2.12: Como na Figura 2.11, porém para $\Delta_1 = 2.8 \text{ nm}$.

energias próximas de 400 e 900 meV na Figura 2.11(c). Verifica-se que a densidade de probabilidade dos estados nos trechos horizontais possui valores praticamente nulos fora da camada central. Portanto esses estados são similares ao de um ponto quântico CdSe/ZnS. A adição da impureza doadora ($Z = 1$) modifica estas linhas horizontais deixando-as levemente inclinadas, conforme Figuras 2.11(d) e 2.12(d).

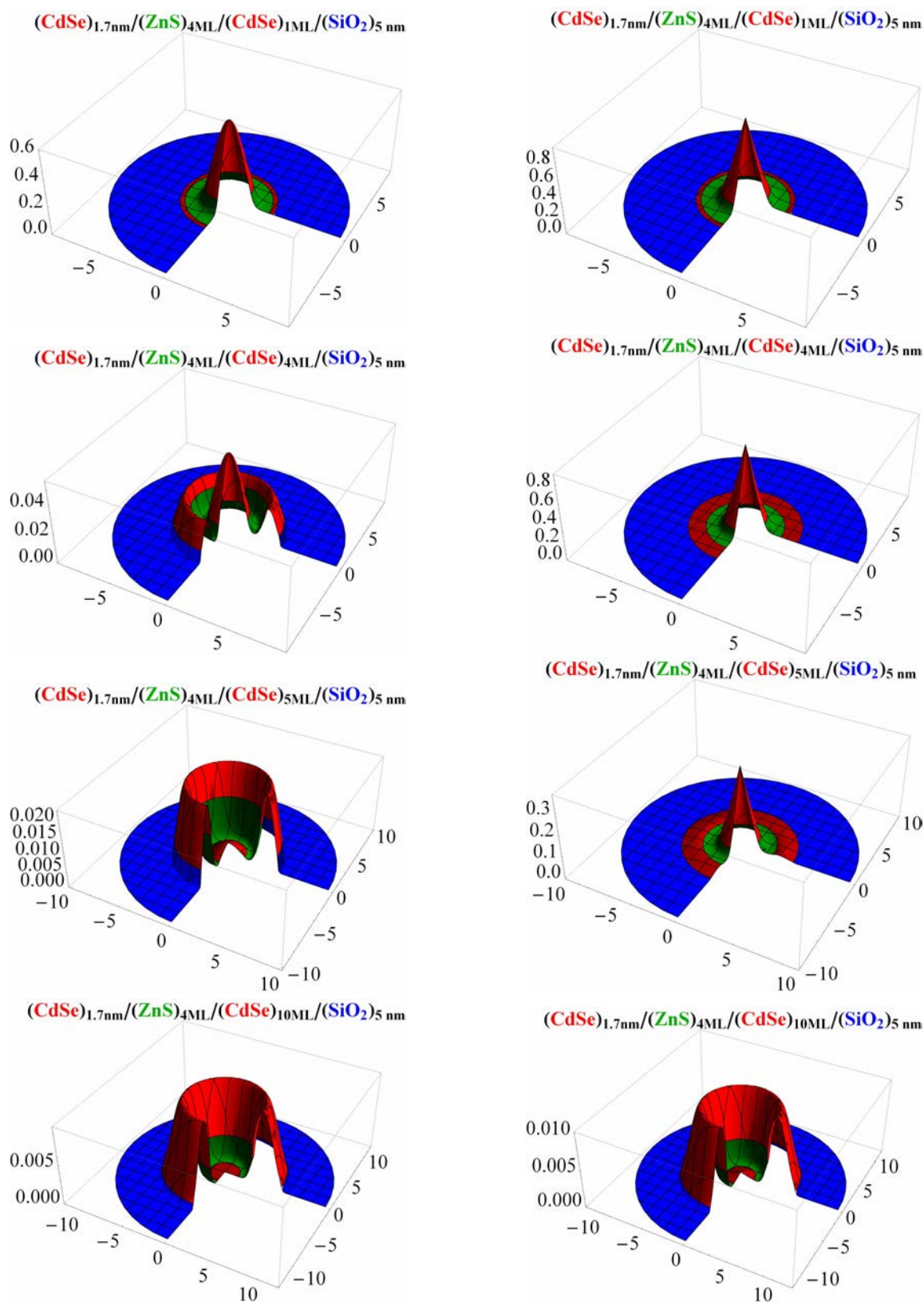


Figura 2.13: Densidade de probabilidade do nível de energia mais baixo, com $m = 0$ e $\sigma = 1$, para diferentes valores de Δ_3 . A coluna à esquerda (direita) corresponde ao ponto quântico sem (com) impureza hidrogenoide no centro.

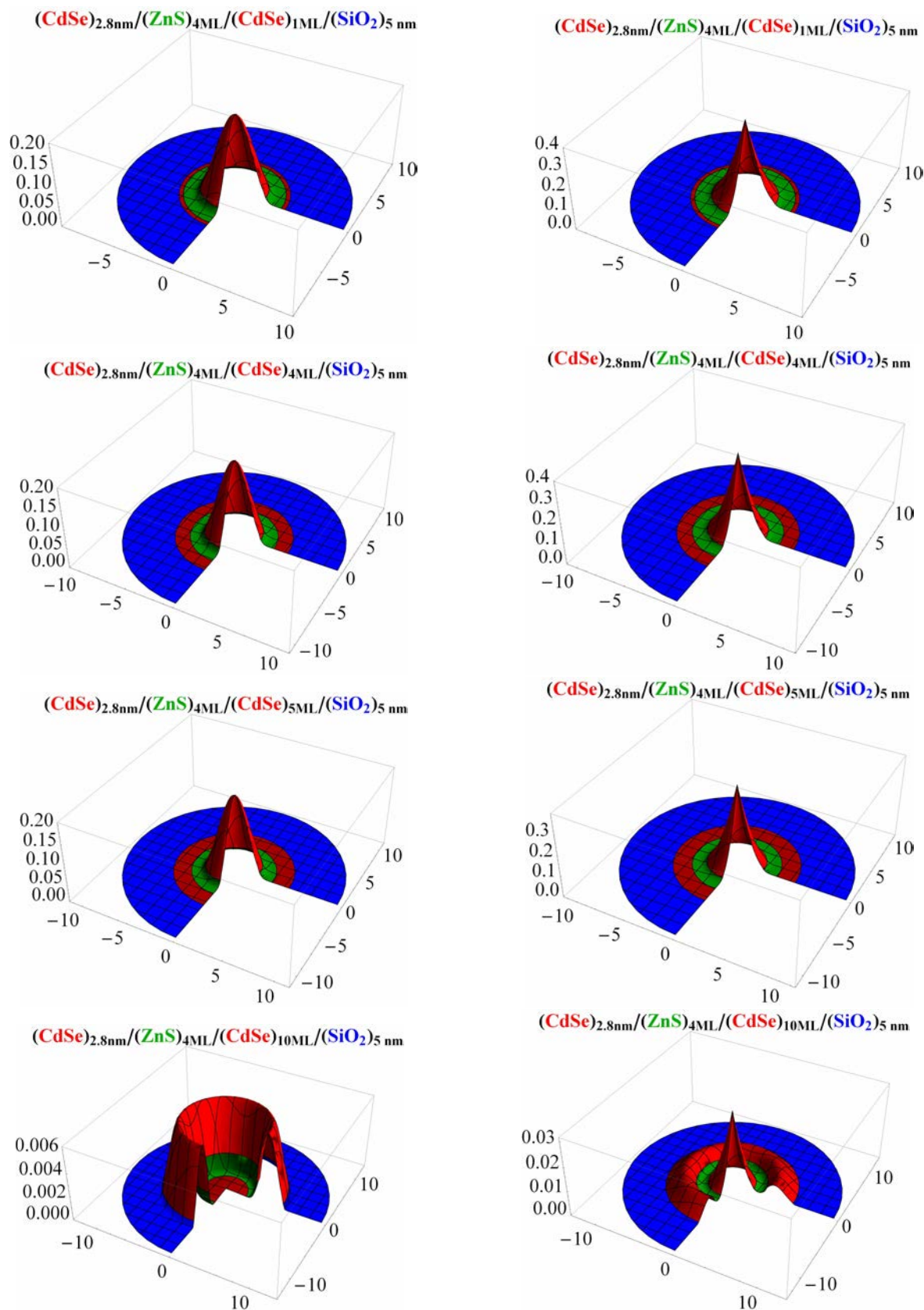


Figura 2.14: Similar à Figura 2.13, com $\Delta_1 = 2.8$ nm.

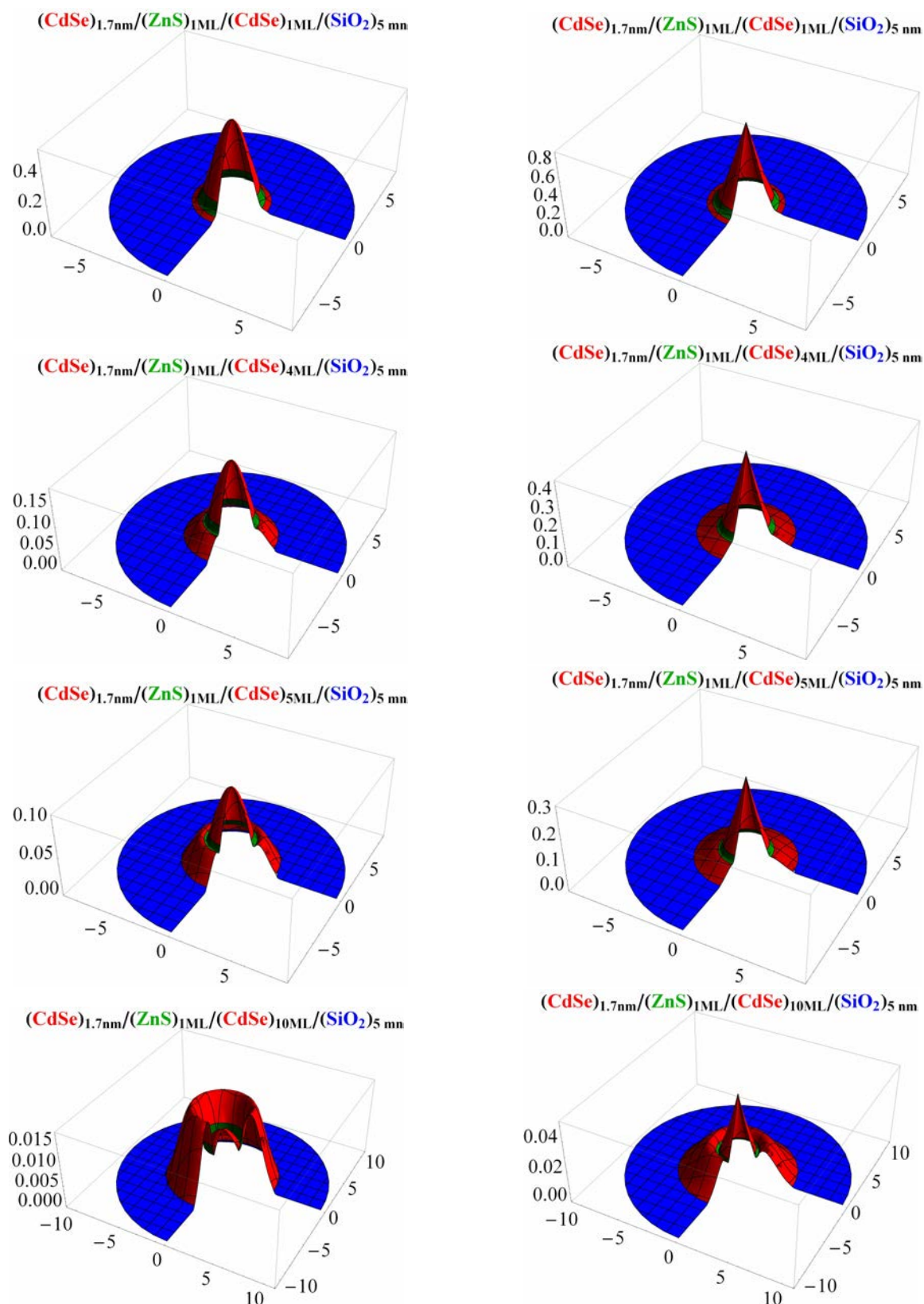


Figura 2.15: Similar à Figura 2.13, porém com $\Delta_2 = 1\text{ML}$ de ZnS.

As funções de onda também sofrem mudanças. Seu módulo quadrado é exibido na Figura 2.13, para quatro valores da espessura $\Delta_3 = 1, 4, 5$ e 10 ML do ponto quântico $(\text{CdSe})_{1.7\text{nm}}/(\text{ZnS})_{4\text{ML}}/(\text{CdSe})_{\Delta_3}/(\text{SiO}_2)_{5\text{nm}}$. Além disso, os gráficos posicionados à esquerda correspondem aos pontos quânticos que não possuem impureza no centro e, por consequência, a função de onda é suave na origem. Já os gráficos que estão do lado direito referem-se aos pontos quânticos com impureza hidrogenoide no centro. Neste último caso, é possível observar que a função não é suave na origem e o elétron tende a ficar ligado à impureza. Quando Δ_3 é maior que 10 ML, a tendência do elétron ficar ligado à impureza é superada e o valor máximo da densidade de probabilidade passa para a terceira camada.

As cores utilizadas nas Figuras 2.10 e 2.13, fazem referência ao material da camada: vermelho para CdSe; verde para CdS e azul para SiO₂. Com esta distinção por cores, pode-se observar qual é a camada mais provável para o elétron.

Na Figura 2.14 pode-se observar que ao modificar a espessura Δ_1 , de 1.7 nm para 2.8 nm, também ocorre a mudança do local mais favorável de encontrar os elétrons, ou seja, da região central para a camada 3. Contudo, esta mudança necessita de valores maiores da espessura Δ_3 .

O potencial de confinamento, $U(r)$, na equação (2.46), com barreira de potencial de altura infinita, apresenta resultados semelhantes aos reportados na Ref. 50. Nesse último trabalho, utiliza-se barreira de potencial com altura finita, mas de valor elevado (3050 meV). Os resultados são semelhantes por conta do decaimento muito acentuado da função de onda na camada de SiO₂, que pode ser observado em todos os gráficos da densidade de probabilidade.

Para obter os resultados mostrados na Figura 2.15, diminui-se a espessura da camada de ZnS para 1 ML. Guardadas as devidas proporções, um processo de mudança da posição do valor máximo da densidade de probabilidade, similar ao da Figura 2.13, ocorre. Observa-se que apenas 1 ML de ZnS é suficiente para produzir mudanças significativas no formato das funções de onda, bem como nos níveis de energia. Sob outra perspectiva, a camada de ZnS é uma barreira que confina o elétron numa das camadas vizinhas, dependendo da espessura destas.

Convém ressaltar que os pontos esféricos na ausência de campos externos podem ser estudados usando apenas a parte radial da função de onda, como na Ref. 50. Ao adicionar campos externos, a dependência angular da função de onda deve ser incluída

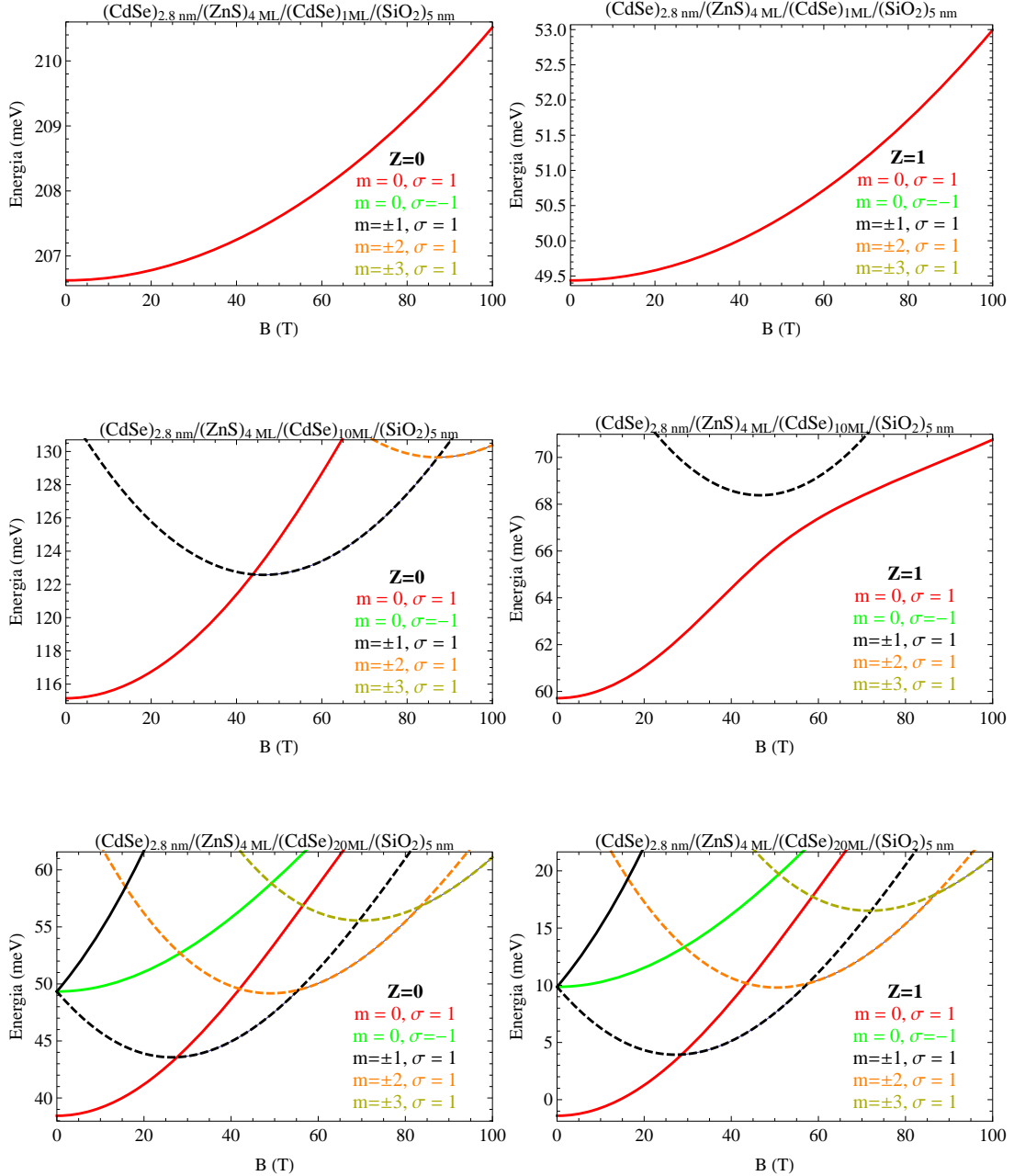


Figura 2.16: Níveis de energia de um elétron confinado num ponto quântico em função do campo magnético para $\Delta_3 = 1, 10$ e 20 . A coluna da esquerda (direita) são para pontos quânticos sem (com) impureza.

nos cálculos e, conseqüentemente, aumenta-se a complexidade da resolução. Na presente abordagem, foram considerados as dependências radial e angular, sendo possível incluir campos externos.

A Figura 2.16 mostra os efeitos de um campo magnético nos níveis de energia. A energia do estado fundamental aumenta quando eleva-se a intensidade do campo magnético. Os painéis à esquerda (direita) correspondem ao ponto quântico sem (com) a impureza hidrogenoide. Um fato importante é que, ao aumentar a espessura Δ_3 , os esta-

dos com $m = 0$, $m = -1$ e $m = -2$ cruzam-se e o estado fundamental muda de simetria. Comportamentos similares são mostrados pelos níveis de energia de um elétron confinado num poço parabólico bidimensional sob campo magnético, os quais são chamados níveis de Fock-Darwin³².

As Figuras 2.17, 2.18 e 2.19 exibem os gráficos das energias de transição do estado fundamental para os estados excitados, em função da intensidade do campo magnético, para a espessura $\Delta_3 = 1, 10$ e 20 ML da camada de CdSe, respectivamente. Na Figura 2.17, para $\Delta_3 = 1$ ML, observa-se o efeito linear dos desdobramentos são persistentes e continuam, com este comportamento, até 100 T. Já nas Figuras 2.18 e 2.19, com maiores valores de Δ_3 , o comportamento linear permanece até aproximadamente 20 T. Para campos mais intensos os desdobramentos deixam de ser lineares.

Pelo fato do estado fundamental mudar de simetria, existem valores da intensidade do campo magnético em que a energia de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado é nula. Na Figura 2.18 (Figura 2.19) estes valores são aproximadamente de 43 e 88 T ($27, 55$ e 83 T), na ausência de impureza.

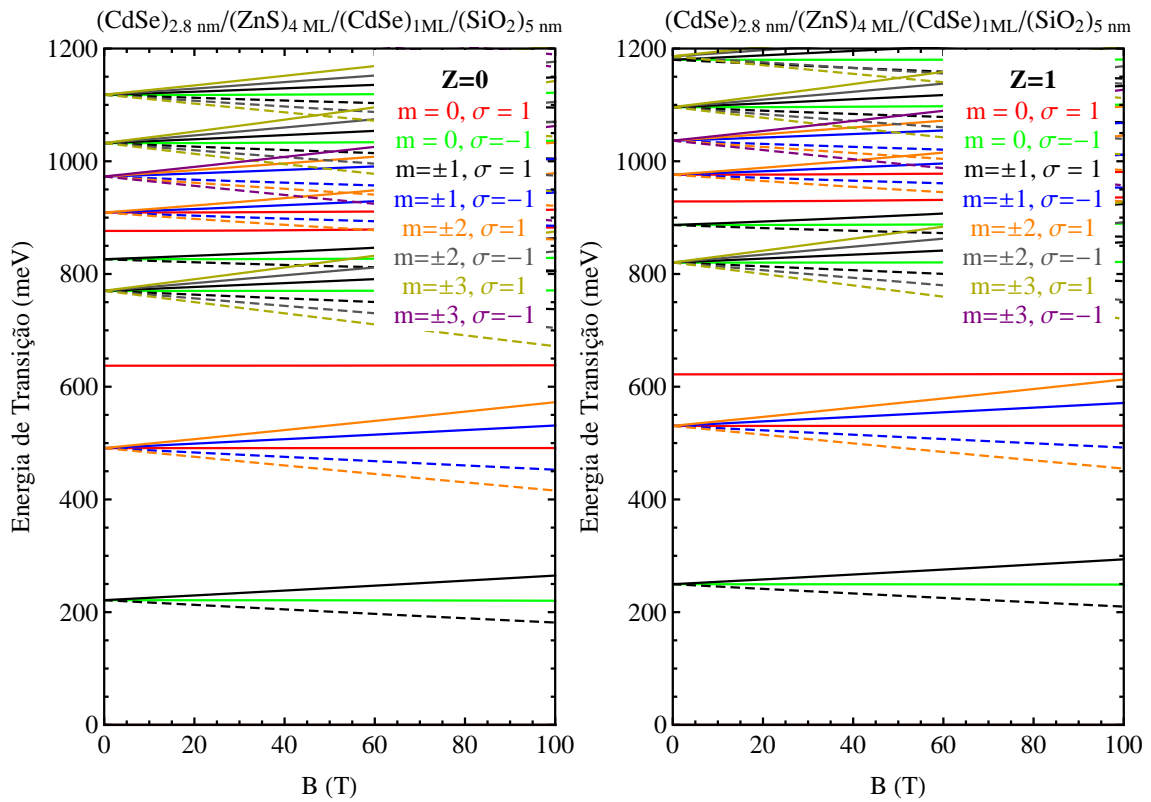


Figura 2.17: Energia de transição do estado fundamental para estados excitados em função da intensidade do campo magnético para $\Delta_3 = 1$ ML de CdSe. O painel à esquerda (direita) corresponde ao ponto quântico sem (com) impureza.

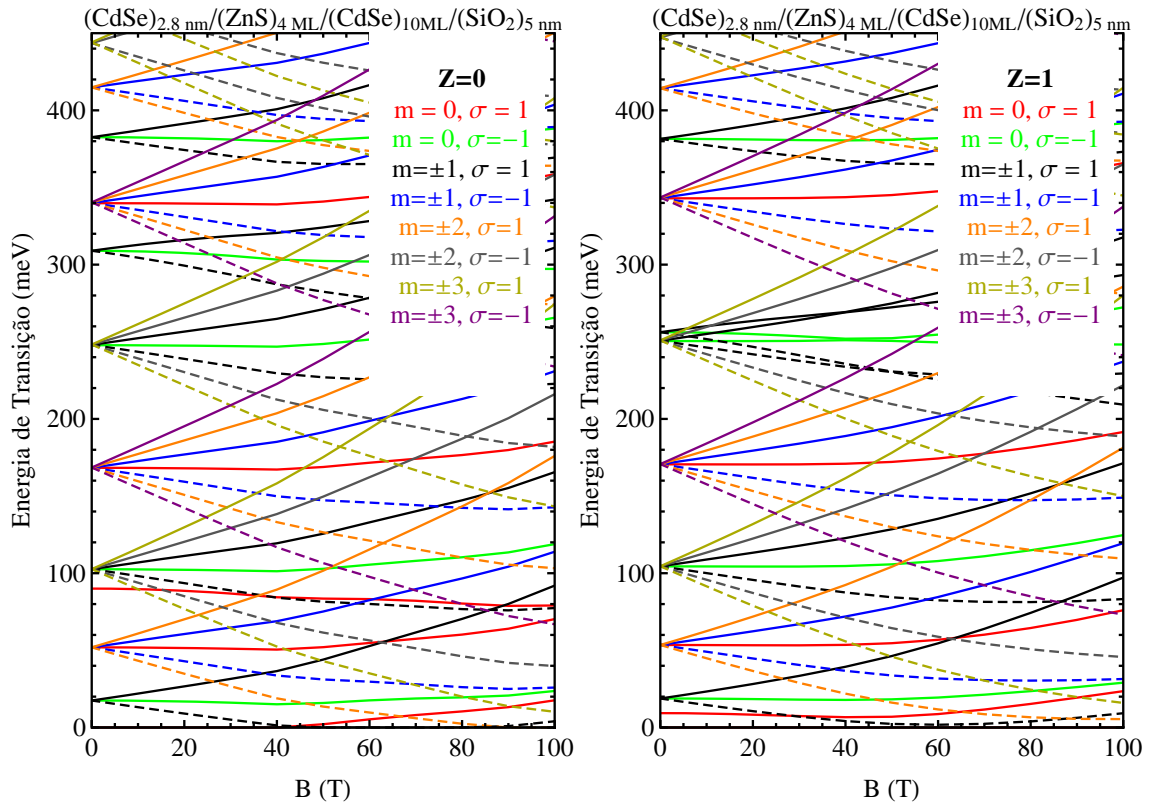


Figura 2.18: Como na Figura 2.17, para $\Delta_3 = 10$ ML de CdSe.

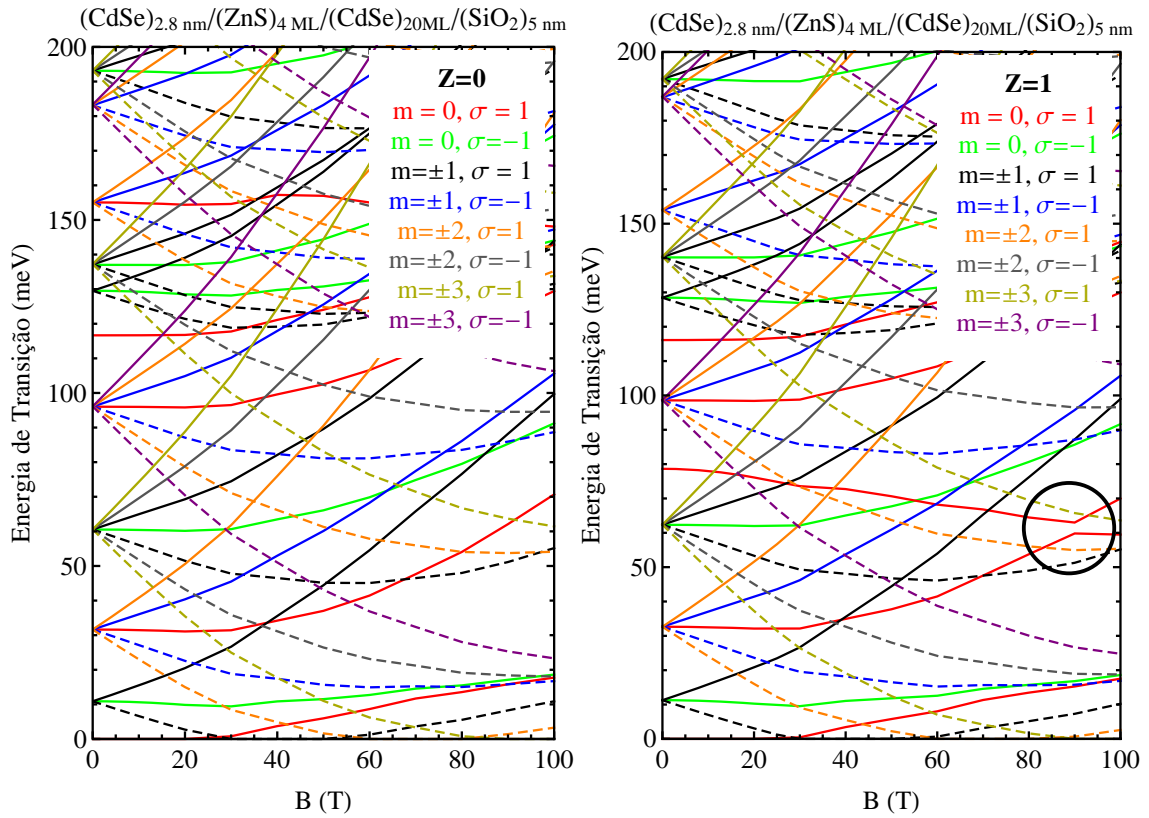
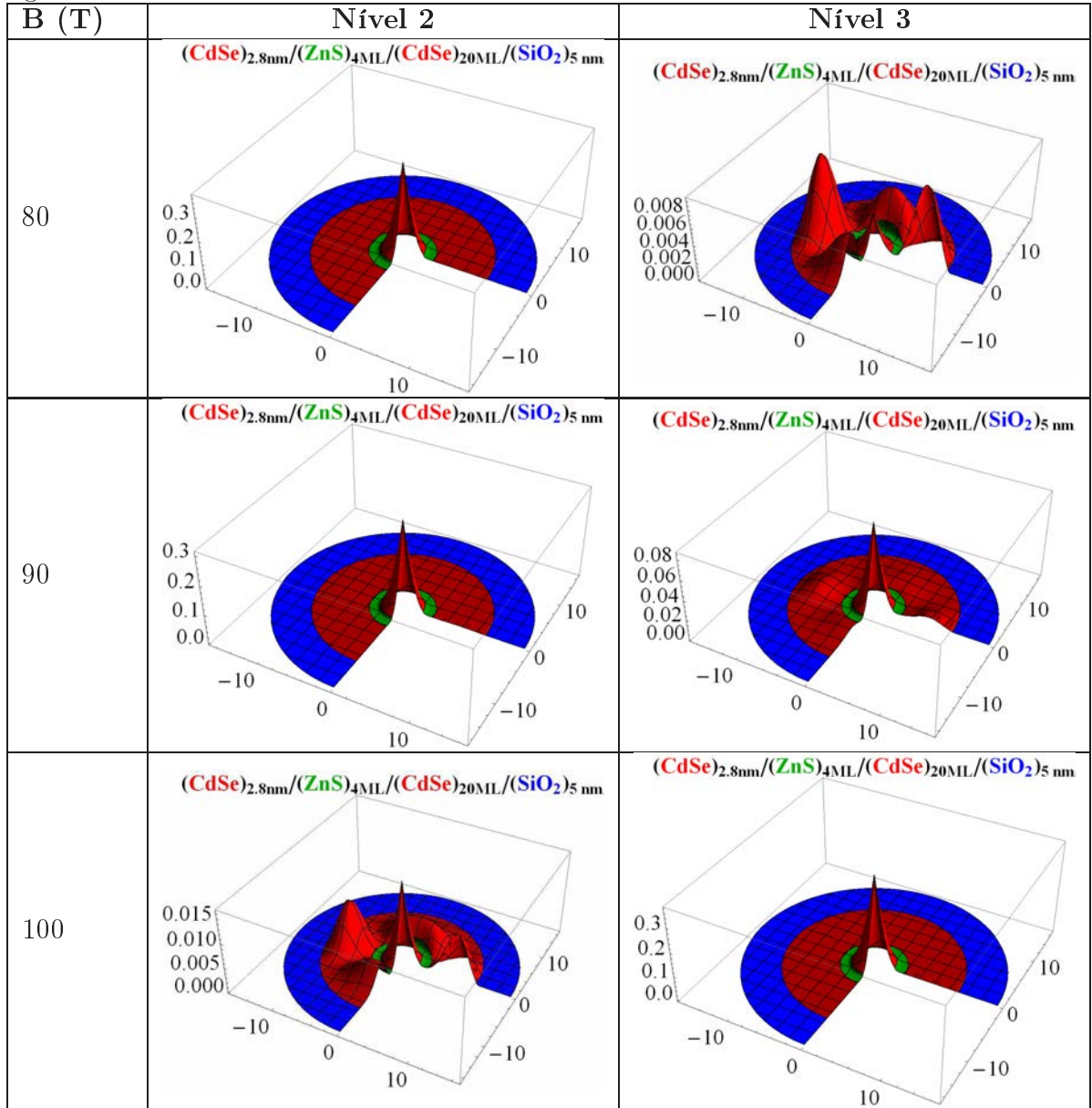


Figura 2.19: Como na Figura 2.17, para $\Delta_3 = 20$ ML de CdSe.

No painel direito da Figura 2.19 o círculo destaca um *anti-crossing* formado pelas energias de transição do estado fundamental para o segundo e terceiro estados com $m = 0$ e $\sigma = 1$. Na Tabela 2.4 pode-se observar que ao aumentar a intensidade do campo magnético ocorre uma troca de simetria entre esses estados. Nota-se que a simetria do segundo estado em $B = 80$ T é a mesma que a do terceiro estado em $B = 100$ T.

Tabela 2.4: Gráficos da densidade de probabilidade para o segundo e terceiro estados com $m = 0$ e $\sigma = 1$, para três valores da intensidade do campo magnético $B = 80, 90$ e 100 T. Os gráficos estão relacionados com o *anti-crossing* destacado no painel direito da Figura 2.19.



As energias de transição, presentes nesta seção, referem-se à energia necessária para que o elétron, do estado fundamental da banda de condução, seja excitado para níveis de

energia mais elevados, também na banda de condução. Desta maneira, para comparar com os comprimentos de onda na região da luz visível, é conveniente considerar as transições que ocorrem da banda de valência para a banda de condução, ou seja, em uma primeira aproximação, deve-se somar a energia do *gap* do ponto quântico. Esse *gap* depende do tamanho do ponto quântico⁶⁶. Uma descrição mais acurada requer a análise dos níveis da banda de valência e das interações elétron-buraco.

2.1.4 Conclusões sobre pontos quânticos sob campo magnético

Os resultados obtidos via diferenças finitas para impurezas doadoras em pontos quânticos homogêneos submetidos a campos magnéticos uniformes são muito mais acurados do que os resultados variacionais reportados por Xiao *et al.*⁴⁶. Pode-se dizer que o método variacional é mais apropriado para raios grandes e campos magnéticos fracos e, fora desta região, pode afetar visivelmente as energias de transição $1s \rightarrow 2p^\pm$.

A extensão deste método a pontos quânticos com impurezas doadoras fora do centro é importante, pois no processo de fabricação dos pontos quânticos as impurezas podem não ocupar a posição central do ponto quântico esférico. Tais problemas já foram tratados por abordagens variacionais^{68, 69}.

Para o caso de pontos quânticos CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ foi obtido excelente acordo com os resultados reportados por Kostić e Stojanović⁵⁰, na ausência de campos externos e sem impureza doadora no centro do ponto quântico. Novos resultados referentes à densidade de probabilidade e às energias de transição, em função do campo magnético para diversos valores de campo elétrico, foram reportados para uma impureza hidrogenoide no centro do ponto quântico.

Convém mencionar que, antes de abordar o problema do ponto quântico esférico de CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂, reproduziu-se com sucesso o estado fundamental, bem como alguns estados excitados, de diversos pontos quânticos esféricos, por exemplo: CdSe/ZnS⁷⁰, CdTe/ZnTe⁷¹, GaAs/Ga_{0.6}Al_{0.4}As⁷² e GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As⁷³. Os resultados obtidos ficaram em excelente acordo com as energias reportadas nos trabalhos citados. Por brevidade essas comparações não são reportadas nesta Tese.

Parte do trabalho desenvolvido, para pontos quânticos homogêneos sob campo magnético, foi publicado na Ref. 74.

2.2 Ponto quântico esférico sob campos magnético e elétrico

A adição do campo elétrico ao problema abordado na seção 2.1 modifica a simetria do problema e, conseqüentemente, as condições de fronteira e o domínio computacional. Nesta seção, além de apresentar estas mudanças, serão apresentados resultados referentes aos pontos quânticos homogêneos, bem como de pontos quânticos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂. Em ambos os casos, considera-se presença de campos magnético e elétrico.

2.2.1 Teoria e método para pontos quânticos multicamadas sob campos elétrico e magnético

Nesta seção são apresentadas apenas as mudanças relativas à Seção 2.1, decorrentes da adição do campo elétrico. Considera-se um elétron num ponto quântico esférico sob campo magnético, como já foi apresentado na subseção 2.1.1. Ao adicionar um campo elétrico paralelo ao magnético, pode-se representar a configuração do problema como na Figura 2.20.

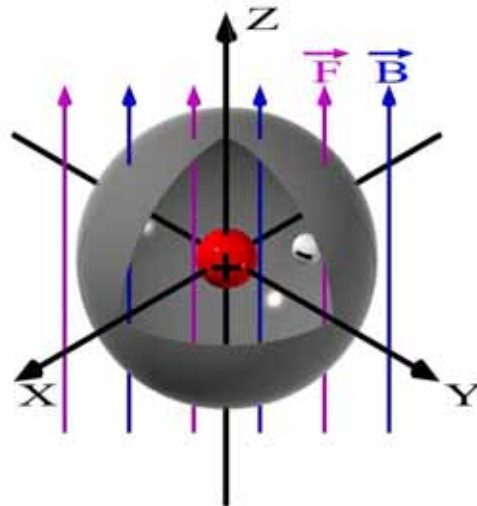


Figura 2.20: Diagrama do elétron confinado dentro do ponto quântico com impureza doadora no centro sob campos magnético e elétrico paralelos.

O potencial devido ao campo elétrico aplicado tem a forma $-Fz$. Portanto, o

operador Hamiltoniano passa a ser:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}|} + C_c + eFz. \quad (2.47)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})\frac{1}{m^*(r)}(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A}) + U(r) + V(r) + \underbrace{eFz}_{\text{adicional à Eq. (2.2)}} \quad (2.48)$$

Em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , o operador Hamiltoniano, com as mesmas unidades utilizadas na Seção 2.1, toma a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{F_1}{m_1}\nabla^2 - \frac{F_2}{m_c}iB\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{F_3}{m_c}\frac{B^2 r^2 \sin^2(\theta)}{4} - \frac{F_4}{\epsilon_c}\frac{2Z}{r} + W_c + \underbrace{0.1Fr \cos(\theta)}_{\text{Adicional à Eq. (2.7)}}. \quad (2.49)$$

A diferença em relação à Eq. (2.7) é a adição do termo $0.1 Fr \cos(\theta)$, onde o fator 0.1 resulta de expressar a intensidade do campo elétrico, F , em kV/cm.

Para o estado fundamental, a função de onda depende apenas de (r, θ) e, tendo em vista que a adição do campo elétrico quebra a simetria em θ , torna-se necessário dobrar o domínio computacional. Ele passa a ser $0 \leq r \leq R$ e $0 \leq \theta \leq \pi$, com espaçamento $h_c = \frac{f_{c+1}-f_c}{M_{c+1}}$ e $k = \frac{\pi}{N+1}$, respectivamente, onde M_c, N são números inteiros suficientemente grandes.

Quanto às condições de fronteira, elas passam a depender apenas do valor de m . Na forma discretizada, elas estão resumidas na Tabela 2.5. Aqui, em lugar da equação (2.35),

$$G_{1,j,1} = \frac{1}{\eta} \sum_{j=2}^{N+1} (4 G_{2,j,1} - G_{3,j,1}) \sin(\theta_j), \quad (2.50)$$

em que

$$\eta = 3 \sum_{j=2}^{N+1} \sin(\theta_j) - \frac{Z}{k} \frac{2 h_1 m_1 F_4}{\epsilon_1 F_1} = 3 \cot\left(\frac{k}{2}\right) - \frac{Z}{k} \frac{2 h_1 m_1 F_4}{\epsilon_1 F_1} \quad (2.51)$$

A Eq. (2.50) é mais simples do que a Eq. (2.35), pois com a presença de campo elétrico a fronteira deixa de estar na posição $\theta_{N+2} = \pi/2$ e passa para $\theta_{N+2} = \pi$. Isto simplifica alguns termos que são multiplicados por $\sin(\theta_{N+2})$. Além disso, o valor de y_p na equação (2.19), torna-se

$$\begin{aligned}
y_P = & \frac{F_1}{m_c} \left(\frac{2}{k^2 r_{i,c}^2} + \frac{2}{h_c^2} + \frac{m^2}{r_{i,c}^2 \sin^2(\theta_j)} \right) \\
& + \frac{F_2}{m_c} m B + \frac{F_3}{m_c} \frac{B^2}{4} r_{i,c}^2 \sin^2(\theta_j) - \frac{Z F_4}{\epsilon_c} \frac{2}{r_{i,c}} + W_c) + \underbrace{0.1 F r_{i,c} \cos(\theta_j)}_{\text{Adicionado}}. \quad (2.52)
\end{aligned}$$

Tabela 2.5: Condições de fronteira discretizadas para o problema do ponto quântico na presença de campos magnético e elétrico.

m	$r = R$	$\theta = \pi$	$\theta = 0$	$r = 0$
0	Eq. (2.25)	Eq. (2.30)	Eq. (2.32)	Eq. (2.50)
$\neq 0$	Eq. (2.25)	Eq. (2.30)	Eq. (2.27)	Eq. (2.28)

Quando na equação (2.19) aparecer um valor de fronteira, este é substituído em função dos pontos interiores, mediante a respectiva condição de fronteira, conforme a Tabela 2.5.

Com este procedimento, forma-se um sistema linear de equações que tem a forma da equação (2.43). Além disso, os níveis de energia são estimados pelos autovalores da nova matriz $\mathbf{\Lambda}$. De forma semelhante à descrita no final da Subseção 2.1.1, a extrapolação quadrática de Richardson foi aplicada. Para os pontos quânticos homogêneos, os valores de $M_1 = N/2$ utilizados na extrapolação são $M_1 = 100$, $N_1 = 200$ e $M_1 = 200$, $N_2 = 400$.

Uma outra mudança ocorre na normalização numérica dos autovetores de $\mathbf{\Lambda}$. A norma (probabilidade total) da função de onda é

$$\iiint_{\text{espaço}} |\Psi|^2 dV = \int_0^\pi \int_0^{+\infty} \psi_m^2(r, \theta) r^2 \sin(\theta) dr d\theta = I, \quad (2.53)$$

A diferença entre as integrais de normalização, nas equações (2.44) e (2.53), está no intervalo de integração da variável θ , era de 0 a $\pi/2$ e agora é até π . O valor de I na Eq. (2.53) é dado por

$$I = \int_0^\pi \int_0^R \psi_m^2(r, \theta) \sin(\theta) r^2 dr d\theta \quad (2.54)$$

$$I \approx k \left[\sum_{c=1}^L h_c \left(\sum_{j=2}^{N+1} G_{M_c+2,j,c}^2 f_{c+1}^2 \text{sen}(\theta_j) \right) + \sum_{s=1}^{N \sum_{c=1}^L M_c} h_c G_s^2 r_{i,c}^2 \text{sen}(\theta_j) \right]. \quad (2.55)$$

Em geral, obtém-se um valor para I diferente de 1. Portanto, para normalizar as funções, divide-se a matriz $\mathbb{G}_{(L+1+\sum_{c=1}^L M_c),(N+2)}$ por \sqrt{I} .

2.2.2 Resultados e discussões para pontos quânticos homogêneos sob campos magnético e elétrico.

Nesta seção, as energias e a densidade de probabilidade (módulo ao quadrado da função de onda) para pontos quânticos esféricos homogêneos sob campos magnético e elétrico são calculados utilizando dois métodos: diferenças finitas e variacional.

A Figura 2.21 mostra os resultados para a energia do estado fundamental em função do raio e em função do campo elétrico. As linhas contínuas (os pontos) correspondem aos resultados do método de diferenças finitas (método variacional). O acordo entre os métodos é bom, especialmente para campo magnético fraco ou moderado. Em todos os casos verifica-se que o método variacional produz energias superiores àquelas obtidas usando o método das diferenças finitas.

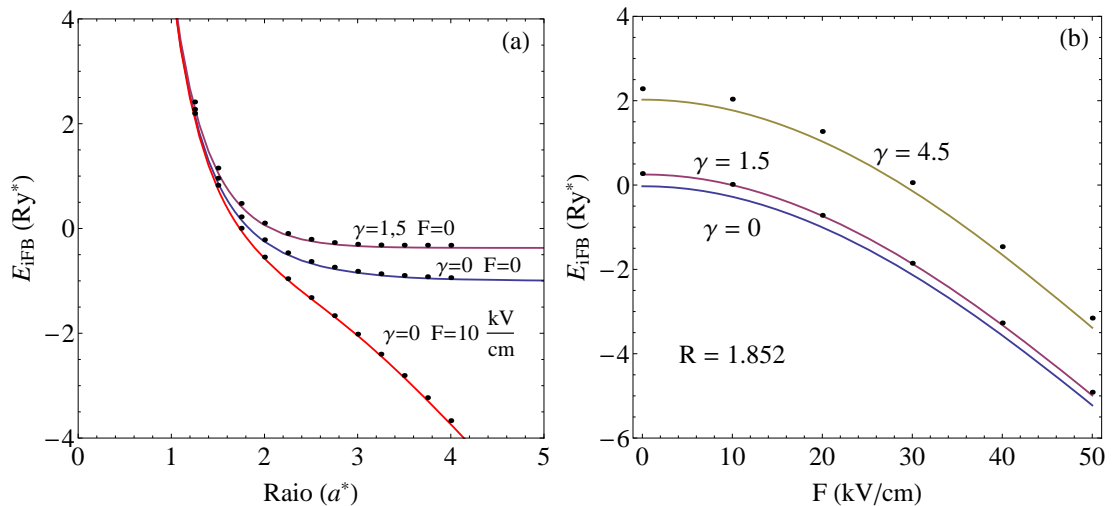


Figura 2.21: Energia do estado fundamental E_{iFB} do elétron no ponto quântico com impureza no centro sob campos magnético e elétrico paralelos: (a) em função do raio; (b) versus a intensidade do campo elétrico para diferentes valores de campo magnético e raio $R = 1.852$. As linhas contínuas são referentes ao método de diferenças finitas. Os pontos correspondem aos valores variacionais da Ref. 75.

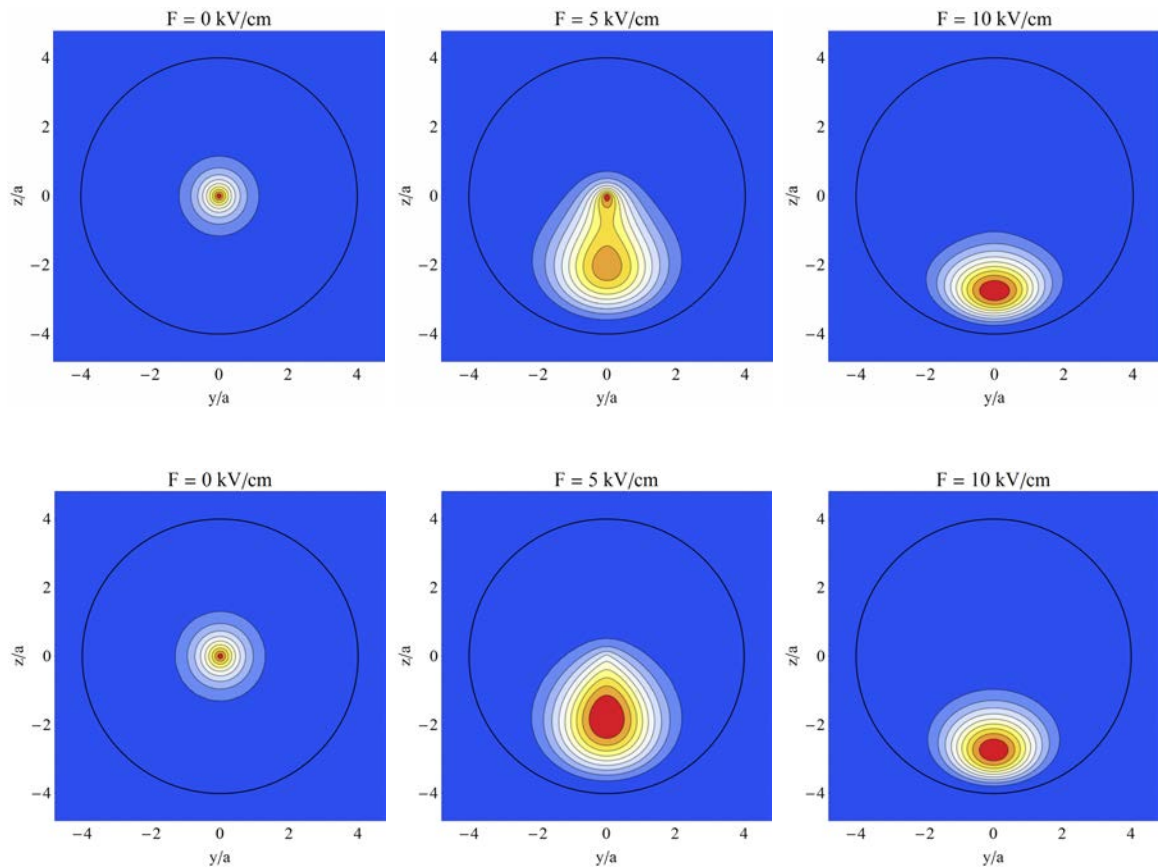


Figura 2.22: Densidade de probabilidade do elétron em um ponto quântico esférico de raio $R = 4$ com impureza no centro sob campo elétrico com intensidade $F = 0, 5$ ou 10 kV/cm. A linha superior (inferior) de painéis corresponde ao método das diferenças finitas (cálculo variacional, conforme Ref. 75).

As curvas de nível do módulo ao quadrado da função de onda, ou seja, da densidade de probabilidade, são mostradas na Figura 2.22. Os resultados foram obtidos pelo método de diferenças finitas (linha superior) e pelo método variacional (linha inferior), para três valores da intensidade do campo elétrico e na ausência de campo magnético. Para campo nulo, o estado fundamental tem simetria radial, com bom acordo entre os métodos. Já para campo intenso ($F = 10$ kV/cm), o elétron é confinado perto da região de mínima energia potencial elétrica. O acordo qualitativo entre os métodos, novamente, é bom. O caso de campo moderado ($F = 5$ kV/cm) é mais interessante, pois os confinamentos devidos à impureza e ao campo elétrico concorrem. Nessas condições, a forma pré-determinada da função de onda variacional proposta na Ref. 75 não permite obter tão bom acordo com o método das diferenças finitas. Isto deve afetar as probabilidade de transição entre estados de impurezas. Portanto o método das diferenças finitas pode ser uma ferramenta importante para descrever resultados experimentais.

2.2.3 Resultados e discussões para pontos quânticos esféricos multicamadas CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ sob campos magnético e elétrico

Para analisar os efeitos de campo elétrico, considera-se um ponto quântico esférico (CdSe)_{2.8nm}/(ZnS)_{4ML}/(CdSe)_{20ML}/(SiO₂)_{5nm} e três valores de intensidade de campo elétrico $F = 1, 5$ e 10 kV/cm. Com esta configuração é possível observar o comportamento dos níveis de energias e das energias de transição ao variar a intensidade dos campos elétrico e magnético.

Os parâmetros utilizados no cálculo foram $N = 80$ e $\sum_{c=1}^4 M_c = 100$, distribuídos para que a malha fique o mais uniforme possível e que cada camada possua, no mínimo, cinco divisões (matrizes de 7840×7840).

Na Figura 2.23 são apresentados os níveis de energia do elétron no ponto quântico sob campos elétrico e magnético. Um fator interessante é que, com o aumento do campo elétrico, os estados com $m = 0, -1, -2$ e -3 deixam de cruzar-se na região de intensidade do campo magnético menor que 100 T. Quando o campo elétrico é de 1 kV/cm ocorrem cruzamentos entre os níveis de menor energia. Já para campos elétricos com 5 ou 10 kV/cm o estado fundamental é o nível de energia com $m = 0$. De maneira geral, a aplicação de campo elétrico diminui os valores dos níveis de energia. Contudo, esse comportamento é influenciado pela escolha da origem de energia potencial elétrica. As energias representadas nos gráficos da direita ($Z = 1$) estão relacionadas com as da esquerda ($Z = 0$). Pode-se observar que, devido à presença da impureza, todos os níveis de energia sofrem praticamente o mesmo deslocamento para baixo. Como pode-se inferir da Figura 2.14, nesta configuração o elétron fica essencialmente confinado na terceira camada, que é de CdSe e tem espessura $\Delta_3 = 20$ ML. Mesmo na presença de campo magnético, que pode afetar a distribuição angular da probabilidade, a distância média do elétron à impureza permanece praticamente constante.

Nas Figuras 2.24, 2.25 e 2.26 são apresentadas as energias de transição do estado fundamental para os estados excitados, em função do campo magnético, para campos elétricos de $1, 5$ e 10 kV/cm, respectivamente. Os resultados para diferentes valores do módulo de m estão representados em cores distintas e quando m é negativo (positivo) as linhas são tracejadas (contínuas). De maneira geral, ao aplicar o campo elétrico, as

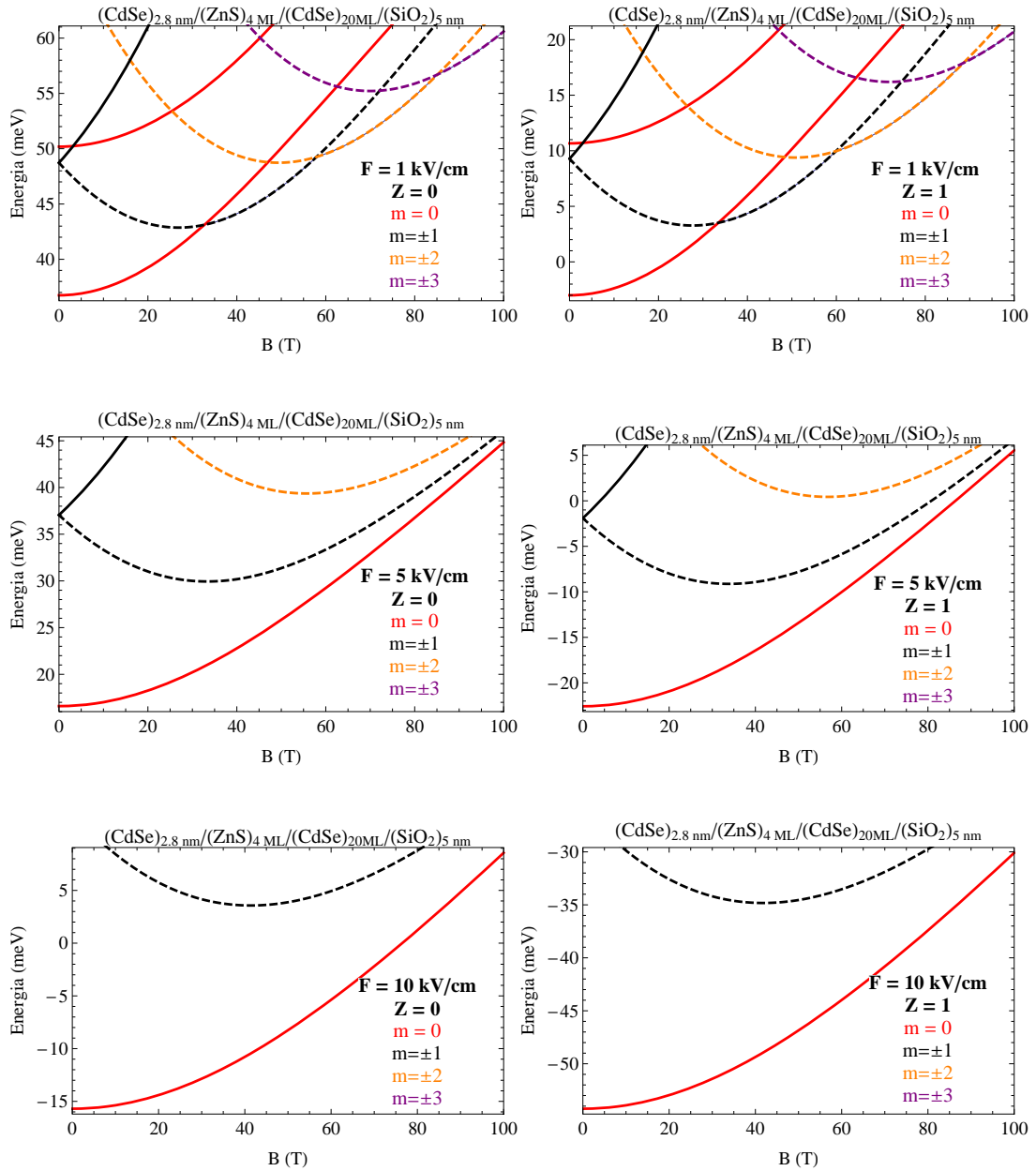


Figura 2.23: Níveis de energia em função do campo magnético para campos elétricos $F = 1, 5$ e 10 kV/cm, painéis à esquerda (direita) sem (com) impureza.

energias de transição aumentam.

Para exemplificar o aumento da energia de transição em função da intensidade do campo elétrico, considera-se o primeiro nível excitado, na ausência de campo magnético, e sem a impureza, ou seja, com $Z = 0$. A energia de transição ao primeiro nível excitado é de 11.98, 20.45 e 27.99 meV, para campos elétricos iguais a 1, 5 e 10 kV/cm, respectivamente. Na ausência de campos magnético e elétrico, pode-se extrair da Figura 2.19, a energia de transição para o primeiro estado excitado, que é de 10.89 meV.

Outra consequência do aumento do campo elétrico, que torna-se visível para $F =$

10 kV/cm, é que alguns estados se separam, mesmo com um campo magnético nulo. Isto é devido à ruptura da isotropia do ponto quântico, que faz com que o momento angular não se conserve e seja quebrada parcialmente a degenerescência em m .

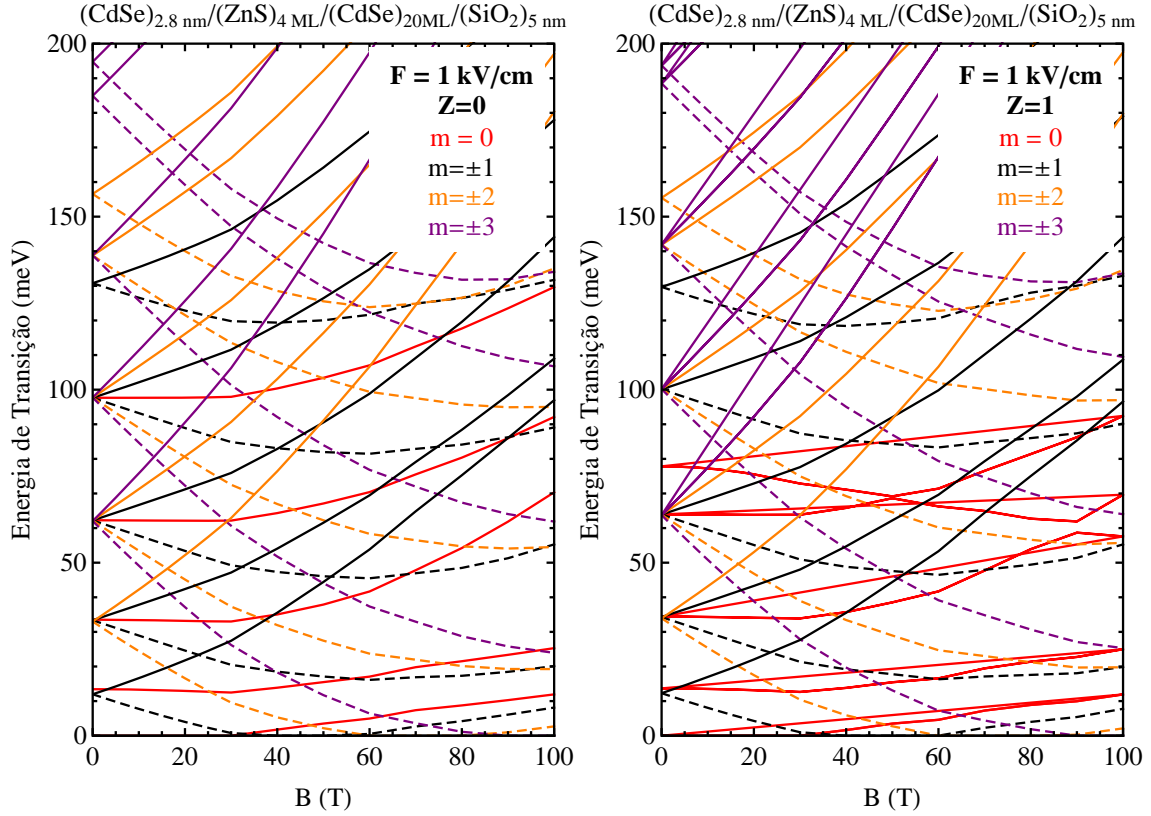


Figura 2.24: Energia de transição em função da intensidade do campo magnético na presença de campo elétrico igual a 1 kV/cm. O painel esquerdo (direito) corresponde ao ponto quântico sem (com) impureza doadora hidrogenoide.

A presença de impureza doadora central altera principalmente os estados excitados com $m = 0$, independentemente da presença ou não de campos externos. Outro fato importante é que nem todas as transições reportadas são permitidas do ponto de vista teórico. Contudo, nos experimentos, elas podem acontecer, geralmente, com intensidades muito pequenas. Desta maneira, são exibidas todas as transições possíveis, mesmo aquelas que possuem baixa probabilidade de ocorrer.

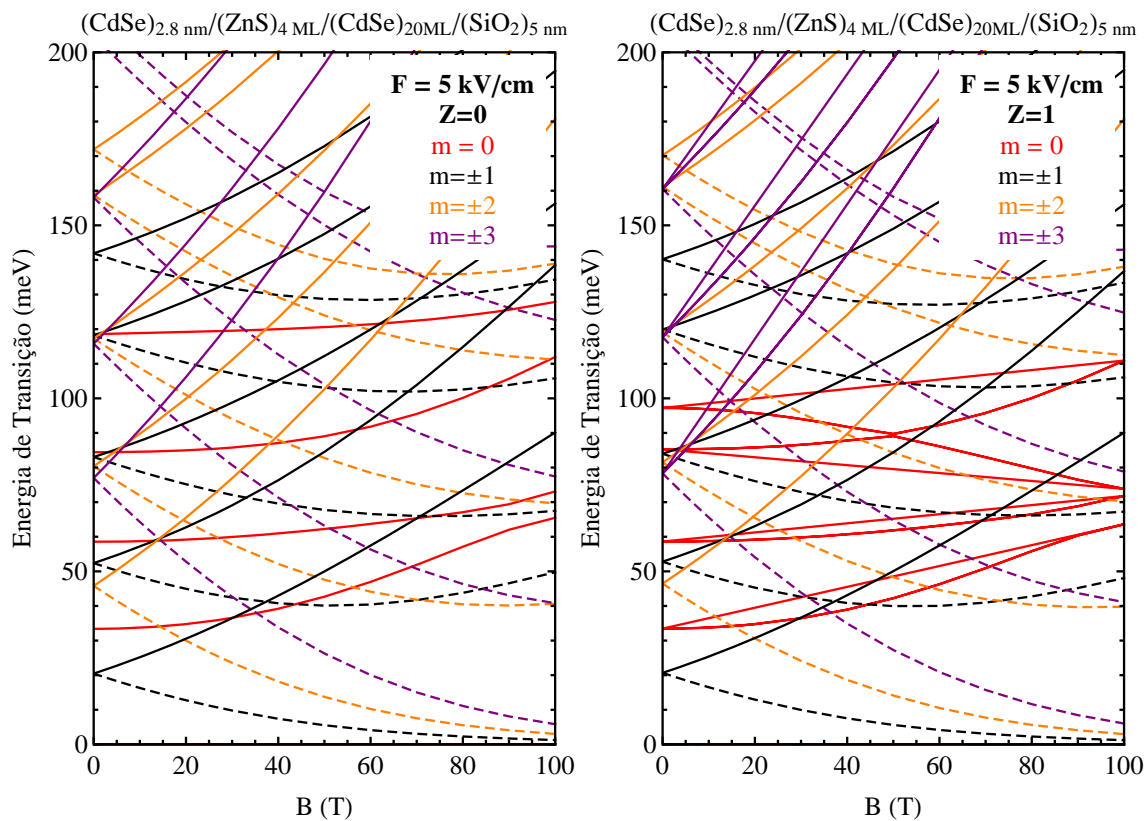


Figura 2.25: Como na Figura 2.24, porém, para $F = 5 \text{ kV/cm}$.

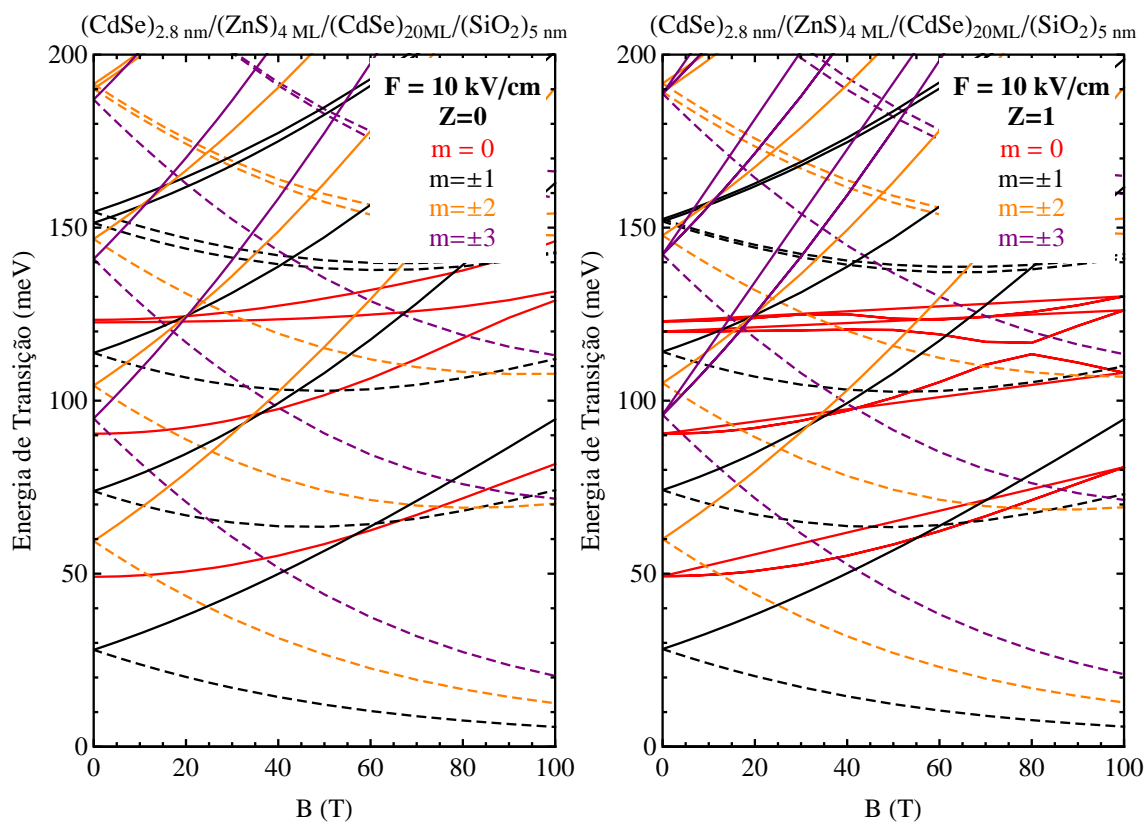


Figura 2.26: Como na Figura 2.24, porém, para $F = 10 \text{ kV/cm}$.

2.2.4 Conclusões sobre pontos quânticos esféricos sob campos magnético e elétrico

Os resultados obtidos pelo método de diferenças finitas para pontos quânticos com impureza no centro, na presença de campos magnético e elétrico, estão em bom acordo qualitativo com os resultados variacionais reportados por Dane *et al.*⁷⁵. Porém os resultados obtidos por diferenças finitas são mais acurados. Vale ressaltar que esse método permite a resolução da equação diferencial sem prefixar a geometria da função de onda. Os valores da probabilidade de transição entre estados de impurezas depende dessa geometria e o método de diferenças finitas apresenta-se mais adequado para o cálculo dessas probabilidades.

Novos resultados para pontos quânticos CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂, sob campos externos, na presença de impureza, foram reportados. Os resultados apresentados podem encorajar a realização de experimentos e cálculos teóricos complementares. Isso pode, por exemplo, servir na escolha das melhores espessuras das camadas para desenvolver um LED de cor branca. Também pode permitir controle das energias de absorção ou emissão pela aplicação do campo magnético ou elétrico no desenvolvimento de dispositivos ou sensores ópticos.

Em fim, neste capítulo analisou-se pontos quânticos esféricos com impurezas hidrogenoides na presença de campos magnético e elétrico, sendo que o elétron extra da impureza, que está confinado dentro do ponto quântico, pode movimentar-se tridimensionalmente. No próximo capítulo, será abordado o movimento de um ou dois elétrons interagentes em um plano, com uma carga positiva a uma distância $d \geq 0$ do plano na presença de campo magnético. Esses elétrons terão movimentos bidimensionais.

Capítulo 3

Estados de impurezas doadoras rasas com dois elétrons confinados num plano sob campo magnético

Na Ciência dos Materiais o estudo microscópico das estruturas que combinam vários materiais é muito importante, tanto para melhorar a compreensão dos fenômenos naturais, quanto para aprimorar, ou até mesmo criar novos materiais e dispositivos. Do ponto de vista das aplicações pode-se destacar, entre outros dispositivos, o diodo laser emissor de luz, esquematizado na Figura 1.2 do capítulo introdutório. Esse dispositivo contém poços quânticos.

Grande parte dos trabalhos que envolvem poços quânticos utilizam a combinação GaAs/AlGaAs, com uma determinada espessura para o GaAs, que varia entre 70 e 200 Å. Além disso, inúmeros estudos incluem análises de uma carga positiva localizada no meio^{76, 77, 78, 79}, fora do meio^{80, 81, 82}, ou até mesmo numa das interfaces do poço quântico⁸³. Para relacionar os experimentos com a teoria é necessário considerar a constante dielétrica ε , a massa efetiva dos elétrons m^* e a diferença entre as bordas da banda de condução, ΔE , dos semicondutores que compõem o poço quântico. Para exemplificar, no caso de um poço quântico GaAs/Ga_{0.7}AsAl_{0.3}, pode-se usar $\varepsilon = 12.5$, $m^* = 0.0665m_0$ e $\Delta E = 224$ meV, conforme a Ref. 77.

Desprezando a espessura do poço quântico tem-se um caso idealizado em que os elétrons mexem-se num plano. O caso mais simples, denominado D^0 , corresponde a um elétron confinado no plano, como ilustrado na Figura 3.1. O sistema está relacionado ao

problema do átomo de hidrogênio em duas dimensões⁸⁴. Também é análogo ao sistema investigado no Capítulo 2, em que são analisadas impurezas doadoras em pontos quânticos esféricos. A analogia se dá ao substituir a região esférica por um plano.

O sistema principal a ser investigado neste capítulo, denominado D^- , consiste de dois elétrons confinados em um plano, interagindo com um centro de carga positiva, sob campo magnético. Um diagrama deste sistema é apresentado na Figura 3.2.

Em ambos os casos, D^0 e D^- , é possível configurar a posição da impureza para que esta pertença ao plano em que os elétrons estão confinados, ou seja, $d = 0$. Será considerado que a massa efetiva do elétron e a permissividade dielétrica do meio são conhecidos. Dessa forma, os valores correspondentes de raio de Bohr, a^* , e o Rydberg, Ry^* , podem servir de unidades de comprimento e energia, respectivamente.

O sistema D^- tem sido teoricamente investigado desde 1983, quando Phelps e Bajaj⁸⁵ reportaram o cálculo variacional do estado fundamental do sistema. Ivanov e Schmelcher⁸⁶ calcularam os estados ligados de um par de elétrons interagentes, movendo-se num plano na presença de uma carga positiva, também no plano, sob campo magnético, utilizando o esquema das diferenças finitas. A geometria do problema foi generalizada em 1995⁸⁷, quando o caso de um centro Coulombiano fora do plano, em um campo magnético, foi estudado. A validade desses resultados, no entanto, é restrita a campos magnéticos elevados. Então, em 1997 e 1998, o mesmo problema foi abordado, por Kanamaru e colaboradores, com resultados significativos para campos magnéticos moderados e fortes^{88, 89}. Além dos trabalhos supracitados, outras pesquisas relacionadas foram desenvolvidas^{90, 91, 92, 93}.

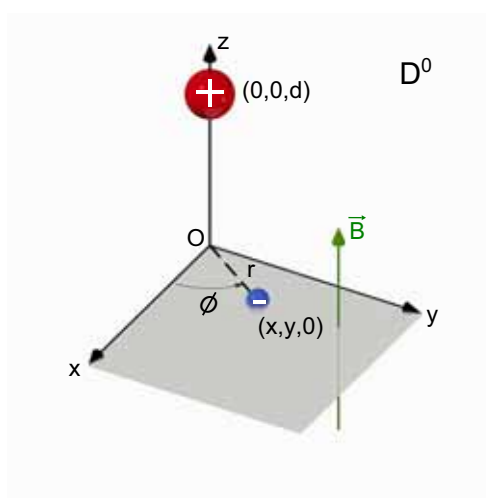


Figura 3.1: Representação esquemática do elétron confinado no plano xy , interagindo com uma carga positiva que está no eixo z e sob campo magnético paralelo ao eixo z .

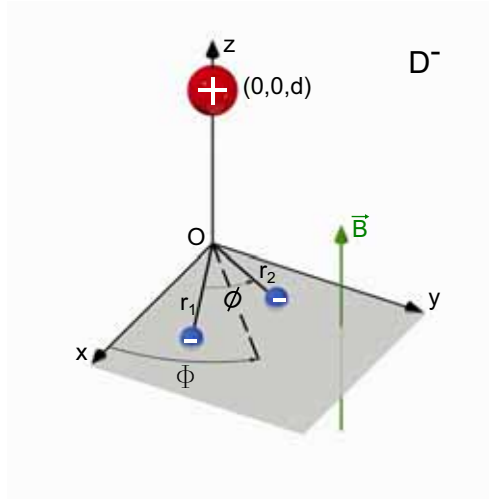


Figura 3.2: Representação esquemática de dois elétrons confinados no plano xy , interagindo com uma carga positiva que está no eixo z , na presença de campo magnético paralelo ao eixo z . Os ângulos são medidos no sentido anti-horário, onde ϕ é o ângulo formado entre os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 dos elétrons, e Φ é o ângulo formado pela bissetriz do ângulo ϕ e o eixo x .

Neste Capítulo, entende-se por energia de ligação a diferença entre a energia do estado ligado e a menor energia possível para um estado desligado. Com exceção do sinal, esta definição concorda com a usada no Capítulo 2. No caso do par de elétrons interagindo com a impureza, a menor energia permitida para um estado desligado corresponde a um elétron ligado à impureza, no estado fundamental, com energia E_{D^0} , e um elétron livre da impureza sob campo magnético, no estado fundamental. A energia desse último estado desligado é $\gamma = (a_B^*/\lambda)^2$, e corresponde à intensidade adimensional do campo magnético, onde $\lambda = \sqrt{\hbar/(eB)}$ é o raio de Landau. Portanto, a energia de ligação de cada estado D^- é dado por⁸⁸

$$E_B^{D^-} = E_{D^-} - (E_{D^0} + \gamma), \quad (3.1)$$

Aqui são aplicados dois métodos para calcular a energia de ligação dos estados do sistema D^- . Na Seção 3.3 é usado um procedimento variacional. Em comparação com a literatura, o método é melhorado através do aumento do número de parâmetros variacionais. Além disso, a dependência dos estados com a variação da intensidade do campo magnético e da distância do doador ao plano é analisada. São calculados tanto os níveis de energia quanto a densidade radial de partículas. Adicionalmente, são calculadas as densidades de probabilidades angulares referentes ao ângulo entre os vetores posição do par de elétrons.

Além disso, os resultados variacionais da Seção 3.3 são utilizados para determinar o tamanho do domínio computacional a utilizar no cálculo por diferenças finitas. Desta maneira, os métodos se completam resultando em energias e funções de onda calculadas com maior acurácia. A metodologia que consiste em combinar os métodos pode ser aplicada em inúmeros problemas dentro da Ciência dos Materiais que envolvam a resolução de equações diferenciais.

Na Seção 3.4, a energia de ligação do estado singlete com $M = 0$ é calculada, mediante diferenças finitas, com malhas não uniformes. A técnica é aliada à extrapolação de Richardson. O cálculo é feito para campos magnéticos fracos, pois nessa região é obtida uma melhora significativa das energias de ligação mediante o método variacional e a aplicação de um segundo método é uma forma de confirmar a acurácia dos resultados.

3.1 Equações diferenciais para D^0 e D^-

Primeiramente considera-se o sistema denominado D^0 . Este consiste em um elétron, confinado no plano xy sob campo magnético perpendicular ao plano, em interação com a carga positiva $+e$ devida a uma impureza na posição $(0, 0, d)$.

Expressando a posição do elétron, \vec{r} , pelas coordenadas polares (r, ϕ) da Figura 3.1, o operador Hamiltoniano adota a forma

$$\hat{h}(\vec{r}) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - i\gamma \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\gamma^2 r^2}{4} + V(r), \quad (3.2)$$

onde

$$V(r) = -\frac{2}{\sqrt{r^2 + d^2}} \quad (3.3)$$

é a energia da interação elétron-impureza. Aqui, a distância e a energia são dadas em unidades dos valores efetivos do raio de Bohr e do Rydberg, respectivamente.

O sistema D^- consiste de dois elétrons confinados no plano sob campo magnético na direção do eixo z , e interagindo entre si e com a impureza em $(0, 0, d)$. Trata-se de uma modificação do sistema D^0 , mediante a adição de um elétron.

A equação de Schrödinger em termos das posições eletrônicas \vec{r}_1 and \vec{r}_2 , da Fi-

gura 3.2, tem a seguinte forma

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.4)$$

com

$$\hat{H} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + W(r_1, r_2, \phi), \quad (3.5)$$

onde $\phi = \phi_2 - \phi_1$, com $-\pi \leq \phi \leq \pi$, é o ângulo, mediado em sentido anti-horário, entre \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , e

$$W(r_1, r_2, \phi) = \frac{2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = \frac{2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\phi)}} \quad (3.6)$$

é a energia da interação elétron-elétron.

Para lidar com o movimento conjunto dos elétrons é conveniente introduzir o ângulo $\Phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$, com $0 \leq \Phi \leq 2\pi$. Isso permite escrever o operador da Eq. (3.4) na forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} r_2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) + \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \left(\frac{\hat{l}_z^2}{4} - \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ & - i \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{l}_z + \gamma \hat{l}_z + \frac{\gamma^2}{4} (r_1^2 + r_2^2) \\ & + W(r_1, r_2, \phi) + V(r_1) + V(r_2), \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde

$$\hat{l}_z = -i \left(\frac{\partial}{\partial \phi_1} + \frac{\partial}{\partial \phi_2} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \Phi} \quad (3.8)$$

é a componente z do momento angular total dos elétrons no plano, em unidades de \hbar . O sistema D^- possui as simetrias discutidas a seguir.

3.2 Simetrias dos estados D^-

Nesta seção são discutidas três tipos de simetria: de indistinguibilidade, de invariância rotacional e de reflexão.

3.2.1 Indistinguibilidade

Um aspecto fundamental da descrição quântica de um sistema de partículas idênticas é a indistinguibilidade das mesmas. Da mesma forma que o princípio da incerteza de

Heiserberg descarta o conceito clássico de trajetória de uma partícula, nenhuma descrição quântica de partículas idênticas pode fazer referência a qual partícula está num certo local ou estado de movimento.

No caso do sistema D^- usa-se os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Eles referem-se às duas posições do par de elétrons. Algum dos elétrons pode estar em \vec{r}_1 , o outro em \vec{r}_2 . Nunca é dito qual está onde. Isto quer dizer que os índices 1 e 2 referem-se à lista de coordenadas e não a uma lista de partículas.

Neste trabalho não são levados em conta os efeitos de interação do momento magnético de spin com o campo magnético aplicado. No entanto, é preciso incluir o spin na análise da indistinguibilidade dos elétrons no sistema D^- .

Como os elétrons são férmions, a função de onda do par de elétrons é anti-simétrica ante a troca simultânea das coordenadas espaciais e de spin. Sem levar em conta a interação spin-orbita, é possível aplicar a separação de variáveis relacionadas ao spin e ao movimento orbital. Com essa separação, considerando que a projeção do spin de cada elétron pode ser *up* (\uparrow) ou *down* (\downarrow), existem dois casos. O primeiro ocorre quando a função orbital é simétrica. Para garantir que a função total seja anti-simétrica, a função do spin deve ser anti-simétrica. Isso acontece apenas numa única configuração da forma ($\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$). Daí segue a denominação estado singleto. O segundo caso ocorre quando a função orbital é anti-simétrica, exigindo que a função do spin seja simétrica. Como $\uparrow\uparrow$, ($\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$) e $\downarrow\downarrow$ são as configurações possíveis, os estados formam um tripleto⁹⁴. Então, a função de onda do sistema D^- satisfaz

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = s\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.9)$$

em que $s = 1$ ($s = -1$) para estados singleto (tripleto).

É conveniente lembrar que $|\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ é uma densidade de probabilidade. Sejam d^2r_1 e d^2r_2 as regiões infinitésimas do plano xy que contêm \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , respectivamente. Nessas condições $|\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^2r_1 d^2r_2$ é a probabilidade de que algum elétron esteja na primeira região; enquanto o outro, na segunda. De acordo com a equação (3.9), essa probabilidade é simétrica em relação à troca de \vec{r}_1 e \vec{r}_2 .

3.2.2 Invariância rotacional

Como o operador \hat{l}_z na Eq.(3.8) comuta com \hat{H} , a função de onda do par pode ser escrita como

$$\Psi_s^{(M)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^{iM\Phi}}{\sqrt{2\pi}} f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi), \quad (3.10)$$

onde M é inteiro e $f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)$ satisfaz

$$f_s^{(M)}(r_2, r_1, -\phi) = s f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi), \quad (3.11)$$

e

$$\hat{H}_M f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi) = E_s^{(M)} f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi), \quad (3.12)$$

com

$$\begin{aligned} \hat{H}_M = & - \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} r_2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) + \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \left(\frac{M^2}{4} - \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \\ & + M\gamma - iM \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\gamma^2}{4} (r_1^2 + r_2^2) \\ & + V(r_1) + V(r_2) + W(r_1, r_2, \phi). \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.2.3 Reflexão

Dado que $\hat{H}_M(r_1, r_2, -\phi) = \hat{H}_M^*(r_1, r_2, \phi)$, segundo a Eq. (3.13), as soluções não degeneradas são tais que

$$f_s^{(M)}(r_1, r_2, -\phi) = p [f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)]^*, \quad (3.14)$$

em que o fator p é um número complexo tal que $|p| = 1$. No caso particular em que $M = 0$ temos $\hat{H}_0 = \hat{H}_0^*$ e as autofunções podem ser escolhidas reais. Portanto a condição dada pela Eq. (3.14) adota a forma

$$f_s^{(0)}(r_1, r_2, -\phi) = p f_s^{(0)}(r_1, r_2, \phi), \quad (3.15)$$

com $p = \pm 1$. Isto significa que $f_s^{(0)}(r_1, r_2, \phi)$ apresenta a simetria de inversão em relação a ϕ , em que $p = 1$ ($p = -1$) para estados pares (ímpares).

Adicionalmente, como $\hat{H}_M^* = \hat{H}_{-M} + 2M\gamma$ a equação (3.12) permite verificar que

$$E_s^{(M)} = E_s^{(-M)} + 2M\gamma, \quad (3.16)$$

e existe um número complexo q , com $|q| = 1$, tal que

$$f_s^{(-M)}(r_1, r_2, \phi) = q[f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)]^*. \quad (3.17)$$

Portanto, pode-se restringir os cálculos numéricos ao caso $M \leq 0$. Em tal caso, para um valor positivo de γ , $E_s^{(M)} \leq E_s^{(-M)}$. Isto significa que o estado fundamental do par de elétrons sempre tem $M \leq 0$.

3.3 Cálculo variacional dos estados D^0 e D^-

Para calcular os estados do sistema D^0 , as autofunções de $\hat{h}(\vec{r})$ podem ser expandidas em termos das funções ortonormais

$$\psi_n^{(m)}(\vec{r}) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} R_n^{(m)}(r), \quad (3.18)$$

onde $n \geq 0$ e m são inteiros e

$$R_n^{(m)}(r) = \frac{1}{b} \rho_n^{(m)}\left(\frac{r}{b}\right). \quad (3.19)$$

Aqui b é um parâmetro variacional e

$$\rho_n^{(m)}(x) = A_n^{(m)} \left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right)^{|m|} e^{-\frac{x^2}{4}} L_n^{(|m|)}\left(\frac{x^2}{2}\right), \quad (3.20)$$

com

$$A_n^{(m)} = \sqrt{\frac{n!}{(n + |m|)!}}, \quad (3.21)$$

e $L_n^{(|m|)}(x)$ são os Polinômios associadas de Laguerre⁹⁵.

De maneira análoga pode-se expressar os estados ligados $\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, do sistema D^- , como combinação linear de produtos da forma $\psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1)\psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2)$, em que $\psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1)$ e

$\psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2)$ são dados pela Eq. (3.18). Consequentemente, a combinação linear é

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{(m_1, n_1, m_2, n_2)} c_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} \psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2), \quad (3.22)$$

em que, de acordo com a propriedade de simetria na Eq.(3.9), $c_{n_2, n_1}^{(m_2, m_1)} = s c_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}$. A condição de normalização torna-se

$$\langle \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \sum_{m_1, m_2, n_1, n_2} |c_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}|^2 = 1, \quad (3.23)$$

em que as integrais em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são calculadas no plano todo.

A função de onda pode ser reescrita como

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1, n_1, m_2, n_2 \\ (m_1, n_1, s) \neq (m_2, n_2, -1)}} c_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} \alpha_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} \Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.24)$$

onde

$$\Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2) + s \psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_1) \psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_2)}{\alpha_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}} \quad (3.25)$$

e $\alpha_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} = [2(1 + \delta_{m_1, m_2} \delta_{n_1, n_2})]^{1/2}$. Aqui o coeficiente $\alpha_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}$ é introduzido para garantir a condição de normalização

$$\langle \Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} | \Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = 1. \quad (3.26)$$

Além disso, desde que $\Psi_{s, n_2, n_1}^{(m_2, m_1)} = s \Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}$, a equação (3.24) também pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \delta_{s,1} \sum_{(m_1, n_1)} c_{n_1, n_1}^{(m_1, m_1)} \Psi_{s, n_1, n_1}^{(m_1, m_1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &+ \sqrt{2} \sum_{(m_1, n_1) < (m_2, n_2)} c_{n_1, n_2}^{(m_1, m_2)} \Psi_{s, n_1, n_2}^{(m_1, m_2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \end{aligned} \quad (3.27)$$

onde $(m_1, n_1) < (m_2, n_2)$ significa que $m_1 < m_2$ ou $m_1 = m_2$ e $n_1 < n_2$.

Para cada valor do número quântico M , a soma na equação (3.27) deve ser restrita

aos casos em que $m_1 + m_2 = M$. Então, pode-se escrever

$$\Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^{iM\Phi}}{\sqrt{2\pi}} g_{s,n_1,n_2}^{(M,\mu)}(r_1, r_2, \phi), \quad (3.28)$$

onde $\mu = m_2 - m_1$ e, de acordo com a Eq.(3.18), obtém-se

$$g_{s,n_1,n_2}^{(M,\mu)}(r_1, r_2, \phi) = \frac{e^{i\mu\phi/2} R_{n_1}^{(\frac{M-\mu}{2})}(r_1) R_{n_2}^{(\frac{M+\mu}{2})}(r_2) + s e^{-i\mu\phi/2} R_{n_2}^{(\frac{M+\mu}{2})}(r_1) R_{n_1}^{(\frac{M-\mu}{2})}(r_2)}{2\sqrt{\pi(1 + \delta_{\mu,0}\delta_{n_1,n_2})}}. \quad (3.29)$$

A dependência de $\Psi_s^{(M)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ com r_1 , r_2 e ϕ é dada por

$$\begin{aligned} f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi) &= \delta_{s,1} \sum_{n_1} C_{n_1,n_1}^{(M,0)} g_{s,n_1,n_1}^{(M,0)}(r_1, r_2, \phi) \\ &+ \sqrt{2} \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_1 < n_2}} C_{n_1,n_2}^{(M,0)} g_{s,n_1,n_2}^{(M,0)}(r_1, r_2, \phi) \\ &+ \sqrt{2} \sum_{\substack{\mu, n_1, n_2 \\ \mu > 0, 2 | (\mu - M)}} C_{n_1,n_2}^{(M,\mu)} g_{s,n_1,n_2}^{(M,\mu)}(r_1, r_2, \phi), \end{aligned} \quad (3.30)$$

em que $C_{n_1,n_2}^{M,\mu} = C_{n_1,n_2}^{m_1,m_2}$. A restrição $2 | (\mu - M)$ lê-se “2 divide $\mu - M$ ” e significa que μ tem a mesma paridade de M .

3.3.1 Elementos matriciais

Para valores dados de M e s , pode-se obter os níveis de energia $E_s^{(M)}$ por diagonalização da matriz com elementos

$$\begin{aligned} H_{(\mu,n_1,n_2),(\mu',n'_1,n'_2)}^{(s,M)} &= \langle \Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} | \hat{H} | \Psi_{s,n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)} \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \\ &= \langle \Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} | \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) | \Psi_{s,n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)} \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} + \langle \Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} | W | \Psi_{s,n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)} \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

em que μ e μ' são inteiros não negativos com a mesma paridade de M , $m_1 = (M - \mu)/2$, $m_2 = (M + \mu)/2$, $m'_1 = (M - \mu')/2$, e $m'_2 = (M + \mu')/2$. Por um lado, o primeiro termo

é dado por

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} | \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) | \Psi_{s,n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)} \rangle_{\vec{r}_1,\vec{r}_2} \\
&= \frac{2 \left[\delta_{\mu',\mu} \left(h_{n_1,n'_1}^{(m_1)} \delta_{n_2,n'_2} + h_{n_2,n'_2}^{(m_2)} \delta_{n_1,n'_1} \right) + s \delta_{\mu',-\mu} \left(h_{n_1,n'_2}^{(m_1)} \delta_{n_2,n'_1} + h_{n_2,n'_1}^{(m_2)} \delta_{n_1,n'_2} \right) \right]}{\alpha_{n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} \alpha_{n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)}} \\
&= \frac{2 \left[\delta_{\mu',\mu} \left(h_{n_1,n'_1}^{(m_1)} \delta_{n_2,n'_2} + h_{n_2,n'_2}^{(m_2)} \delta_{n_1,n'_1} \right) + s \delta_{\mu',0} \delta_{\mu,0} \left(h_{n_1,n'_2}^{(m_1)} \delta_{n_2,n'_1} + h_{n_2,n'_1}^{(m_2)} \delta_{n_1,n'_2} \right) \right]}{\alpha_{n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} \alpha_{n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)}},
\end{aligned} \tag{3.32}$$

onde

$$\begin{aligned}
h_{n,n'}^{(m)} &= \langle \psi_n^{(m)} | \hat{h} | \psi_{n'}^{(m)} \rangle \\
&= \left(m\gamma + \frac{2n + |m| + 1}{b^2} \right) \delta_{n,n'} + \frac{1}{4} \left(\gamma^2 b^2 - \frac{1}{b^2} \right) Y_{n,n'}^{(|m|)} + V_{n,n'}^{(m)},
\end{aligned} \tag{3.33}$$

com

$$\begin{aligned}
Y_{n,n'}^{(m)} &= \int_0^{+\infty} x^3 r_{n,m}(x) r_{n',m}(x) dx \\
&= 2 \left[(2n + m + 1) \delta_{n,n'} - \sqrt{n'(n' + m)} \delta_{n+1,n'} - \sqrt{n(n + m)} \delta_{n,n'+1} \right]
\end{aligned} \tag{3.34}$$

e

$$V_{n,n'}^{(m)} = -2 \int_0^{+\infty} \frac{r}{\sqrt{r^2 + d^2}} R_{n,m}(r) R_{n',m}(r) dr. \tag{3.35}$$

Esta integral é calculada de acordo com a Ref. 96. Por outro lado,

$$\langle \Psi_{s,n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} | W | \Psi_{s,n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)} \rangle_{\vec{r}_1,\vec{r}_2} = \frac{2 \left[W_{n_1,n_2,n'_1,n'_2}^{(m_1,m_2,m'_1,m'_2)} + s W_{n_1,n_2,n'_2,n'_1}^{(m_1,m_2,m'_2,m'_1)} \right]}{\alpha_{n_1,n_2}^{(m_1,m_2)} \alpha_{n'_1,n'_2}^{(m'_1,m'_2)}}, \tag{3.36}$$

onde $m_1 \leq m_2$, $m'_1 \leq m'_2$ e

$$W_{n_1,n_2,n'_1,n'_2}^{(m_1,m_2,m'_1,m'_2)} = \left\langle \psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2) \left| \frac{2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right| \psi_{n_3}^{(m'_1)}(\vec{r}_1) \psi_{n_4}^{(m'_2)}(\vec{r}_2) \right\rangle. \tag{3.37}$$

O cálculo analítico desta integral é desenvolvido no Apêndice C. Além disso, desde que

$$W_{n'_1,n'_2,n_1,n_2}^{(m'_1,m'_2,m_1,m_2)} = \left[W_{n_1,n_2,n'_1,n'_2}^{(m_1,m_2,m'_1,m'_2)} \right]^* \tag{3.38}$$

podemos limitar tais cálculos para o caso $m_2 - m_1 \geq m'_2 - m'_1$, ou seja, $\mu \geq \mu'$.

3.3.2 Resultados variacionais e discussões

Para calcular numericamente os estados D^- , é ajustado o valor do parâmetro variacional b que leva a um valor mínimo do autovalor de interesse da matriz $\mathbb{H}^{(s,M)}$. Naturalmente, esta matriz deve ser truncada em procedimentos computacionais. Isto é feito mediante truncamento da base de funções, as quais podem ser identificadas pelos valores de μ , n_1 e n_2 . Uma maneira conveniente de fazer o truncamento é pensar nas funções de base mono-eletrônicas $\psi_{n_i}^{m_i}$ como se fossem os estados de Landau de uma partícula. O índice do nível de Landau é dado por $N_i = n_i + (m_i + |m_i|)/2$. A suposição seria verdadeira se $b = 1/\sqrt{\gamma}$. Deste modo, os níveis de Landau do par de elétrons são dados pelo índice $N_1 + N_2 = n_1 + n_2 + (M + \mu + |M + \mu|)/4$. O conjunto de índices (μ, n_1, n_2) é truncado mediante o uso dos primeiros N níveis de Landau, ou seja, exigindo $N_1 + N_2 \leq N - 1$, isto é, $n_1 + n_2 = N - 1 - (M + \mu + |M + \mu|)/4$.

O número D de funções de base no cálculo depende dos valores s , M e N , segundo a equação (3.30). Para os valores pares de M as Tabelas 3.1 e 3.2 exibem os valores de D para diferentes valores de N . Para os estados singleto e tripleto, respectivamente. Quando M é ímpar, μ não pode ser zero e o valor de D não depende de s . Os valores correspondentes de D para cada N são fornecidos na Tabela 3.3.

Primeiramente foram reproduzidos os resultados reportados por Kanamaru *et al.*⁸⁸. Para isso, fixou-se o valor do parâmetro variacional b em $1/\sqrt{\gamma}$. Isso significa que foram utilizados os estados de Landau como estados mono-eletrônicos da base. A Figura 3.3(a) exhibe o nível de energia D^- para estados singletos com $M = 0$. Os cálculos foram realizados com 4 níveis de Landau, ou seja, 16 estados de base, e os resultados assemelham-se aos da Figura 2(a) na Ref. 88. A linha tracejada corresponde a 2γ , que é o menor nível de Landau do par de elétrons. A Figura 3.3(b) exhibe os níveis de energia D^- para estados tripletos com $M = -3$. Os cálculos também foram realizados com 4 níveis de Landau, ou seja, 30 estados de base, correspondendo à Figura 2(b) da Ref. 88.

A energia de ligação dos estados D^- , em função da intensidade do campo magnético, é apresentada na Figura 3.4. Dez níveis de Landau estão envolvidos nos cálculos variacionais e a distância impureza-plano é $d = 1$. A Figura 3.4(a) corresponde aos valores resultantes do método variacional com o valor do parâmetro variacional b fixo, ou seja, $b = 1/\sqrt{\gamma}$. Essa figura essencialmente reproduz, com maior exatidão, a Figura 3 da Ref. 88. Já na Figura 3.4(b) o parâmetro variacional b que redimensiona os estados

Tabela 3.1: Número D de funções de base para estados singlete com M par, em termos do número, N , de níveis de Landau envolvidos.

$N \backslash M$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	3	8	16	29	47	72	104	145	195
-2	2	6	14	26	44	68	100	140	190	250
-4	3	9	20	36	59	89	128	176	235	305
-6	4	12	26	46	74	110	156	212	280	360
-8	5	15	32	56	89	131	184	248	325	415
-10	6	18	38	66	104	152	212	284	370	470

Tabela 3.2: Como na Tabela 3.1, para estados tripleto com M par.

$N \backslash M$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	2	6	14	26	44	68	100	140	190
-2	1	5	12	24	41	65	96	136	185	245
-4	2	8	18	34	56	86	124	172	230	300
-6	3	11	24	44	71	107	152	208	275	355
-8	4	14	30	54	86	128	180	244	320	410
-10	5	17	36	64	101	149	208	280	365	465

Tabela 3.3: Como na Tabela 3.1, para estados com M ímpar.

$N \backslash M$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-1	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220
-3	2	7	16	30	50	77	112	156	210	275
-5	3	10	22	40	65	98	140	192	255	330
-7	4	13	28	50	80	119	168	228	300	385
-9	5	16	34	60	95	140	196	264	345	440
-11	6	19	40	70	110	161	224	300	390	495

de Landau é ajustável. Assim, a função tentativa possui maior flexibilidade e resulta em valores menores de energia e, conseqüentemente, mais acurados, ao comparar com os resultados para b fixo.

A principal diferença entre os painéis (a) e (b) da Figura 3.4 pode ser observada para campo magnético fraco. As linhas de grade verticais correspondem às mudanças de simetria, ou seja, às intersecções entre as linhas contínuas azuis (singlete) e tracejadas vermelhas (tripleto). Quando a intensidade do campo magnético, γ , é maior que 5.8, aparentemente, não existem estados ligados.

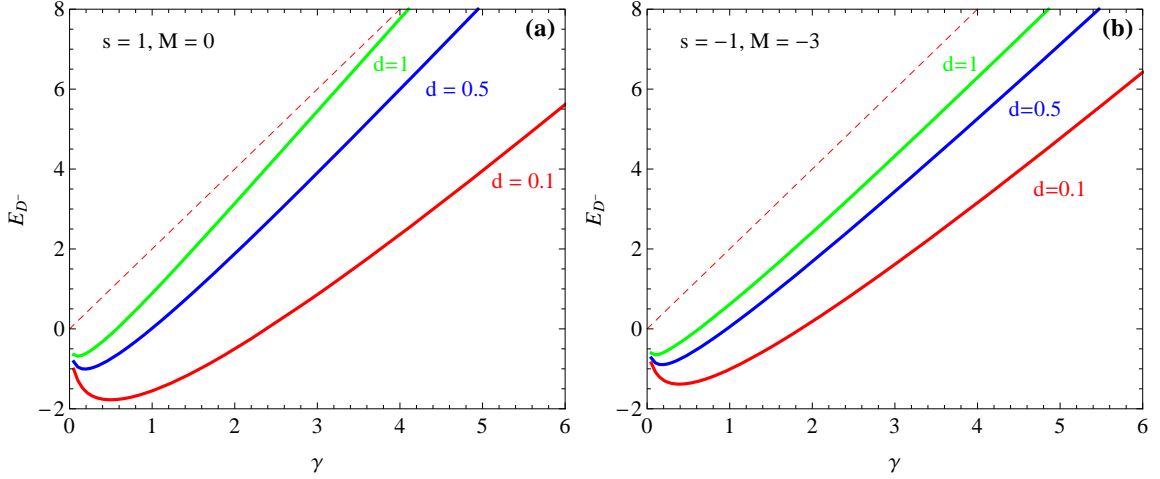


Figura 3.3: As linhas contínuas no painel (a) [(b)] são para níveis de energia de estado singleto [tripleto] do sistema D^- bidimensional, para $M = 0$ [$M = -3$], com a impureza a uma distância $d = 0.1, 0.5$ e 1 do plano. A linha tracejada é o nível de Landau fundamental do par de elétrons.

A Figura 3.5 apresenta um gráfico da energia de ligação contra o parâmetro $\alpha = (\gamma^{1/2}d)$ para $100 \leq \gamma \leq 10^6$, ou seja, $0.025 \leq \alpha \leq 2.5$. Os resultados estão de acordo com soluções exatas para estados D^- em altos campos magnéticos que foram reportados por Herbert e Larsen⁸⁷. Utilizou-se $N = 4$ níveis de Landau para gerar a base de estados. Este valor é suficientemente grande, quando o campo magnético é alto.

Até agora foi visto que as energias do estado fundamental estão em acordo qualitativo com os resultados publicados por Herbert e Larsen⁸⁷ e Kanamaru e Tokuda⁸⁸. Para corroborar os presentes resultados, pode ser analisada a densidade de probabilidade de encontrar um determinado ângulo ϕ entre os vetores de posição do par de elétrons. A referida densidade é dada por

$$P(\phi) = \int_0^\infty \int_0^\infty |f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)|^2 r_1 r_2 dr_1 dr_2 \quad (3.39)$$

e possui a seguinte simetria $P(\phi) = P(-\phi)$, de acordo com a equação (3.14).

As Figuras 3.6 e 3.7 exibem a densidade $P(\phi)$ para diferentes valores da distância impureza-plano, e da intensidade do campo magnético, tanto para o singleto quanto para o tripleto. O acordo com a solução exata para altos campos magnéticos⁸⁷ pode ser reforçado através da análise da Figura 3.6, onde a densidade de probabilidade angular é representada num gráfico polar, como função do ângulo entre os vetores de posição do par de elétrons. Essa figura concorda com a Figura 4 da Ref. 87.

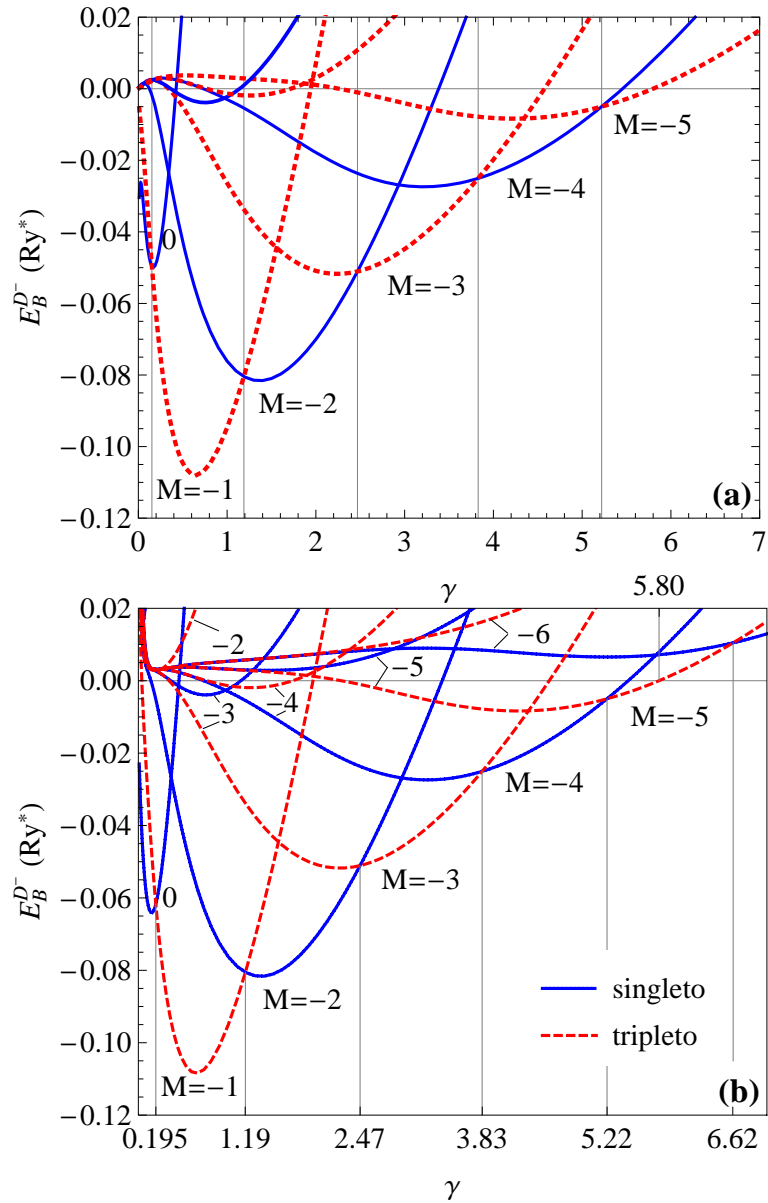


Figura 3.4: Energia de ligação, em unidades de Rydberg efetivo, de estados singleto (linha contínua) e tripleto (linha tracejada), quando a distância impureza-plano é igual a um raio de Bohr efetivo ($d = 1$). Os resultados são mostrados para diferentes valores do número quântico do momento angular total, M , em função da intensidade de campo magnético, γ . O painel (a) [(b)] foi obtido mediante o método variacional com o parâmetro variacional $b = 1/\sqrt{\gamma}$ [b ajustável]. O número de níveis de Landau é $N = 10$.

Para campos magnéticos fracos ou moderados, as densidades de probabilidade podem ser comparadas com os resultados publicados por Kanamaru e Tokuda⁸⁹. Verifica-se que há uma excelente concordância da Figura 3.7 com a Figura 4 da Ref. 89.

Nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 pode-se observar uma simetria em relação ao eixo horizontal, isto é, $P(\phi) = P(-\phi)$. Além disso, com o aumento da intensidade do campo magnético, os valores mais prováveis do ângulo entre os vetores de posição deslocam-se

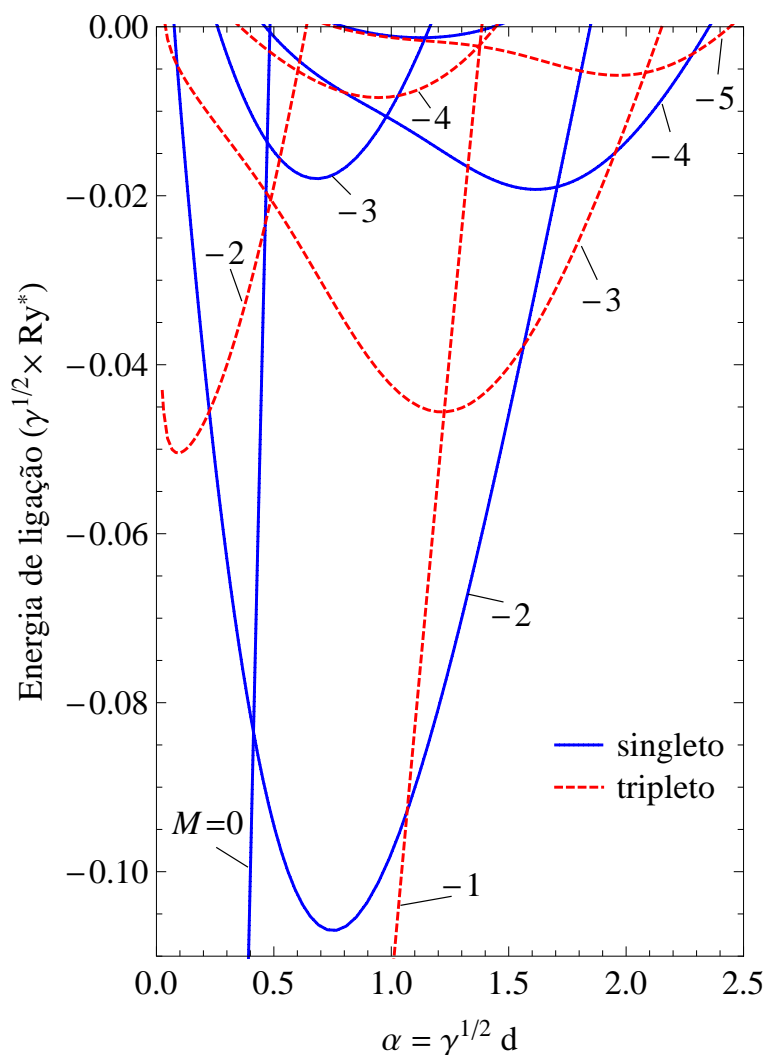


Figura 3.5: Energia de ligação redimensionada, $(\gamma^{1/2} Ry)$ onde $d = 0.0025$, em função do campo magnético, também redimensionado, $\alpha = \gamma^{1/2} d$.

para valores maiores. Na maioria dos casos, o valor máximo da densidade de probabilidade do ângulo entre os vetores de posição dos elétrons ocorre em 180° , o que era de se esperar, pois os elétrons possuem a mesma carga e a tendência é repelir-se. Uma exceção ocorre na Figura 3.6, para $M = -5$, com valores máximos de aproximadamente 0.3 nas proximidades de 140° e 220° .

Na Figura 3.8 são considerados os valores da intensidade do campo em que ocorrem as intersecções dos estados singlete e tripleto, mostrados na Figura 3.7(b). Para cada um destes valores de campo magnético, é calculada a densidade de probabilidade de encontrar um ângulo ϕ entre os vetores de posição do par de elétrons. Assim, na Figura 3.8 é possível observar que com o aumento da intensidade do campo magnético a tendência é que aumente a probabilidade de que o ângulo formado seja próximo de 180° .

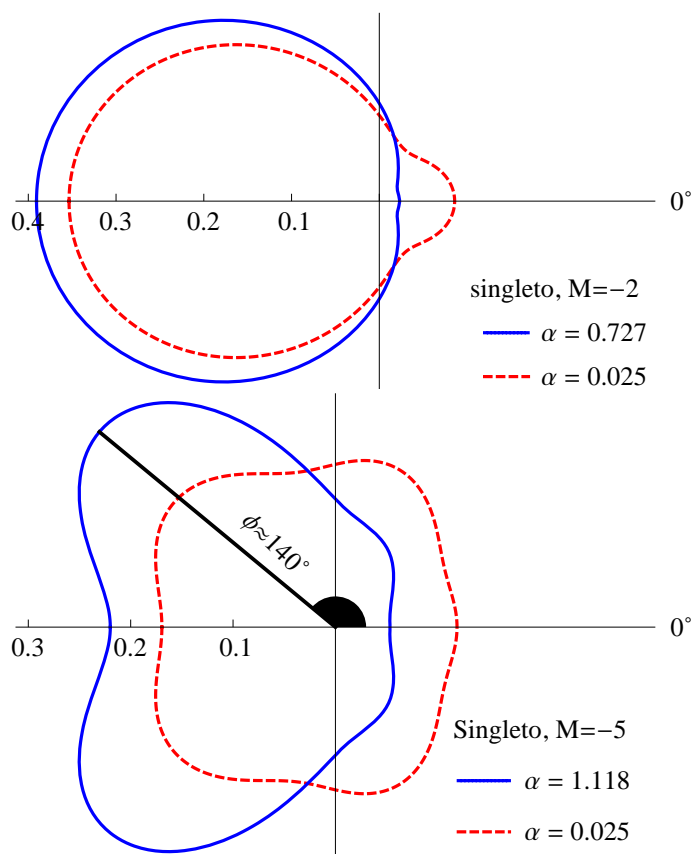


Figura 3.6: Os gráficos polares da densidade de probabilidade de encontrar um ângulo ϕ entre os vetores de posição do par de elétrons em dois estados do sistema D^- .

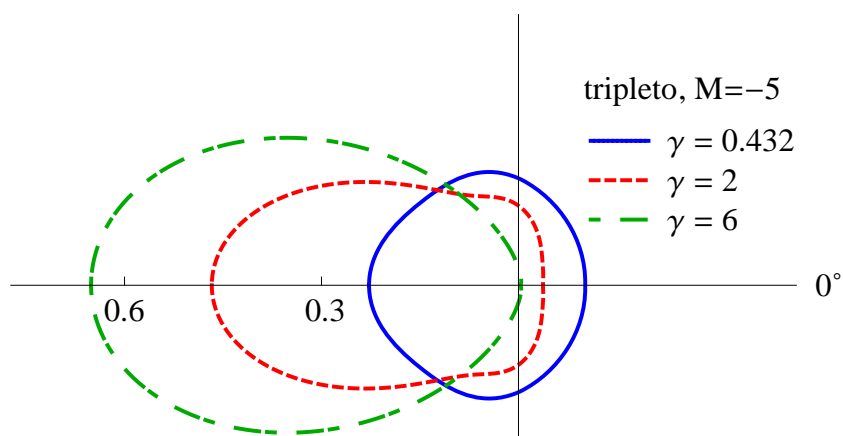


Figura 3.7: Gráficos polares da densidade de probabilidade de encontrar um ângulo ϕ entre os vetores de posição do par de elétrons em dois estados D^- distintos com distância $d = 1$ ao plano xy .

Como visto na Figura 3.4, o momento angular e o tipo de simetria de troca do estado de menor energia mudam com a variação da intensidade do campo magnético, para um valor fixo da distância entre a impureza e o plano. Então, é importante analisar esse fato quando a distância também varia. A Figura 3.9 mostra a energia de ligação

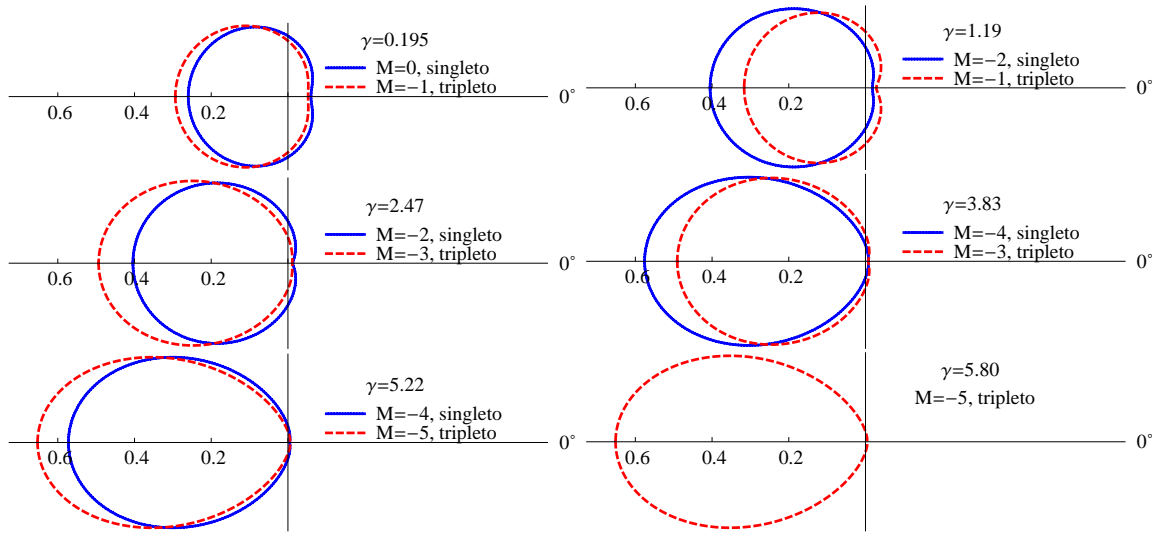


Figura 3.8: Gráficos polares da densidade de probabilidade de encontrar um ângulo ϕ entre os vetores de posição do par de elétrons em estados D^- , com distância impureza-plano $d = 1$ para diferentes intensidades do campo magnético.

em função da intensidade de campo magnético e da distância da impureza ao plano. Na mesma figura é exibido o tipo de simetria (singleto em azul e tripleto em vermelho). Para campos magnéticos de intensidade $\gamma = 1$ e 7 , as Figuras 3.11(a) e (b) exibem a energia de ligação em função da distância da impureza ao plano, ou seja, correspondem a seções transversais do gráfico apresentado na Figura 3.9. A projeção da superfície da Figura 3.9 no plano γd é melhor representada na Figura 3.10. Ali é possível observar a mudança de simetria para o estado fundamental⁸⁸. Pode-se observar que o estado fundamental é singleto com $M = 0$ para distância suficientemente pequena ou campo suficientemente fraco.

Utilizando a equação (E.8), do Apêndice E, foi calculada a densidade radial de partículas para dois valores da distância da impureza ao plano ($d = 0$ e $d = 1$). Os resultados são apresentados na Figura 3.12. Vale ressaltar que a área abaixo de cada uma das curvas é igual à 2, pois trata-se da densidade do par de elétrons.

A determinação da densidade radial será de utilidade na Seção 3.4, pois o método de diferenças finitas necessita de um tamanho predefinido do domínio computacional. Uma boa estimativa pode ser obtida através da análise da densidade radial de partículas proveniente do cálculo variacional. Por exemplo, para $d = 0$ e $\gamma = 0$, um raio igual a 3.2 é suficiente para obter resultados coerentes mediante o método de diferenças finitas. Neste caso, a probabilidade de algum elétron estar fora de um disco centrado na origem com raio 3.2 é quase nula.

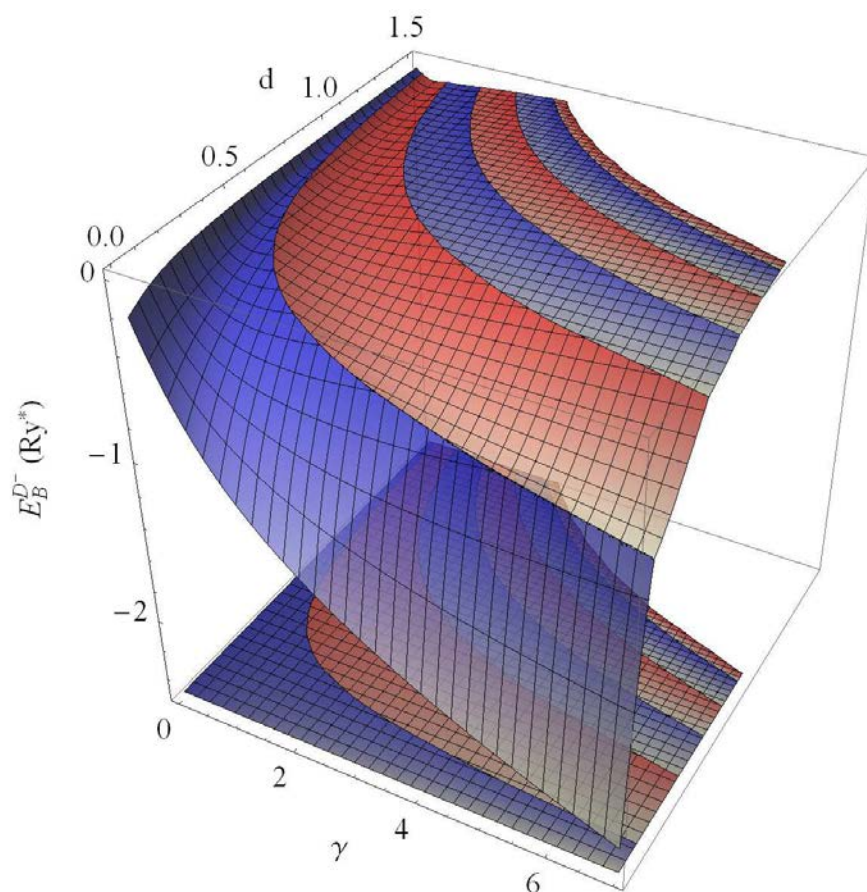


Figura 3.9: Estado fundamental D^- com $N = 7$ em função da distância da impureza ao plano d e do campo magnético γ .

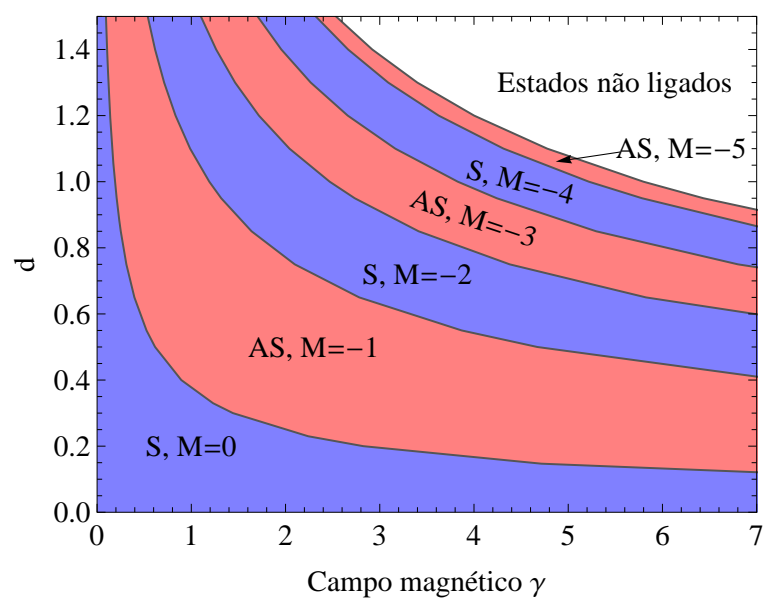


Figura 3.10: Estado fundamental D^- com $N = 7$ em função da intensidade do campo magnético, γ .

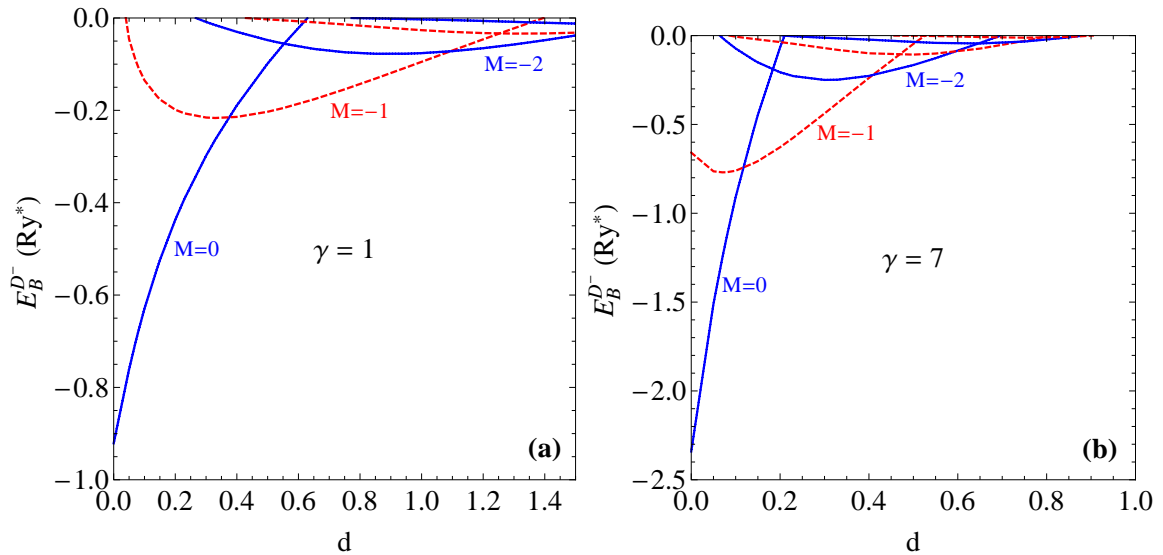


Figura 3.11: Energia de ligação em função da distância da impureza ao plano, para campo magnético de intensidade (a) $\gamma = 1$ e (b) $\gamma = 7$.

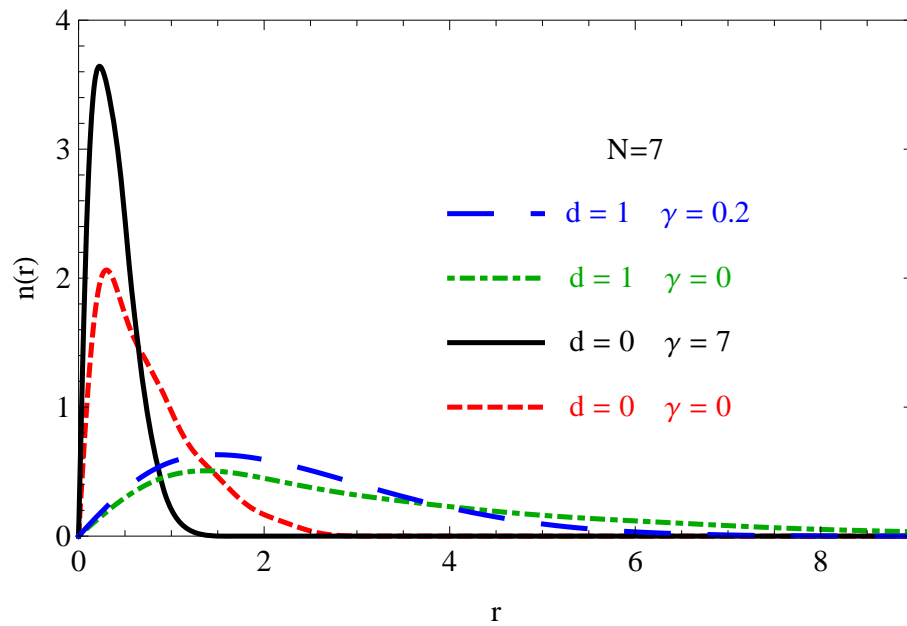


Figura 3.12: Densidade radial de partículas $n(r)$ do estado fundamental D^- para o estado singlete com $M = 0$, em função do raio r .

Na Figura 3.12, também é possível observar que o aumento da intensidade do campo magnético confina os elétrons mais próximos da impureza. Quando $d = 1$ e $\gamma = 0.2$, a densidade radial de partículas assume valores apreciáveis na região $0 < r < 9$, enquanto que, para $d = 1$ e $\gamma = 0$, os valores não desprezíveis cobrem uma região de raio aproximadamente igual a 13. Por outro lado, fixando o campo magnético, os elétrons ficam mais confinados quando a distância da impureza ao plano é menor.

3.4 Cálculo de estados D^0 e D^- mediante diferenças finitas

Após o tratamento variacional, a equação de Schrödinger é resolvida, nesta seção, pelo método de diferenças finitas. As malhas não uniformes que foram utilizadas, bem como as aproximações das derivadas parciais, são deduzidas no Apêndice D. O tamanho do domínio computacional foi calculado mediante a análise dos resultados variacionais da densidade radial de partículas, conforme discutido ao final da Seção 3.3.

Os problemas D^0 e D^- são resolvidos nas Subseções 3.4.1 e 3.4.2, respectivamente. Em ambas resoluções utilizou-se o método de diferenças finitas, que resulta num problema de autovalores. Os autovalores são os níveis de energia e os autovetores são os valores das funções de onda na malha de pontos. Pelo fato da diagonalização requerer matrizes grandes, a extrapolação de Richardson é usada (ver Apêndice A). Além disso, é analisada a variação da energia do estado fundamental em função da distância da impureza ao plano. Também é calculada a energia de ligação para a distância da impureza ao plano $d = 1$ e $M = 0$, em campo magnético fraco. O motivo dessas restrições é o fato de que, nesta região, os resultados mediante o método variacional, com parâmetro variacional b ajustável, apresentaram melhora significativa na exatidão. Assim, é coerente comparar os resultados variacionais, nesta região, com os obtidos mediante a aplicação do método de diferenças finitas.

3.4.1 Diferenças finitas para doadores neutros

Nesta seção considera-se um elétron, no plano xy , ligado a uma carga positiva no eixo z (ver Figura 3.1). A posição da impureza é $(0, 0, d)$, onde d é a distância entre o plano em que os elétrons estão confinados e o centro da carga da impureza doadora. Um campo magnético externo B é aplicado ao longo do eixo z . A distância e a energia são expressas em unidades efetivas do raio de Bohr a_B^* e Rydberg Ry^* , respectivamente. Excepcionalmente, ao comparar com resultados de Ivanov e Schmelcher⁸⁶ será utilizado o Hartree efetivo, $Ha^* = 2Ry^*$, como unidade de energia. Como é usual, o parâmetro adimensional $\gamma = (a_B^*/\lambda)^2$ é introduzido como medida para a intensidade do campo magnético, onde $\lambda = \sqrt{\hbar/(eB)}$ é o raio de Landau. O vetor potencial do campo magnético é escolhido com *gauge* simétrico.

O Hamiltoniano do referido sistema é definido pela equação (3.2). De acordo com a simetria axial, as funções de onda de \hat{H} possuem momento angular bem definido ao longo do campo magnético. Assim, as funções de onda podem ser escritas como

$$\psi_m(r, \phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \chi_m(r), \quad (3.40)$$

onde m é um número inteiro e $\chi_m(r)$ satisfaz a seguinte equação

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{m^2}{r^2} + m\gamma + \frac{\gamma^2 r^2}{4} + V(r) \right] \chi_m(r) = E_m \chi_m(r). \quad (3.41)$$

Discretizam-se as derivadas de primeira e segunda ordem na equação (3.41), nos nós $r = \rho_j$ em uma malha não uniforme, com $j = 0, 1, \dots, J+1$, $\rho_0 = 0$ e $\rho_{J+1} = R$. Para simplificar, $\chi_m(\rho_j) = f_j$ obtém-se:

$$\frac{d\chi_m}{dr}(\rho_j) = \frac{(\rho_j - \rho_{j-1})^2(f_{j+1} - f_j) - (\rho_{j+1} - \rho_j)^2(f_{j-1} - f_j)}{2h_j} \quad (3.42)$$

e

$$\frac{d^2\chi_m}{dr^2}(\rho_j) = \frac{(\rho_j - \rho_{j-1})(f_{j+1} - f_j) + (\rho_{j+1} - \rho_j)(f_{j-1} - f_j)}{h_j}, \quad (3.43)$$

onde $h_j = (\rho_j - \rho_{j-1})(\rho_{j+1} - \rho_j)(\rho_{j+1} - \rho_{j-1})/2$. As equações (3.42) e (3.43) correspondem às equações (D.23) e (D.25), do Apêndice D, respectivamente. Desta maneira, a equação (3.41) torna-se um sistema de J equações com a forma

$$\sum_{j'=1}^{J+1} H_{j,j'}^{(m)} f_{j'} = E_m f_j, \quad (3.44)$$

para $j = 1, 2, \dots, J$. O coeficiente $H_{j,j'}^{(m)}$ é nulo sempre que $|j' - j| > 1$. Em caso contrário

$$H_{j,j-1}^{(m)} = \frac{(\rho_{j+1} - 3\rho_j)}{\rho_j(\rho_{j+1} - \rho_{j-1})(\rho_j - \rho_{j-1})}, \quad (3.45)$$

$$H_{j,j}^{(m)} = \frac{4\rho_j - \rho_{j-1} - \rho_{j+1}}{\rho_j(\rho_{j+1} - \rho_j)(\rho_j - \rho_{j-1})} + \frac{m^2}{\rho_j^2} + m\gamma + \frac{\gamma^2 \rho_j^2}{4} + V(\rho_j), \quad (3.46)$$

e

$$H_{j,j+1}^{(m)} = \frac{(3\rho_j - \rho_{j-1})}{\rho_j(\rho_{j+1} - \rho_{j-1})(\rho_{j+1} - \rho_j)}. \quad (3.47)$$

Com o interesse restrito aos estados ligados, pode-se assumir que $f_{J+1} = 0$. Convenientemente, os nós da malha são escolhidos na forma

$$\rho_j = R \left(\frac{j}{J+1} \right)^2, \quad (3.48)$$

para $j = 0, 1, \dots, J+1$.

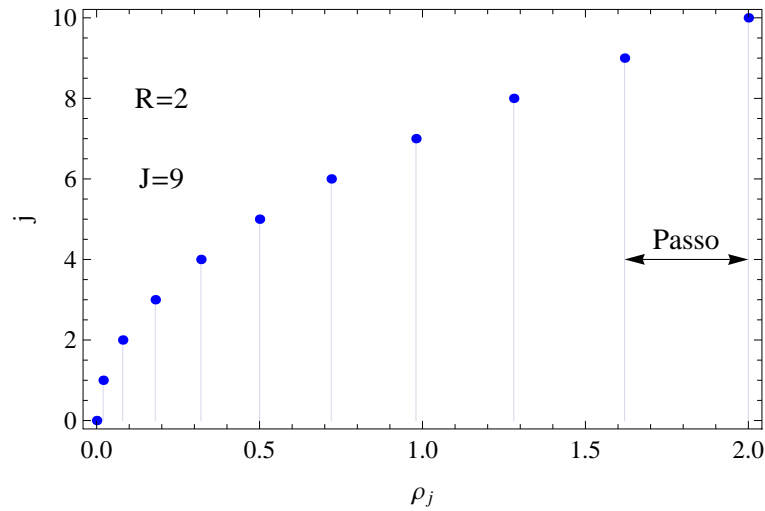


Figura 3.13: Malha não uniforme dada pela equação (3.48) para $R = 2$ e $J = 9$.

Na Figura 3.13 mostra-se o gráfico da equação (3.48) para $J = 9$ e $R = 2$. As distâncias entre as linhas verticais correspondem aos passos, os quais vão aumentando gradativamente com o j . Desta forma, os pontos da malha ficam concentrados na região de raios menores. O último passo da malha é $\rho_{J+1} - \rho_J = R/(J+1)$, e seu valor tende a zero quando J tende para o infinito. A condição de fronteira em $r = 0$ depende do valor de m . Para $m \neq 0$, o valor de $\psi_m(0, \phi)$ não depende de ϕ e a condição $\chi_m(0) = 0$ deve ser aplicada. Quando $m = 0$, a equação diferencial leva em

$$\frac{d\chi_0}{dr}(0) = -2\delta_{d,0}\chi_0(0), \quad (3.49)$$

onde $\delta_{d,0}$ é igual à 1 ou 0, para a impureza no plano ou fora do plano, respectivamente.

A versão discretizada da equação (3.49) tem a forma

$$\frac{(\rho_2^2 - \rho_1^2)(f_0 - f_1)\rho_1^2(f_2 - f_1)}{\rho_1\rho_2(\rho_2 - \rho_1)} = 2\delta_{d,0}f_0, \quad (3.50)$$

ou seja,

$$f_0 = \eta_1 f_1 + \eta_2 f_2, \quad (3.51)$$

com

$$\eta_1 = \frac{1}{1 - \frac{\rho_1^2}{\rho_2^2} - 2\frac{\rho_1}{\rho_2}(\rho_2 - \rho_1)\delta_{d,0}} \quad (3.52)$$

e

$$\eta_2 = \frac{1}{1 - \frac{\rho_2^2}{\rho_1^2} - 2\frac{\rho_2}{\rho_1}(\rho_2 - \rho_1)\delta_{d,0}}. \quad (3.53)$$

A equação (3.44) torna-se

$$\sum_{j'=1}^J A_{j,j'}^{(m)} f_{j'} = E_m f_j, \quad (3.54)$$

para $j = 1, 2, \dots, J$. Para $m \neq 0$, têm-se $A_{j,j'}^{(m)} = H_{j,j'}^{(m)}$. O mesmo aplica-se para $m = 0$, com exceção de $A_{1,1}^{(0)} = H_{1,1}^{(0)} + \eta_1 H_{1,0}^{(0)}$ e $A_{1,2}^{(0)} = H_{1,2}^{(0)} + \eta_2 H_{1,0}^{(0)}$. Além disso, os níveis de energia para o doador neutro são autovalores da matriz $\mathbb{A}^{(m)}$, a qual possui dimensão $J \times J$. Neste trabalho, os cálculos numéricos são desenvolvidos para o nível fundamental com $m = 0$.

Resultados e discussões para D^0

Para melhorar a acurácia dos resultados, utilizou-se a extrapolação de Richardson duas vezes. Na primeira, estima-se para cada R , o valor que seria produzido em uma malha com infinitos pontos, isto é, tenta-se minimizar os efeitos da discretização. Na segunda, determina-se o limite quando o raio R tende ao infinito. Dessa forma, tenta-se eliminar efeitos da condição de fronteira artificial que consiste na anulação da função de onda à distância R da origem.

Nos cálculos referentes à primeira extrapolação, são fixados seis valores de R , que são escolhidos em função do campo magnético γ e da distância d . A lista de valores de R , (R_1, R_2, \dots, R_6) é proporcional a lista $\varphi = (6, 7, 8, 9, 10, 20)$. Assim, se $\gamma < 10$ a lista

de R é dada por:

$$\frac{2.5 + \sqrt{d}}{2} \varphi. \quad (3.55)$$

Quando $\gamma \geq 10$ temos

$$\frac{2.5 + \sqrt{d}}{4} \varphi. \quad (3.56)$$

Por exemplo, se $\gamma = 1$ e $d = 1$, então os raios serão 10.5, 12.25, 14, 15.75, 17.5 e 35.

O nível de energia dependerá de J e R , ou seja, a energia é dada por $E(R, J)$. Para cada raio r_i , três valores de J , com $600 \leq J \leq 8000$, são usados. Esses valores de J são determinados pela multiplicação de φ_i por 100, 200 e 400.

Assim, o método de diferenças finitas gera três pares ordenados do tipo $(\frac{1}{J}, E(R, J))$. O comportamento de $E(R, J)$ é ajustado pela equação $E(R, J) = E(R, \infty) + a/J^2$. O valor $E(R, \infty)$ é uma aproximação extrapolada do nível de energia, para cada um dos raios. A Figura 3.14 ilustra a extrapolação sobre J com $\gamma = 1$ e $d = 1$ para seis valores de R . Nessa figura pode-se observar o comportamento aproximadamente parabólico.

A segunda extrapolação de Richardson utiliza os valores extrapolados anteriormente. Com seis pares ordenados do tipo $(\frac{1}{R}, E(R, \infty))$, é feito o ajuste pela lei $E(R, \infty) = E(\infty, \infty) + be^{c/R}$. Assim, $E(\infty, \infty)$ é uma aproximação do nível de energia E_{D^0} . Essa segunda extrapolação, para o caso $\gamma = 1$ e $d = 1$, é exibida na Figura 3.15.

Pelo fato de trabalharmos apenas com o estado fundamental do elétron ligado à impureza, a energia de ligação do doador neutro, $E_B^{D^0}$, é a diferença de energia entre o estado fundamental de um doador neutro e o de um elétron livre no campo magnético. Em unidades de Rydberg efetivo, o valor é

$$E_B^{D^0}(Ry^*) = E_{D^0} - \gamma, \quad (3.57)$$

onde γ é o valor adimensional da intensidade do campo magnético. Para expressar a energia em unidades do Hartree efetivo, basta dividir por 2, isto é, $E_B^{D^0}(Ha^*) = \frac{E_B^{D^0}(Ry^*)}{2}$.

Os resultados para o doador neutro no plano são mostrados na Tabela 3.4. Para comparar, a segunda coluna exibe os resultados de cálculos variacionais⁹⁶, enquanto a terceira coluna mostra os valores reportados por Ivanov e Schmelcher⁸⁶. Nota-se que os níveis obtidos mediante diferenças finitas estão abaixo dos gerados pelo método variacional. Isso é esperado, uma vez que o método variacional, com uma função tentativa diferente da exata, resulta em energia do estado doador acima do valor exato. Adicionalmente, os

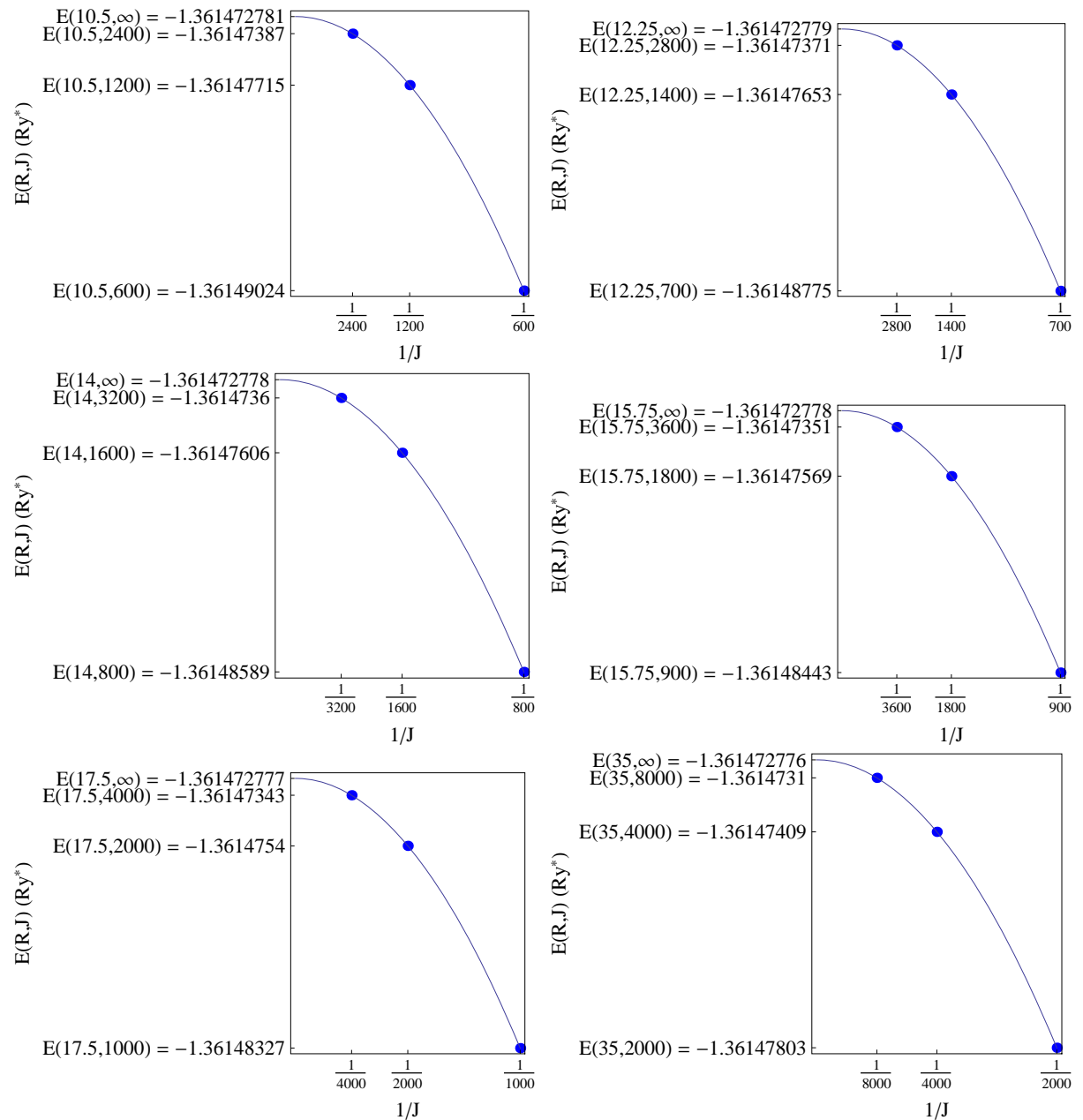


Figura 3.14: Gráficos da extrapolação de Richardson da energia $E(R, J)$ em função de $1/J$ para $\gamma = 1$ e $d = 1$, em unidades de Rydberg efetivo Ry^* , para $R = 10.5, 12.25, 14, 15.75, 17.5$ e 35 .

resultados do presente trabalho, além de estarem em bom acordo com os reportados na Ref. 86, devem ser mais acurados que os demais, pelo fato de utilizar grandes matrizes.

A Figura 3.16 apresenta resultados obtidos mediante o método de diferenças finitas e o método variacional para diferentes valores da distância da impureza ao plano ($d = 0, 0.1, 0.5$ e 1.0). Os resultados de diferenças finitas são mais acurados e estão abaixo dos valores variacionais. É possível observar que o valor absoluto da energia de ligação aumenta com o aumento da intensidade do campo magnético, e a taxa do aumento é mais

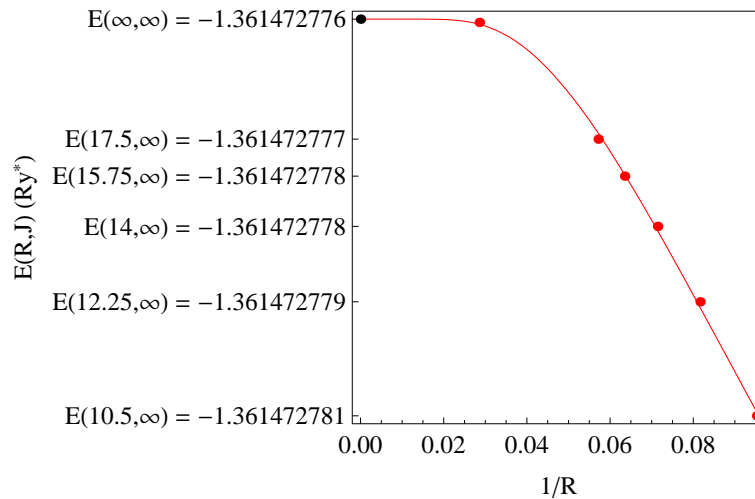


Figura 3.15: Gráfico da extrapolação de Richardson da energia $E(R, \infty)$ em função de $1/R$ para $\gamma = 1$ e $d = 1$, em unidades de Rydberg efetivo Ry^* , utilizando os valores resultantes da primeira extrapolação.

Tabela 3.4: Energia de ligação, em unidades do Hartree efetivo, para um doador neutro no plano de movimento do elétron ($d = 0$), em função da intensidade do campo magnético.

γ	E_B^{D0} (Ha^*)		
	Ref. 96	Ref. 86	presente trabalho
0.0	-1.9687	-2.0000 0	-2.0000 0000
0.02	-1.9787	-2.0099 67	-2.0099 8125
0.05	-1.9936	-2.0248 69	-2.0248 8283
0.1	-2.0182	-2.0495 18	-2.0495 3149
0.2	-2.0669	-2.0981 16	-2.0981 2885
0.5	-2.2077	-2.2384 16	-2.2384 2528
1.0	-2.4257	-2.4551 52	-2.4551 5968
2.0	-2.8098	-2.8362 03	-2.8362 0744
3.0	-3.1419	-3.1659 76	-3.1659 8115
4.0	-3.4373	-3.4595 82	-3.4595 8713
10.0	-4.7975	-4.8151 51	-4.8151 5615
20.0	-6.3918	-6.4071 14	-6.4071 1905
50.0	-9.6084	-9.6218 90	-9.6219 0354
100.0	-13.2593	-13.2720 70	-13.2720 8481
200.0	-18.4368	-18.4491 64	-18.4491 7925
500.0	-28.7249	-28.7371 20	-28.7371 4524
1000.0	-40.3270	-40.3392 60	-40.3392 7516

acentuada quando a impureza está próxima ao plano dos elétrons.

Os resultados para doadores neutros, com $\gamma = 0, 1, 10, 100$ e 1000 , em função da distância ao plano, são mostrados na Tabela 3.5. Para comparação, a segunda coluna exibe resultados variacionais, para $\gamma = 0$, da Ref. 96. Novamente, os resultados mediante

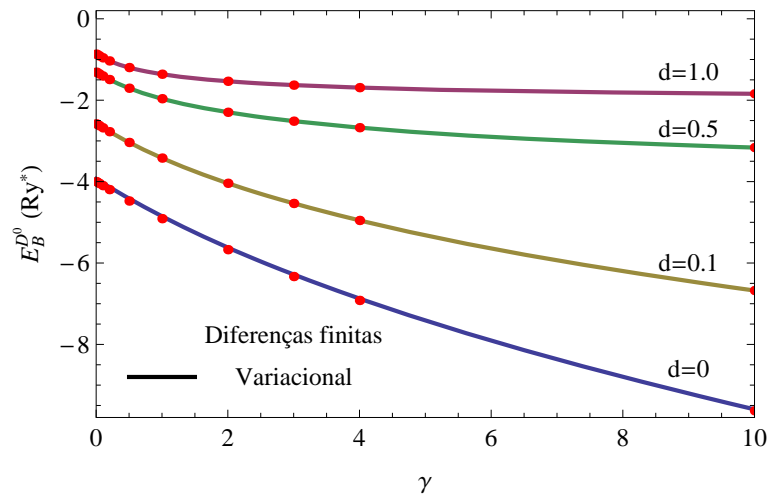


Figura 3.16: Energia de ligação, em unidades do Rydberg efetivo, do estado fundamental do doador neutro, em função da intensidade do campo magnético, para distâncias da impureza ao plano iguais a $d = 0, 0.1, 0.5$ e 1 .

diferenças finitas são mais acurados e ficam abaixo dos valores variacionais. A Figura 3.17 apresenta os resultados, mediante o método de diferenças finitas, para a energia de ligação em função da distância da impureza ao plano, d , e para diversos valores de campo magnético ($\gamma = 0, 3, 20, 100$ e 1000). Observa-se que o valor absoluto da energia de ligação diminui quando aumenta a distância da impureza ao plano, mas aumenta ao elevar a intensidade do campo magnético.

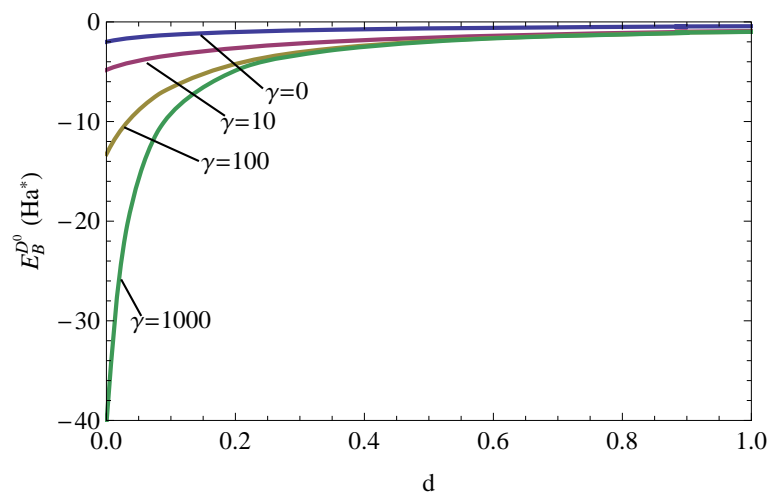


Figura 3.17: Energia de ligação, em unidades do Hartree efetivo, para o estado fundamental do doador neutro, em função da distância entre a impureza e o plano, para valores de campo magnético $\gamma = 0, 10, 100$ e 1000 .

Para reforçar a conclusão de que o método variacional apresentado na Seção 3.3,

Tabela 3.5: Energia de ligação, em unidades do Rydberg efetivo, do estado fundamental do doador neutro, em função da distância da impureza ao plano.

d	$E_B^{D^0} (Ry^*)$					
	$\gamma = 0$ Ref. 96	$\gamma = 0$ presente trabalho	$\gamma = 1$	$\gamma = 10$	$\gamma = 100$	$\gamma = 1000$
0	-3.93734000	-4.00000000	-4.91031936	-9.63031229	-26.54416962	-80.67855033
0.02	-3.50065000	-3.52060918	-4.41440820	-8.72270483	-22.13931455	-51.18034570
0.05	-3.05701000	-3.06377077	-3.93634821	-7.77850339	-17.74984195	-31.51150831
0.1	-2.57876000	-2.58071965	-3.42187096	-6.67567636	-13.16784409	-18.41654591
0.2	-2.02570000	-2.02607625	-2.81193869	-5.24980112	-8.43330341	-9.76677128
0.3	-1.69819000	-1.69830733	-2.43522028	-4.32210104	-6.09287463	-6.59494080
0.4	-1.47511000	-1.47516208	-2.16781439	-3.66013822	-4.73331605	-4.96932307
0.5	-1.31093000	-1.31095247	-1.96322218	-3.16341833	-3.85624713	-3.98419272
0.6	-1.18388000	-1.18389470	-1.79913395	-2.77786782	-3.24758520	-3.32415465
0.7	-1.08204000	-1.08204500	-1.66321427	-2.47089479	-2.80209739	-2.85135182
0.8	-0.99821500	-0.99821881	-1.54796415	-2.22144979	-2.46264581	-2.49611652
0.9	-0.92779400	-0.92779654	-1.44850055	-2.01528261	-2.19574907	-2.21949351
1	-0.86765200	-0.86765403	-1.36147278	-1.84240279	-1.98057386	-1.99801071
2	-0.53937100	-0.53937121	-0.84836920	-0.97669816	-0.99751872	-0.99975550
3	-0.39839300	-0.39839256	-0.61022005	-0.65949585	-0.66592856	-0.66659837
4	-0.31824500	-0.31824557	-0.47356880	-0.49693230	-0.49968828	-0.49997488
5	-0.26603200	-0.26603282	-0.38570029	-0.39841895	-0.39984039	-0.39999045
6	-0.22911400	-0.22911522	-0.32478696	-0.33241507	-0.33324103	-0.33333082
7	-0.20153400	-0.20153541	-0.28022189	-0.28513475	-0.28565623	-0.28571548
8	-0.18009600	-0.18009806	-0.24627031	-0.24961121	-0.24996118	-0.25000337
9	-0.16292500	-0.16292786	-0.21957783	-0.22194889	-0.22219503	-0.22222700
10	-0.14884400	-0.14884835	-0.19805897	-0.19980061	-0.19998025	-0.20000575

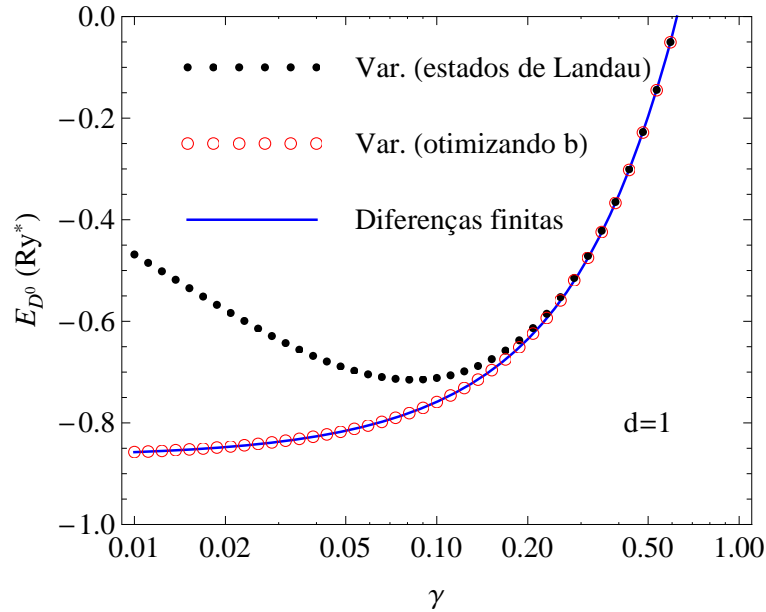


Figura 3.18: Energia do estado fundamental E_{D^0} em função da intensidade do campo magnético, quando a distância da impureza ao plano é $d = 1$. Os símbolos são resultados do método variacional: círculos preenchidos para $b = 1/\sqrt{\gamma}$ (bases de estados de Landau) e círculos abertos para b otimizado. A linha contínua corresponde ao método de diferenças finitas.

com o parâmetro b ajustável, fornece resultados precisos na região de campo magnético fraco ($\gamma \leq 0.3$), a Figura 3.18 mostra a energia do estado fundamental em função do

campo magnético, quando a distância da impureza ao plano é $d = 1$. Nessa configuração, o problema é resolvido mediante três procedimentos: (i) variacional com a base de estados de Landau, ou seja, $b = 1/\sqrt{\gamma}$; (ii) variacional com o parâmetro b ajustável e (iii) diferenças finitas. É evidente que o parâmetro b introduz maior flexibilidade na função de onda, em especial para campos magnéticos fracos. Para campos magnéticos maiores que 0.3, o parâmetro b , após otimizado, assume valor muito próximo de $1/\sqrt{\gamma}$. Por esse motivo, utilizar os estados de Landau ($b = 1/\sqrt{\gamma}$) ou otimizar o parâmetro b , para campo magnético alto, resultará em valores variacionais muito próximos. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.18 onde é visível a concordância entre os três métodos para $\gamma \geq 0.3$. Por outro lado, à esquerda de $\gamma = 0.3$, somente o procedimento variacional mais flexível apresenta bom acordo com as diferenças finitas.

3.4.2 Diferenças finitas para doadores negativos

Nesta seção, o sistema D^- de dois elétrons interagentes no plano xy , apresentado na Figura 3.2, é investigado mediante o método de diferenças finitas.

Condições de fronteira para D^-

A equação de Schrödinger para um doador negativamente carregado foi descrita na Seção 3.3. O Hamiltoniano \hat{H}_M , após a separação da variável Φ , é descrito pela equação (3.13), enquanto a função de onda para s e M dados, tem a forma da Eq. (3.10). Aqui a função $f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)$, cujo domínio é $0 \leq r_1 < \infty$, $0 \leq r_2 < \infty$ e $-\pi \leq \phi \leq \pi$ será calculada numericamente. Para viabilizar os cálculos, é preciso estabelecer as condições de fronteira.

Para os estados ligados do par de elétrons, $f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi) \rightarrow 0$ com $r_1 + r_2 \rightarrow \infty$. Portanto, supõe-se que

$$f_s^{(M)}(R, r_2, \phi) = f_s^{(M)}(r_1, R, \phi) = 0, \quad (3.58)$$

para um certo valor R suficientemente grande. O novo domínio computacional dado por $0 \leq r_1 \leq R$, $0 \leq r_2 \leq R$ e $-\pi \leq \phi \leq \pi$, é de dimensões finitas, e corresponde ao maior paralelepípedo ilustrado na Figura 3.19.

O domínio tem fronteiras em $\phi = -\pi$ e $\phi = \pi$ e as condições correspondentes

seguem da invariância da função de onda quando um dos ângulos ϕ_1 ou ϕ_2 muda em 2π . A transformação $(\phi_1, \phi_2) \rightarrow (\phi_1, \phi_2 + 2\pi)$, ou seja, $(\phi, \Phi) \rightarrow (\phi + 2\pi, \Phi + \pi)$ não afeta os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Isso significa que a mudança não afeta $\Psi_s^{(M)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, ou seja, segundo a Eq. (3.10),

$$f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi + 2\pi) = (-1)^M f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi). \quad (3.59)$$

Para valores pares (ímpares) de M , a função $f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)$ deve ser periódica (anti-periódica) em relação a ϕ , com um período de 2π .

Para obter a condição de fronteira em $r_2 = 0$, basta notar que nesse caso o ângulo ϕ_2 é irrelevante. Portanto, desde que ϕ_1 fique fixo, mudanças de Φ e ϕ não devem afetar o valor de $f_s^{(M)}(r_1, r_2, \phi)$. Essa condição é $\Delta\phi_1 = \Delta\Phi - \frac{\Delta\phi}{2} = 0$, ou seja $\Delta\Phi = \frac{\Delta\phi}{2}$. De acordo com a Eq. (3.10), a invariância de $\Psi_s^{(M)}$ equivale a

$$\frac{e^{-iM(\Phi+\Delta\phi/2)}}{\sqrt{2\pi}} f_s^{(M)}(r_1, 0, \phi + \Delta\phi) = \frac{e^{-iM\Phi}}{\sqrt{2\pi}} f_s^{(M)}(r_1, 0, \phi), \quad (3.60)$$

ou seja,

$$f_s^{(M)}(r_1, 0, \phi + \Delta\phi) = e^{-iM(\frac{\Delta\phi}{2})} f_s^{(M)}(r_1, 0, \phi). \quad (3.61)$$

De forma simplificada, fica

$$f_s^{(M)}(r_1, 0, \phi) = e^{-iM(\frac{\Delta\phi}{2})} f_s^{(M)}(r_1, 0, 0). \quad (3.62)$$

Analogamente, a condição de fronteira em $r_1 = 0$ tem a forma

$$f_s^{(M)}(0, r_2, \phi) = e^{-iM(\frac{\Delta\phi}{2})} f_s^{(M)}(0, r_2, 0). \quad (3.63)$$

Na Seção 3.3, com a aplicação do cálculo variacional, as energias de ligação obtidas para campo magnético fraco melhoraram significativamente mediante o ajuste do parâmetro variacional b . Mais especificamente, o nível de menor energia para $M = 0$ e $s = 1$ é o que sofreu maiores modificações. Portanto, o método de diferenças finitas será aplicado para verificar a acurácia dos resultados variacionais desse estado.

Como $f_s^{(0)}$ é periódica em ϕ , com período 2π , as condições de fronteira em $\phi = 0$ e $\phi = \pi$ para estados pares em ϕ são

$$\frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial \phi}(r_1, r_2, 0) = \frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial \phi}(r_1, r_2, \pi) = 0. \quad (3.64)$$

No caso dos estados ímpares em ϕ tem-se

$$f_s^{(0)}(r_1, r_2, 0) = f_s^{(0)}(r_1, r_2, \pi) = 0. \quad (3.65)$$

Quando são combinadas as equações (3.11) e (3.15)

$$f_s^{(0)}(r_2, r_1, \phi) = sp f_s^{(0)}(r_1, r_2, \phi). \quad (3.66)$$

Para a fronteira $r_1 = r_2$, quando $sp = 1$, a função de onda é suave e simétrica em relação à troca de r_1 e r_2 . Portanto, vale

$$D_{\vec{n}} f_s^{(0)}(r_1, r_1, \phi) = 0, \quad (3.67)$$

em que $\vec{n} = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ é um vetor unitário perpendicular ao plano $r_1 = r_2$. Da equação (3.67) obtém-se

$$\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial r_1}(r_1, r_1, \phi), \frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial r_2}(r_1, r_1, \phi) \right) = 0 \quad (3.68)$$

ou seja,

$$\frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial r_2}(r_1, r_1, \phi) = \frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial r_1}(r_1, r_1, \phi). \quad (3.69)$$

Para $sp = -1$, a função se anula, ou seja,

$$f_s^{(0)}(r_1, r_1, \phi) = 0. \quad (3.70)$$

Convém notar que, além da Eq. (3.62), é preciso considerar uma condição de fronteira específica para $f_s^{(0)}(r_1, 0, 0)$. Quando $f_s^{(0)}(r_1, r_2, \phi)$ é par em ϕ temos

$$\int_0^\pi \frac{\partial f_s^{(0)}}{\partial r_2}(r_1, 0, \phi) d\phi = -2\pi \delta_{d,0} f_s^{(0)}(r_1, 0, 0). \quad (3.71)$$

Em caso contrário, se $f_s^{(0)}(r_1, r_2, \phi)$ é ímpar em ϕ , então

$$f_s^{(0)}(r_1, 0, 0) = 0. \quad (3.72)$$

Na tabela 3.6 são resumidas as condições de fronteira para o sistema D^- no domínio

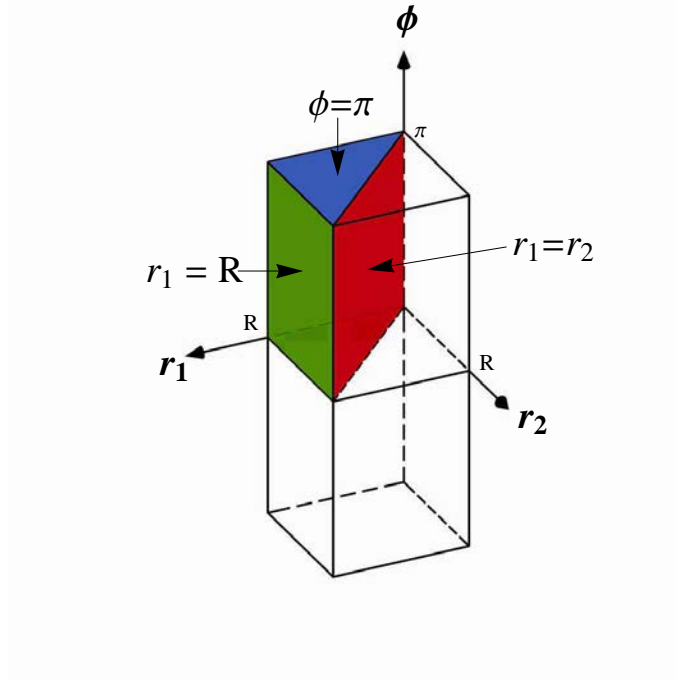


Figura 3.19: Domínio computacional reduzido na quarta parte para o cálculo do estado singleto com $M = 0$, mediante diferenças finitas.

da Figura 3.19.

Tabela 3.6: Resumo das condições de fronteiras para o sistema D^- .

Caso	Fronteira	Condições de fronteira	
Geral	$r_1 = R$ e $r_2 = R$	Eq.(3.58)	
	$r_2 = 0$	Eq.(3.62)	
	$r_1 = 0$	Eq.(3.63)	
M=0	$\phi = 0$ e $\phi = \pi$	Eq.(3.64), se $p = 1$	Eq.(3.65), se $p = -1$
	$r_1 = r_2$	Eq.(3.69), se $sp = 1$	Eq.(3.70), se $sp = -1$
	$(r_1, 0, 0)$	Eq.(3.71), se $p = 1$	Eq.(3.72), se $p = -1$

Procedimento numérico para D^-

Para implementar o método de diferenças finitas, a equação diferencial e as condições de fronteira devem ser discretizadas. Naturalmente, as malhas para r_1 e r_2 são idênticas, ou seja, $r_{2,j} = r_{1,j} = \rho_j$. Além disso, como no caso do doador neutro, a malha ρ_j é não-uniforme, conforme a equação (3.48). Os nós da malha tridimensional são (ρ_j, ρ_k, ϕ_l) , com $j = 0, 1, \dots, J + 1$, $k = 0, 1, \dots, J + 1$ e $l = 0, 1, \dots, L$. A malha no sentido angular é uniforme, ou seja, $\phi_l = lt$, com passo $t = \frac{\pi}{L}$. Os inteiros J e L são números maiores do que 1. Convenientemente, os valores da função de onda na malha são denotados por

$f_{j,k,l} = f_M(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l)$. Desta forma, para estados ligados temos $f_{J+1,k,l} = f_{j,J+1,l} = 0$.

As derivadas angulares são dadas pelas seguintes aproximações de segunda ordem

$$\frac{\partial f}{\partial \phi}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) = \frac{f_{j,k,l+1} - f_{j,k,l-1}}{2t} \quad (3.73)$$

e

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) = \frac{f_{j,k,l+1} - 2f_{j,k,l} + f_{j,k,l-1}}{t^2}. \quad (3.74)$$

Por sua vez, as derivadas radiais discretizadas são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial r_1}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) &= \frac{(\rho_j - \rho_{j-1})^2}{2h_j}(f_{j+1,k,l} - f_{j,k,l}) \\ &\quad - \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)^2}{2h_j}(f_{j-1,k,l} - f_{j,k,l}), \end{aligned} \quad (3.75)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial r_2}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) &= \frac{(\rho_k - \rho_{k-1})^2}{2h_k}(f_{j,k+1,l} - f_{j,k,l}) \\ &\quad - \frac{(\rho_{k+1} - \rho_k)^2}{2h_k}(f_{j,k-1,l} - f_{j,k,l}), \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) &= \frac{\rho_j - \rho_{j-1}}{h_j}(f_{j+1,k,l} - f_{j,k,l}) \\ &\quad + \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{h_j}(f_{j-1,k,l} - f_{j,k,l}), \end{aligned} \quad (3.77)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial r_2^2}(r_{1,j}, r_{2,k}, \phi_l) &= \frac{(\rho_k - \rho_{k-1})}{h_k}(f_{j,k+1,l} - f_{j,k,l}) \\ &\quad + \frac{(\rho_{k+1} - \rho_k)}{h_k}(f_{j,k-1,l} - f_{j,k,l}). \end{aligned} \quad (3.78)$$

Por utilizar as expressões acima para as derivadas de primeira e segunda ordem, a equação diferencial leva ao seguinte conjunto de equações lineares:

$$\sum_{j'=0}^J \sum_{k'=0}^{j'+1} \sum_{l'=0}^L H_{(j,k,l),(j',k',l')} f_{j',k',l'} = E f_{j,k,l}, \quad (3.79)$$

para $j = 1, 2, \dots, J$, $k = 1, 2, \dots, j$ e $l = 1, 2, \dots, L-1$. Os termos da matriz H são dados

por

$$\begin{aligned}
H_{(j,k,l),(j,k,l)} &= \frac{\rho_{j+1} - \rho_{j-1}}{h_j} + \frac{(\rho_j - \rho_{j-1})^2 - (\rho_{j+1} - \rho_j)^2}{2h_j\rho_j} \\
&+ \frac{\rho_{k+1} - \rho_{k-1}}{h_k} + \frac{(\rho_k - \rho_{k-1})^2 - (\rho_{k+1} - \rho_k)^2}{2h_k\rho_k} \\
&+ M\gamma + \left(\frac{M^2}{4} + \frac{2}{t^2}\right) \left(\frac{1}{\rho_j^2} + \frac{1}{\rho_k^2}\right) + \frac{1}{4}\gamma^2 (\rho_j^2 + \rho_k^2) \\
&+ V(\rho_j) + V(\rho_k) + \frac{2}{\sqrt{\rho_j^2 + \rho_k^2 - 2\rho_j\rho_k \cos(\phi_l)}}, \tag{3.80}
\end{aligned}$$

$$H_{(j,k,l),(j+1,k,l)} = -\frac{(\rho_j - \rho_{j-1})^2}{2h_j\rho_j} - \frac{\rho_j - \rho_{j-1}}{h_j}, \tag{3.81}$$

$$H_{(j,k,l),(j-1,k,l)} = \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)^2}{2h_j\rho_j} - \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{h_j}, \tag{3.82}$$

$$H_{(j,k,l),(j,k+1,l)} = -\frac{(\rho_k - \rho_{k-1})^2}{2h_k\rho_k} - \frac{\rho_k - \rho_{k-1}}{h_k}, \tag{3.83}$$

$$H_{(j,k,l),(j,k-1,l)} = \frac{(\rho_{k+1} - \rho_k)^2}{2h_k\rho_k} - \frac{\rho_{k+1} - \rho_k}{h_k}, \tag{3.84}$$

$$H_{(j,k,l),(j,k,l+1)} = \frac{-\frac{1}{\rho_j^2} - \frac{1}{\rho_k^2}}{t^2} - \frac{iM \left(\frac{1}{\rho_j^2} - \frac{1}{\rho_k^2}\right)}{2t}, \tag{3.85}$$

$$H_{(j,k,l),(j,k,l-1)} = \frac{-\frac{1}{\rho_j^2} - \frac{1}{\rho_k^2}}{t^2} + \frac{iM \left(\frac{1}{\rho_j^2} - \frac{1}{\rho_k^2}\right)}{2t}, \tag{3.86}$$

e $H_{(j,k,l),(j',k',l')} = 0$, nos demais casos, lembrando que a função V é dada pela equação (3.3).

Quando $M = 0$, os valores $f_{j,k,l}$ são reais e a combinação das equações (3.79) com as

versões discretizadas das condições de fronteira leva a um problema de autovalores com a forma:

$$\sum_{j'=1}^J \sum_{k'=1}^{j'} \sum_{l'=1}^{L-1} A_{(j,k,l),(j',k',l')} f_{j',k',l'} = E f_{j,k,l}, \quad (3.87)$$

para $j = 1, 2, \dots, J$, $k = 1, 2, \dots, j$ e $l = 1, 2, \dots, L - 1$. Aqui, a matriz \mathbf{A} é real, mas, em geral, não simétrica. Além disso, sua dimensão é $N = \frac{J(J+1)(L-1)}{2}$.

Resultados das diferenças finitas para o sistema D^-

Os cálculos numéricos dos estados D^- , singleto com $M = 0$, foram desenvolvidos para valores do raio R obtidos mediante a análise da densidade radial de partículas resultante do método variacional. Isto é, para cada valor de campo magnético, é determinado o raio R_v que é suficientemente grande para englobar uma região onde, quase certamente, se encontram os elétrons. Duas extrapolações de Richardson são utilizadas. A primeira está relacionada com a malha e a segunda com o do raio R . O problema é configurado para cinco valores R_v , $1.075R_v$, $1.15R_v$, $1.225R_v$ e $1.3R_v$. Para cada um dos raios, cinco dimensões de malhas são utilizadas. Essas malhas possuem $J = L = 38, 43, 48, 52, 57$; $41, 46, 52, 56, 61$; $44, 49, 55, 60, 66$; $47, 53, 59, 64, 70$ e $49, 56, 62, 68, 74$; respectivamente. Com esses valores de J e L , a dimensão da matriz varia entre $27\,417 \times 27\,417$ e $202\,575 \times 202\,575$.

A primeira extrapolação utiliza a lei $E(R, J) \approx a/J^2 + b/J + E(R, \infty)$ que se ajusta aos cinco pares ordenados do tipo $(\frac{1}{J}, E(R, J))$. Para cada R , o limite $E(R, \infty)$, com $J \rightarrow \infty$, é uma estimativa do nível de energia. A Figura 3.20 mostra as extrapolações em relação a $1/J$ para $\gamma = 4$ e $d = 0$. Os pontos vermelhos correspondem ao valor $E(R, \infty) = \lim_{\frac{1}{J} \rightarrow 0} E(R, J)$.

Na segunda extrapolação utiliza-se a lei de forma $E(R, \infty) \approx E(\infty, \infty) + ce^{g/R}$ que melhor se ajusta aos cinco pares ordenados do tipo $(\frac{1}{R}, E(R, \infty))$. Para $\gamma = 4$ e $d = 0$, a segunda extrapolação, representada na Figura 3.21, utiliza os pontos vermelhos resultantes da primeira extrapolação. Neste caso, o ponto preto com coordenadas $(0, -4.45895)$ é o resultado das duas extrapolações, ou seja, $E_{D^-} \approx E(\infty, \infty) \approx -4.45895$, onde E_{D^-} é a notação adotada para a energia dos estados D^- .

Convém salientar que cada ponto na Figura 3.21 corresponde a um disco quântico com raio fixo e uma malha muito refinada. Discos quânticos são objetos de estudos

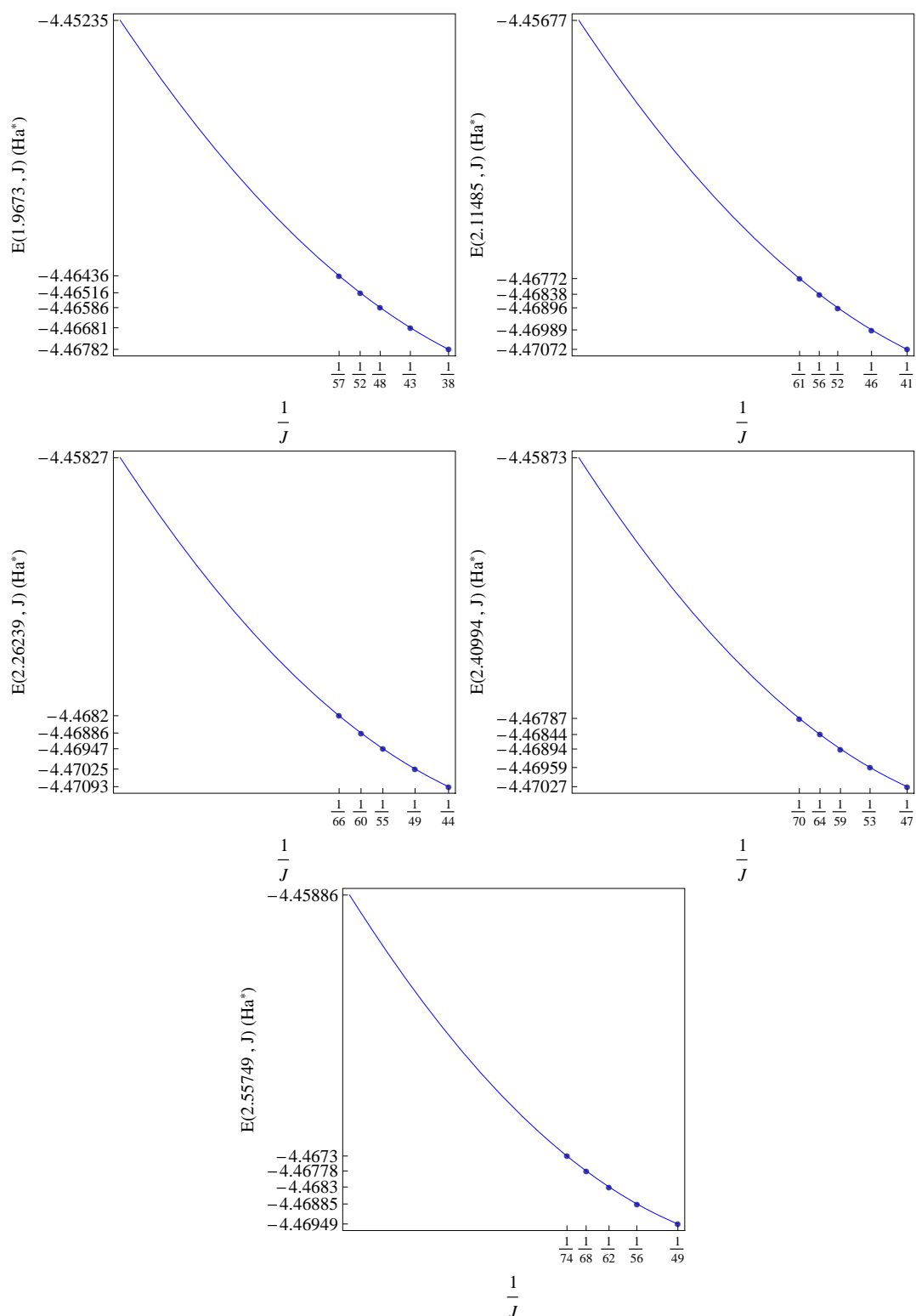


Figura 3.20: Gráficos da primeira extrapolação para $\gamma = 4$ e $d = 0$, em unidades de Hartree efetivo Ha^* , para $R \approx 1.967, 2.115, 2.262, 2.410$ e 2.558 .

em diversas pesquisas envolvendo impurezas centrais⁹⁷, éxciton⁹⁸, formatos com simetria circular (pirâmide, lente)⁹⁹, impurezas a uma determinada distância do disco¹⁰⁰.

Para a impureza no plano, ou seja, para $d = 0$, Ivanov e Schmelcher⁸⁶ utilizaram o

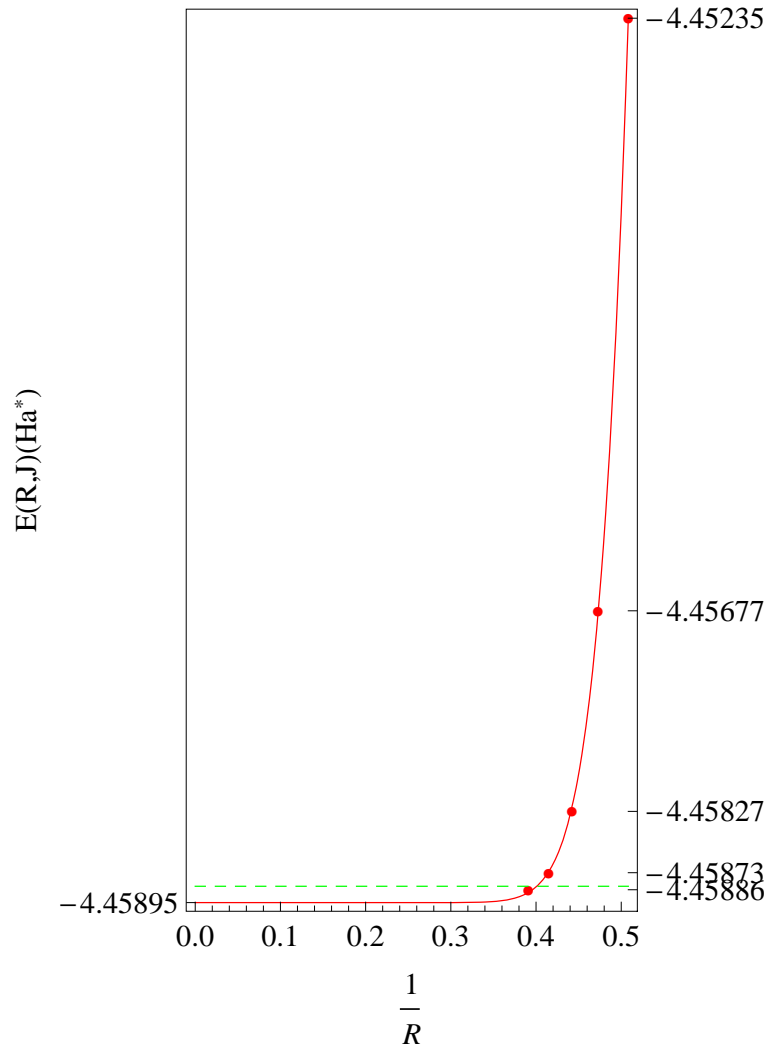


Figura 3.21: Gráfico da segunda extrapolação para $\gamma = 4$ e $d = 0$, em unidades de Hartree efetivo Ha^* , utilizando os valores resultantes da primeira extrapolação. A linha horizontal tracejada corresponde ao valor reportado na Ref. 86.

método de diferenças finitas para determinar a energia E_{D^-} . Na Tabela 3.7 são comparados os resultados obtidos mediante o cálculo variacional, as diferenças finitas de Ivanov e Schmelcher⁸⁶ e as diferenças finitas do presente trabalho, para vários valores de campo magnético γ . É possível observar que os valores variacionais estão acima dos obtidos mediante diferenças finitas e que o erro relativo apresentado na última coluna, em módulo, não é maior que 0.00089 que indica um bom acordo com os resultados da Ref. 86.

Na Figura 3.22 é apresentada a energia de ligação para o doador negativo, no estado singleto com $M = 0$, em função do campo magnético γ . Nesta região, o cálculo variacional, com parâmetro variacional adicional b , mostrou-se mais eficiente ao comparar com o valor de b fixo ($b = 1/\sqrt{\gamma}$). Desta maneira, a resolução utilizando o método de diferenças finitas é um excelente recurso para comparar com os resultados já obtidos mediante o método

Tabela 3.7: Energia do estado fundamental E_{D^-} , em unidades do Hartree efetivo, para o doador negativo no plano ($d = 0$), em função da intensidade do campo magnético.

γ	R_v	$E_{D^-} (Ha^*)$			Erro relativo	
		Variacional	Ref. 86	Presente trabalho	$\frac{\text{Presente}}{\text{Ref. 86}}$	$\frac{\text{Trabalho}-\text{Ref. 86}}{\text{Ref. 86}}$
0	3.200	-2.08758	-2.24027	-2.23959		0.00030
0.02	3.189	-2.1065	-2.26014	-2.25945		0.00031
0.05	3.184	-2.13601	-2.28947	-2.28882		0.00028
0.1	3.179	-2.18443	-2.33712	-2.33663		0.00021
0.2	3.164	-2.27802	-2.42808	-2.42805		0.00001
0.5	3.067	-2.53516	-2.67354	-2.67424		-0.00026
1	2.833	-2.90081	-3.02151	-3.02204		-0.00017
2	2.438	-3.48714	-3.58733	-3.58759		-0.00007
3	2.164	-3.96401	-4.05355	-4.05372		-0.00004
4	1.967	-4.37579	-4.45883	-4.45895		-0.00003
10	1.392	-6.20858	-6.2769	-6.27687		5.3×10^{-6}
20	1.040	-8.30797	-8.36994	-8.3697		0.00003
50	0.694	-12.5005	-12.5581	-12.5572		0.00007
100	0.506	-17.2376	-17.2937	-17.2918		0.00011
200	0.500	-23.9432	-23.9989	-23.9953		0.00015
500	0.500	-37.2545	-37.3107	-37.2953		0.00041
1000	0.500	-52.2594	-52.316	-52.2709		0.00089

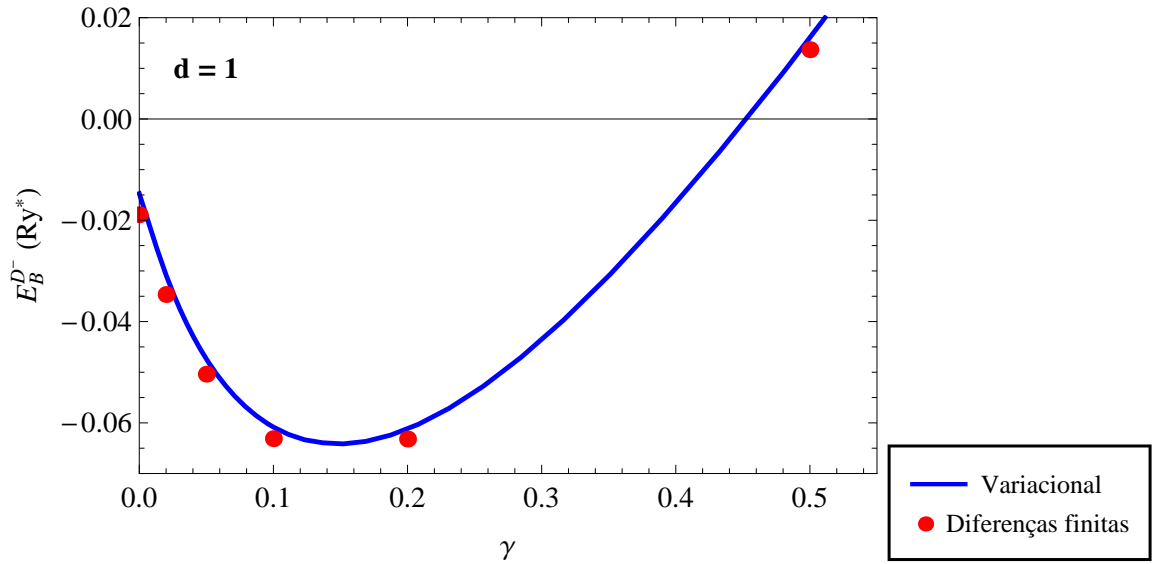


Figura 3.22: Energia de ligação, em unidades do Rydberg efetivo, do estado singlete, com momento angular $M = 0$, quando a distância impureza-plano é igual a um raio de Bohr efetivo ($d = 1$), em função da intensidade de campo magnético γ .

variacional. A linha azul apresentada na Figura 3.22, que também aparece no gráfico da Figura 3.4, foi calculada mediante o método variacional com o parâmetro variacional b

ajustável. Os pontos vermelhos correspondem aos resultados obtidos mediante o método de diferenças finitas.

Tabela 3.8: Energia do doador carregado negativamente, E_{D^-} , em unidades de Hartree efetivo, no estado singleto, com momento angular $M = 0$, quando a distância impureza-plano é igual a um raio de Bohr efetivo ($d = 1$), em função da intensidade de campo magnético γ .

γ	R_v	$E_{D^-} (Ha^*)$	
		Variacional	Diferenças finitas
0	13.36	-0.441688	-0.442748
0.02	13.17	-0.459042	-0.460947
0.05	12.29	-0.481411	-0.482887
0.1	10.90	-0.509921	-0.511047
0.2	8.91	-0.547977	-0.548959
0.5	6.30	-0.591058	-0.592206
1	4.69	-0.574512	-0.576064
2	3.43	-0.451315	-0.453587
3	2.83	-0.299768	-0.30248
4	2.47	-0.145152	-0.14827
10	1.60	0.68396	0.679437
20	1.14	1.75303	1.74747
50	0.73	3.99044	3.98374
100	0.52	6.56132	6.55394
200	0.50	10.2192	10.2098
500	0.50	17.4956	17.4855
1000	0.50	25.7022	25.6958

O método de diferenças finitas parece ser mais acurado do que o variacional. Contudo, é conveniente analisar E_{D^0} e E_{D^-} separadamente. O caso da energia E_{D^0} já foi apresentado na Figura 3.18, onde é possível observar que o método variacional está em excelente acordo com o método das diferenças finitas. Já em relação à energia E_{D^-} , há uma pequena diferença entre os resultados obtidos pelo método variacional e o de diferenças finitas. Esta diferença pode ser observada na Figura 3.23, que exibe a energia E_{D^-} em função da intensidade do campo magnético, para $d = 1$. Um indício de que o método de diferenças finitas é mais acurado, e que ele produz valores menores que os resultados variacionais. Ao mesmo tempo, os resultados variacionais foram utilizados para determinar os valores do raio máximo, R , para cada valor de campo magnético. Os valores de R são apresentados na segunda coluna das Tabelas 3.7 e 3.8. Pode-se observar que, quando a distância é $d = 1$ (Tabela 3.8), os raios devem ser maiores do que para $d = 0$

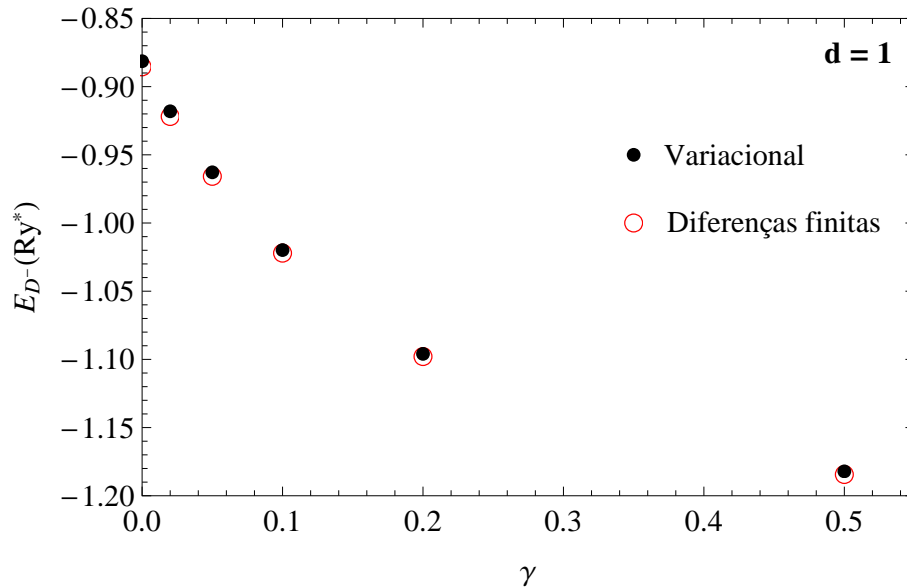


Figura 3.23: Energia do doador carregado negativamente, E_{D^-} , em unidades de Rydberg efetivo, no estado singleto, com momento angular $M = 0$, quando a distância impureza-plano é igual a um raio de Bohr efetivo ($d = 1$), em função da intensidade de campo magnético γ .

(Tabela 3.7), principalmente para campos magnéticos fracos. Por exemplo, na ausência de campo magnético para $d = 0$, o raio é $R = 3.2$, já para $d = 1$, o raio é $R = 13.36$.

Quando a carga positiva está mais distante do plano, a interação entre ela e os elétrons é mais fraca, o que aumenta a probabilidade de que os elétrons ocupem regiões mais distantes no plano. O aumento do campo magnético produz o efeito contrário. Esse comportamento pode ser observado nas Tabelas 3.7 e 3.8. Além disso, para campos elevados entre 200 e 1000 T, pode-se escolher $R_v = 0.5$ para as distâncias $d = 0$ e $d = 1$.

3.5 Conclusões sobre os estados D^-

Neste capítulo foram apresentados os cálculos de estados ligados do sistema D^- . A equação de Schrödinger foi resolvida por um método variacional e um procedimento de diferenças finitas. Os resultados variacionais foram comparados com os calculados mediante o método de diferenças finitas, confirmando a melhora significativa dos resultados variacionais com o parâmetro b ajustável em relação ao parâmetro b fixo. Na região de campo magnético fraco foi a que obteve melhoras mais substanciais. Contudo, para estados singleto com $M = 0$, as diferenças finitas produziram resultados ligeiramente mais

acurados. Assim, para um sistema em que a correlação eletrônica seja importante, o método de diferenças finitas apresentará resultados mais confiáveis por não pré-determinar a forma da função de onda.

Os comportamentos qualitativos esperados para a energia de ligação em função da intensidade do campo magnético e da distância impureza-plano foram obtidos. Além disso, valores quantitativos de alta precisão, em bom acordo com a literatura, foram apresentados. Nestas condições, é possível investigar novas propriedades, tais como os efeitos da interação spin-órbita e aplicação de campos elétricos coplanares.

No próximo capítulo, ao invés de um plano, um material semiconductor com massa efetiva anisotrópica dopado com uma impureza doadora será analisado. Assim, o elétron extra ligado à impureza terá movimentos tridimensionais.

Capítulo 4

Cálculo dos níveis de impurezas doadoras em materiais semicondutores com massa efetiva anisotrópica na presença de campo magnético

Estados de impurezas doadoras em materiais semicondutores anisotrópicos como silício tem sido investigados desde 1950. Kohn e Luttinger¹⁰¹ usaram o método variacional com um único parâmetro, Faulkner¹⁰² aplicou o método Rayleigh-Ritz^{103, 104}, Broeckx *et al.*¹⁰⁵ combinaram a técnica dos elementos de matriz reduzidos com o método variacional, e Wintgen *et al.*¹⁰⁶ configuraram a função tentativa como uma combinação linear de funções de Sturm.

A aplicação de campos magnéticos externos produz o efeito Zeeman, desdobrando níveis degenerados de energia. Por exemplo, isso ocorre para estados $2p^-$ e $2p^+$. A investigação teórica sobre os efeitos de campos magnéticos até 10 T foi reportado por Mu *et al.*¹⁰⁷ e Shen *et al.*¹⁰⁸. O estudo foi estendido até 18 T na direção [111] por Bruno-Alfonso *et al.*¹⁰⁹ e até 32.8 T na direção [001] por Murdin *et al.*¹¹⁰.

Neste capítulo, novos dados teóricos são apresentados para campos magnéticos até 40 T. Transições para estados excitados são analisados em detalhe. O campo magnético é aplicado ao longo da direção [111] do cristal de silício (ver Figura 4.1). Desta maneira, os seis vales da banda de condução são equivalentes em relação ao campo magnético.

Os dados experimentais no presente capítulo foram fornecidos por colaboradores.

Parte desse trabalho de colaboração científica foi publicada na Ref. 111. Os resultados teóricos são comparados com os referidos dados experimentais.

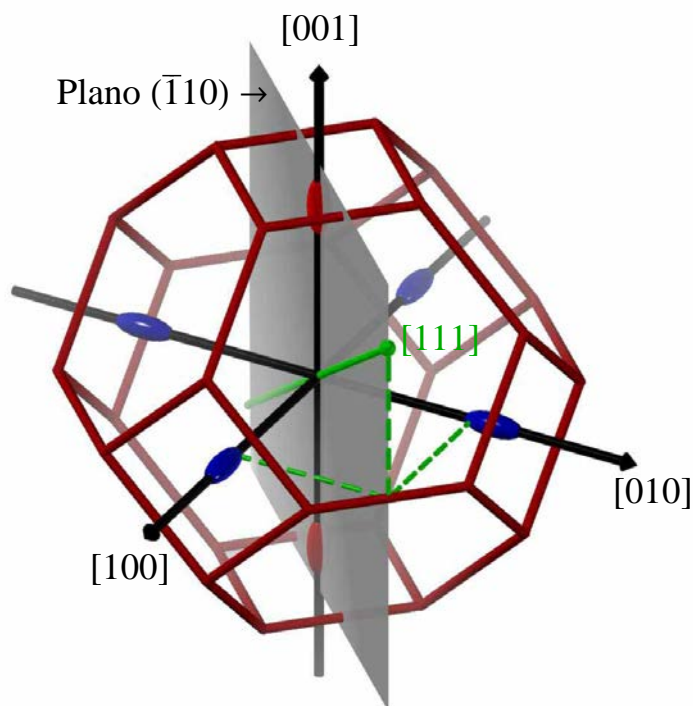


Figura 4.1: Esquema de superfície isoenergética da banda de condução do silício. A energia é ligeiramente superior ao fundo da banda. Cada elipsoide de revolução corresponde a um dos seis vales anisotrópicos. O campo magnético, em verde, é aplicado ao longo da direção [111].

O sistema pode ser modelado mediante a aproximação da massa efetiva. No Hamiltoniano para impurezas doadoras rasas, considera-se apenas um vale da banda de condução. A interação elétron-impureza é descrita por um potencial Coulombiano que inclui a permissividade relativa do silício. A correção da célula central, relacionada com uma forma mais realista da interação, quando o elétron está a distâncias da impureza da ordem do parâmetro de rede, é considerada somente para o estado $1s^{22}$. Nesse caso o nível de energia é abaixado numa quantidade compatível com os dados experimentais.¹⁰⁷

A organização do presente Capítulo é a seguinte. A Seção 4.1 descreve o método. Os resultados numéricos estão divididos em três partes, na Seção 4.2. A primeira parte, Subseção 4.2.1, mostra a solução numérica para diferentes semicondutores na ausência de campo magnético. A segunda parte, Subseção 4.2.2, apresenta os resultados para o caso de massa efetiva isotrópica, usando o modelo apresentado na Seção 4.1, porém, com as devidas modificações dos parâmetros. A última parte, Subseção 4.2.3, contém os

resultados para o silício dopado com fósforo e submetido a campos magnéticos ao longo da direção [111]. As conclusões são apresentadas na Seção 4.3. Relacionados com este Capítulo, a Tese inclui quatro apêndices: G, H, I e J, os quais descrevem dados sobre técnicas experimentais usadas por colaboradores, esquemas de otimização, elementos de matriz e integrais auxiliares, respectivamente.

4.1 Implementação do método de Rayleigh-Ritz

A banda de condução do cristal de silício atinge a sua energia mínima em seis pontos equivalentes, ao longo das linhas Δ da zona de Brillouin. Cada um destes pontos está localizado a aproximadamente 85% do caminho $\Gamma - X$ correspondente, e é a posição, no espaço recíproco, do fundo de um vale anisotrópico. Um desses pontos é da forma $\Delta_1(0, 0, k_0)$, e o tensor de massa efetiva correspondente tem a forma²²

$$m^* = \begin{pmatrix} m_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & m_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & m_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Os valores usuais para as massas transversal e longitudinal são $m_{\perp} \approx 0.1905 m_0$ e $m_{\parallel} \approx 0.9163 m_0$, respectivamente, sendo, m_0 a massa do elétron¹⁰². O inverso do tensor de massa efetiva torna-se

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_{\perp}} \mu, \quad (4.2)$$

com

$$\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

e $\alpha = m_{\perp}/m_{\parallel}$. Esse último parâmetro expressa a anisotropia da massa efetiva. Mediante a variação de α é possível investigar estados de impurezas em diferentes semicondutores. O caso $0 < \alpha < 1$ inclui, por exemplo, impurezas doadoras rasas em silício ($\alpha_{Si} \approx 0.2079$) e germânio ($\alpha_{Ge} \approx 0.0514$). Quando $\alpha = 1$, tem-se o caso em que a massa efetiva é isotrópica e aplica-se, por exemplo, a impurezas doadoras em GaAs. Finalmente, o caso $\alpha > 1$ vale para aceitadores rasos em semicondutores com estrutura cúbica sob tensão uniaxial¹⁰⁵.

A aproximação de massa efetiva para elétrons de impurezas doadoras rasas, para este vale, leva à seguinte equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

com

$$\hat{H} = (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}) \cdot \frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}. \quad (4.5)$$

Aqui o átomo de impureza é posicionado na origem das coordenadas, \mathbf{r} é a posição do elétron, $r = |\mathbf{r}|$ e \mathbf{A} é o vetor potencial do campo magnético. Além disso, $\epsilon = 11.4$ é escolhido como a permissividade relativa do cristal de silício.¹⁰²

Quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção [111], temos $\mathbf{B} = (1, 1, 1)B/\sqrt{3}$. Neste caso, o ângulo entre o campo e a direção principal de cada vale é a mesma. Se for considerada a interação entre os vales, uma melhora significativa ocorreria nos valores teóricos da energia do estado fundamental²², porém os cálculos ficariam muito mais complicados. Neste trabalho não será incluída a interação entre os vales e o problema consiste em resolver a equação (4.4).

Inicialmente, será considerado o vale em Δ_1 com o campo magnético B aplicado ao longo da direção de um vetor unitário \vec{u} . Assim, as componentes do \vec{u} são os cossenos diretores do vetor $\vec{B} = B\vec{u}$. O *gauge* é escolhido na forma

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2} \mathbb{M} \mathbf{r}, \quad (4.6)$$

onde \mathbb{M} é uma matriz 3×3 . A razão para incluir a matriz desconhecida \mathbb{M} é que seus termos possam ser otimizados como parte do método variacional. Apesar do nível de energia exato ser invariante em relação ao *gauge*, as aproximações variacionais podem depender do *gauge*^{112, 113, 114}.

Desde que $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$, a matriz \mathbb{M} satisfaz

$$\nabla \times (\mathbb{M} \mathbf{r}) = 2\mathbf{u}, \quad (4.7)$$

em que, $M_{32} - M_{23} = 2u_1$, $M_{13} - M_{31} = 2u_2$, e $M_{21} - M_{12} = 2u_3$. Levando em conta essas restrições, os valores de $M_{11}, M_{22}, M_{33}, M_{32} + M_{23}, M_{13} + M_{31}$ e $M_{21} + M_{12}$ podem

ser convenientemente escolhidos. Isto significa que $\mathbb{M} - \mathbb{M}^T = 2\mathbb{Q}$, com

$$\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} 0 & -u_3 & u_2 \\ u_3 & 0 & -u_1 \\ -u_2 & u_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

e $\mathbb{M} + \mathbb{M}^T = 2\mathbb{G}$, onde

$$\mathbb{G} = \begin{pmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

com a, b, \dots, f sendo os parâmetros ajustáveis. Desta maneira, $\mathbb{M} = \mathbb{Q} + \mathbb{G}$, e o *gauge* simétrico, $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r}/2$, é obtido quando \mathbb{G} é nula.

Pode parecer estranha a introdução de parâmetros ajustáveis no Hamiltoniano. No entanto, verifica-se que a mudança de *gauge* associada à matriz \mathbb{G} equivale a substituir, da fase da função de onda, uma função da forma¹¹⁵

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\lambda^2}(ax^2 + by^2 + cz^2 + 2dxy + 2ezx + 2fyz) + k, \quad (4.10)$$

em que k é uma constante. Portanto, os termos de \mathbb{G} são parâmetros variacionais no sentido usual.

A energia cinética na equação (4.5) tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{K} &= \left(-i\hbar\nabla^T + \frac{eB}{2}\mathbf{r}^T\mathbb{M}^T \right) \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla + \frac{eB}{2}\mathbb{M}\mathbf{r} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2}\nabla^T \frac{1}{m^*}\nabla - \frac{i\hbar eB}{4}\nabla^T \frac{1}{m^*}\mathbb{M}\mathbf{r} - \frac{i\hbar eB}{4}\mathbf{r}^T\mathbb{M}^T \frac{1}{m^*}\nabla \\ &\quad + \frac{e^2 B^2}{8}\mathbf{r}^T \left(\mathbb{M}^T \frac{1}{m^*}\mathbb{M} \right) \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Em relação à simetria, nota-se que o Hamiltoniano comuta com o operador de inversão \hat{I} , definido por $\hat{I}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$. Então, as autofunções de \hat{H} podem ser escolhidas para serem autofunções de \hat{I} . Tais funções satisfazem $\psi(-\mathbf{r}) = (-1)^\sigma\psi(\mathbf{r})$, onde $\sigma = 0$ ($\sigma = 1$) correspondente aos estados pares (ímpares).

Convenientemente, o raio de Bohr efetivo é definido por $a^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2/(e^2m_\perp)$ e o Rydberg efetivo por $Ry^* = \hbar^2/(2m_\perp(a^*)^2)$. Desta maneira, $\gamma = \hbar eB/(2m_\perp Ry^*)$ é uma medida adimensional da intensidade do campo magnético. Assim, seguindo Faulkner¹⁰²

e Mu *et al.*¹⁰⁷, são introduzidas as variáveis $\bar{x} = x/a^*$, $\bar{y} = y/a^*$ e $\bar{z} = \sqrt{\beta/\alpha}(z/a^*)$, onde β é um parâmetro ajustável introduzido para lidar com a anisotropia do sistema. O mapeamento correspondente entre os vetores $\mathbf{r} = (x, y, z)$ e $\bar{\mathbf{r}} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ é dado por $\mathbf{r} = a^* \mathbb{S} \bar{\mathbf{r}}$, onde

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\alpha/\beta} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Portanto, aplicando a regra da cadeia, vale $\nabla = \frac{1}{a^*} \mathbb{S}^{-1} \bar{\nabla}$, em que $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ e $\bar{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial \bar{x}}, \frac{\partial}{\partial \bar{y}}, \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right)$. O Hamiltoniano é então escrito como

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}}{Ry^*} &= -\bar{\nabla}^T (\mathbb{S}^{-1} \mu \mathbb{S}^{-1}) \bar{\nabla} - \frac{2}{\sqrt{\bar{\mathbf{r}}^T \mathbb{S}^2 \bar{\mathbf{r}}}} - \frac{i\gamma}{2} \bar{\nabla}^T (\mathbb{S}^{-1} \mu \mathbb{M} \mathbb{S}) \bar{\mathbf{r}} \\ &\quad - \frac{i\gamma}{2} \bar{\mathbf{r}}^T (\mathbb{S} \mathbb{M}^T \mu \mathbb{S}^{-1}) \bar{\nabla} + \frac{\gamma^2}{4} \bar{\mathbf{r}}^T (\mathbb{S} \mathbb{M}^T \mu \mathbb{M} \mathbb{S}) \bar{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Neste trabalho, as autofunções de \hat{H} são aproximadas pela combinação linear das funções¹⁰²

$$\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/4} (a^*)^{-3/2} R_{n,l,m}(\bar{r}) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (4.14)$$

com $l = 0, \dots, n-1$ e $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. Aqui, $(\bar{r}, \theta, \varphi)$ são as coordenadas esféricas de $\bar{\mathbf{r}}$, ou seja, $\bar{\mathbf{r}} = (\bar{r} \sin(\theta) \cos(\varphi), \bar{r} \sin(\theta) \sin(\varphi), \bar{r} \cos(\theta))$. Além disso,

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (4.15)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = T_{l,m} P_l^{(|m|)}(\cos(\theta)), \quad (4.16)$$

e

$$R_{n,l,m}(\bar{r}) = N_{n,l} \left(\frac{2\xi_{l,m}}{n} \right)^{3/2} \left(\frac{2\xi_{l,m}\bar{r}}{n} \right)^l e^{-\xi_{l,m}\bar{r}/n} L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left(\frac{2\xi_{l,m}\bar{r}}{n} \right), \quad (4.17)$$

com

$$T_{l,m} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (4.18)$$

e

$$N_{n,l} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}. \quad (4.19)$$

É importante notar que as funções $\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r})$ são autofunções do operador de inversão \hat{I} . De fato, eles satisfazem $\hat{I}\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r}) = (-1)^l\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r})$. Desta forma, a paridade de $\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r})$ é a mesma paridade de l . Essas funções formam um conjunto de funções ortonormais, e têm a forma dos orbitais do átomo de hidrogênio quando $\beta = \alpha$.

Devido à simetria, cada uma das funções de paridade σ é escrita como combinação linear de funções $\psi_{n,l,m}^0(\mathbf{r})$ com a mesma paridade: aquelas com $l = 2k + \sigma$, onde k é um inteiro não negativo. Isto é,

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{k=0}^{(n-\sigma-1)/2} \sum_{m=-(2k+\sigma)}^{2k+\sigma} c_{n,k,m}^{(\sigma)} \psi_{n,2k+\sigma,m}^0(\mathbf{r}), \quad (4.20)$$

onde n_0 é apropriadamente escolhido para obter o melhor acordo possível com os resultados experimentais. Mediante aplicação do método variacional para os coeficientes $c_{n,k,m}^{(\sigma)}$, chega-se na seguinte equação de autovalores

$$\sum_{n',k',m'} H_{(n,2k+\sigma,m),(n',2k'+\sigma,m')} c_{n',k',m'}^{(\sigma)} = E^{(\sigma)} c_{n,k,m}^{(\sigma)}. \quad (4.21)$$

Desta maneira, o nível de energia depende do parâmetro variacional β , dos coeficientes variacionais $\xi_{l,m}$, e dos elementos da matriz \mathbb{G} .

Para calcular os elementos matriciais $H_{(n,l,m),(n',l',m')} = \langle \psi_{n,l,m}^0 | \hat{H} | \psi_{n',l',m'}^0 \rangle$, é introduzido o operador

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

De acordo com a regra da cadeia, $\bar{\nabla} = \mathbb{J} D$, onde

$$\mathbb{J} = \begin{pmatrix} \text{sen}(\theta) \cos(\varphi) & \frac{\cos(\theta) \cos(\varphi)}{\bar{r}} & -\frac{\text{sen}(\varphi)}{\bar{r} \text{sen}(\theta)} \\ \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi) & \frac{\cos(\theta) \text{sen}(\varphi)}{\bar{r}} & \frac{\cos(\varphi)}{\bar{r} \text{sen}(\theta)} \\ \cos(\theta) & -\frac{\text{sen}(\theta)}{\bar{r}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

Então, vale

$$\frac{\mathbb{H}}{Ry^*} = \mathbb{A} - 2\mathbb{B} + \frac{\gamma}{2}\mathbb{C} + \frac{\gamma^2}{4}\mathbb{F}, \quad (4.24)$$

onde

$$A_{(n,l,m),(n',l',m')} = \langle D^T \psi_{n,l,m}^0 | \mathbb{J}^T \mathbb{S}^{-1} \mu \mathbb{S}^{-1} \mathbb{J} | D \psi_{n',l',m'}^0 \rangle, \quad (4.25)$$

$$B_{(n,l,m),(n',l',m')} = \left\langle \psi_{n,l,m}^0 \left| \frac{1}{\sqrt{\bar{\mathbf{r}}^T \mathbb{S}^2 \bar{\mathbf{r}}}} \right| \psi_{n',l',m'}^0 \right\rangle, \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} C_{(n,l,m),(n',l',m')} &= -i \left(\langle \psi_{n,l,m}^0 | \bar{\nabla}^T \mathbb{S}^{-1} \mu \mathbb{M} \mathbb{S} \bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{r}}^T \mathbb{S} \mathbb{M}^T \mu \mathbb{S}^{-1} \bar{\nabla} | \psi_{n',l',m'}^0 \rangle \right) \\ &= i \left(\langle D^T \psi_{n,l,m}^0 | \mathbb{J}^T \mathbb{T} \bar{\mathbf{r}} | \psi_{n',l',m'}^0 \rangle - \langle \psi_{n,l,m}^0 | \bar{\mathbf{r}}^T \mathbb{T}^T \mathbb{J} | D \psi_{n',l',m'}^0 \rangle \right), \end{aligned} \quad (4.27)$$

e

$$F_{(n,l,m),(n',l',m')} = \langle \psi_{n,l,m}^0 | \bar{\mathbf{r}}^T \mathbb{U} \bar{\mathbf{r}} | \psi_{n',l',m'}^0 \rangle. \quad (4.28)$$

Aqui,

$$\mathbb{T} = \mathbb{S}^{-1} \mu \mathbb{M} \mathbb{S} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \\ M_{31} \sqrt{\alpha \beta} & M_{32} \sqrt{\alpha \beta} & M_{33} \alpha \end{pmatrix}, \quad (4.29)$$

e $\mathbb{U} = \mathbb{S} \mathbb{M}^T \mu \mathbb{M} \mathbb{S}$ é uma matriz simétrica. Seus termos são dados por $U_{11} = M_{11}^2 + M_{21}^2 + M_{31}^2 \alpha$, $U_{22} = M_{12}^2 + M_{22}^2 + M_{32}^2 \alpha$, e $U_{33} = \frac{\alpha}{\beta} (M_{13}^2 + M_{23}^2 + M_{33}^2 \alpha)$, $U_{12} = U_{21} = M_{11} M_{12} + M_{21} M_{22} + M_{31} M_{32} \alpha$, $U_{23} = U_{32} = (M_{12} M_{13} + M_{22} M_{23} + M_{32} M_{33} \alpha) \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$, e $U_{31} = U_{13} = (M_{11} M_{13} + M_{21} M_{23} + M_{31} M_{33} \alpha) \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$. Os detalhes matemáticos dos elementos de matriz e as integrais correspondentes são apresentados nos Apêndices I e J, respectivamente.

Embora tenham sido apresentadas as equações que permitem o ajuste do *gauge*, os cálculos numéricos serão apresentados para o *gauge* simétrico. Esta opção foi feita após vários testes em que o tempo de processamento computacional, incluindo a otimização dos parâmetros em \mathbb{G} , aumentou significativamente.

A intensidade da absorção óptica devida à transição entre os diferentes estados de impurezas pode ser calculada teoricamente. Para luz não polarizada com o campo magnético na configuração de Faraday, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}$, em que \mathbf{k} é o vetor da onda eletromagnética incidente, a contribuição da transição $g \rightarrow ex$ para o coeficiente de absorção é ¹⁰⁸

$$\alpha_{g \rightarrow ex} \propto \hbar \omega \left| \langle \psi_{ex} | \mathbf{r} | \psi_g \rangle \right|^2 \delta(\hbar \omega - E_{ex} + E_g), \quad (4.30)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia dos fótons incidentes. A equação (4.30) é obtida partindo da regra de ouro de Fermi^{115, 116}, que, por sua vez, é deduzida mediante a teoria de perturbações dependente do tempo. A aplicabilidade da fórmula é restrita para radiações de intensidade suficientemente baixa para que os processos multifótons sejam desprezíveis¹¹⁷. Outra restrição é no comprimento de onda, que deve ser muito maior que os parâmetros da rede cristalina, por exemplo¹¹⁷, da ordem de 10^4 Å, para que a aproximação dipolar seja válida. A equação é válida para temperaturas suficientemente baixas, para que possa ser considerado que o estado fundamental está ocupado e o estado excitado, desocupado.

No experimento é possível determinar a intensidade do pico de absorção, que é a integral em relação a $\hbar\omega$ de $\alpha_{g \rightarrow ex}$, ou seja,

$$\int_0^\infty \alpha_{g \rightarrow ex} d(\hbar\omega) \propto (E_{ex} - E_g) |\langle \psi_{ex} | \mathbf{r} | \psi_g \rangle|^2. \quad (4.31)$$

Esta magnitude será investigada posteriormente.

Além disso, as intensidades de absorção dependem do alinhamento do campo magnético. Quando o campo magnético, B , está alinhado na direção [111] os três pares de elipsoides da banda de condução do silício são equivalentes e resultam em intensidades de absorção maiores comparadas com configurações desalinhadas. Um pequeno desalinhamento é suficiente para que ocorra o desdobramento de cada pico em até três partes.

4.2 Resultados numéricos e comparação com experimentos

Nesta seção, antes de lidar com impurezas em silício sob campo magnético, o método descrito é testado em dois casos mais simples: na ausência de campo e na ausência de anisotropia.

4.2.1 Efeitos da anisotropia na ausência de campo magnético

Convém lembrar que os estados de impurezas doadoras em silício, na ausência de campo magnético ($\gamma = 0$), foram calculados por Faulkner¹⁰², usando o método de Rayleigh-Ritz apresentado na Seção 4.1 e por Broeckx *et al.*¹⁰⁵, combinando a técnica dos elementos de matriz reduzidos com o método variacional. Os resultados desses autores

são apresentados aqui para comparação.

Quando $\gamma = 0$, a equação (4.24) torna-se $\mathbb{H} = \mathbb{A} - 2\mathbb{B}$. Seguindo o procedimento descrito por Falkner¹⁰², cada um dos autovalores da matriz \mathbb{H} é minimizado independentemente¹¹⁸. Na otimização numérica é usado o método Levenberg-Marquardt (LM), o qual é descrito no Apêndice F. Pelo fato da função possuir vários mínimos locais, e o mínimo resultante depender do ponto inicial escolhido, o método LM foi repetido para três pontos iniciais diferentes. Primeiramente iniciou-se em $\alpha = 1$ até chegar em $\alpha = 0.1$, utilizando os valores ótimos para um certo α , como ponto inicial para o próximo valor de α . O processo inverso, partindo de $\alpha = 0.1$ até chegar em $\alpha = 1$, também utilizando cada resultado como ponto inicial para o próximo valor de α , foi aplicado. Um terceiro procedimento usado consiste em utilizar o resultado do nível anterior como ponto inicial para um mesmo valor de α para o nível subsequente. Em outras palavras, para calcular cada nível de energia, utilizou-se três pontos iniciais diferentes no espaço dos parâmetros variacionais e o resultado de menor valor foi coletado.

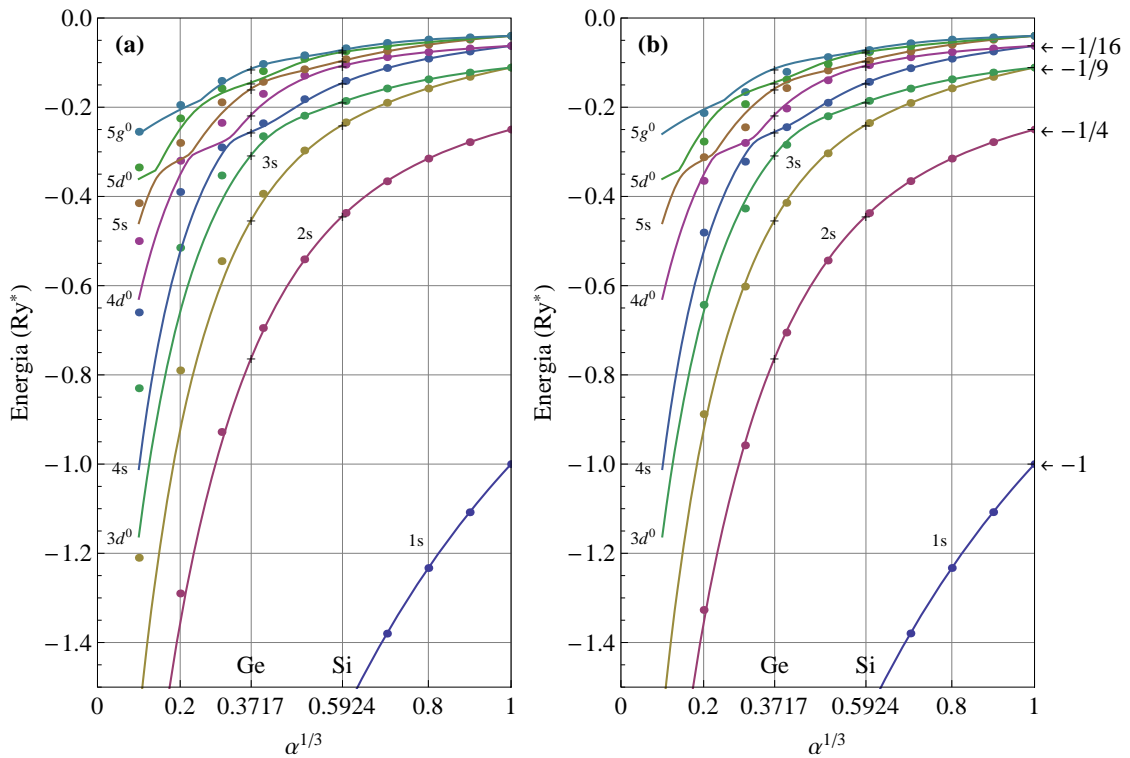


Figura 4.2: As linhas contínuas correspondem aos resultados numéricos para os níveis de energia de impurezas doadoras com $\sigma = 0$ e $m = 0$. Os pontos são os resultados reportados por (a) Falkner¹⁰² e (b) Broeckx *et al.*¹⁰⁵.

Os resultados obtidos correspondem às linhas contínuas apresentadas nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. O parâmetro no eixo de abscissas é $\alpha^{1/3}$ e 4.4, os valores 0.3717 e

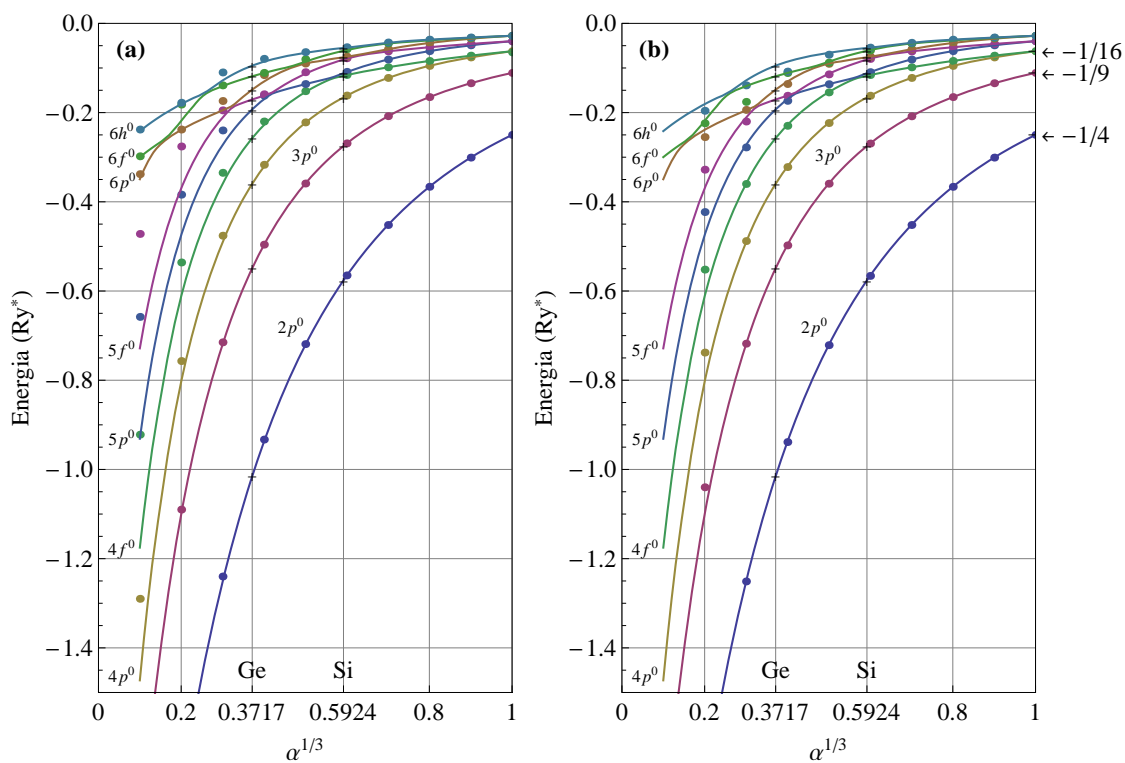


Figura 4.3: Como na Fig. 4.2, com $\sigma = 1$ e $m = 0$.

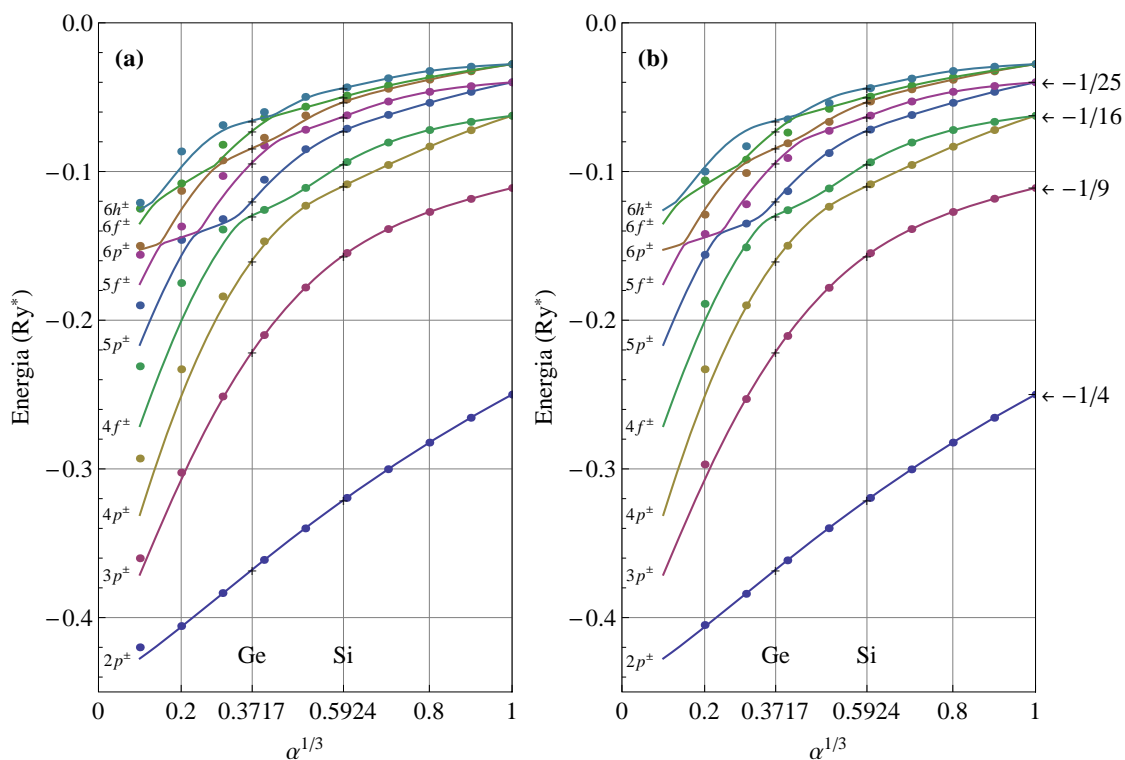


Figura 4.4: Como na Fig. 4.2, com $\sigma = 1$ e $m = \pm 1$.

0.5954 correspondem à anisotropia da massa efetiva no germânio e no silício, respectivamente. Os níveis de energia para estes dois materiais são mostrados na Tabela 4.1.

Pode-se observar que existe um bom acordo entre resultados obtidos e os reportados por Faulkner¹⁰² e Broeckx *et al.*¹⁰⁵. O acordo é melhor para $\alpha^{1/3} > 0.5$, isto é, quando a anisotropia não é extremamente grande. Na região $\alpha^{1/3} < 0.5$ os resultados apresentados neste trabalho são mais acurados.

Tabela 4.1: Níveis de energia de uma impureza doadora em germânio e silício, na ausência de campo magnético. Para cada material as energias estão em unidades do Rydberg efetivo correspondente.

$\sigma = 0$ e $m = 0$ (ver Figura 4.2)			$\sigma = 1$ e $m = 0$ (ver Figura 4.3)		
Nível	Ge	Si	Nível	Ge	Si
1s	-2.09167	-1.56746	2p ⁰	-1.01517	-0.576177
2s	-0.76201	-0.443948	3p ⁰	-0.548911	-0.27501
3s	-0.452872	-0.239132	4p ⁰	-0.359621	-0.165865
3d ⁰	-0.306818	-0.188039	4f ⁰	-0.257288	-0.117261
4s	-0.255172	-0.145359	5p ⁰	-0.19292	-0.111891
4d ⁰	-0.217096	-0.106519	5f ⁰	-0.170711	-0.0813504
5s	-0.158412	-0.0960884	6p ⁰	-0.148396	-0.0756923
5d ⁰	-0.144474	-0.076117	6f ⁰	-0.118577	-0.0615425
5g ⁰	-0.113389	-0.0718611	6h ⁰	-0.0948186	-0.0548394

$\sigma = 1$ e $m = \pm 1$ (ver Figura 4.4)		
Nível	Ge	Si
2p [±]	-0.367712	-0.320993
3p [±]	-0.221202	-0.15641
4p [±]	-0.159772	-0.109632
4f [±]	-0.129557	-0.0949608
5p [±]	-0.119822	-0.072498
5f [±]	-0.0939837	-0.0629905
6p [±]	-0.0842918	-0.0533031
6f [±]	-0.0726846	-0.0498411
6h [±]	-0.0657324	-0.0438205

Para compreender a relação entre os resultados, convém notar que o método Rayleigh-Ritz¹¹⁵ aplicado no presente trabalho é a mesmo que Faulkner¹⁰² utilizou. De fato, a matriz descrita no artigo de Faulkner¹⁰² é idêntica à matriz $\mathbb{A} - 2\mathbb{B}$. Contudo, os resultados presentes são mais acurados, possivelmente, pelo fato de envolver um procedimento de otimização mais eficaz, que conta com diversos pontos iniciais. Adicionalmente, os elementos matriciais são gerados de maneira analítica.

Além de servir para a verificação inicial do método, os resultados nesta subseção podem ser usados como ponto de partida para aplicação da teoria de perturbações, na hora de investigar os efeitos combinados da anisotropia e de um campo externo relativamente fraco.

4.2.2 Efeitos de campo magnético na ausência de anisotropia

Usando o modelo descrito na Seção 4.1 é possível resolver o problema equivalente ao do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético. Assim, é possível investigar os efeitos do campo magnético na ausência de anisotropia ($\alpha = 1$). Para o átomo de hidrogênio toma-se $m_{\parallel} = m_{\perp} = m_0$ e a permissividade relativa $\epsilon = 1$. Para comparação, vale lembrar que uma solução acurada para o problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético foi reportada por Kravchenko *et al.*⁵⁵.

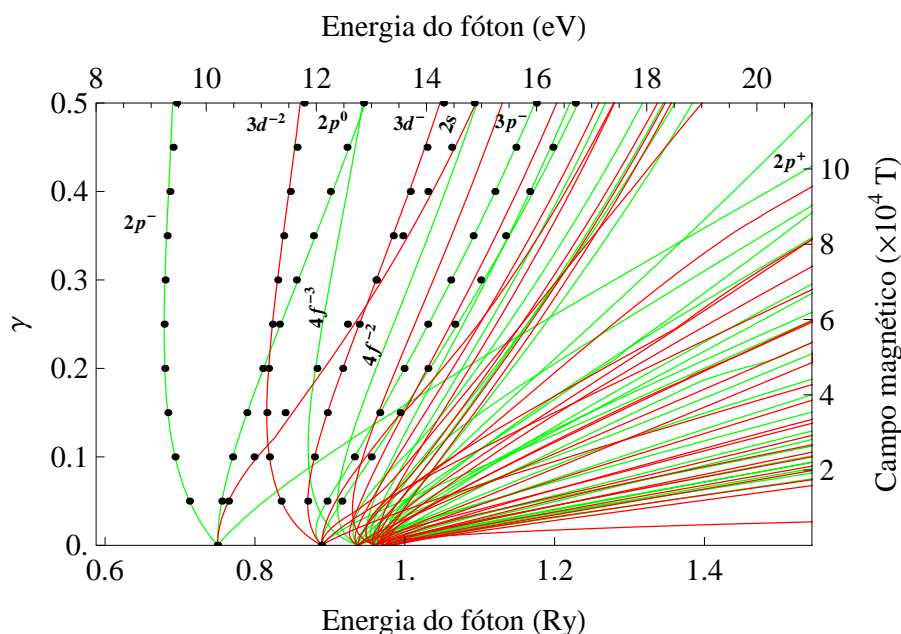


Figura 4.5: Energias de transição do estado fundamental para estados excitados do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético obtidas pelo método Rayleigh-Ritz. Os pontos correspondem à solução exata reportada por Kravchenko *et al.*⁵⁵.

As energias das transições permitidas e proibidas são dadas na Figura 4.5, pelas curvas em verde e vermelho, respectivamente. Embora exista uma restrição laboratorial em criar campos magnéticos da ordem de 10^4 T, da própria natureza é possível obter dados. É o caso dos espectros de estrelas anãs¹¹⁰, onde o hidrogênio é submetido a campos magnéticos da ordem de 20 000 T. Na Figura 4.5, também é possível observar um excelente acordo entre os resultados do método Rayleigh-Ritz e a solução acurada reportada por Kravchenko *et al.*⁵⁵.

O problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético pode ser aproximado pelo de um ponto quântico esférico sob campo magnético, com um raio suficientemente grande. Assim, utilizando o procedimento descrito no Capítulo 2 e um raio do ponto quântico

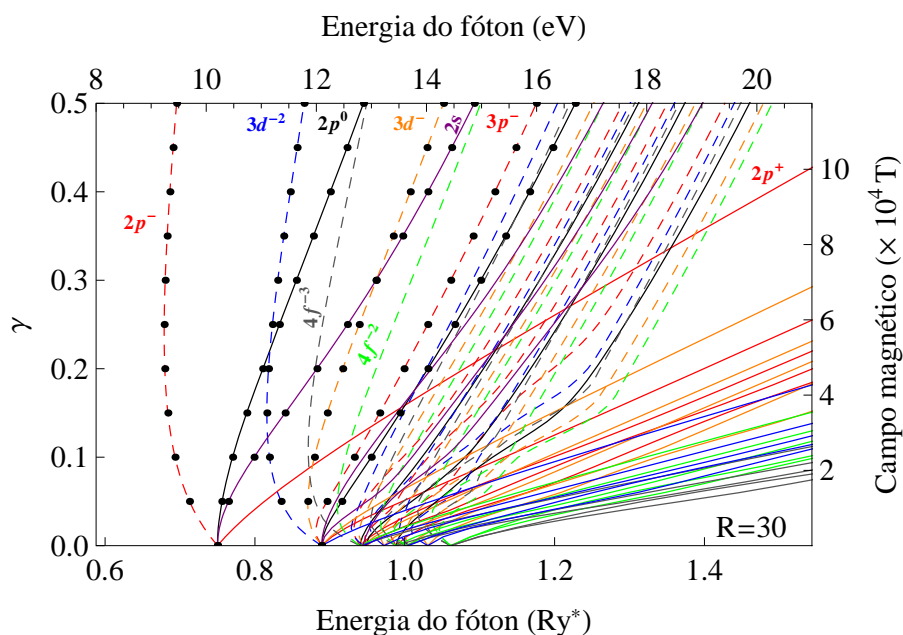


Figura 4.6: Como na Fig. 4.5, mas as curvas correspondem aos cálculos mediante o método de diferenças finitas apresentado no Capítulo 2. Supõe-se que a função de onda anula-se a 30 raios de Bohr do núcleo, o que no Cap. 2 corresponde a $R = 30$.

$R = 30$, encontra-se um excelente acordo com a solução reportada por Kravchenko *et al.*⁵⁵. Isto pode ser observado na Figura 4.6. Nessa figura, curvas correspondentes à mesma simetria σ e ao mesmo módulo do número quântico m são mostradas na mesma cor. A aproximação do átomo de hidrogênio por um ponto quântico exige raios cada vez maiores para contemplar os níveis excitados. O raio escolhido é suficientemente grande para compararmos os primeiros níveis excitados. Para os níveis restantes, o método Rayleigh-Ritz permite produzir resultados mais acurados.

As comparações apresentadas, com a solução acurada da Ref. 55, para problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético, são importantes para corroborar a validade e a precisão dos procedimentos numéricos aplicados.

4.2.3 Silício dopado com fósforo sob campo magnético

Nesta seção são estudados os efeitos combinados de anisotropia da massa efetiva e de aplicação de um campo magnético nos estados de impurezas doadoras em silício.

O estado fundamental, que é simétrico ($\sigma = 0$), e os primeiros 27 estados antissimétricos ($\sigma = 1$) foram calculados com $n_0 = 6$ na equação (4.20). Os estados ímpares (pares) são combinações lineares de quarenta e sete (quarenta e quatro) funções hidrogenoides $\psi_{n,l,m}^0$ e incluem vinte e dois (dezesseis) parâmetros variacionais β e $\xi_{l,m}$. A minimiza-

ção dos autovalores da matriz do Hamiltoniano, dada pela equação (4.24), é descrita no apêndice H.

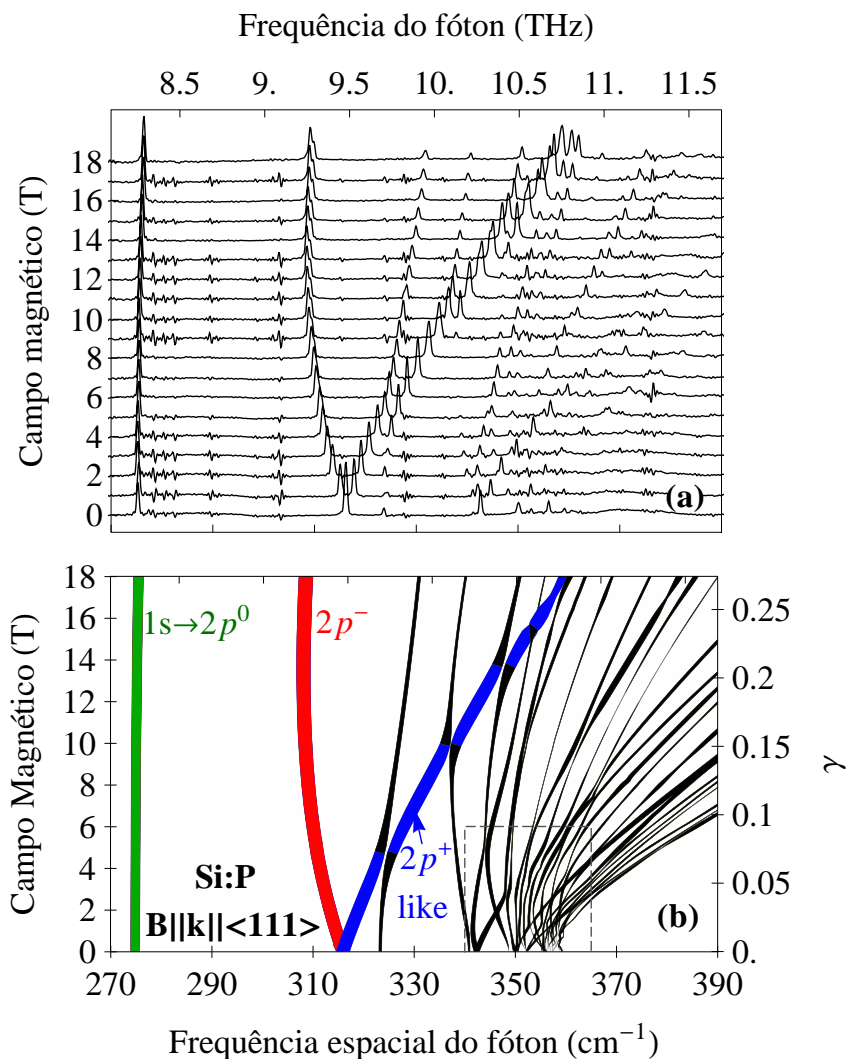


Figura 4.7: Intensidade (a) experimental e (b) teórica de absorção óptica de silício dopado com fósforo em função da frequência da radiação e a intensidade do campo magnético. A região do retângulo de lados tracejados é expandida na Figura 4.8. Cada espectro experimental foi deslocado na direção vertical por uma quantidade proporcional ao campo magnético. Os dados experimentais foram cedidos pelo Prof. Roger A. Lewis da University of Wollongong, Austrália, como parte do trabalho de colaboração científica¹¹¹.

A minimização da energia apresenta vários mínimos locais. Por essa razão, na presença de campo magnético, foi adotado o método descrito no Apêndice H, que é parecido com o utilizado na ausência de campo magnético, discutido na Seção 4.2.1.

Desde que a teoria da massa efetiva falha para determinar, com precisão, os estados doadores do tipo $1s$ em silício, a correção da célula central deve ser considerada¹⁰⁷. A correção ocorre por conta de que o potencial Coulombiano não é apropriado para regiões

muito próximas à impureza. A correção aplicada consiste no deslocamento do estado fundamental em $\Delta E = -115.45 - 0.00225B^2$, onde B é dado em Tesla e ΔE em cm^{-1} . Este deslocamento foi obtido mediante ajuste quadráticos dos dados experimentais para transição $1s \rightarrow 2p^0$. A correção não é necessária para os estados excitados antissimétricos, pois neles a probabilidade do elétron estar nas células mais próximas à impureza é pequena.

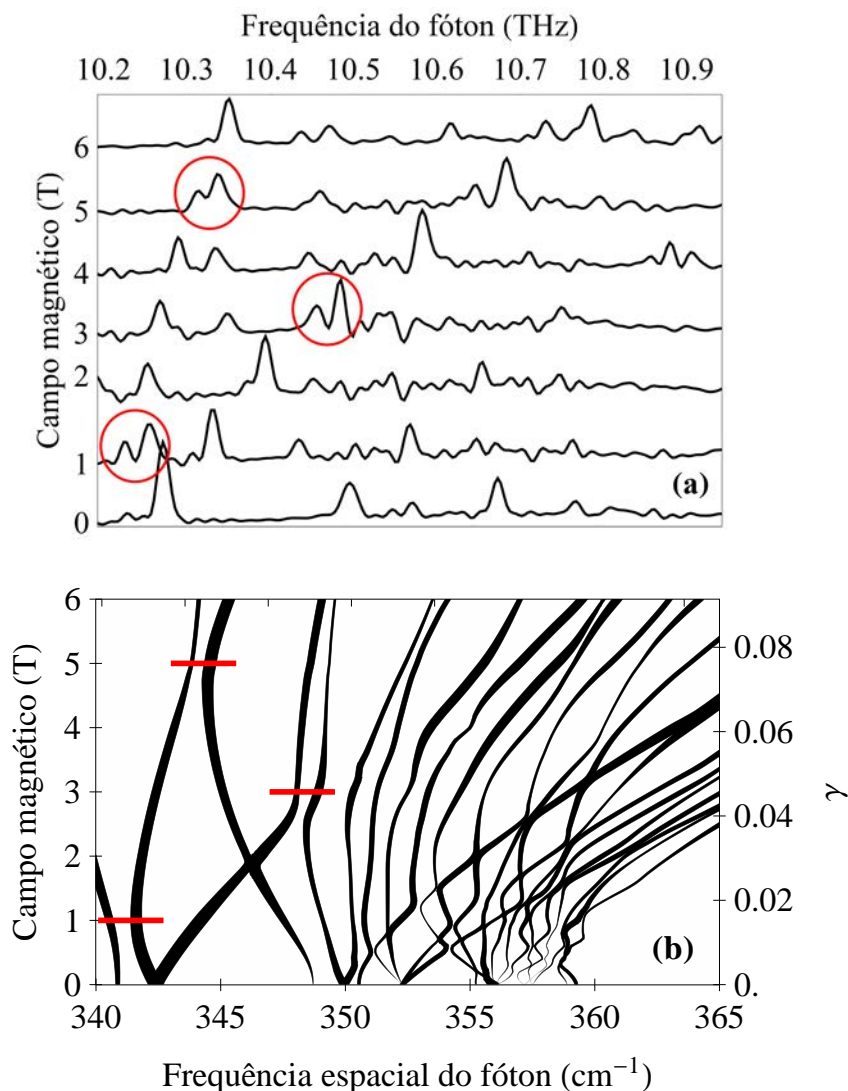


Figura 4.8: Como na Figura 4.7, mas para uma frequência espacial do fóton entre 340 e 365 cm^{-1} e campos magnéticos entre 0 e 6 T .

A Figura 4.7 mostra resultados experimentais e teóricos para a absorção óptica em função da frequência de luz e da intensidade do campo magnético. No painel (b), a espessura das linhas é dada pela raiz quadrada da expressão (4.31). As espessuras maiores correspondem aos casos onde $2p^0$, $2p^-$ e $2p^+$ são os estados finais. As curvas dos dois primeiros são suaves, enquanto que a terceira sofre múltiplos *anti-crossings*. Picos adicionais no espectro experimental correspondem aos estados finais com números

quânticos altos no painel teórico. Um bom acordo qualitativo é encontrado entre teoria e experimento. De fato, com o objetivo de permitir a comparação com estados altamente excitados, a região com frequências entre 340 e 365 cm^{-1} , com intensidade de campo magnético entre 0 e 6 T é mostrada na Figura 4.8. Devido à largura das linhas, alguns *anti-crossings* pequenos aparentam ser cruzamentos. Na Figura 4.8 (a) três círculos indicam a posição de picos para campos magnéticos de intensidade 1, 3 e 5 T. Cada círculo corresponde à região que possui uma linha horizontal na Figura 4.8 (b). Pode-se observar que a área abaixo de cada pico experimental é condizente com a espessura da linha obtida pela teoria.

Com o objetivo de mostrar o acordo quantitativo entre teoria e experimento, as energias de transição e as posições dos *anti-crossings* são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10. Os pontos circulados são os dados experimentais e as linhas, os resultados teóricos. Os *insets* na Figura 4.9 mostram transições a estados altamente excitados para campos magnéticos entre 0 e 6 T.

Os dados experimentais reportados nas Figuras 4.9 e 4.10 foram obtidos, pelo Prof. Roger Lewis, utilizando equipamentos distintos, com capacidade de produzir campos magnéticos com intensidades de até 18 e 30 T, respectivamente. As linhas, resultantes da teoria, são as mesmas em ambas as figuras.

Em relação às posições dos *anti-crossings*, a Figura 4.11 mostra a intensidade de absorção, em unidades arbitrárias, em função da intensidade do campo magnético, entre 0 e 14 T, para 3 estados excitados. As transições do estado fundamental para os estados $2p^0$ e $2p^-$ são representadas pelas linhas grossas em verde e vermelho, respectivamente. Os *anti-crossings* correspondentes aos estados do tipo $2p^+$ (linha azul grossa e linha azul grossa e tracejada) ocorrem perto de cada mínimo local, como é mostrado pelas linhas verticais cinzas em 4.74, 9.92, 13.74 T. Este procedimento de identificar a posição dos *anti-crossings* foi usado por Shen *et al.*¹⁰⁸, para $B < 10$ T. As linhas próximas da linha azul têm parcialmente uma natureza $2p^+$, mas com menos peso.

Desde que a concentração de fósforo é $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, a uma estimativa da distância média entre as impurezas doadoras é $215 \text{ nm} \approx 68 a^*$. Para comparar essa distância com o tamanho dos estados doadores, a Figura 4.12 mostra mapas representativos da densidade de probabilidade no plano $(\bar{1}10)$ [ver Figura 4.1]. Os resultados apresentados são para os estados $2p^-$, $4p^0$ e $4p^+$ sob campos magnéticos de 0, 5 e 40 T. Como esperado, quando

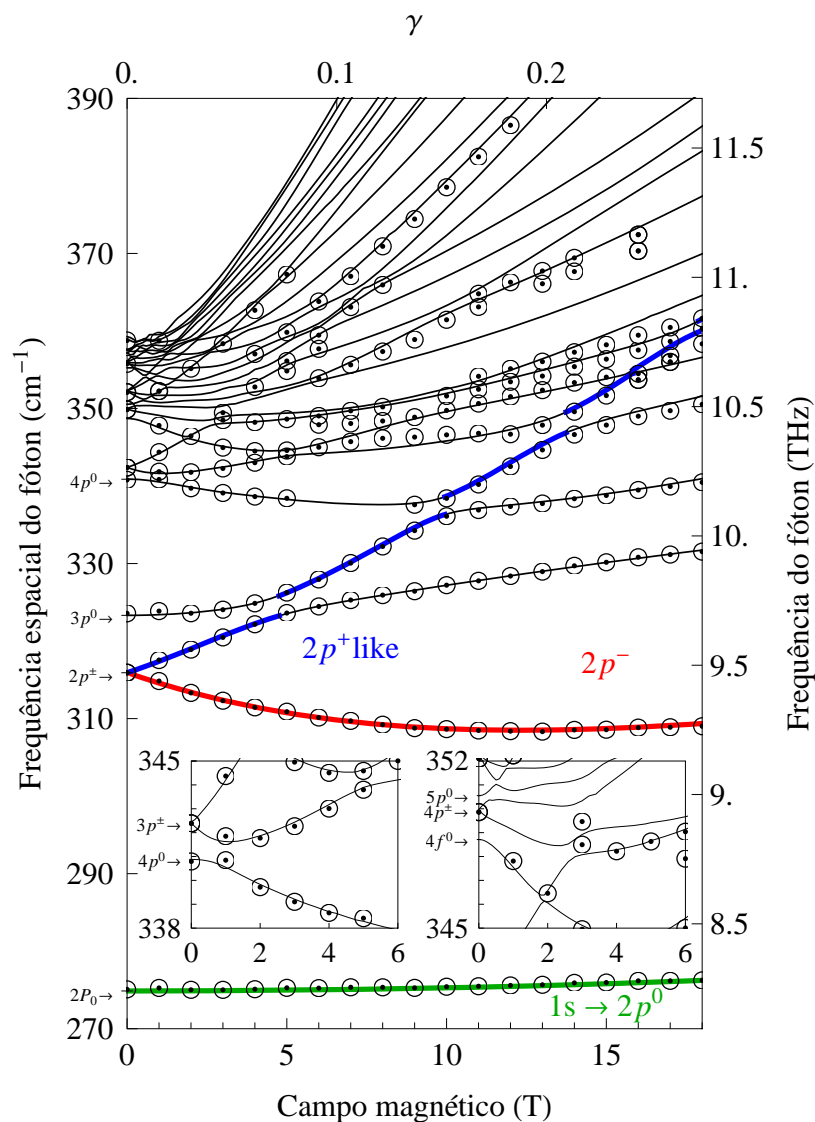


Figura 4.9: Energias de transição do estado fundamental para os estados excitados em função da intensidade do campo magnético entre 0 e 18 T. Os pontos circulados são dados experimentais obtidos pelo Prof. Roger A. Lewis, no National High Magnetic Field Laboratory e as linhas são os resultados numéricos. Os dois *insets* mostram regiões do campo entre 0 e 6 T, para transições a estados altamente excitados.

o campo magnético aumenta, os estados tornam-se mais confinados. Esse confinamento pode ser observado na Figura 4.1, pois a região provável de encontrar o elétron é reduzida com o aumento do campo magnético. Essa redução é evidente ao comparar a primeira coluna ($B = 0$ T) com a última ($B = 40$ T). Assim, a interação do elétron ligado a uma impureza com outras impurezas pode ser desprezada.

Além disso, na Figura 4.12, os estados com simetria de rotação no eixo z correspondem àquelas em que o campo magnético é nulo. Na presença de campo magnético, os estados não possuem simetria de rotação em relação ao eixo z , nem em relação ao vetor

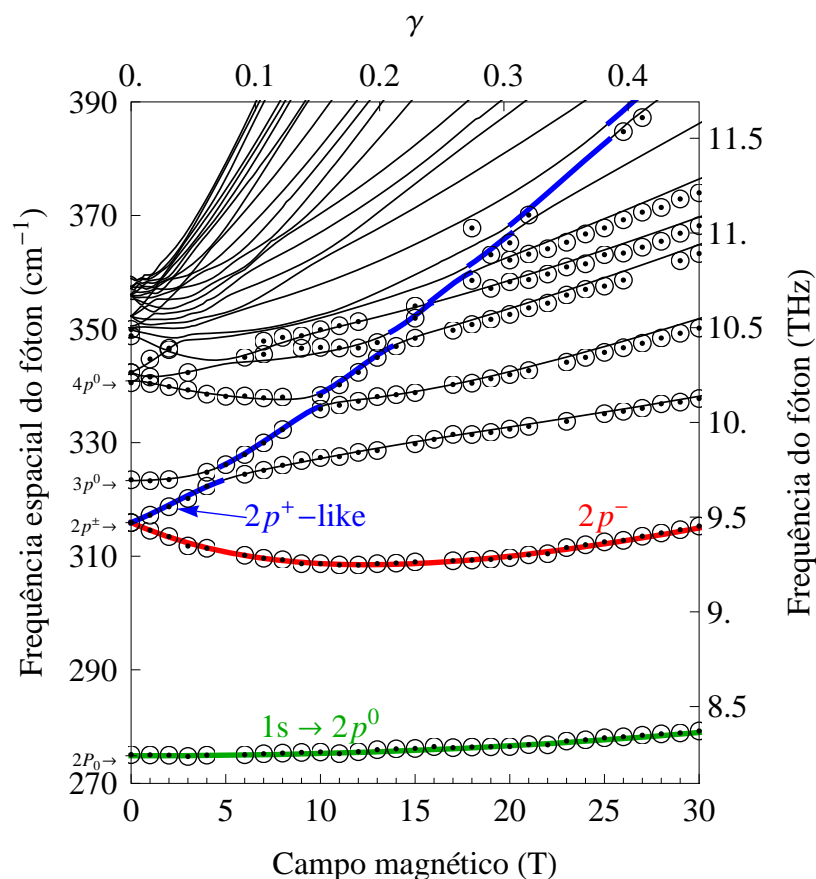


Figura 4.10: Energia de transição do estado fundamental para estados excitados em função da intensidade do campo magnético entre 0 e 30 T. Os círculos com um ponto central são resultados experimentais obtidos pelo Prof. Roger Lewis, no National High Magnetic Field Laboratory e as linhas são resultados numéricos.

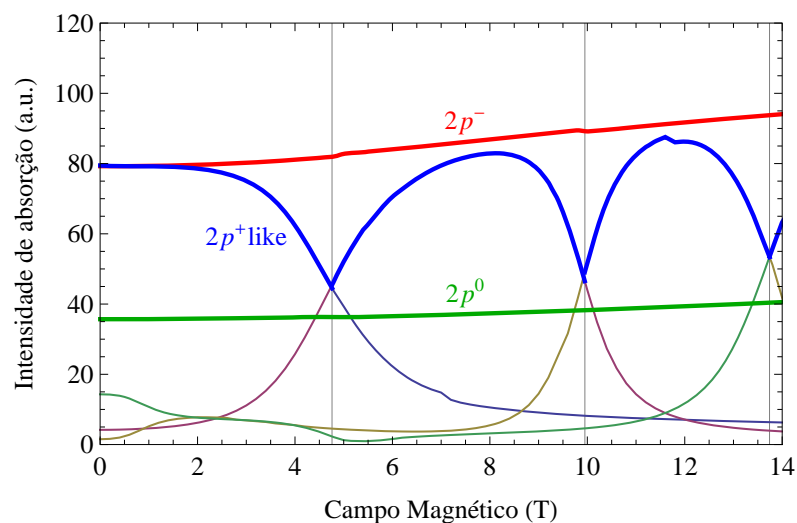


Figura 4.11: Intensidade de absorção obtida teoricamente para transições dos três primeiros estados excitados, em função da intensidade do campo magnético. As linhas de grade indicam a posição dos *anti-crossings* para a transição $1s \rightarrow 2p^+$.

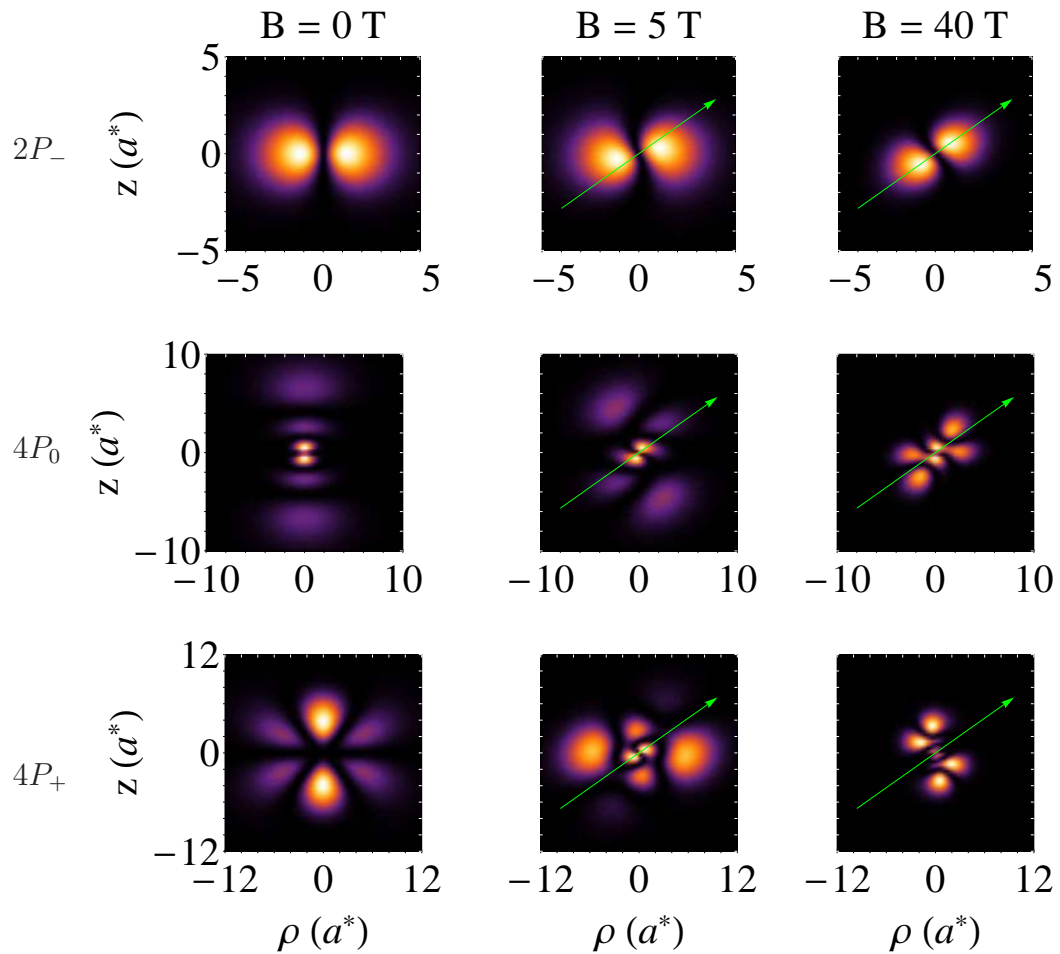


Figura 4.12: Mapas de cor da seção transversal da densidade de probabilidade, no plano $(\bar{1}\bar{1}0)$, dos estados $2P_-$, $4P_0$ e $4P_+$. As intensidades de campo magnético são 0, 5 e 40 T. A seta verde indica a direção do campo magnético.

do campo magnético B . Uma análise completa poderia usar a densidade de probabilidade radial.

4.3 Conclusões do capítulo

Foi apresentado o cálculo dos níveis de impurezas doadoras em materiais semicondutores com massa efetiva anisotrópica na presença de campo magnético. Verificou-se a consistência dos cálculos numéricos mediante a análise dos efeitos da anisotropia sem a presença do campo magnético. Nesse caso, os resultados estão em bom acordo com os reportados por Faulkner¹⁰² e Broeckx *et al.*¹⁰⁵. Obteve-se, também, um bom acordo para o sistema isotrópico sob campo magnético, mediante comparação com as energias de transição do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético, as quais foram reportadas por Kravchenko *et al.*⁵⁵. Adicionalmente, as energias de transição de um ponto

quântico esférico relativamente grande, com uma impureza doadora central, calculadas mediante diferenças finitas, foram comparadas com os resultados do átomo de hidrogênio. Novamente foi obtido um bom acordo entre os resultados.

Depois de confirmada a validade dos resultados numéricos nos casos supracitados, a absorção óptica da amostra de silício dopado com fósforo foi calculada para campos magnéticos até 30 T. Os resultados numéricos estão em excelente acordo com os dados experimentais fornecidos por colaboradores.

A abordagem teórica inclui mais parâmetros variacionais que em trabalhos prévios^{107, 109}, e minimizações iteradas foram usadas com o objetivo de melhorar a acurácia dos resultados. Deste modo, sete *anti-crossings* para o estado do tipo $2p^+$ foram encontrados. Também foi mostrado que os valores de densidade de probabilidade no plano $(\bar{1}10)$ estão em consonância com o modelo de impureza isolada.

Os resultados apresentados fornecem uma descrição detalhada dos estados de impurezas doadoras rasas em semicondutores anisotrópicos sob campo magnético. O tratamento teórico apresentado também aplica-se para campos magnéticos em direções arbitrárias, bem como para outros cristais anisotrópicos como o germânio^{119, 120, 121}. Dessa forma, o presente trabalho serve de base para a investigação do problema de Kepler diamagnético com anisotropia¹²². Além disso, para calcular estados altamente excitados, pode-se utilizar a teoria de perturbações para obter os estados em campo moderado a partir dos estados sem campo calculados neste trabalho.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, os estados estacionários de elétrons ligados a impurezas em materiais semicondutores e nanoestruturas foram investigados teoricamente. Os cálculos foram realizados numericamente para uma impureza doadora em cada um dos seguintes sistemas: (1) um ponto quântico esférico sob campo magnético e elétrico; (2) Um poço quântico ultrafino sob campo magnético focando estados com dois elétrons ligados e (3) silício sob campo magnético.

No primeiro caso, os cálculos foram desenvolvidos para pontos quânticos sob campo magnético e elétrico, tanto na presença quanto na ausência de impurezas doadoras. Foram utilizados o método de diferenças finitas tanto para os pontos quânticos homogêneos quanto para os multicamadas. No caso dos pontos quânticos homogêneos, o método de diferenças finitas foi aliado à extrapolação de Richardson e os resultados foram comparados com os produzidos através do método variacional. Os primeiros são mais acurados, tanto para os níveis de energia quanto em relação às funções de onda. Em relação aos pontos quânticos multicamadas foi investigada a estrutura CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ mediante a análise dos níveis de energia, da energia de transição e das densidades de probabilidade; em função da espessura das camadas, do campo magnético e do campo elétrico. Observou-se que a simetria do estado fundamental pode mudar com a variação da intensidade dos campos magnético e elétrico e que os níveis de energia e as distribuições radiais de probabilidade podem ser controladas tanto pelos parâmetros de fabricação quanto pelos campos aplicados.

No segundo caso, foi realizado o cálculo das energias de ligação de dois elétrons confinados num plano, interagindo com uma carga positiva a uma distância d do plano,

sob campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano. Novamente, utilizou-se o método variacional e o método das diferenças finitas. Os resultados estão em acordo qualitativo com os reportados por outros autores. Vale destacar que foi obtida uma melhora significativa para campos magnéticos fracos.

No último caso, em relação aos cálculos para semicondutores com massa anisotrópica dopados com impurezas doadoras rasas, foi verificada a boa qualidade dos resultados numéricos mediante comparação com dados experimentais do silício dopado com fósforo sob campos magnéticos até 30 T. Um bom acordo foi obtido pelo fato de ter aumentado o número de parâmetros variacionais, no método de Rayleigh-Ritz, em comparação com trabalhos prévios ^{107, 109}, bem como pelo uso de vários pontos iniciais no processo de otimização.

Algumas extensões naturais do trabalho apresentado são:

- Aplicar o método de diferenças finitas para pontos quânticos esféricos com impurezas doadoras fora do centro do ponto;
- Calcular e analisar os estados da banda de valência para pontos quânticos esféricos CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂;
- Incluir os efeitos da interação elétron-fônon em pontos quânticos sob campos externos;
- Analisar a densidade de probabilidade para pontos quânticos multicamadas na presença de campos externos;
- Calcular os estados eletrônicos em pontos quânticos sob campos magnético e elétrico não paralelos;
- Investigar pontos quânticos com materiais anisotrópicos;
- Investigar o efeito que tem a quantidade de carga da impureza nos estados de dois elétrons confinados num plano sob campo magnético. Também pode ser estudado como a forma do potencial de interação elétron-impureza;
- Estender o método de diferenças finitas no problema D^- para momentos angulares não nulos e incluir efeitos da interação spin-campo e da interação spin-órbita;
- Investigar o sistema D^- em pontos quânticos multicamadas;

- Utilizar os códigos desenvolvidos no tratamento do problema D^- para investigar o caso de dois elétrons confinados num disco de barreira infinita;
- Aplicar o método Rayleigh-Ritz em diferentes semicondutores anisotrópicos como, por exemplo, o germânio, bem como considerar o campo magnético aplicado em outras direções;
- Modificar as funções tentativas nos cálculos variacionais de semicondutores anisotrópicos sob campo magnético, por exemplo, usando as funções de Sturm¹⁰⁶;
- Otimizar o *gauge* do campo magnético nos cálculos envolvendo semicondutores anisotrópicos;
- No tratamento dos estados de impureza em silício, incluir efeitos de acoplamento entre vales da banda de condução e efeitos da célula central.

Finalmente, espera-se que os resultados e perspectivas apresentados nesta Tese contribuam para uma compreensão mais completa de sistemas eletrônicos e ópticos de interesse na área de Ciências e Tecnologia de Materiais.

Apêndice A

Método de extrapolação de Richardson

O inglês Lewis Fry Richardson (1881 - 1953) introduziu um método de cálculo numérico que hoje é denominado “extrapolação de Richardson”. Este método pode ser utilizado em problemas cuja precisão está associada ao número de divisões de um determinado intervalo. Se um intervalo de comprimento L é uniformemente dividido em n partes, então o passo é dado por $h = L/n$. Aumentar o número de divisões implica em diminuir o valor de h , conforme a Figura A.1:

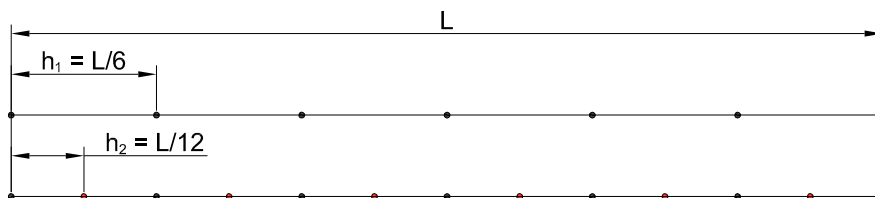


Figura A.1: Passos h_1 e h_2 para $n_1 = 6$ e $n_2 = 12$, respectivamente.

Com o objetivo de melhorar a precisão dos cálculos, a estratégia usual é aumentar n (diminuir h), tanto quanto os recursos computacionais permitam, no tempo disponível. Acontece que muitas vezes o resultado fica relativamente longe do limite para $n \rightarrow \infty$. Em poucas palavras, a extrapolação de Richardson consiste em estimar o limite a partir de resultados para valores finitos de n (h).

Segundo Chabert *et al.*¹²³, em 1911, baseando-se no trabalho de Huygens de 1654, Richardson estabeleceu formalmente o método, e retomou o trabalho em 1927, ao publicar o artigo intitulado “The Deferred Approach to the Limit”¹²⁴. Neste artigo, mais detalhado

que o primeiro, Richardson propõe a seguinte expansão assintótica:

$$\phi(x, h) = f(x) + h^2 f_2(x) + h^4 f_4(x) + h^6 f_6(x) + \dots, \quad (\text{A.1})$$

em que x resume outros parâmetros de cálculo, independente do número de divisões do intervalo.

Na equação (A.1), se $h \rightarrow 0$, então $\phi(x, h) \rightarrow f(x)$. Além disso, se $h_2 \ll h_1$, então $\phi(x, h_2)$ terá melhor aproximação em relação à $f(x)$ ao comparar com $\phi(x, h_1)$. O interessante é que, a partir dessas aproximações, é possível encontrar uma aproximação ainda melhor para $f(x)$. Para isso, são considerados os passos h_1 e h_2 , aplicados na equação (A.1)

$$\phi(x, h_1) = f(x) + h_1^2 f_2(x) + h_1^4 f_4(x) + h_1^6 f_6(x) + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$\phi(x, h_2) = f(x) + h_2^2 f_2(x) + h_2^4 f_4(x) + h_2^6 f_6(x) + \dots \quad (\text{A.3})$$

Para eliminar os termos que contém a função $f_2(x)$, que geralmente é desconhecida, multiplica-se as equações (A.2) e (A.3) por h_2^2 e h_1^2 , respectivamente, o que resulta em:

$$h_2^2 \phi(x, h_1) = h_2^2 f(x) + h_2^2 h_1^2 f_2(x) + h_2^2 h_1^4 f_4(x) + h_2^2 h_1^6 f_6(x) + \dots \quad (\text{A.4})$$

$$h_1^2 \phi(x, h_2) = h_1^2 f(x) + h_1^2 h_2^2 f_2(x) + h_1^2 h_2^4 f_4(x) + h_1^2 h_2^6 f_6(x) + \dots \quad (\text{A.5})$$

em que os passos h_1 e h_2 são considerados pequenos. Assim, ao subtrair a equação (A.4) da (A.5) obtemos:

$$f(x) = f_R(x, h_1, h_2) \overbrace{-h_1^2 h_2^2 f_4(x) - h_1^2 h_2^2 (h_1^2 + h_2^2) f_6(x) - \dots}^{O(h^4)}, \quad (\text{A.6})$$

em que $h = \sqrt{h_1 h_2}$ e

$$f_R(x, h_1, h_2) = \frac{h_2^2 \phi(x, h_1) - h_1^2 \phi(x, h_2)}{(h_2^2 - h_1^2)}, \quad (\text{A.7})$$

é denominada de “extrapolação quadrática de Richardson” e está mais próxima de $f(x)$ se comparada com $\phi(x, h_1)$ e $\phi(x, h_2)$.

Para ilustrar a eficiência deste método, Richardson utilizou a ideia do método de

Archimedes para encontrar o perímetro de uma circunferência de raio unitário $x = 1$. Na Figura A.2, o passo está relacionado com a divisão do perímetro representado em linha tracejada, desta forma: $h_1 = \frac{1}{4}$ e $h_2 = \frac{1}{6}$ de volta. Os valores $\phi(1, h_1) = 4\sqrt{2} \approx 5.6568$ e $\phi(1, h_2) = 6$ correspondem ao perímetro do quadrado e do hexágono, respectivamente.

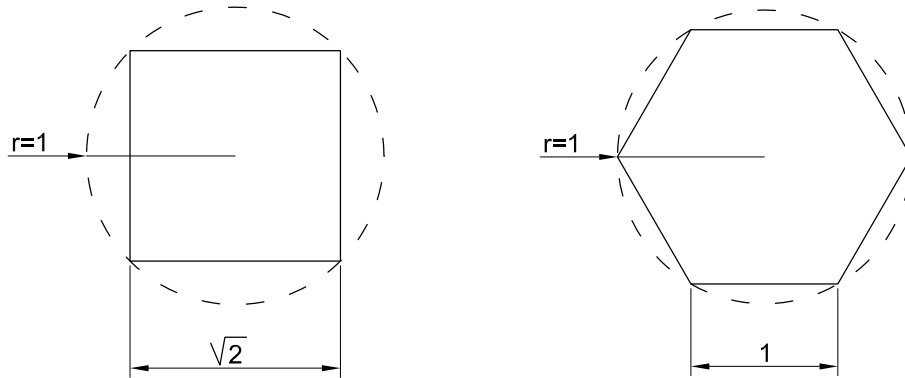


Figura A.2: Quadrado e hexágono inscritos na circunferência unitária.

Substituindo os valores supracitados de h e ϕ na equação (A.7) tem-se

$$f(1) \approx f_R(1, 1/4, 1/6) = \frac{\left(\frac{1}{6}\right)^2 5.6568 - \left(\frac{1}{4}\right)^2 6}{\left(\frac{1}{6}\right)^2 - \left(\frac{1}{4}\right)^2} \approx 6.27456. \quad (\text{A.8})$$

Esta é uma boa aproximação do perímetro da circunferência unitária. Comparado com o valor exato de $f(x) = 2\pi \approx 6.2831$ tem-se um erro relativo de -0.00137276 .

De maneira indireta, a combinação linear na equação (A.7) é equivalente ao procedimento de encontrar os parâmetros a e b para que a expressão $\phi = ah^2 + b$ se ajuste melhor a dois pontos que, neste caso, são: $(\frac{1}{4}, 4\sqrt{2})$ e $(\frac{1}{6}, 6)$.

No gráfico da Figura A.3, o número de lados do polígono aumenta da direita para esquerda e o limite $h \rightarrow 0$ corresponde à circunferência, que pode ser vista como um polígono regular de infinitos lados, com perímetro aproximado por $g(0) = 6.27456$. Este é o valor encontrado na equação (A.8).

Em caso da expansão assintótica de $\phi(x, h)$, dada pela equação (A.1), possuir potências não exclusivamente pares, o princípio apresentado por Richardson pode ser adaptado. Isso ocorre, por exemplo, ao utilizar esta extrapolação para acelerar a convergência da solução da Equação de Schrödinger independente do tempo, resolvida pelo método de diferenças finitas¹²⁵. Neste caso, o gráfico apresentado na Figura A.3 terá como abscissa o inverso do número de pontos e como ordenadas o valor da energia. Calcula-se o mesmo problema para dois ou mais passos diferentes. Assim, é possível definir uma função $g(h)$,

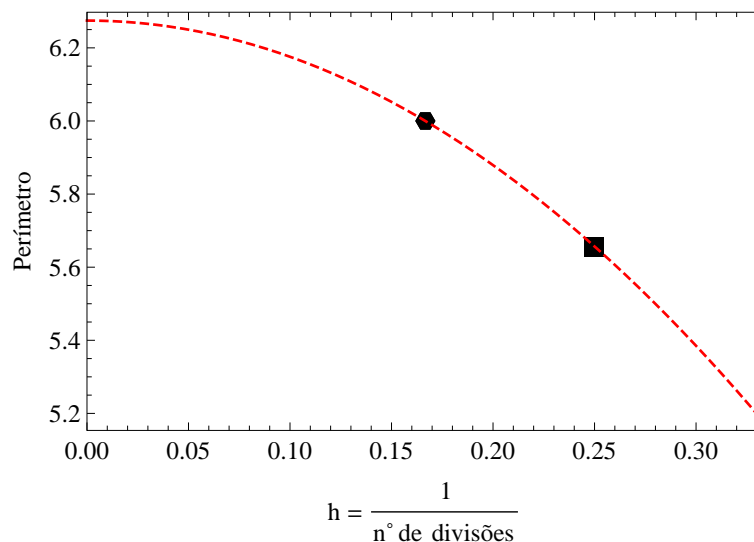


Figura A.3: Gráfico da função $g(h) = 6.27456 - 9.88416h^2$ (linha tracejada) que é aquela, da forma $ah^2 + b$, que melhor se ajusta aos dois pontos $(\frac{1}{4}, 4\sqrt{2})$ e $(\frac{1}{6}, 6)$, representados pelo quadrado e hexágono, respectivamente.

não necessariamente da forma $ah^2 + b$, que melhor se ajuste a estes pontos. Quando isso ocorre, $g(0)$ é um valor mais próximo da energia exata, do que as energias resultantes dos cálculos com passos diferentes.

Nos Capítulos 2 e 3, o método de extrapolação de Richardson é usado sistematicamente.

Apêndice B

Método variacional para a equação de Schrödinger

Problemas que envolvem a localização de valores extremos de funcionais, ou seja, máximos ou mínimos de quantidades que dependem de uma ou mais funções, é chamado problema variacional¹⁰³. No caso da Mecânica Quântica, o método variacional é largamente utilizado para estimar a energia do estado fundamental E_0 e também dos estados excitados.^{115, 126, 94, 127, 128}

Para exemplificar, o método variacional será aplicado no problema do oscilador harmônico quântico unidimensional, cujo operador Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2 x^2}_{V(x)}, \quad (\text{B.1})$$

onde $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ é o potencial parabólico, ω é frequência angular, \hbar é a constante de Planck reduzida e m é a massa da partícula.

Expressando a distância e energia em unidades de $\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ e $\hbar\omega$, respectivamente; o Hamiltoniano, dado pela equação (B.1), assume a seguinte forma adimensional

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2. \quad (\text{B.2})$$

Há um conjunto de soluções ortonormais para

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (\text{B.3})$$

com $n \in \mathbb{N}$, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, tais que $\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}$, onde

$$\delta_{n,n'} = \begin{cases} 0 & \text{se } n \neq n' \\ 1 & \text{se } n = n' \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

é a função denominada delta de Kronecker. A solução exata para o referido problema é exibida na Tabela B.1.

Tabela B.1: Funções de onda $\psi_n(x)$ e energias E_n correspondentes à solução exata do problema do oscilador harmônico quântico unidimensional, onde $H_n(x)$ é o polinômio de Hermite de grau n .

Nível (n)	$\psi_n(x)$ exata	E_n exata
0	$\frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{\pi}}$	0.5
1	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} x$	1.5
2	$\frac{e^{-\frac{x^2}{2}} (4x^2 - 2)}{2\sqrt{2}\sqrt{\pi}}$	2.5
n	$\frac{e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)}{\sqrt{\pi}\sqrt{2^n n!}}$	$n + \frac{1}{2}$

De maneira geral, para estimar E_n e ψ_n , o método variacional consiste em minimizar o seguinte funcional

$$\varepsilon_n(\alpha) = \frac{\langle \phi_n(x, \alpha) | \hat{H} | \phi_n(x, \alpha) \rangle}{\langle \phi_n(x, \alpha) | \phi_n(x, \alpha) \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(x, \alpha) \hat{H} \phi_n(x, \alpha) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(x, \alpha) \phi_n(x, \alpha) dx}, \quad (\text{B.5})$$

em que $*$ denota o complexo conjugado e ϕ_n depende de x e de um conjunto α de parâmetros, e possui as principais características de ψ_n (simetria, localização, ortogonalidade). Na equação (B.5), tem-se as seguintes possibilidades:

$$\text{Se a função tentativa não é a solução exata, então } \varepsilon_n > E_n; \quad (\text{B.6})$$

$$\text{Se a função tentativa é a solução exata, então } \varepsilon_n = E_n. \quad (\text{B.7})$$

Assim, o mínimo de $\varepsilon_n(\alpha)$ em relação aos parâmetros variacionais α fornece uma estimativa de E_n . Além disso, a forma da função tentativa $\phi_n(x, \alpha)$, para os mesmos parâmetros que minimizaram $\varepsilon_n(\alpha)$, é uma aproximação de ψ_n .

Se a função tentativa $\phi_0(x, \alpha)$ for a gaussiana $Ae^{-\alpha x^2}$, a minimização da equação (B.5) determinará o valor ótimo do parâmetro variacional $\alpha = 1/2$ e o fator $A = \pi^{-1/4}$ será responsável pela normalização. Ao substituir esses valores, α e A , na função tentativa, o resultado será a função de onda exata $\psi_0(x)$. Além disso, ε_0 será igual ao valor da energia exata $E_0 = 0.5$.

Contudo, nem sempre é conhecida a forma exata da função de onda. Desta maneira, considera-se a seguir duas funções tentativas

$$\phi_{0,1}(x) = \frac{A_{0,1}}{\left(\frac{x}{\alpha_{0,1}}\right)^2 + 1} \quad (\text{B.8})$$

e

$$\phi_{0,2}(x) = \frac{A_{0,2}}{\left(\frac{x}{\alpha_{0,2}}\right)^4 + 1}. \quad (\text{B.9})$$

Os funcionais, expressos pela equação (B.5), para as funções tentativas (B.8) e (B.9), são, respectivamente:

$$\varepsilon_{0,1}(\alpha_{0,1}) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{0,1}^*(x, \alpha_{0,1}) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi_{0,1}(x, \alpha_{0,1})}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \phi_{0,1}(x, \alpha_{0,1}) \right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{0,1}^*(x, \alpha_{0,1}) \phi_{0,1}(x, \alpha_{0,1}) dx} = \frac{\pi + 2\pi(\alpha_{0,1})^4}{4\pi(\alpha_{0,1})^2} \quad (\text{B.10})$$

e

$$\varepsilon_{0,2}(\alpha_{0,2}) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{0,2}^*(x, \alpha_{0,2}) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi_{0,2}(x, \alpha_{0,2})}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 \phi_{0,2}(x, \alpha_{0,2}) \right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{0,2}^*(x, \alpha_{0,2}) \phi_{0,2}(x, \alpha_{0,2}) dx} = \frac{5 + 2(\alpha_{0,2})^4}{12(\alpha_{0,2})^2}. \quad (\text{B.11})$$

A minimização dos funcionais (B.10) e (B.11) resulta nas estimativas da energia E_0 . Nestes casos, as energias estimadas são dadas por $\varepsilon_{0,1}(\alpha_{0,1}) \approx 0.707107$ e $\varepsilon_{0,2}(\alpha_{0,2}) \approx 0.527046$, quando $\alpha_{0,1} = \frac{1}{2^{1/4}}$ e $\alpha_{0,2} = \left(\frac{5}{2}\right)^{1/4}$. Mais uma vez, conforme a sentença (B.6), é conveniente observar que estas energias são maiores que a energia exata $E_0 = 0.5$.

Finalmente, com os valores $\alpha_{0,1}$ e $\alpha_{0,2}$ definidos, é necessário calcular os fatores $A_{0,1}$ e $A_{0,2}$, onde $A_{0,j} = \frac{1}{\sqrt{N_j}}$, com $N_j = \langle |\phi_{0,j}(x, \alpha)|^2 \rangle$. Estes fatores são responsáveis pela normalização das funções de onda e assumem as seguintes formas:

$$A_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{N_{0,1}}} = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_{0,1}^2(2^{-1/4})| dx}} = \frac{2^{5/8}}{\sqrt{\pi}} \approx 0.870099 \quad (\text{B.12})$$

e

$$A_{0,2} = \frac{1}{\sqrt{N_{0,2}}} = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_{0,2}^2 \left((5/2)^{1/4} \right) | dx}} = \frac{2 \cdot 2^{3/8}}{\sqrt[8]{5} \sqrt{3\pi}} \approx 0.690891. \quad (\text{B.13})$$

As soluções variacionais para o estado fundamental são apresentadas na Tabela B.2 e as funções de onda são comparadas com a solução exata na Figura B.1.

Tabela B.2: Funções de onda $\phi_{0,1}(x)$ e $\phi_{0,2}(x)$, após a minimização do funcional, na equação (B.5), e as respectivas energias $\varepsilon_{0,1}$ e $\varepsilon_{0,2}$ correspondentes ao estado fundamental.

$\phi_{0,1}(x)$	$\varepsilon_{0,1}$	$\phi_{0,2}(x)$	$\varepsilon_{0,2}$
$\frac{0.870099}{\sqrt{2x^2+1}}$	0.707107	$\frac{0.690891}{0.4x^4+1}$	0.527046

A Figura B.1 mostra a comparação entre as funções de onda, para o estado fundamental, exata e as calculadas mediante o método variacional, considerando duas soluções tentativas diferentes.

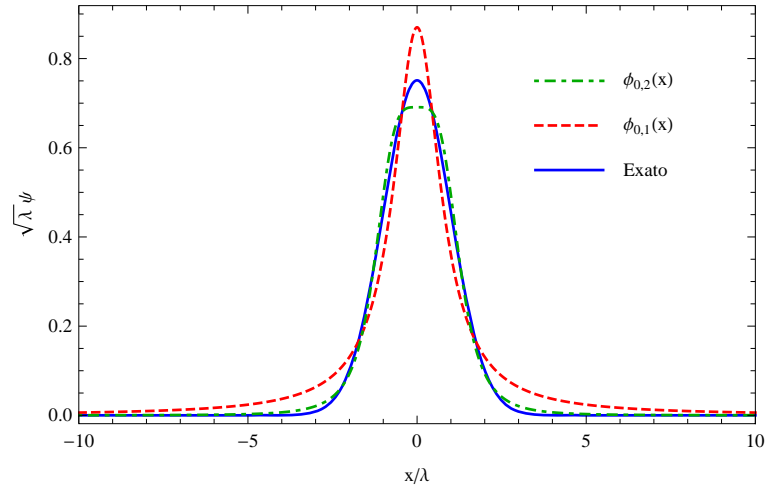


Figura B.1: Estado fundamental exato (linha contínua) e calculado mediante o método variacional (linhas tracejadas).

Uma vez estimada a função de onda do estado fundamental, como calcular os estados excitados? Uma das maneiras é impor a condição de ortogonalidade, ou seja, a função de onda exata para o 1^o estado excitado deve ser ortogonal à função de onda do estado fundamental. Ser ortogonal significa que a integral de $-\infty$ até ∞ , do produto de uma função pelo complexo-conjugado da outra, deve ser igual a zero. Pelo fato da solução exata ser simétrica, a ortogonalidade está garantida se a nova função tentativa for ímpar. Desta

forma, as funções tentativas para o 1^o estado excitado podem ser definidas de inúmeras maneiras. Uma das opções é definir a nova função tentativa a partir daquela do estado fundamental como o oposto da primeira derivada, outra maneira é multiplicar por uma função ímpar, por exemplo $f(x) = x$. No presente exemplo, as novas funções ortogonais ao estado fundamental são

$$\phi_{1,1}(x) = -\frac{d\phi_{0,1}(x)}{dx} \quad (\text{B.14})$$

e

$$\phi_{1,2}(x) = x \phi_{0,2}(x). \quad (\text{B.15})$$

De maneira análoga ao procedimento descrito para o estado fundamental, nas equações (B.8 - B.13), as soluções variacionais são calculadas e exibidas na Tabela B.3. As funções de onda variacionais para o 1^o estado excitado são comparadas com a solução exata, conforme Figura B.2.

Tabela B.3: Funções de onda $\phi_{1,1}(x)$ e $\phi_{1,2}(x)$, após a minimização do funcional, na equação (B.5), e as respectivas energias $\varepsilon_{1,1}$ e $\varepsilon_{1,2}$ correspondentes ao 1^o estado excitado.

$\phi_{1,1}(x)$	$\varepsilon_{1,1}$	$\phi_{1,2}(x)$	$\varepsilon_{1,2}$
$\frac{13.4526x}{(1.73205x^2+3.)^2}$	1.73205	$\frac{2.66633x}{x^4+3.}$	1.58771

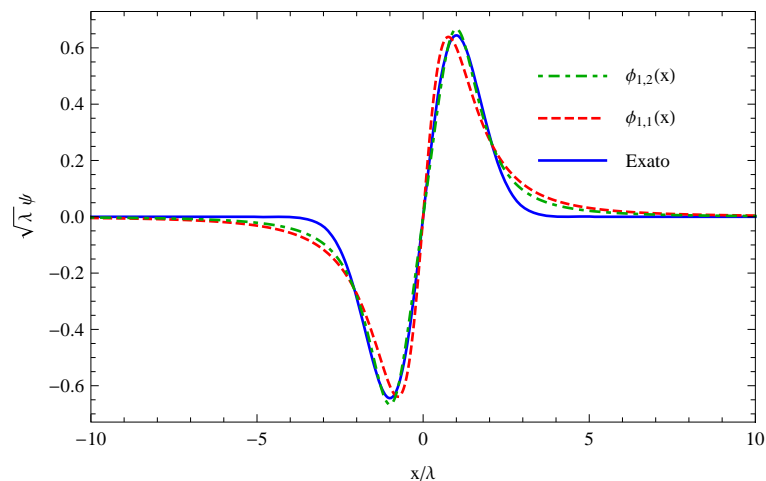


Figura B.2: 1^o estado excitado exato (linha contínua) e calculado mediante o método variacional (linhas tracejadas).

Exemplo similar à equação (B.1), com um potencial linear, pode ser encontrado na Ref. 129, que também discute sobre o método variacional e a relação de ortogonalidade

entre o estado fundamental e os estados excitados. Alternativas para definir a ortogonalidade das funções são abordadas na Ref. ¹³⁰.

No presente exemplo, é importante notar que a função tentativa para o 1^o estado excitado deve ser ortogonal à função de onda exata do estado fundamental ψ_0 . Isto é, não é suficiente exigir que a função tentativa para o 1^o estado excitado, ϕ_1 , seja ortogonal à função tentativa do estado fundamental, ϕ_0 . Essa preocupação em relação à ortogonalidade, torna-se mais delicada no cálculo do próximo nível excitado, pois o 2^o nível excitado exige uma função tentativa que seja ortogonal às funções de onda exatas dos dois níveis inferiores. Na falta das funções exatas, usa-se muitas vezes as funções tentativas, mas correndo o risco de obter energias inferiores às exatas.

Embora nosso exemplo contenha duas funções tentativas distintas, o 2^o nível excitado será detalhado apenas para a primeira delas. Para a segunda função tentativa são apresentados somente os resultados numéricos. Desta forma, considera-se a seguinte função tentativa para o 2^o nível excitado:

$$\phi_{2,1}(x, \alpha) = p \phi_{0,1}(x, \alpha) + q \alpha^2 \frac{d\phi_{1,1}(x, \alpha)}{dx} \quad (\text{B.16})$$

onde p e q são fatores responsáveis pela ortogonalidade e normalização. A função em (B.16) é automaticamente ortogonal à $\phi_{1,1}(x, \alpha)$. Ao impor que $\langle \phi_{2,1} | \phi_{0,1} \rangle = 0$, é possível expressar q em função de p

$$q = \frac{(2\sqrt{2}a^4 - 4a^2 + \sqrt{2})p}{4a^2 (\sqrt[4]{2}a - 1)^2}. \quad (\text{B.17})$$

Utilizando a equação (B.5), a energia em função de α pode ser expressa por:

$$\varepsilon_{2,1}(\alpha) = \frac{52a^8 + 24 \cdot 2^{3/4}a^7 + 20\sqrt{2}a^6 + 8\sqrt[4]{2}a^5 + 60a^4 + 132 \cdot 2^{3/4}a^3 + 246\sqrt{2}a^2 + 180\sqrt[4]{2}a + 45}{(56a^6 + 16 \cdot 2^{3/4}a^5 + 56\sqrt{2}a^4 + 48\sqrt[4]{2}a^3 + 12a^2)} \quad (\text{B.18})$$

Minimizando a equação (B.18), obtém-se $\varepsilon_{2,1}(\alpha_{2,1}) \approx 3.14954$, em que $\alpha_{2,1} \approx 1.45557$. Para que a função esteja normalizada $\langle \phi_{2,1} | \phi_{2,1} \rangle = 1$. Essa igualdade é satisfeita quando $p = -0.458677$.

As soluções variacionais são exibidas na Tabela B.3. As funções de onda variacionais para o 2^o estado excitado são comparadas com a solução exata, conforme Figura B.2.

A minimização da energia é o procedimento usual, contudo existem outras formas de

Tabela B.4: Funções de onda $\phi_{2,1}(x)$ e $\phi_{2,2}(x)$, após a minimização do funcional, equação (B.5), e as respectivas energias $\varepsilon_{2,1}$ e $\varepsilon_{2,2}$ correspondentes ao 2^o estado excitado.

$\phi_{2,1}(x)$	$\varepsilon_{2,1}$	$\phi_{2,2}(x)$	$\varepsilon_{2,2}$
$\frac{-0.102183x^4 - 2.04964x^2 + 0.683048}{(0.471993x^2 + 1.)^3}$	3.14954	$\frac{0.356774 - 0.710407x^4}{(0.235756x^4 + 1.)^2}$	2.77785

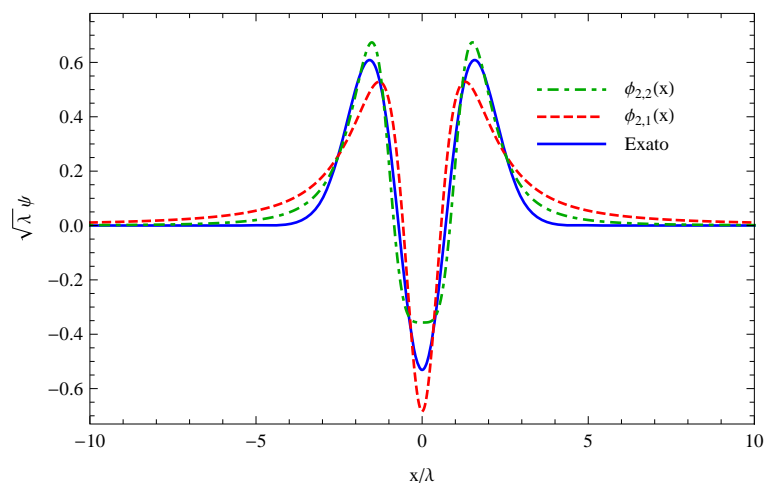


Figura B.3: 2^o estado excitado exato (linha contínua) e calculado mediante o método variacional (linhas tracejadas).

abordar o problema variacional, por exemplo, que envolvem a minimização da variância de energia¹³¹.

Pode-se observar que a precisão dos resultados do método variacional depende da escolha da função tentativa. Uma forma de melhorar os resultados é incluir vários parâmetros, embora isto pode complicar a otimização do funcional.

Quando a função tentativa é uma combinação linear de funções ortogonais fixas, os coeficientes da combinação são os parâmetros variacionais. Nesse caso, a minimização da energia leva no problema de autovalores para o Hamiltoniano representado na base de funções utilizada. Os autovalores dessa matriz fornecem estimativas das energias e os autovetores, os coeficientes de cada combinação linear. Quando o conjunto de funções ortogonais depende de um ou mais parâmetros adicionais, os autovalores da matriz são funções desses parâmetros e técnicas de otimização não linear devem ser usadas. Este é o caso do método de Rayleigh-Ritz¹¹⁵ que é usado nos Capítulos 3 e 4.

Problemas mais simples, resolvido mediante o método variacional Rayleigh-Ritz, como o de uma partícula dentro de uma caixa pode ser encontrado na Ref. 132, que

utiliza o programa Octave⁵¹ para desenvolver os cálculos numéricos. Na Ref. 133 o método é aplicado para o oscilador não harmônico.

Apêndice C

Elementos de matriz da interação elétron-elétron

A integral $W_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)}$, descrita pela equação (3.37), é calculada utilizando a seguinte identidade bidimensional¹³⁴

$$\frac{2}{|\vec{r}|} = \frac{1}{\pi} \left\langle \frac{e^{-i\vec{r}\cdot\vec{q}}}{q} \right\rangle_{\vec{q}}. \quad (\text{C.1})$$

Portanto,

$$W_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)} = \frac{1}{\pi b} \left\langle \frac{Q_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)}(\vec{q})}{q} \right\rangle_{\vec{q}}, \quad (\text{C.2})$$

onde

$$\begin{aligned} Q_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)}(\vec{q}) &= \langle \psi_{n_1}^{(m_1)}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}^{(m_2)}(\vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/b} | \psi_{n_3}^{(m_3)}(\vec{r}_1) \psi_{n_4}^{(m_4)}(\vec{r}_2) \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \\ &= G_{(n_1, n_3)}^{(m_1, m_3)}(\vec{q}) G_{(n_2, n_4)}^{(m_2, m_4)}(-\vec{q}), \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

com

$$\begin{aligned} G_{n, n'}^{(m, m')}(\vec{q}) &= \langle \psi_n^{(m)}(\vec{r}) | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}/b} | \psi_{n'}^{(m')}(\vec{r}) \rangle_{\vec{r}} \\ &= \int_0^{+\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(m' - m)\phi + qr \cos(\phi - \phi_{\vec{q}})/b]} d\phi \right] R_n^{(\mu)}(r) R_{n'}^{(m')}(r) r dr \\ &= e^{-i(m - m')\phi_{\vec{q}}} J_{n, n'}^{(m, m')}(q). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Aqui

$$\begin{aligned}
J_{n,n'}^{(m,m')}(q) &= i^{m-m'} \int_0^{+\infty} J_{m-m'}(qr/b) R_n^{(m)}(r) R_{n'}^{(m')}(r) r \, dr \\
&= i^{m-m'} \int_0^{+\infty} J_{m-m'}(qx) r_n^{(m)}(x) r_{n'}^{(m')}(x) x \, dx \\
&= A_n^{(m)} A_{n'}^{(m')} \Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q),
\end{aligned} \tag{C.5}$$

com

$$\begin{aligned}
\Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q) &= i^{m-m'} \int_0^{+\infty} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right)^{|m|+|m'|} e^{-\frac{x^2}{2}} L_n^{(|m|)} \left(\frac{x^2}{2} \right) L_{n'}^{(|m'|)} \left(\frac{x^2}{2} \right) J_{m-m'}(qx) x \, dx \\
&= 2i^{m-m'} \int_0^{+\infty} t^{|m|+|m'|+1} e^{-t^2} L_n^{(|m|)}(t^2) L_{n'}^{(|m'|)}(t^2) J_{m-m'}(qt\sqrt{2}) \, dt.
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Desde que $J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x)$, nota-se que

$$\Omega_{n,n'}^{(-m,-m')}(q) = \Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q). \tag{C.7}$$

Em seguida, são tratados separadamente os casos (i) $mm' \leq 0$ e (ii) $mm' \geq 0$. Por um lado, no caso (i), pode-se utilizar a fórmula (5) da Ref. 135 para escrever

$$\begin{aligned}
\Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q) &= 2i^{|m|+|m'|} \int_0^{+\infty} t^{|m|+|m'|+1} e^{-t^2} L_n^{(|m|)}(t^2) L_{n'}^{(|m'|)}(t^2) J_{|m|+|m'|}(qt\sqrt{2}) \, dt \\
&= (-1)^{n-n'} \left(\frac{iq}{\sqrt{2}} \right)^{|m|+|m'|} e^{-\frac{q^2}{2}} L_n^{(|m'|-n+n')} \left(\frac{q^2}{2} \right) L_{n'}^{(|m|+n-n')} \left(\frac{q^2}{2} \right).
\end{aligned} \tag{C.8}$$

Por outro lado, no caso (ii), temos

$$\Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q) = 2i^{|m|-|m'|} \int_0^{+\infty} t^{|m|+|m'|+1} e^{-t^2} L_n^{(|m|)}(t^2) L_{n'}^{(|m'|)}(t^2) J_{|m|-|m'|}(qt\sqrt{2}) \, dt. \tag{C.9}$$

Parece que não há, na literatura, uma fórmula pronta para utilizar neste caso. No entanto, podemos usar a identidade

$$x^m L_n^{(m)}(x) = (-1)^m \frac{(n+m)!}{n!} L_{n+m}^{(-m)}(x) \tag{C.10}$$

para obter

$$\begin{aligned}\Omega_{n,n'}^{(m,m')}(q) &= \frac{2i^{|m|+|m'|}}{[A_{n'}^{(m')}]^2} \int_0^{+\infty} t^{|m|-|m'|+1} e^{-t^2} L_n^{(|m|)}(t^2) L_{n'+|m'|}^{(-|m'|)}(t^2) J_{|m|-|m'|}(qt\sqrt{2}) dt \\ &= \frac{(-1)^{n-n'}}{[A_{n'}^{(m')}]^2} \left(\frac{iq}{\sqrt{2}}\right)^{|m|-|m'|} e^{-\frac{q^2}{2}} L_n^{(-n+n')} \left(\frac{q^2}{2}\right) L_{n'+|m'|}^{(|m|+n-|m'|-n')} \left(\frac{q^2}{2}\right),\end{aligned}\quad (\text{C.11})$$

onde usamos fórmula (5) da Ref. 135.

Assim, a equação (C.3) torna-se

$$Q_{n_1,n_2,n_3,n_4}^{(m_1,m_2,m_3,m_4)}(\vec{q}) = e^{-i[(m_1-m_3)\phi_{\vec{q}}+(m_2-m_4)\phi_{-\vec{q}}]} J_{n_1,n_3}^{(m_1,m_3)}(q) J_{n_2,n_4}^{(m_2,m_4)}(q). \quad (\text{C.12})$$

Levamos em conta $m_1 = (M - \mu)/2$, $m_2 = (M + \mu)/2$, $m'_1 = (M - \mu')/2$, $m'_2 = (M + \mu')/2$, onde $M \leq 0$, $\mu \geq 0$ e $\mu' \geq 0$ têm a mesma paridade, com $\mu \geq \mu'$. Além disso, para nossos propósitos, seja $(m_3, m_4) = (m'_1, m'_2)$ ou $(m_3, m_4) = (m'_2, m'_1)$. Assim, $m_1 + m_2 = m_3 + m_4 = M$ e podemos escrever

$$Q_{n_1,n_2,n_3,n_4}^{(m_1,m_2,m_3,m_4)}(\vec{q}) = (-1)^{m_2-m_4} J_{n_1,n_3}^{(m_1,m_3)}(q) J_{n_2,n_4}^{(m_2,m_4)}(q) \quad (\text{C.13})$$

e

$$W_{n_1,n_2,n_3,n_4}^{(m_1,m_2,m_3,m_4)} = \frac{2(-1)^{m_2-m_4}}{b} \int_0^{+\infty} J_{n_1,n_3}^{(m_1,m_3)}(q) J_{n_2,n_4}^{(m_2,m_4)}(q) dq. \quad (\text{C.14})$$

Nota-se que $m_1 \leq m'_1 \leq 0$, enquanto os sinais de m_2 e m'_2 dependem da relação entre $|M|$, μ e μ' . Devemos lidar com três casos: (I) $m'_2 \leq m_2 \leq 0$ para $\mu' \leq \mu \leq |M|$, (II) $m'_2 \leq 0 \leq m_2$ para $\mu' \leq |M| \leq \mu$ e (III) $0 \leq m'_2 \leq m_2$ para $|M| \leq \mu' \leq \mu$. Vamos analisar o sinal de $m_1 m_3$ e $m_2 m_4$ em cada caso:

(I) quando $\mu' \leq \mu \leq |M|$, se $(m_3, m_4) = (m'_1, m'_2)$ ou $(m_3, m_4) = (m'_2, m'_1)$, obtêm-se $m_1 m_3 \geq 0$ e $m_2 m_4 \geq 0$.

(II) quando $\mu' \leq |M| \leq \mu$, se $(m_3, m_4) = (m'_1, m'_2)$ ou $(m_3, m_4) = (m'_2, m'_1)$, obtêm-se $m_1 m_3 \geq 0$ e $m_2 m_4 \leq 0$.

(III) quando $|M| \leq \mu' \leq \mu$, obtêm-se $m_1 m_3 \geq 0$ e $m_2 m_4 \geq 0$ [$m_1 m_3 \leq 0$ e $m_2 m_4 \leq 0$] para $(m_3, m_4) = (m'_1, m'_2)$ [($m_3, m_4) = (m'_2, m'_1)$].

Para obter uma fórmula para $W_{n_1,n_2,n_3,n_4}^{(m_1,m_2,m_3,m_4)}$, considera-se três possíveis casos (a) $m_1 m_3 \geq 0$ e $m_2 m_4 \geq 0$, (b) $m_1 m_3 \geq 0$ e $m_2 m_4 \leq 0$ e (c) $m_1 m_3 \leq 0$ e $m_2 m_4 \leq 0$:

(a) Utiliza-se a equação (C.11) para obter

$$W_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)} = (-1)^{n_1 + n_2 - n_3 - n_4} i^{|m_1| - |m_2| - |m_3| + |m_4|} \frac{2 A_{n_1}^{(m_1)} A_{n_2}^{(m_2)}}{b A_{n_3}^{(m_3)} A_{n_4}^{(m_4)}} \times \\ \times I_{n_1, n_3 + |m_3|, n_2, n_4 + |m_4|}^{-n_1 + n_3, |m_1| + n_1 - |m_3| - n_3, -n_2 + n_4, |m_2| + n_2 - |m_4| - n_4} \left(\frac{|m_1| + |m_2| - |m_3| - |m_4|}{2} \right), \quad (\text{C.15})$$

onde

$$I_{n_1, \dots, n_K}^{(\mu_1, \dots, \mu_K)}(\sigma) = \int_0^{+\infty} e^{-q^2} \left(\frac{q^2}{2} \right)^\sigma \prod_{p=1}^K L_{n_p}^{(\mu_p)} \left(\frac{q^2}{2} \right) dq. \quad (\text{C.16})$$

Tendo em conta a expansão de energia dos polinômios associados de Laguerre⁹⁵, ou seja,

$$L_n^{(\mu)}(x) = \sum_{k=0}^n \binom{n + \mu}{n - k} \frac{(-x)^k}{k!}, \quad (\text{C.17})$$

obtemos

$$I_{n_1, \dots, n_K}^{(\mu_1, \dots, \mu_K)}(\sigma) = \sqrt{\pi} \sum_{k_1=0}^{n_1} \dots \sum_{k_P=0}^{n_P} I_{k_1 + \dots + k_P + \sigma} \prod_{p=1}^P \binom{n_p + \mu_p}{n_p - k_p} \frac{(-1)^{k_p}}{k_p!}, \quad (\text{C.18})$$

com

$$I_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-q^2} \left(\frac{q^2}{2} \right)^k dq. \quad (\text{C.19})$$

Para $k = 0$ esta integral é $I_0 = \frac{1}{2}$. Além disso, para $k \geq 1$, a integral satisfaz a seguinte relação de recorrência

$$I_k = \frac{2k - 1}{4} I_{k-1}. \quad (\text{C.20})$$

Portanto, podemos escrever

$$I_k = \frac{(2k - 1)!!}{2^{2k+1}}. \quad (\text{C.21})$$

(b) utilizam-se as equações (C.8) e (C.11) para obter

$$\begin{aligned}
W_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)} &= (-1)^{n_1 + n_2 - n_3 - n_4} i^{|m_1| - |m_2| - |m_3| - |m_4|} \frac{2 A_{n_1}^{(m_1)} A_{n_2}^{(m_2)} A_{n_4}^{(m_4)}}{b A_{n_3}^{(m_3)}} \times \\
&\times I_{n_1, n_3 + |m_3|, n_2, n_4}^{-n_1 + n_3, |m_1| + n_1 - |m_3| - n_3, |m_4| - n_2 + n_4, |m_2| + n_2 - n_4} \left(\frac{|m_1| + |m_2| - |m_3| + |m_4|}{2} \right).
\end{aligned} \tag{C.22}$$

(c) utiliza-se a equação (C.8) para obter

$$\begin{aligned}
W_{n_1, n_2, n_3, n_4}^{(m_1, m_2, m_3, m_4)} &= (-1)^{n_1 + n_2 - n_3 - n_4} i^{|m_1| - |m_2| + |m_3| - |m_4|} \frac{2 A_{n_1}^{(m_1)} A_{n_2}^{(m_2)} A_{n_3}^{(m_3)} A_{n_4}^{(m_4)}}{b} \times \\
&\times I_{n_1, n_3, n_2, n_4}^{|m_3| - n_1 + n_3, |m_1| + n_1 - n_3, |m_4| - n_2 + n_4, |m_2| + n_2 - n_4} \left(\frac{|m_1| + |m_2| + |m_3| + |m_4|}{2} \right).
\end{aligned} \tag{C.23}$$

Apêndice D

Diferenças finitas em malhas não uniformes

O método de diferenças finitas é um procedimento numérico para resolver equações diferenciais. De maneira geral, consiste na divisão do domínio computacional mediante pontos (nós) e na substituição das derivadas, presentes na equação diferencial, por aproximações que envolvam os nós vizinhos. Contudo, para os nós localizados nas fronteiras, é necessário uma análise especial, uma vez que o domínio computacional restringe a quantidade dos seus vizinhos mais próximos.

Quando a divisão do domínio computacional é equidistante, ou seja, possui um passo constante, obtêm-se uma malha uniforme. Assim, as aproximações das derivadas têm expressões mais simples ao compará-las com as das malhas não uniformes. Mesmo com formas mais complexas, em algumas situações, é conveniente utilizar malhas não uniformes, pois torna-se possível obter soluções mais precisas em um tempo computacional reduzido.

As situações especiais, em que é conveniente utilizar malhas não uniformes, ocorrem quando uma determinada região, do domínio computacional, possui uma variação muito grande (por exemplo um comportamento exponencial). Esta região exige um refinamento da malha, porém no lugar de refinar toda a malha, inserindo mais nós, é conveniente permanecer com a mesma quantidade de nós e distribuí-los com mais frequência nas regiões que necessitam do refinamento.

No presente apêndice será exibido como calcular as aproximações das derivadas em malhas não uniformes.

D.1 Aproximação das derivadas em malhas não uniformes

As aproximações das derivadas mediante diferenças em malhas não uniformes utilizadas neste trabalho podem ser encontradas no artigo de Rivas¹³⁶ e Khodier¹³⁷. Essas aproximações são deduzidas utilizando a interpolação por polinômios ou através da expansão de Taylor.

Em ambas abordagens, para simplificar a notação, será considerada apenas a direção r . Nestes cálculos, considera-se a malha não uniforme apresentada na Figura D.1, e as seguintes definições:

$$h_1 = \rho_j - \rho_{j-1}, \quad (\text{D.1})$$

$$h_2 = \rho_{j+1} - \rho_j, \quad (\text{D.2})$$

$$f_j = f(\rho_j). \quad (\text{D.3})$$

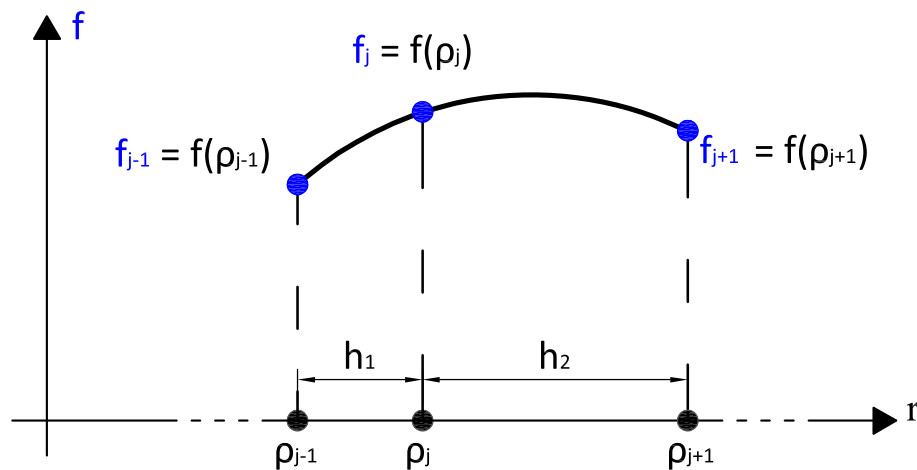


Figura D.1: Pontos posterior e anterior a ρ_j numa malha não uniforme na direção r .

Se $h_1 = h_2$, então a malha é localmente uniforme em ρ_j e, conseqüentemente, as aproximações das derivadas correspondem às definições convencionais.

D.1.1 Interpolação por polinômios do 2^o grau.

Nesta primeira abordagem, o valor das derivadas em relação a r podem ser calculadas através de uma interpolação por polinômio de 2^o grau, o qual é convenientemente escrito

$$f(r) = a(r - \rho_j)^2 + b(r - \rho_j) + f_j. \quad (\text{D.4})$$

Nesse polinômio $f(\rho_j) = f_j$, enquanto os valores de f nos pontos anterior e posterior a ρ_j são, respectivamente, expressos por

$$f(\rho_{j-1}) = f_{j-1} = ah_1^2 - bh_1 + f_j \quad (\text{D.5})$$

e

$$f(\rho_{j+1}) = f_{j+1} = ah_2^2 + bh_2 + f_j. \quad (\text{D.6})$$

A derivada do polinômio (D.4) em relação a r é dada por

$$\frac{df}{dr}(r) = 2a(r - \rho_j) + b. \quad (\text{D.7})$$

Para determinar o valor de a das equações anteriores, multiplica-se (D.5) e (D.6) por h_2 e h_1 , respectivamente; resultando em

$$h_2 f_{j-1} = ah_1^2 h_2 - bh_1 h_2 + h_2 f_j \quad (\text{D.8})$$

e

$$h_1 f_{j+1} = ah_2^2 h_1 + bh_2 h_1 + h_1 f_j. \quad (\text{D.9})$$

Somando (D.8) e (D.9) obtém-se:

$$h_2 f_{j-1} + h_1 f_{j+1} = ah_1 h_2 (h_1 + h_2) + (h_1 + h_2) f_j \quad (\text{D.10})$$

e, portanto,

$$a = \frac{h_2 f_{j-1} - (h_1 + h_2) f_j + h_1 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.11})$$

Para calcular b multiplica-se as equações (D.5) e (D.6) por $-h_2^2$ e h_1^2 , respectivamente,

resultando em:

$$-h_2^2 f_{j-1} = -ah_1^2 h_2^2 + bh_1 h_2^2 - h_2^2 f_j \quad (\text{D.12})$$

e

$$h_1^2 f_{j+1} = ah_2^2 h_1^2 + bh_2 h_1^2 + h_1^2 f_j. \quad (\text{D.13})$$

Somando as equações (D.12) e (D.13) temos:

$$h_1^2 f_{j+1} - h_2^2 f_{j-1} = bh_1 h_2 (h_1 + h_2) + f_j (h_1^2 - h_2^2) \quad (\text{D.14})$$

e, daí,

$$b = \frac{-h_2^2 f_{j-1} + f_j (h_2^2 - h_1^2) + h_1^2 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.15})$$

Com a e b definidos pelas equações (D.11) e (D.15), respectivamente, a equação (D.7) torna-se

$$\frac{df}{dr}(r) = 2 \left(\frac{\overbrace{h_2 f_{j-1} - (h_1 + h_2) f_j + h_1 f_{j+1}}^a}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)} \right) (r - \rho_j) + \frac{\overbrace{-h_2^2 f_{j-1} + f_j (h_2^2 - h_1^2) + h_1^2 f_{j+1}}^b}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.16})$$

Para o argumento $r = \rho_{j-1}$ o termo $(r - \rho_j)$ na equação (D.16) pode ser substituído por $-h_1$, e a referida equação torna-se

$$\frac{df}{dr}(\rho_{j-1}) = \frac{-(2h_1 h_2 + h_2^2) f_{j-1} + (h_1 + h_2)^2 f_j - h_1^2 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.17})$$

Analogamente, quando $r = \rho_{j+1}$ obtêm-se

$$\frac{df}{dr}(\rho_{j+1}) = \frac{h_2^2 f_{j-1} - (h_1 + h_2)^2 f_j + (2h_1 h_2 + h_1^2) f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.18})$$

As equações (D.17) e (D.18) são conhecidas respectivamente por diferença atrasada (*backward difference*) e diferença adiantada (*forward difference*). É possível utilizar essas equações para definir o valor da função na fronteira de um intervalo em termos dos valores da função no interior da malha.

Finalmente, para $r = \rho_j$, encontra-se a fórmula denominada diferença centrada

$$\frac{df}{dr}(\rho_j) = \frac{-h_2^2 f_{j-1} + (h_2^2 - h_1^2) f_j + h_1^2 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)}. \quad (\text{D.19})$$

Enquanto a segunda derivada do polinômio (D.4) em relação a r é dada por:

$$\frac{d^2 f}{dr^2}(r) = 2a = 2 \left(\frac{h_2 f_{j-1} - (h_1 + h_2) f_j + h_1 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)} \right). \quad (\text{D.20})$$

A equação (D.20) é a aproximação para a segunda derivada em relação a r .

D.1.2 Aproximação utilizando a expansão de Taylor.

Nesta segunda abordagem, que leva aos mesmos resultados que a interpolação por polinômios, considera-se a expansão de Taylor ¹³⁸ para f_{j+1} em torno de um ponto ρ_j , que é dada por

$$f_{j+1} = f_j + h_2 \frac{df}{dr}(\rho_j) + \frac{h_2^2}{2!} \frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j) + \dots + \frac{h_2^q}{q!} \frac{d^q f}{dr^q}(\rho_j) + \frac{h_2^{q+1}}{(q+1)!} \frac{d^{q+1} f}{d\rho^{q+1}}(\xi_+),$$

onde $\rho_j < \xi_+ < \rho_{j+1}$. Considera-se também a expansão de Taylor para f_{j-1} em torno de um ponto ρ_j , que é escrita como

$$f_{j-1} = f_j - h_1 \frac{df}{dr}(\rho_j) + \frac{h_1^2}{2!} \frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j) + \dots + \frac{(-h_1)^q}{q!} \frac{d^q f}{dr^q}(\rho_j) + \frac{(-h_1)^{q+1}}{(q+1)!} \frac{d^{q+1} f}{d\rho^{q+1}}(\xi_-),$$

em que $\rho_{j-1} < \xi_- < \rho_j$. Os últimos termos das equações (D.21) e (D.21) são chamados de erros de truncamento local ¹³⁹.

Fazendo $q = 2$ nas equações (D.21) e (D.21), obtém-se

$$f_{j+1} = f_j + h_2 \frac{df}{dr}(\rho_j) + \frac{h_2^2}{2!} \frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j) + \frac{h_2^3}{3!} \frac{d^3 f}{dr^3}(\xi_+) \quad (\text{D.21})$$

e

$$f_{j-1} = f_j - h_1 \frac{df}{dr}(\rho_j) + \frac{h_1^2}{2!} \frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j) - \frac{h_1^3}{3!} \frac{d^3 f}{dr^3}(\xi_-). \quad (\text{D.22})$$

As equações (D.21) e (D.22) formam um sistema para $\frac{df}{dr}(\rho_j)$ e $\frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j)$, cuja solução

para a primeira derivada é

$$\frac{df}{dr}(\rho_j) = \frac{-h_2^2 f_{j-1} + (h_2^2 - h_1^2) f_j + h_1^2 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)} - \overbrace{\frac{h_2 h_1}{6} \Xi_{1,3}}^{O(h^2)}, \quad (\text{D.23})$$

onde

$$\Xi_{p,q} = \frac{(-1)^{p+q} h_2^p \frac{d^q f}{dr^q}(\xi_+) + h_1^p \frac{d^q f}{dr^q}(\xi_-)}{h_1 + h_2}. \quad (\text{D.24})$$

Observamos que o primeiro termo da equação (D.23) coincide com a equação (D.19), enquanto o segundo é um erro de ordem h^2 , onde $h = \sqrt{h_1 h_2}$.

De maneira análoga, utilizando a expansão de Taylor com $q = 3$, a segunda derivada em relação a r resulta em

$$\frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j) = \frac{f_{j+1} - f_j}{h_2(h_2 + h_1)/2} - \frac{f_j - f_{j-1}}{h_1(h_2 + h_1)/2} + \underbrace{\frac{\Xi_{2,3}}{3}}_{\text{erro adicional}} + \underbrace{\frac{\Xi_{3,4}}{12}}_{O(h^2)}, \quad (\text{D.25})$$

onde o primeiro termo coincidem com a equação (D.20) e, o termo denominado “erro adicional” é relevante apenas em malhas não uniformes. Trata-se de um erro de primeira ordem em h , mas pode ser considerado de segunda, quando $h_2/h_1 \approx 1$. Além disso, o último termo é de segunda ordem em h .

A diferença atrasada pode ser encontrada utilizando a expansão de Taylor na primeira derivada

$$\frac{df}{dr}(\rho_{j-1}) = \underbrace{\frac{df}{dr}(\rho_j)}_{\text{eq. (D.23)}} - h_1 \underbrace{\frac{d^2 f}{dr^2}(\rho_j)}_{\text{eq. (D.25)}} + \frac{h_1^2}{2} \frac{d^3 f}{dr^3}(\xi_-). \quad (\text{D.26})$$

Substituindo as equações (D.23) e (D.25) na equação (D.26) temos

$$\frac{df}{dr}(\rho_{j-1}) = \frac{-(2h_1 h_2 + h_2^2) f_{j-1} + (h_1 + h_2)^2 f_j - h_1^2 f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + \quad (\text{D.27})$$

$$- h_1 \overbrace{\left(\frac{h_2}{6} \Xi_{1,3} + \frac{\Xi_{2,3}}{3} + \frac{\Xi_{3,4}}{12} + \frac{h_1}{2} \frac{d^3 f}{dr^3}(\xi_-) \right)}^{O(h^2)}. \quad (\text{D.28})$$

De maneira semelhante, a diferença adiantada é dada por:

$$\frac{df}{dr}(\rho_{j+1}) = \frac{h_2^2 f_{j-1} - (h_1 + h_2)^2 f_j + (2h_1 h_2 + h_1^2) f_{j+1}}{h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + \quad (\text{D.29})$$

$$+ h_2 \underbrace{\left(-\frac{h_1}{6} \Xi_{1,3} + \frac{\Xi_{2,3}}{3} + \frac{\Xi_{3,4}}{12} + \frac{h_2}{2} \frac{d^3 f}{dr^3}(\xi'_+) \right)}_{O(h^2)}. \quad (\text{D.30})$$

A vantagem de utilizar a expansão de Taylor comparado com a interpolação por polinômios está no fato de encontrar uma expressão para os erros de aproximação. Calcular estes erros pode ser útil para analisar a maneira de distribuir os pontos da malha de forma a minimizar o erro na aproximação de cada derivada.

Apêndice E

Densidade de partículas para um par de elétrons no plano

Num disco de raio r centrado na origem das coordenadas, denotado por D_r , o número médio de partículas é dado por:

$$N(r) = \sum_{k=0}^{\infty} k \cdot P_k(r) = P_1(r) + 2P_2(r), \quad (\text{E.1})$$

onde $P_k(r)$ é a probabilidade de encontrar k partículas em D_r . Por um lado, $P_2(r)$ é a probabilidade de dois elétrons estarem em D_r , ou seja,

$$\begin{aligned} P_2(r) &= \int_0^r \int_0^r \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{2\pi} |\psi(r_1, r_2, \Phi, \phi)|^2 d\Phi d\phi r_2 dr_2 r_1 dr_1 \\ &= 2\pi \int_0^r \int_0^r F(r_1, r_2) r_2 dr_2 r_1 dr_1 \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

onde $\psi(r_1, r_2, \Phi, \phi)$ é a função de onda do par e

$$F(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |f(r_1, r_2, \phi)|^2 d\phi. \quad (\text{E.3})$$

Como no Capítulo 3, o ângulos são medidos no sentido anti-horário, onde ϕ é o menor ângulo formado entre os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , que localizam os dois elétrons em relação à origem O , e Φ é o ângulo formado pela bissetriz de ϕ e o eixo x .

Por outro lado, $P_1(r)$ é a probabilidade de encontrar somente um elétron em D_r , ou

seja,

$$P_1(r) = 2\pi \left[\int_0^r \int_r^{+\infty} F(r_1, r_2) r_2 dr_2 r_1 dr_1 + \int_r^{+\infty} \int_0^r F(r_1, r_2) r_2 dr_2 r_1 dr_1 \right] \quad (\text{E.4})$$

Por isso, obtemos

$$N(r) = 2\pi \left[\int_0^r \int_0^{+\infty} F(r_1, r_2) r_2 dr_2 r_1 dr_1 + \int_0^{+\infty} \int_0^r F(r_1, r_2) r_2 dr_2 r_1 dr_1 \right]. \quad (\text{E.5})$$

É importante notar que $N(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow 0$, enquanto $N(r) \rightarrow 2$ para $r \rightarrow \infty$.

Assim, o número médio de partículas entre o círculos de raios r e $r + dr$, por unidade de dr , é a derivada de $N(r)$, ou seja,

$$n(r) = N'(r) = 2\pi r \left[\int_0^{+\infty} F(r, r_2) r_2 dr_2 + \int_0^{+\infty} F(r_1, r) r_1 dr_1 \right]. \quad (\text{E.6})$$

Aqui, nota-se que

$$F(r_2, r_1) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |f(r_2, r_1, \phi)|^2 d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |f(r_1, r_2, -\phi)|^2 d\phi = F(r_1, r_2). \quad (\text{E.7})$$

Desta forma, a expressão para a densidade radial de elétrons torna-se:

$$n(r) = 4\pi r \int_0^{+\infty} F(r, \rho) \rho d\rho. \quad (\text{E.8})$$

Finalmente, para estados com simetria de rotação, a densidade média de partículas por unidade de área para um círculo de raio r é:

$$g(r) = \frac{n(r)}{2\pi r} = 2 \int_0^{+\infty} F(r, \rho) \rho d\rho. \quad (\text{E.9})$$

Apêndice F

Método Levenberg-Marquardt para otimização de autovalores

O método Levenberg-Marquardt¹⁴⁰ (LM) utiliza o gradiente $\vec{\nabla}$ e a hessiana \mathbf{H} para calcular a posição do mínimo local de uma função $f(\theta)$. O algoritmo 1 descreve esse método¹⁴⁰.

Algoritmo 1: Algoritmo LM

$\zeta \leftarrow 10^{-3}$;

repita

 Calcule o vetor gradiente $\vec{\nabla}$ e a matriz hessiana \mathbf{H} ;

 Calcule o incremento $\hat{\delta}\theta = -(\mathbf{H} + \zeta I)^{-1}\vec{\nabla}$;

se $f(\theta + \hat{\delta}\theta) < f(\theta)$ **então**

 | $\zeta \leftarrow \frac{\zeta}{10}$;

senão

 | **repita**

 | $\zeta \leftarrow \zeta \times 10$;

 | Calcule o incremento $\hat{\delta}\theta = -(\mathbf{H} + \zeta I)^{-1}\vec{\nabla}$;

 | **até** $f(\theta + \hat{\delta}\theta) < f(\theta)$;

fim

$\theta \leftarrow \theta + \hat{\delta}\theta$;

até *convergir*;

Para aplicar o método LM na otimização de um autovalor de uma matriz quadrada

é conveniente encontrar o gradiente e a Hessiana. Para isso, seja \mathbb{G} uma matriz quadrada de ordem n que depende de k parâmetros variacionais descritos por x_1, x_2, \dots, x_k e seus autovalores λ satisfazem

$$\det(\lambda \mathbf{I}_{n \times n} - \mathbb{G}) = 0. \quad (\text{F.1})$$

A matriz dentro do determinante pode ser reescrita como

$$\lambda \mathbf{I}_{n \times n} - \mathbb{G} = \begin{pmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{pmatrix}, \quad (\text{F.2})$$

em que \vec{e}_j e \vec{g}_j são a j -ésima linha de \mathbf{I} e \mathbb{G} , respectivamente.

Para calcular $\frac{\partial \lambda}{\partial x_k}$, deriva-se cada membro da equação (F.1) encontrando

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_k} \det(\lambda \mathbf{I} - \mathbb{G}) &= \frac{\partial}{\partial x_k} \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \vec{e}_1 - \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_k} \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \vec{e}_2 - \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_k} \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \vec{e}_n - \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_k} \end{vmatrix} \\ &= \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \underbrace{\left(\begin{vmatrix} \vec{e}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \vec{e}_n \end{vmatrix} \right)}_{d_{1,k}} - \\ &\quad \underbrace{\left(\begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_k} \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_k} \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_k} \end{vmatrix} \right)}_{d_{2,k}} \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

Utilizando as equações (F.1) e (F.3) é possível encontrar as derivadas de primeira ordem em relação a cada parâmetro variacional x_k . Estas derivadas são expressas por

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x_k} = \frac{d_{2,k}}{d_{1,k}}. \quad (\text{F.4})$$

Assim, é possível determinar o gradiente de λ escrito como:

$$\nabla \lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x_1}, \frac{\partial \lambda}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \right). \quad (\text{F.5})$$

Finalmente, para calcular a Hessiana é necessário as derivadas parciais de segunda ordem. Estas derivadas podem ser escritas na seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_l \partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{d_{2,k}}{d_{1,k}} \right) = \frac{\frac{\partial d_{2,k}}{\partial x_l} d_{1,k} - d_{2,k} \frac{\partial d_{1,k}}{\partial x_l}}{(d_{2,k})^2}, \quad (\text{F.6})$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{\partial d_{1,k}}{\partial x_l} = & 0 + \underbrace{\begin{vmatrix} \vec{e}_1 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_2 - \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_l} \\ \lambda \vec{e}_3 - \vec{g}_3 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \vec{e}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_3 - \frac{\partial \vec{g}_3}{\partial x_l} \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \vec{e}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \lambda \vec{e}_3 - \vec{g}_3 \\ \vdots \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_n - \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_l} \end{vmatrix}}_{1^\circ \text{ termo de } d_{1,k}} + \dots + \\ & \underbrace{\begin{vmatrix} \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_1 - \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_l} \\ \vec{e}_2 \\ \lambda \vec{e}_3 - \vec{g}_3 \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + 0 + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_3 - \frac{\partial \vec{g}_3}{\partial x_l} \\ \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \lambda \vec{e}_3 - \vec{g}_3 \\ \vdots \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_n - \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_l} \end{vmatrix}}_{2^\circ \text{ termo de } d_{1,k}} + \dots + \\ & \underbrace{\begin{vmatrix} \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_1 - \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_l} \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots \\ \vec{e}_n \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_2 - \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_l} \\ \vdots \\ \vec{e}_n \end{vmatrix} + \dots + 0}_{n\text{-ésimo termo de } d_{1,k}} \quad (\text{F.7}) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial d_{2,k}}{\partial x_l} = & \underbrace{\left[\begin{array}{c|c|c|c} \frac{\partial^2 \vec{g}_1}{\partial x_l \partial x_k} & & & \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 & \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_k} & & \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n & \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n & & \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_n - \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_l} \end{array} \right]}_{1^\circ \text{ termo de } d_{2,k}} + \dots + \\
& \underbrace{\left[\begin{array}{c|c|c|c} \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_1 - \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_l} & \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 & & \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_k} & \frac{\partial^2 \vec{g}_2}{\partial x_l \partial x_k} & & \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n & \lambda \vec{e}_n - \vec{g}_n & & \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_n - \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_l} \end{array} \right]}_{2^\circ \text{ termo de } d_{2,k}} + \dots + \\
& \underbrace{\left[\begin{array}{c|c|c|c} \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_1 - \frac{\partial \vec{g}_1}{\partial x_l} & \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 & & \lambda \vec{e}_1 - \vec{g}_1 \\ \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 & \frac{\partial \lambda}{\partial x_l} \vec{e}_2 - \frac{\partial \vec{g}_2}{\partial x_l} & & \lambda \vec{e}_2 - \vec{g}_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_k} & \frac{\partial \vec{g}_n}{\partial x_k} & & \frac{\partial^2 \vec{g}_n}{\partial x_l \partial x_k} \end{array} \right]}_{n\text{-ésimo termo de } d_{2,k}}. \tag{F.8}
\end{aligned}$$

Se as expressões que definem cada termo da matriz \mathbb{G} são conhecidas, é possível calcular $\frac{\partial \vec{g}_j}{\partial x_k}$ e $\frac{\partial^2 \vec{g}_j}{\partial x_l \partial x_k}$. Ao definir um valor numérico inicial para os parâmetros variacionais x_k , todos os cálculos podem ser processados numericamente e a Hessiana pode ser expressa por

$$H\lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_1 \partial x_k} \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_2 \partial x_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_k \partial x_1} & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_k \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_k^2} \end{pmatrix}. \tag{F.9}$$

Apêndice G

Detalhes sobre dados experimentais cedidos por colaboradores

Os dados experimentais para campo magnético até 6 T, apresentados no trabalho colaborativo¹¹¹, foram obtidos mediante um espectroscópio da Universidade de Wollongong, NSW, Austrália. O esquema do funcionamento deste aparelho é apresentado na Figura G.1. O equipamento contempla duas configurações $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}$ e $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}$, onde \mathbf{B} é o vetor do campo magnético e \mathbf{k} é o vetor de onda da luz incidente. Estas configurações são denominadas de Faraday e de Voigt, respectivamente. A fonte de luz pode receber diferentes tipos de lâmpadas. No experimento foi utilizada uma lâmpada de mercúrio (Hg) sem polarizador.

O sistema trabalha sob vácuo e a temperatura da amostra é controlada por meio do hélio líquido. O hélio líquido também é utilizado para resfriar o supercondutor que gera o campo magnético. Pelo fato dos custos com hélio líquido serem mais elevados ao comparar com os do nitrogênio líquido, utiliza-se nitrogênio líquido em uma camada mais externa que funciona como isolante e promove um resfriamento inicial do sistema. Depois desta redução drástica de temperatura, utiliza-se hélio líquido para abaixar ainda mais a temperatura da amostra.

Um espelho móvel desloca-se com movimento uniforme. Escolhe-se um passo para extrair a mediada da posição do espelho e registrar a intensidade da luz após interagir com a amostra. Com isso, é possível gerar o gráfico que relaciona a posição do espelho com a intensidade de absorção. Após uma transformada de Fourier, obtém-se o gráfico das intensidades das transições em função do inverso da distância. Para cada intensidade

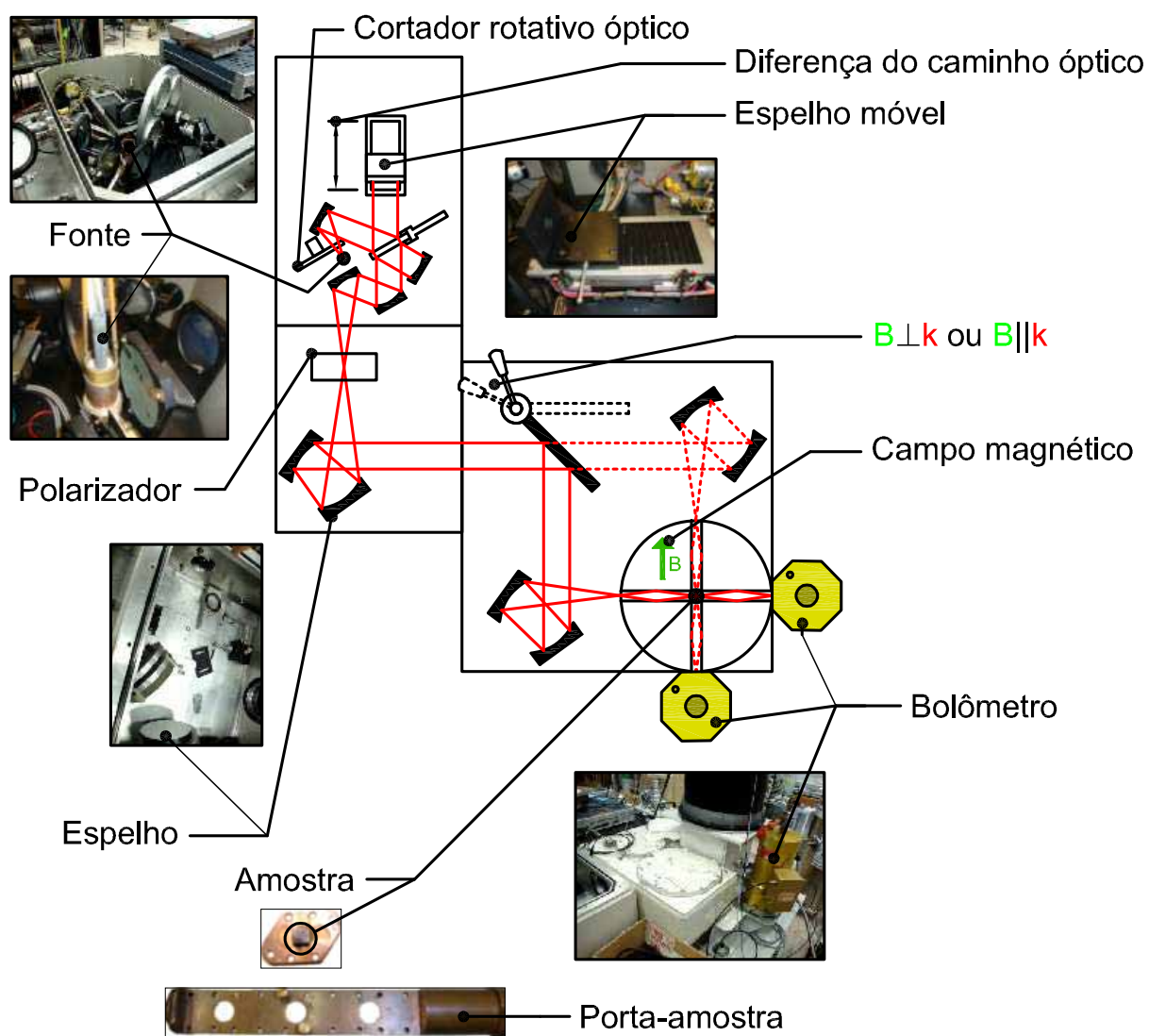


Figura G.1: Esquema do equipamento experimental.

do campo magnético, o processo de deslocamento do espelho é repetido. Adicionalmente, dados sem a presença da amostra são coletados, esses dados são denominados de *background*. O objetivo desse experimento sem a amostra, é utilizá-lo para minimizar os ruídos das demais medições.

Quanto mais pontos são coletados durante o deslocamento do espelho, mais definidos serão os gráficos das transições.

A calibragem do espectroscópio foi verificada através do experimento em vapor de água. Os resultados foram comparados com os dados da Ref. 141.

Apêndice H

Esquema de otimização

A otimização presente na Subseção 4.2.3 utiliza o esquema apresentado pela Figura H.1. São calculados 27 estados ímpares, o índice $n = 1, 2, \dots, 27$ enumera esses estados em ordem crescente de energia. Isto é feito para $B = 0, 0.1, 0.2, \dots, 40 T$.

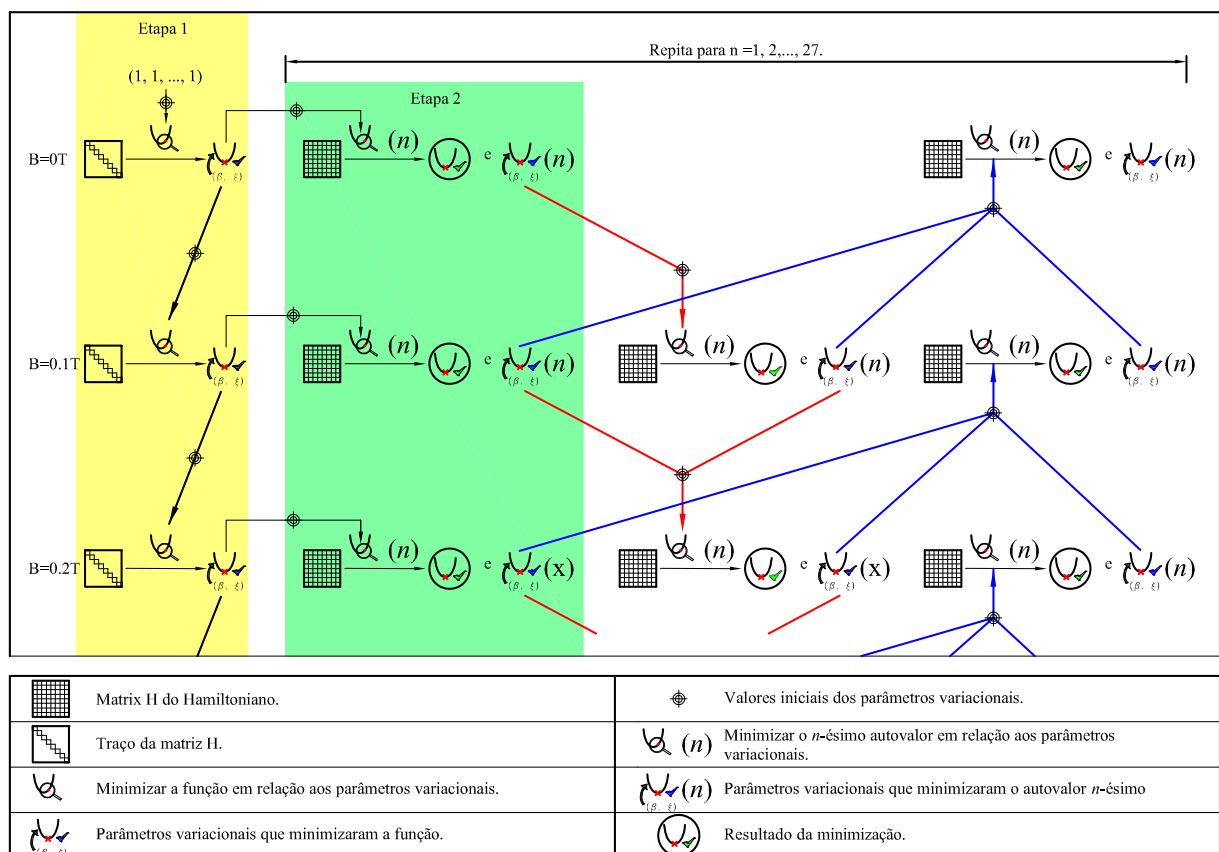


Figura H.1: Esquema da otimização.

Os procedimentos numéricos, podem ser divididos nas seis etapas seguintes:

1. (fundo amarelo) Utiliza-se os valores iniciais dos parâmetros variacionais $(1, 1, \dots, 1)$ para minimizar o traço da matriz \mathbb{H} com $B = 0$ T. Os parâmetros variacionais que minimizaram a função são utilizados, como ponto inicial na minimização do traço, para o campo magnético subsequente e assim, sucessivamente;
2. (fundo verde) Minimiza-se o primeiro autovalor ($n = 1$) da matriz \mathbb{H} , utilizando como valores iniciais os parâmetros variacionais que minimizaram a função da primeira etapa. Essa minimização é repetida para todos os valores discretos de campo magnético. Nesta etapa, encontra-se o primeiro dos resultados da minimização do autovalor de índice $n = 1$ da matriz \mathbb{H} , bem como os parâmetros variacionais que proporcionam esta minimização;
3. Para de $B \neq 0$ T, escolhe-se, entre duas possibilidades (linhas vermelhas) de valores iniciais dos parâmetros variacionais do campo precedente, aquele que corresponde ao menor resultado da minimização;
4. Com exceção do último valor do campo magnético, $B = 40$ T, é escolhido, entre três possibilidades (linhas azuis) de valores iniciais dos parâmetros variacionais do campo subsequente, aquele que corresponde ao menor resultado da minimização.
5. O menor dos resultados da minimização é tomado como o valor do nível de energia de índice $n = 1$ para uma determinada intensidade do campo magnético;
6. As etapas de 2 até 5 são repetidas para os demais autovalores com índice $n = 2, 3, \dots, 27$.

Apêndice I

Elementos de matriz para impurezas rasas em silício

Neste apêndice, os elementos de matriz presentes na equação (4.24) são detalhados.

Desde que

$$\mathbb{S}^{-1}\mu\mathbb{S}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{I.1})$$

temos

$$\begin{aligned} A_{(n,l,m),(n',l',m')} &= \delta_{m,m'} [\langle R'_{n,l,m} | R'_{n',l',m} \rangle \langle \Theta_{l,m} | \beta \cos^2(\theta) + \text{sen}^2(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle \\ &+ \left\langle R_{n,l,m} \left| \frac{1}{\bar{r}^2} \right| R_{n',l',m} \right\rangle \langle \Theta'_{l,m} | \cos^2(\theta) + \beta \text{sen}^2(\theta) | \Theta'_{l',m} \rangle \\ &+ \left\langle R_{n,l,m} \left| \frac{1}{\bar{r}^2} \right| R_{n',l',m} \right\rangle \left\langle \Theta_{l,m} \left| \frac{m^2}{\text{sen}^2(\theta)} \right| \Theta_{l',m} \right\rangle \\ &+ (1 - \beta) \left\langle R'_{n,l,m} \left| \frac{1}{\bar{r}} \right| R_{n',l',m} \right\rangle \langle \Theta_{l,m} | \cos(\theta) \text{sen}(\theta) | \Theta'_{l',m} \rangle \\ &+ (1 - \beta) \left\langle R_{n,l,m} \left| \frac{1}{\bar{r}} \right| R'_{n',l',m} \right\rangle \langle \Theta'_{l,m} | \cos(\theta) \text{sen}(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle \Big]. \quad (\text{I.2}) \end{aligned}$$

$$B_{(n,l,m),(n',l',m')} = \delta_{m,m'} \langle R_{n,l,m} | \frac{1}{\bar{r}} | R_{n',l',m} \rangle \left\langle \Theta_{l,m} \left| \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta} \cos^2(\theta) + \text{sen}^2(\theta)}} \right| \Theta_{l',m} \right\rangle. \quad (\text{I.3})$$

O elemento de matriz $C_{(n,l,m),(n',l',m')}$ é nulo sempre que $|m' - m| > 2$, enquanto

$$\begin{aligned}
C_{(n,l,m),(n',l',m)} &= 2m u_3 \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} + i \left(\frac{T_{11} + T_{22}}{2} - T_{33} \right) \langle R_{n,l,m} | R_{n',l',m} \rangle \\
&\times \left(\langle \Theta'_{l,m} | \cos(\theta) \operatorname{sen}(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle - \langle \Theta'_{l',m} | \cos(\theta) \operatorname{sen}(\theta) | \Theta_{l,m} \rangle \right) \\
&+ i \left(T_{33} \langle \Theta_{l,m} | \cos^2(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle + \frac{(T_{11} + T_{22})}{2} \langle \Theta_{l,m} | \operatorname{sen}^2(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle \right) \\
&\times \left(\langle R'_{n,l,m} | \bar{r} | R_{n',l',m} \rangle - \langle R'_{n',l',m} | \bar{r} | R_{n,l,m} \rangle \right), \tag{I.4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{(n,l,m),(n',l',m\pm 1)} &= \frac{2m \pm 1}{2} (T_{23} \mp i T_{13}) \langle R_{n,l,m} | R_{n',l',m\pm 1} \rangle \langle \Theta_{l,m} | \cot(\theta) | \Theta_{l',m\pm 1} \rangle \\
&\mp \frac{1}{2} ((T_{23} + T_{32}) \mp i(T_{13} + T_{31})) \langle \Theta_{l,m} | \cos(\theta) \operatorname{sen}(\theta) | \Theta_{l',m\pm 1} \rangle \\
&\times \left(\langle R'_{n,l,m} | \bar{r} | R_{n',l',m\pm 1} \rangle - \langle R'_{n',l',m\pm 1} | \bar{r} | R_{n,l,m} \rangle \right) \\
&\mp \frac{1}{2} \langle R_{n,l,m} | R_{n',l',m\pm 1} \rangle \\
&\times \left[(T_{23} \mp i T_{13}) (\langle \Theta'_{l,m} | \cos^2(\theta) | \Theta_{l',m\pm 1} \rangle - \langle \Theta'_{l',m\pm 1} | \cos^2(\theta) | \Theta_{l,m} \rangle) \right. \\
&\left. - (T_{32} \mp i T_{31}) (\langle \Theta'_{l,m} | \operatorname{sen}^2(\theta) | \Theta_{l',m\pm 1} \rangle - \langle \Theta'_{l',m\pm 1} | \operatorname{sen}^2(\theta) | \Theta_{l,m} \rangle) \right] \tag{I.5}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
C_{(n,l,m),(n',l',m\pm 2)} &= \frac{T_{12} + T_{21} \mp i(T_{11} - T_{22})}{4} [(2m \pm 2) \langle R_{n,l,m} | R_{n',l',m\pm 2} \rangle \langle \Theta_{l,m} | \Theta_{l',m\pm 2} \rangle \\
&\mp \langle R_{n,l,m} | R_{n',l',m\pm 2} \rangle \\
&\times (\langle \Theta'_{l,m} | \cos(\theta) \operatorname{sen}(\theta) | \Theta_{l',m\pm 2} \rangle - \langle \Theta'_{l',m\pm 2} | \cos(\theta) \operatorname{sen}(\theta) | \Theta_{l,m} \rangle) \\
&\mp \langle \Theta_{l,m} | \operatorname{sen}^2(\theta) | \Theta_{l',m\pm 2} \rangle \\
&\times (\langle R'_{n,l,m} | \bar{r} | R_{n',l',m\pm 2} \rangle - \langle R'_{n',l',m\pm 2} | \bar{r} | R_{n,l,m} \rangle)]. \tag{I.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{(n,l,m),(n',l',m')} &= \langle R_{n,l,m} | \bar{r}^2 | R_{n',l',m'} \rangle \\
&\times \left[\delta_{m,m'} \left(U_{33} \langle \Theta_{l,m} | \cos^2(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle + \frac{U_{11} + U_{22}}{2} \langle \Theta_{l,m} | \sin^2(\theta) | \Theta_{l',m} \rangle \right) \right. \\
&+ \delta_{m',m\pm 1} (U_{31} \pm iU_{23}) \langle \Theta_{l,m} | \cos(\theta) \sin(\theta) | \Theta_{l',m\pm 1} \rangle \\
&\left. + \delta_{m',m\pm 2} \frac{U_{11} - U_{22} \pm 2iU_{12}}{4} \langle \Theta_{l,m} | \sin^2(\theta) | \Theta_{l',m\pm 2} \rangle \right].
\end{aligned} \tag{I.7}$$

As integrais do tipo

$$\left\langle \frac{d^q R_{n,l,m}}{d\bar{r}^q}(\bar{r}) \mid \bar{r}^s \mid \frac{d^{q'} R_{n',l',m'}}{d\bar{r}^{q'}}(\bar{r}) \right\rangle_{\bar{r}} \tag{I.8}$$

são apresentadas no Apêndice J.

Apêndice J

Integrais auxiliares

As integrais, tanto polar quanto radial, nos elementos de matriz do Apêndice I, podem ser calculadas analiticamente.^{102, 107} As integrais radiais necessárias possuem a seguinte forma

$$J_{n,l,m,n',l',m'}^{(s,q,q')} \left(\frac{\xi_{l,m}}{n}, \frac{\xi_{l',m'}}{n'} \right) = \left\langle \frac{d^q R_{n,l,m}(\bar{r})}{d\bar{r}^q} \mid \bar{r}^s \mid \frac{d^{q'} R_{n',l',m'}(\bar{r})}{d\bar{r}^{q'}} \right\rangle_{\bar{r}}, \quad (\text{J.1})$$

com q e q' sendo 0 ou 1, e $s = -2, -1, \dots, 2$. Desde que os polinômios associados de Laguerre⁹⁵ podem ser escritos como

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^n \binom{n+\alpha}{n-k} \frac{(-x)^k}{k!}, \quad (\text{J.2})$$

obtemos

$$\begin{aligned} J_{n,l,m,n',l',m'}^{(s,q,q')}(\xi, \xi') &= 2^{q+q'-s} N_{n,l} N_{n',l'} \xi^{l+3/2} (\xi')^{l'+3/2} \\ &\times \sum_{k=0}^{n-l-1} \sum_{k'=0}^{n'-l'-1} \binom{n+l}{n-l-1-k} \binom{n'+l'}{n'-l'-1-k'} \frac{(-\xi)^k (-\xi')^{k'}}{k!k'} \\ &\times \left[\frac{qq'(l+k)(l'+k')(l+k+l'+k'+s)!}{(\bar{\xi})^{l+k+l'+k'+s+1}} \right. \\ &+ \frac{[q(l+k)(1-q'(1+\xi'/2)) + q'(l'+k')(1-q(1+\xi/2))](l+k+l'+k'+s+1)!}{(\bar{\xi})^{l+k+l'+k'+s+2}} \\ &\left. + \frac{[1-q'(1+\xi'/2)][1-q(1+\xi/2)](l+k+l'+k'+s+2)!}{(\bar{\xi})^{l+k+l'+k'+s+3}} \right], \quad (\text{J.3}) \end{aligned}$$

onde $\bar{\xi} = (\xi + \xi')/2$.

Além disso, para as integrais angulares na equação (I.3) foi utilizada a expansão em potência das funções associadas de Legendre⁹⁵, dadas por

$$P_l^{(m)}(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l} \sum_{k=0}^{[(l-m)/2]} \frac{(-1)^k (2l-2k)! x^{l-2k-m}}{k!(l-k)!(l-2k-m)!}, \quad (\text{J.4})$$

para obter

$$\begin{aligned} & \left\langle \Theta_{l,m} \left| \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta} \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)}} \right| \Theta_{l',m} \right\rangle \\ &= \frac{T_{l,m} T_{l',m}}{2^{l+l'}} \sum_{K=0}^{[(l'-|m|)/2]+[(l-|m|)/2]} (-1)^K \Lambda_{|m|, \frac{l+l'}{2}-K-|m|} (1-\alpha/\beta) \\ & \times \sum_{k=K-[(l'-|m|)/2]}^{[(l-|m|)/2]} \frac{(2l-2k)!(2l'-2K+2k)!}{k!(K-k)!(l-k)!(l'-K+k)!(l-2k-|m|)!(l'-2K+2k-|m|)!}, \end{aligned} \quad (\text{J.5})$$

com

$$\Lambda_{m,s}(q) = \int_{-1}^1 \frac{(1-x^2)^m x^{2s}}{\sqrt{1-qx^2}} dx = 2 \sum_{k=0}^m (-1)^k \binom{m}{k} I_{2(s+k)}(q), \quad (\text{J.6})$$

onde a função I_n é definida como

$$I_n(q) = \frac{1}{q^{(n+1)/2}} \int_0^{\arcsen(\sqrt{q})} \sen^n(t) dt. \quad (\text{J.7})$$

Aqui I_n satisfaz

$$I_0(q) = \frac{\arcsen(\sqrt{q})}{\sqrt{q}} \quad (\text{J.8})$$

e

$$I_n(q) = \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right) I_{n-2}(q) - \frac{\sqrt{1-q}}{n}}{q}. \quad (\text{J.9})$$

É conveniente notar que as fórmulas analíticas para $I_n(q)$ podem sofrer instabilidades numéricas perto de $q = 0$.

Bibliografia

- 1 SHACKELFORD, J. *Ciência dos materiais*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- 2 ASKELAND, D.; FULAY, P.; WRIGHT, W. *The Science and Engineering of Materials*. United States: Cengage Learning, 2011.
- 3 CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 4 FUJITA, F. et al. *Physics of New Materials*. 2. ed. German: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- 5 SÁNCHEZ, J. D. T.; BRUNO-ALFONSO, A. **El nitruro de galio y sus aleaciones: ¡y se hizo la luz ... azul!** *Mundo Nano*, v. 5, n. 1, p. 42 – 58, 2012.
- 6 ALL Nobel Prizes in Physics: Site. 2014. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/index.html>. Acesso em: 11 oct. 2014.
- 7 BROEK, B. van den et al. **First-principles electronic functionalization of silicene and germanene by adatom chemisorption**. *Applied Surface Science*, v. 291, n. 0, p. 104 – 108, 2014.
- 8 FENG, J. wen et al. **Gas adsorption on silicene: A theoretical study**. *Computational Materials Science*, v. 87, n. 0, p. 218 – 226, 2014.
- 9 JUNIOR, O. F.; NETO, R. A. C. *Universo dos Quanta - Uma breve história da Física Moderna*. São Paulo: FTD, 1997.
- 10 TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. *Física Moderna*. 5 ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

- 11 MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N.; NEWELL, D. B. **CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010.** *Reviews of Modern Physics*, v. 84, p. 1527–1605, 2012.
- 12 LEMOS, N. *Mecânica Analítica*. São Paulo: LIVRARIA DA FÍSICA, 2007. 52 p.
- 13 PARANHOS, R. R. G.; LOPEZ-RICHARD, V.; PIZANI, P. S. **Lâmpada de Hg para experimentos e demonstrações de Física Moderna: introdução ao efeito fotoelétrico e outros tópicos.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 4, p. 4502, 2008.
- 14 BORN, M.; HEISENBERG, W.; JORDAN, P. **On quantum mechanics II.** *Z. Phys.*, v. 35, p. 557–615, 1926.
- 15 FEDAK, W. A.; PRENTIS, J. J. **The 1925 Born and Jordan paper “On quantum mechanics”.** v. 77, n. 2, p. 128–139, 2009.
- 16 MOORE, W. *Schrödinger Life and Thought*. Austrália: Cambridge, 1992.
- 17 PAIS, A. *Os Gênios da Ciência*. Nova Iorque: Gradiva, 2002.
- 18 GOLDSTEIN, H. *Classical Mechanics*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1964. 116-118 p.
- 19 CHAPMAN, T. C.; CERCEAU, O. **On the Pauli-Schrödinger equation.** v. 52, n. 11, p. 994–997, 1984.
- 20 SETH, S. **Crafting the quantum: Arnold Sommerfeld and the older quantum theory.** *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, v. 39, n. 3, p. 335 – 348, 2008.
- 21 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Fort Worth: Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- 22 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. New York: Springer, 2001.
- 23 SMITH, G. D. *Numerical Solution of Partial Differential Equations - Finite Difference Methods*. 3 ed. ed. New York: OXFORD, 1999.

- 24 GANZHA, V. G.; VOROZHTSOV, E. V. *Numerical Solution of Partial Differential Equations - Problem solving Using Mathematica*. New York: CRC, 1996.
- 25 RAM-MOHAN, L. R. *Finite Element and Boundary Element Applications in Quantum Mechanics*. New York: Oxford, 2003.
- 26 SONG, W.-S.; YANG, H. **Fabrication of white light-emitting diodes based on solvothermally synthesized copper indium sulfide quantum dots as color converters**. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 18, 2012.
- 27 TANABE, K. et al. **High-efficiency InAs/GaAs quantum dot solar cells by metalorganic chemical vapor deposition**. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 19, 2012.
- 28 KIM, J. et al. **Role of carrier reservoirs on the slow phase recovery of quantum dot semiconductor optical amplifiers**. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 4, 2009.
- 29 OH, D. K. et al. **The progress of QD laser in the near IR wavelength region**. *Proc. SPIE*, v. 7945, p. 79450D–79450D–7, 2011.
- 30 LI, J.; ZHU, J.-J. **Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications**. *Analyst*, v. 138, p. 2506–2515, 2013.
- 31 PÉREZ-DELGADO, C. A.; KOK, P. **Quantum computers: Definition and implementations**. *Phys. Rev. A*, v. 83, p. 012303, 2011.
- 32 JACAK, L.; WÓJS, A.; HAWRYLAK, P. *Quantum Dots*. New York: Springer, 1998.
- 33 REED, M. A. et al. **Spatial quantization in GaAs-AlGaAs multiple quantum dots**. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, v. 4, n. 1, p. 358–360, 1986.
- 34 JACAK, L. **Semiconductor quantum dots - towards a new generation of semiconductor devices**. *European Journal of Physics*, v. 21, n. 6, p. 487, 2000.
- 35 BATTAGLIA, D.; BLACKMAN, B.; PENG, X. **Coupled and Decoupled Dual Quantum Systems in One Semiconductor Nanocrystal**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 31, p. 10889–10897, 2005.

- 36 PORRAS-MONTENEGRO, N.; PÉREZ-MERCHANCANO, S. T.; LATGÉ, A. **Binding energies and density of impurity states in spherical GaAs-(Ga,Al)As quantum dots.** *Journal of Applied Physics*, v. 74, n. 12, p. 7624–7626, 1993.
- 37 RIBEIRO, F. J. et al. **Quantum dots under electric and magnetic fields: Impurity-related electronic properties.** *Journal of Applied Physics*, v. 82, n. 1, p. 270–274, 1997.
- 38 BRANDI, H. S.; LATGÉ, A.; OLIVEIRA, L. E. **Light-induced shifts in the electronic and shallow-donor states in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots.** *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 233315, 2001.
- 39 BRANDI, H. S.; LATGÉ, A.; OLIVEIRA, L. E. **Magnetic-field and laser effects on the electronic and donor states in semiconducting quantum dots.** *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 8, p. 4209–4212, 2002.
- 40 BRANDI, H. S.; LATGÉ, A.; OLIVEIRA, L. E. **Terahertz excitation and coherence effects of two-level donor systems in GaAs quantum dots.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 23, p. 3665, 2005.
- 41 LATGÉ, A. et al. **Coherent properties and Rabi oscillations in two-level donor systems.** *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 419 – 422, 2006.
- 42 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Oitava. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 43 SOUZA, G. V. B. de. *Cálculo e análise de efeitos de campo magnético nos estados eletrônicos de impurezas rasas em materiais semicondutores*. Dissertação (Mestrado) — UNESP, 2009. Disponível em: <<http://www2.fc.unesp.br/BibliotecaVirtual/DetalhaDocumentoAction.do?idDocumento=219>>.
- 44 SOUZA, G. V. B. de; BRUNO-ALFONSO, A. **BOUND HYDROGENIC STATES IN A MAGNETIC FIELD: A FINITE-DIFFERENCE APPROACH.** *Int. J. Modern Phys. B*, v. 23, p. 3009–3013, 2009.
- 45 SARDELLA, E.; LISBOA-FILHO, P. N.; MALVEZZI, A. L. **Vortices in a mesoscopic superconducting circular sector.** *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 104508, 2008.

- 46 XIAO, Z.; ZHU, J.; HE, F. **Magnetic field dependence of the binding energy of a hydrogenic impurity in a spherical quantum dot.** *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 12, p. 9181–9187, 1996.
- 47 CORELLA-MADUEÑO, A. et al. **Hydrogenic impurities in spherical quantum dots in a magnetic field.** *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2333–2337, 2001.
- 48 SEDDIK, A. D. et al. **Magnetoabsorption coefficient of donor impurities in CdS quantum dot.** *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 243, n. 8, p. 1765–1774, 2006.
- 49 STEWART, J. *Cálculo Volume II*. São Paulo: Thomson, 2004.
- 50 KOSTIĆ, R.; STOJANOVIĆ, D. **Nonlinear Optical Spectra of Intersubband Transitions in a CdSe/ZnS/CdSe/SiO₂ Spherical Quantum Dot.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, n. 11, p. 8528–8536, 2012.
- 51 Octave community. *GNU Octave 3.8.1*. 2014. Disponível em: <www.gnu.org/software/octave/>.
- 52 LEHOUCQ, R. B.; SORENSEN, D. C.; YANG, C. *ARPACK Users Guide: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems by Implicitly Restarted Arnoldi Methods*. 1997. Disponível em: <www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.
- 53 Wolfram Research, Inc. *Mathematica 7.0*. 2008. Disponível em: <www.wolfram.com/>.
- 54 SIDI, A. **Survey of numerical stability issues in convergence acceleration.** *Applied Numerical Mathematics*, v. 60, n. 12, p. 1395 – 1410, 2010.
- 55 KRAVCHENKO, Y. P.; LIBERMAN, M. A.; JOHANSSON, B. **Exact solution for a Hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength.** *Phys. Rev. A*, v. 54, n. 1, p. 287–305, 1996.
- 56 LEWIS, R. A. **A review of terahertz sources.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 47, n. 37, p. 374001, 2014.
- 57 LEWIS, R. A. *Terahertz Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013.

- 58 REID, M.; HARTLEY, I.; TODORUK, T. **19 - Terahertz applications in the wood products industry.** In: SAEEDKIA, D. (Ed.). *Handbook of Terahertz Technology for Imaging, Sensing and Communications*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2013, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 547 – 578.
- 59 BOHN, M.; PETKIE, D. **18 - Terahertz applications in the aerospace industry.** In: SAEEDKIA, D. (Ed.). *Handbook of Terahertz Technology for Imaging, Sensing and Communications*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2013, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 510 – 546.
- 60 PAWAR, A. Y. et al. **Terahertz technology and its applications.** *Drug Invention Today*, v. 5, n. 2, p. 157 – 163, 2013.
- 61 XING, Y.; LIANG, X.; WANG, Z. **Optical vibration modes in spherical multi-layer nanostructures.** *Solid State Communications*, v. 162, n. 0, p. 13 – 17, 2013.
- 62 BAHARI, A.; MOGHADAM, F. R. **Quadratic electro-optic effect and electro-absorption process in CdSe-ZnS-CdSe structure.** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 44, n. 4, p. 782 – 785, 2012.
- 63 FANG, Y.; XIAO, M.; YAO, D. **Quantum size dependent optical nutation in CdSe/ZnS/CdSe quantum dot quantum well .** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 9, p. 2178 – 2183, 2010.
- 64 DIAS, E. A.; SEWALL, S. L.; KAMBHAMPATI, P. **Light Harvesting and Carrier Transport in Core/Barrier/Shell Semiconductor Nanocrystals.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 2, p. 708–713, 2007.
- 65 SALMANOGLI, A.; ROSTAMI, A. **Investigation of electronic and optical properties of (CdSe/ZnS/CdSe/ZnS) quantum dot quantum well heteronanocrystal.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 3, p. 1197–1205, 2011.
- 66 PUGH-THOMAS, D.; WALSH, B. M.; GUPTA, M. C. **CdSe(ZnS) nanocomposite luminescent high temperature sensor.** *Nanotechnology*, v. 22, n. 18, p. 185503, 2011.
- 67 GERDOVA, I.; HACHÉ, A. **Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots.** *Optics Communications*, v. 246, p. 205–212, 2005.

- 68 ZHU, J.-L.; XIONG, J.-J.; GU, B.-L. **Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs**. *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 6001–6007, 1990.
- 69 SILVA-VALENCIA, J.; PORRAS-MONTENEGRO, N. **Optical-absorption spectra associated with shallow donor impurities in spherical infinite-well GaAs quantum dots**. v. 81, n. 2, p. 901–904, 1997.
- 70 KOSTIĆ, R.; STOJANOVIĆ, D. **Nonlinear absorption spectra for intersubband transitions of CdSe/ZnS spherical quantum dots**. *Journal of Nanophotonics*, v. 5, n. 1, p. 051810–051810–9, 2011.
- 71 KOSTIĆ, R.; STOJANOVIĆ, D. **Binding Energy of the Hydrogenic Impurity in CdTe/ZnTe Spherical Quantum Dot**. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, v. 120, n. 2, p. 234–237, 2011.
- 72 NICULESCU, E. C. **Energy Levels in a Spherical Quantum Dot with Parabolic Confinement Under Applied Electric Fields**. *Modern Physics Letters B*, v. 15, n. 16, p. 545–554, 2001.
- 73 BRANDI, H. S.; LATGÉ, A.; OLIVEIRA, L. E. **Light-induced shifts in the electronic and shallow-donor states in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots**. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 233315, 2001.
- 74 SOUZA, G. V. B. de; BRUNO-ALFONSO, A. **Finite-difference calculation of donor energy levels in a spherical quantum dot subject to a magnetic field**. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 66, n. 0, p. 128 – 132, 2015.
- 75 DANE, C. et al. **Simultaneous effects of electric and magnetic fields in a GaAs/AlAs spherical quantum dot with a hydrogenic impurity**. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 7, p. 1901–1904, 2010.
- 76 SZWACKA, T.; BLINOWSKI, J.; BETANCUR, J. **Variational studies of the quasi-two-dimensional D⁻ centre in magnetic fields**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 7, n. 23, p. 4489, 1995.

- 77 CHEN, H. ye et al. **The bound states of D^- centres in a quantum well in the presence of an applied high magnetic field.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 19, p. 4543, 2006.
- 78 MARMORKOS, I. K.; SCHWEIGERT, V. A.; PEETERS, F. M. **Remote and spatially separated D^- centers in quasi-two-dimensional semiconductor structures.** *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 5065–5072, 1997.
- 79 SHI, J. M.; PEETERS, F. M.; DEVREESE, J. T. **D^- states GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ superlattices in a magnetic field.** *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 7714–7724, 1995.
- 80 MIKHAILOV, I. D. et al. **Stability of D^- in quantum wells under strong magnetic fields.** *physica status solidi (c)*, v. 0, n. 2, p. 747 – 753, 2003.
- 81 RIVA, C.; SCHWEIGERT, V. A.; PEETERS, F. M. **Off-center D^- centers in a quantum well in the presence of a perpendicular magnetic field: Angular-momentum transitions and magnetic evaporation.** *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 15392–15399, 1998.
- 82 RIVA, C.; SCHWEIGERT, V.; PEETERS, F. **Angular Momentum Transitions and Magnetic Evaporation in Off-Center D^- Centers in Quantum Well.** *physica status solidi (b)*, v. 210, n. 2, p. 599–603, 1998.
- 83 ZHURAVLEV, A. et al. **Interface D^- complexes in a two-dimensional electron system.** *JETP Letters*, v. 92, n. 9, p. 607–612, 2010.
- 84 MACDONALD, A. H.; RITCHIE, D. S. **Hydrogenic energy levels in two dimensions at arbitrary magnetic fields.** *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8336–8344, 1986.
- 85 PHELPS, D. E.; BAJAJ, K. K. **Ground-state energy of a D^- ion in two-dimensional semiconductors.** *Phys. Rev. B*, v. 27, p. 4883–4886, 1983.
- 86 IVANOV, M. V.; SCHMELCHER, P. **Two-dimensional negative donors in magnetic fields.** *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 20, p. 205313, 2002.
- 87 FOX, H. L.; LARSEN, D. M. **Exact solutions for barrier D^- states at high magnetic fields.** *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 10709–10713, 1995.

- 88 KANAMARU, S.; TOKUDA, N. **Change of symmetry of the barrier D^- ground state in finite magnetic fields.** *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 4516–4521, 1997.
- 89 KANAMARU, S.; TOKUDA, N. **Transitions of the ground state and electron-electron correlations in barrier D^- centres in magnetic fields.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, n. 20, p. 4401, 1998.
- 90 ZHU, J.-L. **Binding of two-dimensional D^- ions in a magnetic field.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 4, n. 28, p. 6119, 1992.
- 91 SANDLER, N. P.; PROETTO, C. R. **Negative-donor centers in two dimensions.** *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 7707–7712, 1992.
- 92 LARSEN, D. M.; MCCANN, S. Y. **Excited states of the two-dimensional D^- center in magnetic fields.** *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 3485–3488, 1992.
- 93 DZYUBENKO, A. B. **Binding energies and photoionization transitions of two-dimensional negative donor centers D^- in high magnetic fields.** *Physics Letters A*, v. 165, n. 4, p. 357 – 362, 1992.
- 94 SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Los Angeles: Addison Wesley Longman, 1999.
- 95 GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of Integrals, Series, and Products*. Burlington: Academic Press, 2007.
- 96 BRUNO-ALFONSO, A.; CÂNDIDO, L.; HAI, G.-Q. **Two-dimensional electron states bound to an off-plane donor in a magnetic field.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 12, p. 125801, 2010.
- 97 XIE, W. **D^- center quantum dots in magnetic fields.** *Solid State Communications*, v. 115, n. 8, p. 417 – 421, 2000.
- 98 JANSSENS, K. L.; PEETERS, F. M.; SCHWEIGERT, V. A. **Magnetic-field dependence of the exciton energy in a quantum disk.** *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 205311, 2001.
- 99 GARCÍA, L. F.; MARÍN, J. H.; MIKHAILOV, I. D. **Negatively charged donors in flat quantum dots.** *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 878 – 881, 2006.

- 100 XIE, W.; LIU, C. **Barrier D^- centers in a quantum disc.** *Solid State Communications*, v. 131, n. 1, p. 7 – 10, 2004.
- 101 KOHN, W.; LUTTINGER, J. M. **Theory of Donor States in Silicon.** *Phys. Rev.*, v. 98, p. 915–922, 1955.
- 102 FAULKNER, R. A. **Higher Donor Excited States for Prolate-Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium.** *Phys. Rev.*, v. 184, p. 713–721, Aug 1969.
- 103 GOULD, S. *Variational Methods for Eigenvalue Problems: An Introduction to the Methods of Rayleigh, Ritz, Weinstein, and Aronszajn.* [S.l.]: Dover, 1995. (Dover books on mathematics).
- 104 KOŚCIK, P.; OKOPIŃSKA, A. **The optimized Rayleigh-Ritz scheme for determining the quantum-mechanical spectrum.** *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, v. 40, n. 35, p. 10851, 2007.
- 105 BROECKX, J.; CLAUWS, P.; VENNIK, J. **Effective-mass states for prolate and oblate ellipsoid bands.** *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 19, n. 4, p. 511, 1986.
- 106 WINTGEN, D.; MARXER, H.; BRIGGS, J. S. **Efficient quantisation scheme for the anisotropic Kepler problem.** *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 20, n. 15, p. L965, 1987.
- 107 MU, Y.-M. et al. **Effects of an external magnetic field on shallow donor levels in semiconductors.** *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 10864–10869, 1993.
- 108 SHEN, S.-C. et al. **Wave-function mixture and composition for hybridized Zeeman states of P in Si.** *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 5300–5305, 1994.
- 109 BRUNO-ALFONSO, A. et al. **Energy States of Phosphorous Donor in Silicon in Fields up to 18 T.** *Journal of Low Temperature Physics*, Springer US, v. 159, n. 1-2, p. 226–229, 2010.
- 110 MURDIN, B. N. et al. **Si:P as a laboratory analogue for hydrogen on high magnetic field white dwarf stars.** *Nature Communications*, p. 1469, 2013.

- 111 LEWIS, R. A. et al. **Spherical, cylindrical and tetrahedral symmetries; hydrogenic states at high magnetic field in Si:P.** *Sci. Rep.*, v. 3, p. 3488, 2013.
- 112 KENNEDY, P. K.; KOBE, D. H. **Energy variational principle for systems in magnetic fields: Application to the anisotropic harmonic oscillator.** *Phys. Rev. A*, v. 30, p. 51–55, 1984.
- 113 SCHMELCHER, P.; CEDERBAUM, L. S. **Molecules in strong magnetic fields: Properties of atomic orbitals.** *Phys. Rev. A*, v. 37, p. 672–681, 1988.
- 114 TURBINER, A. V.; VIEYRA, J. C. L. **One-electron molecular systems in a strong magnetic field.** *Physics Reports*, v. 424, n. 6, p. 309 – 396, 2006.
- 115 MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. 3 ed. ed. New York: John Wiley e Sons, Inc., 1998.
- 116 GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. *Solid State Physics*. London: Academic Press, 2000.
- 117 BASSANI, G.; PARRAVICINI, G. *Electronic states and optical transitions in solids*. [S.l.]: Pergamon Press, 1975. (International series of monographs in the science of the solid state).
- 118 LÖWDIN, P. *Linear Algebra for Quantum Theory*. [S.l.]: Wiley, 1998. (A Wiley-Interscience publication).
- 119 HORII, K.; NISIDA, Y. **Zeeman Effect of Germanium Donor in the Intermediate Magnetic Field.** *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 29, n. 5, p. 1387–1387, 1970.
- 120 HORII, K.; NISIDA, Y. **Identification of $4p_0$ and $4P_{\mp 1}$ of Germanium Donor from the Zeeman Spectra.** *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 29, n. 3, p. 798–798, 1970.
- 121 SOEPANGKAT, H. P.; FISHER, P. **Transverse Zeeman Effect of the Excitation Spectra of Boron and Thallium Impurities in Germanium.** *Phys. Rev. B*, v. 8, p. 870–893, 1973.

- 122 BRUNO-ALFONSO, A. et al. **Closed-orbit dependence on the field direction in the anisotropic diamagnetic Kepler problem.** *Phys. Rev. A*, v. 89, p. 043425, 2014.
- 123 CHABERT, J.-L. et al. *A History of Algorithms - From the Pebble to the Microchip*. Heidelberg: Springer, 1999.
- 124 RICHARDSON, L. F. **The Deferred Approach to the Limit.** 1927.
- 125 VASCONCELLOS, L. A. da S.; SOUZA, G. V. B. de; BRUNO-ALFONSO, A. **Aceleração da convergência do Método das Diferenças Finitas na resolução da equação de Schrödinger unidimensional.** In: *I CMAC Sudeste*. Uberlândia - SP: [s.n.], 2011. p. 206 – 209.
- 126 BINDER, S. M. *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry, Materials Science and Biology*. New York: Elsevier Academic Press, 2004.
- 127 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Mechanics - Non-relativistic Theory*. 3 ed. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.
- 128 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 3 ed. ed. New York: Oxford University Press, 2001.
- 129 KARL, G.; V.A., N. **Variational estimates of the energy of excited states.** *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 80, n. 5, p. 1403, 1995.
- 130 BRESSANINI, D.; REYNOLDS, P. J. **Generalized variational principle for excited states using nodes of trial functions.** *Phys. Rev. E*, v. 84, p. 046705, 2011.
- 131 SIRINGO, F.; MAROTTA, L. **A variational method from the variance of energy.** *The European Physical Journal C - Particles and Fields*, Springer-Verlag, v. 44, n. 2, p. 293–298, 2005.
- 132 LUAÑA, V. et al. **A linear variational exercise with a simple non-orthogonal basis for the particle-in-the-box problem.** *European Journal of Physics*, v. 31, n. 1, p. 101, 2010.

- 133 MUKHERJEE, N.; BHATTACHARYYA, K. **Rayleigh-Ritz method for excited quantum states via nonlinear variations without constraints: Role of supersymmetry.** *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, n. 4, p. 960–971, 2012.
- 134 MACDONALD, A. **Two-dimensional D- centers in the strong magnetic field limit.** *Solid State Communications*, v. 84, n. 1-2, p. 109 – 112, 1992.
- 135 KÖLBIG, K. S.; SCHERB, H. **On a Hankel transform integral containing an exponential function and two Laguerre polynomials.** *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v. 71, n. 2, p. 357–363, 1996.
- 136 RIVAS, E. K. de. **On the use of nonuniform grids in finite-difference equations.** *Journal of Computational Physics*, v. 10, n. 2, p. 202 – 210, 1972.
- 137 KHODIER, A. M. M. **A finite difference scheme on nonuniform grids.** *International Journal of Computer Mathematics*, v. 77, n. 1, p. 145 – 152, 2001.
- 138 FLEMMING, D. M.; GONÇALVES, M. B. *Cálculo A*. São Paulo: Makron Books, 1992.
- 139 FRANCO, N. B. *Cálculo Numérico*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
- 140 CHEN, P. **Hessian Matrix vs. Gauss-Newton Hessian Matrix.** *SIAM Journal on Numerical Analysis*, v. 49, n. 4, p. 1417–1435, 2011.
- 141 COLE, A. R. H. *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*. 2 ed. ed. [S.l.: s.n.], 1977.