

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

Gustavo Vanin Bernardino de Souza

CÁLCULO E ANÁLISE DE EFEITOS DE CAMPO MAGNÉTICO NOS ESTADOS
ELETRÔNICOS DE IMPUREZAS RASAS EM MATERIAIS SEMICONDUTORES

Bauru
2009

Gustavo Vanin Bernardino de Souza

CÁLCULO E ANÁLISE DE EFEITOS DE CAMPO MAGNÉTICO NOS ESTADOS
ELETRÔNICOS DE IMPUREZAS RASAS EM MATERIAIS SEMICONDUTORES

Dissertação 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 Mestre
em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação
do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2009

de Souza, Gustavo Vanin Bernardino.

Cálculo e análise de efeitos de campo magnético nos estados eletrônicos de impurezas rasas em materiais semicondutores / Gustavo Vanin Bernardino de Souza, 2009.

101 f. il.

Orientador: Alexys Bruno Alfonso.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

1. Semicondutor. 2. Campo magnético. 3. Átomo de Hidrogênio. 4. Massa efetiva. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

À minha família.

Agradecimentos

Agradeço, aos professores e colegas do POSMAT e da graduação, que compartilharam seus conhecimentos e incentivaram a continuidade dos estudos. Em especial, agradeço aos professores Alexys Bruno Alfonso, André Luiz Malvezzi, Fábio de Jesus Ribeiro e Nelson Porras Montenegro pelas orientações e recomendações para a elaboração e aprimoramento deste documento.

de Souza, G. V. B. **Cálculo e análise de efeitos de campo magnético nos estados eletrônicos de impurezas rasas em materiais semicondutores** 2007. 101f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

RESUMO

São calculados os níveis de energia para o átomo de hidrogênio sob campo magnético uniforme, utilizando o método das diferenças finitas. Estes resultados, quando multiplicados pelo Rydberg efetivo (que depende da massa efetiva e da permissividade elétrica do meio) correspondem à solução do problema de um elétron ligado a uma impureza doadora rasa em um semicondutor sob campo magnético (caso isotrópico, parabólico, não degenerado). Os valores encontrados, para campo nulo, são comparados com a solução analítica. Para campos magnéticos não nulos as soluções são comparadas com resultados teóricos obtidos mediante o método variacional ou por expansão em séries de potências na direção radial. O efeito do campo magnético sobre os orbitais atômicos é analisado a partir da representação gráfica dos mesmos. Os valores numéricos das energias de transição são comparados com dados experimentais para impurezas doadoras rasas em GaN, GaAs e InP.

Palavras chave: átomo de hidrogênio, campo magnético, impurezas, massa efetiva, semicondutor.

de Souza, G. V. B. **Theoretical study of shallow impurity states in semiconductors subject to a magnetic field.** 2007. 101f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2009.

ABSTRACT

The energy levels of the hydrogen atom in a uniform magnetic field are calculated by using the finite difference method. The resulting energy levels, when multiplied by the effective Rydberg (that depends on the effective mass and the electric permittivity of the medium), correspond to the energy levels of an electron bound to a shallow donor impurity in a semiconductor (with non-degenerate, parabolic and isotropic conduction band) subject to a magnetic field. The results in the absence of the magnetic field are compared with the analytical solutions. For finite magnetic-field strengths, the solutions are compared with the results obtained by the variational method or through an expansion in a power series of the radial variable. The effect of the magnetic field on the atomic orbitals is analyzed with the aid of their graphical representation. The calculated transition energies are compared with experimental data for shallow donor impurities in GaN, GaAs e InP.

Key words: hydrogen atom, magnetic field, impurities, effective mass, semiconductor.

Sumário

Sumário	vi
1 Introdução	9
2 Semicondutores Dopados	13
2.1 Classificação de materiais	13
2.2 Semicondutor Intrínseco	14
2.3 Semicondutor Extrínseco	15
2.4 Estados Localizados de Impurezas Doadoras	20
2.5 Estados Localizados de Impurezas Doadoras Rasas sob Campo Magnético .	23
3 Átomo de Hidrogênio sem Campo Magnético	24
3.1 Encontrando a Equação do Movimento Relativo	25
3.2 Resolução da Parte Angular	29
3.3 Resolução da Parte Radial e Espectro de Energia	30
3.4 Representação Gráfica de orbitais do Átomo de Hidrogênio	32
4 Átomo de Hidrogênio com Campo Magnético	42
4.1 A Equação Schrödinger com Campo Magnético	42
4.2 Domínio Computacional e Análise da Simetria	45
4.3 Condições de Fronteira	48
4.3.1 Condição de Fronteira $\theta = 0$	48
4.3.2 Condição de Fronteira $\rho = 0$	49
4.3.3 Resumo das Condições de Fronteira	52
5 Resolução do Átomo H com Campo Magnético por Diferenças Finitas	53
5.1 A malha	53

5.2	Aproximações das derivadas parciais	54
5.3	Discretização das equações	56
5.3.1	Pontos interiores da malha	56
5.3.2	Fronteiras com valores exatos	57
5.3.3	Fronteiras com aproximações	57
5.3.4	Resumo das condições de fronteira discretizadas	61
5.4	Aplicação do Método	61
5.5	Normalização Numérica das soluções	66
6	Resultados e Discussões	67
6.1	Representação gráfica dos orbitais do átomo H com campo magnético . . .	67
6.2	Comparação com a Solução Analítica para Campo Nulo	71
6.3	Comparação com Método Variacional	73
6.4	Comparação com solução mediante séries radiais	73
6.5	Comparação com Resultados Experimentais	75
6.5.1	Transição entre estados de impurezas sob campo magnético	75
6.5.2	Nitreto de Gálio (GaN)	77
6.5.3	Arseneto de Gálio (GaAs)	78
6.5.4	Fosfeto de Índio (InP)	80
7	Conclusões	81
A	Polinômios e funções associadas de Legendre	83
A.1	Polinômios de Legendre	83
A.2	Funções associadas de Legendre	84
A.3	Norma das Funções associadas de Legendre	85
B	Polinômios e polinômios associados de Laguerre	87
B.1	Polinômios de Laguerre	87
B.2	Polinômios associadas de Laguerre	88
C	Matrizes $\mathbb{Y}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{P}$ e $\mathbb{Q}$	90
D	Matrizes $\mathbb{J}$, $\mathbb{K}$ e $\mathbb{L}$	95

Capítulo 1

Introdução

Os semicondutores desempenham um papel importante no desenvolvimento tecnológico. De maneira direta ou indireta, os avanços tecnológicos estão relacionados com dispositivos semicondutores. Estes dispositivos possuem diversas configurações que permitem utilizar as propriedades dos semicondutores para uma determinada finalidade. Por exemplo, para amplificar um sinal elétrico, funcionar como um interruptor em operações aritméticas e lógicas, permitir o fluxo de corrente em apenas uma direção e gerar luz. Ou seja, está presente em qualquer circuito eletrônico.

Em nosso cotidiano, encontramos facilmente estes dispositivos. Como exemplo:

- os diodos emissores de luz (LEDs) mostrados na Figura 1.1;

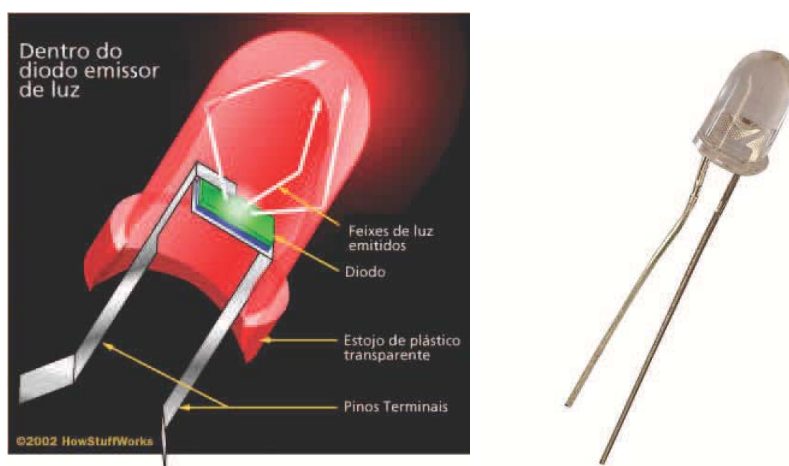


Figura 1.1: Luz emitida por diodos (LED), esquema (painel esquerdo) retirado do site: HowStuffWorks - Como um diodo pode produzir luz?, <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/led2.htm>, acesso em 25/10/2008.

- em amplificadores de aparelhos auditivos, como ilustra a Figura 1.2; e



Figura 1.2: Aparelho auditivo que amplifica os sinais de audio, por meio de dispositivos semicondutores.

- nos processadores dos computadores, Figura 1.3.



Figura 1.3: Processador para computadores.

Todos estes dispositivos estão relacionados com a Ciência dos Materiais, que segundo Callister [1], é a área que envolve a investigação das relações que existem entre as estruturas e as propriedades dos materiais, ou seja, visa essencialmente a descoberta de conhecimentos fundamentais (propriedade, fenômenos) sobre os materiais.

Dentre estes conhecimentos fundamentais sobre os materiais, serão colocados em evidência, neste trabalho, os semicondutores extrínsecos. Esses semicondutores, quando submetidos a campo magnético, sofrem mudanças em seu espectro eletrônico (por exemplo: o aumento das energias de transição). Para descrever essas alterações é necessário solucionar a equação de Schrödinger para um elétron ligado a uma impureza doadora na presença de campo magnético.

Dentro da aproximação de massa efetiva [2] o problema é equivalente ao de um átomo de Hidrogênio na presença de campo magnético. Porém, com parâmetros efetivos para a massa do elétron e da permitividade elétrica do meio.

O problema do átomo de Hidrogênio sob campo magnético uniforme é de grande interesse para diversas áreas da Física [3], tais como Física do Estado Sólido, Espectroscopia Atômica e Astrofísica. A solução para este problema tem sido abordada por diversos autores considerando várias aproximações como a teoria das perturbações [4](campos magnéticos fracos); aproximação adiabática [5](campos magnéticos fortes); método variacional [6, 7]; métodos numéricos como o Método de Elementos Finitos [8]. Em particular, o método variacional tem sido aplicado com sucesso no cálculo de estados de impurezas doadoras rasas em heteroestruturas de semicondutores como poços quânticos [9, 10] e pontos quânticos [11, 12] sob campo magnético.

Nesta Dissertação, utilizaremos o método das diferenças finitas para determinar as energias de transição entre estados eletrônicos de impurezas doadoras rasas na presença de campo magnético (caso isotrópico, parabólico, não degenerado), visando explicar resultados experimentais disponíveis na literatura [13, 14, 15].

No Capítulo 2, são classificados os semicondutores dopados, bem como apresentadas as equações da aproximação da massa efetiva. Também é estabelecida a relação entre o átomo de hidrogênio e um elétron ligado a uma impureza doadora, ambos na presença de campo magnético.

No Capítulo 3, emprega-se o método de separação de variáveis para equações diferenciais parciais, com o objetivo de resolver a equação de Schrödinger estacionária para o átomo de Hidrogênio sem a presença do campo magnético. Também são apresentados graficamente alguns orbitais atômicos.

No Capítulo 4, são analisadas a simetria e as condições de fronteira na equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio sob campo magnético uniforme. No Capítulo 5, utiliza-se o método de diferenças finitas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio sob campo magnético uniforme.

No Capítulo 6, são representados graficamente os orbitais do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético. A comparação entre os gráficos para diferentes intensidades do campo permite apreciar o efeito de confinamento axial do mesmo. Os resultados do método implementado são comparados com os resultados analíticos para o campo nulo. Quando o campo magnético não é nulo, os níveis calculados são comparados com resultados de outros dois métodos [3, 16]. Os valores calculados para as energias de transição são comparados com dados experimentais para impurezas doadoras rasas em GaN [13],

GaAs [14] e InP [15]. Para fundamentar a comparação com os dados experimentais, esse capítulo inclui um resumo da teoria das transições ópticas de impurezas rasas na presença de campo magnético.

O Capítulo 7, apresenta as conclusões desta Dissertação, juntamente com algumas perspectivas de trabalhos futuros. Este documento também inclui a lista das referências bibliográficas mais relevantes para o trabalho realizado e quatro apêndices que contém complementos matemáticos ou computacionais da teoria.

Capítulo 2

Semicondutores Dopados

2.1 Classificação de materiais

Um material, em temperatura 0 K, pode ser classificado de acordo com sua estrutura de bandas de energia.

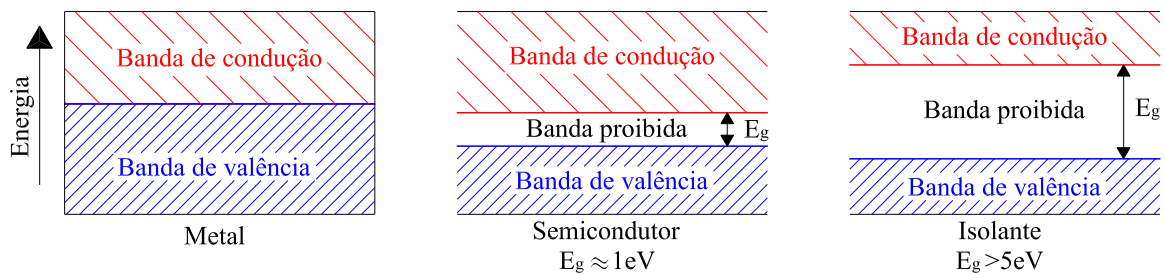


Figura 2.1: Estrutura simplificada das bandas de energia a 0 K.

Conforme Figura 2.1, os metais não possuem banda proibida de energia, já os semicondutores e isolantes possuem banda proibida (ou *gap*). Quando a largura desta banda E_g for aproximadamente 1 eV o material é semicondutor, para E_g maior que 5 eV o material é isolante.

Além desta divisão os semicondutores podem ser reclassificados em dois grupos: intrínseco e extrínseco.

2.2 Semicondutor Intrínseco

Nos semicondutores intrínsecos o comportamento elétrico é baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro.

Como exemplo, consideremos o cristal de Silício, que tem estrutura de diamante em uma rede cúbica de face centrada (fcc), e base de dois átomos de Silício (ver Figura 2.2).

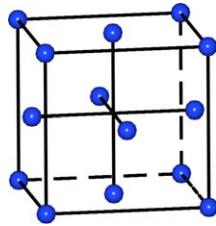


Figura 2.2: Rede cúbica de face centrada - fcc.

Quando a base é repetida, em cada ponto da rede fcc forma-se o cristal de Silício, como mostrado na Figura 2.3.

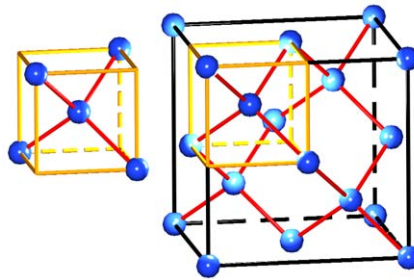


Figura 2.3: Representação tridimensional de alguns átomos no cristal de Silício.

Neste cristal, cada átomo de Silício (valência 4) é ligado, na forma de tetraedro, a outros quatro átomos de Silício. Em cada ligação, são compartilhados dois elétrons através de uma ligação covalente. É possível representar essas ligações em forma bidimensional, como na Figura 2.4.

Semicondutores intrínsecos, conforme a Figura 2.5, em temperatura 0 K não conduzem; pois todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão vazios. Sob temperatura finita, os elétrons da banda de valência são termicamente excitados para a banda de condução e tanto os elétrons (e^-) que foram excitados quanto os buracos (b_+) deixados na banda de valência contribuem para a condução.

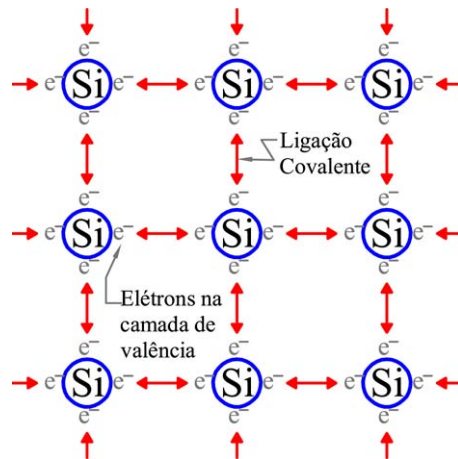


Figura 2.4: Representação bidimensional de alguns átomos no cristal de Silício.

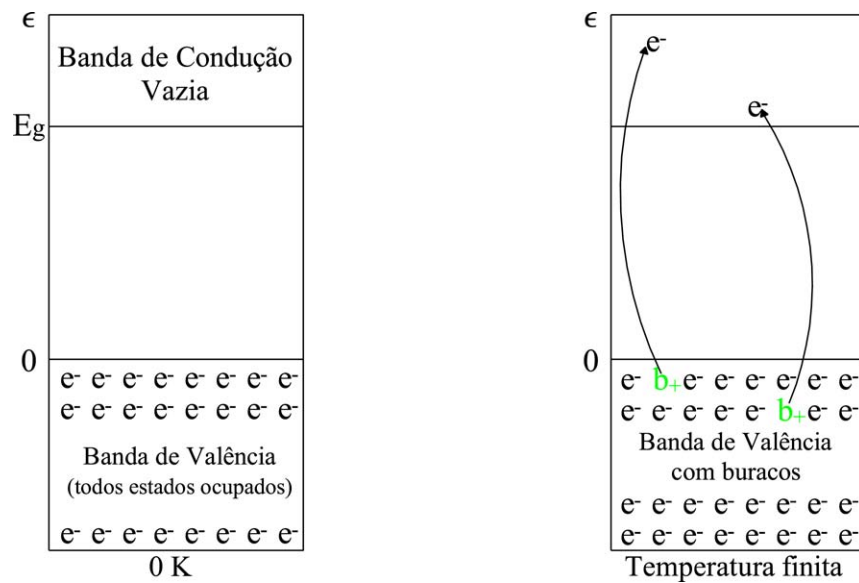


Figura 2.5: Diagrama de bandas de um semiconductor intrínseco.

Uma característica importante nos semicondutores intrínsecos é que o número de elétrons presentes na banda de condução é igual ao número de buracos presentes na banda de valência.

2.3 Semiconductor Extrínseco

Nos semicondutores extrínsecos o comportamento elétrico é ditado pelas impurezas. Algumas impurezas ou imperfeições modificam drasticamente as propriedades elétricas dos semicondutores. O processo de adicionar impurezas, de maneira proposital, é denominado dopagem.

No processo de dopagem, os semicondutores são produzidos a partir de materiais que, inicialmente, possuem pureza extremamente elevada, contendo geralmente teores totais de impurezas da ordem de $10^{-7}\%$ a, ou seja, para cada 10^9 átomos do material está presente, de maneira não proposital, um átomo de impureza [1].

As impurezas podem ser classificadas em dois tipos: doadora e receptora. A classificação das impurezas é relativa ao número de elétrons na camada de valência. Quando a impureza possui valência maior que a do átomo que ela substitui recebe o nome de *impureza doadora*. Caso possua menor valência; é denominada *impureza aceitadora*.

A Figura 2.6 é uma representação bidimensional do cristal de Silício dopado com átomos de Arsênio. Como a valência do Arsênio (5) é maior que a do Silício (4) o Arsênio, neste caso, é impureza doadora.

O nome impureza doadora se dá pelo fato de que um elétron excedente é facilmente doado para a banda de condução sem deixar buracos na banda de valência.

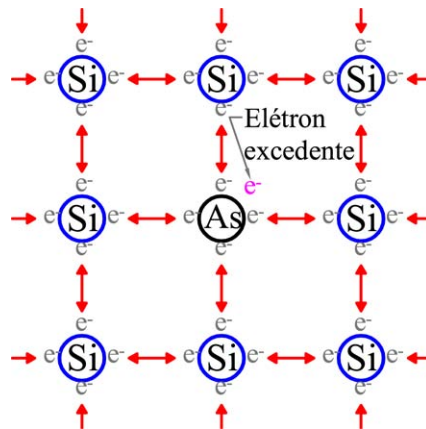


Figura 2.6: Representação bidimensional do cristal de Si dopado com As, que é um semicondutor do tipo n .

Materiais dopados com impurezas doadoras, conforme Figura 2.7, à temperatura 0 K possuem banda de valência cheia de elétrons (e^-) e os elétrons excedentes estão nos níveis dos doadores. Nesta configuração não existem buracos (b_+) na banda de valência nem elétrons na banda de condução.

Em temperatura finita, elétrons dos níveis doadores são excitados para a banda de condução. Adicionalmente, a banda de condução recebe elétrons vindos da banda de valência, desta maneira existem mais elétrons na banda de condução que buracos na banda de valência, portanto a contribuição dos elétrons (e^-) é maior para que ocorra

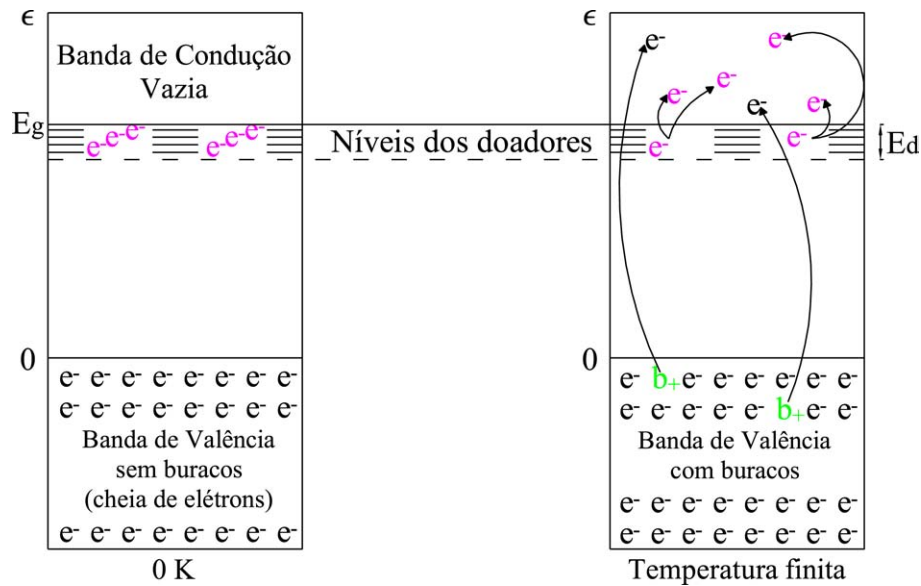


Figura 2.7: Diagrama das bandas de energia para semicondutores extrínsecos do tipo n .

a condução e o material é chamado de semiconductor extrínseco do tipo n , ou seja, a condução se dá, principalmente, pelas cargas negativas na banda de condução.

A Figura 2.8 é uma representação bidimensional do cristal de Silício dopado com átomos de Boro, como a valência do Boro (3) é menor que a do Silício (4); então o Boro, neste caso, é impureza aceitadora.

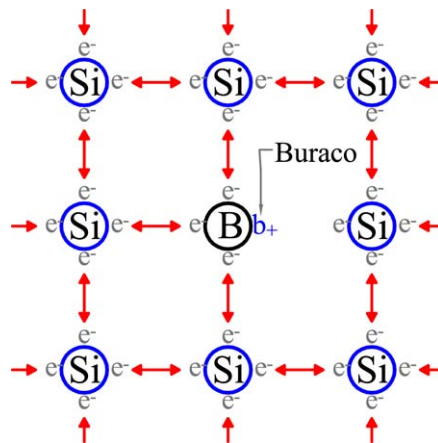


Figura 2.8: Representação bidimensional do cristal de Si dopado com B, que é um semiconductor do tipo p .

Adicionando 1 átomo de Boro para cada 10^5 átomos de Silício a condutividade é aumentada, aproximadamente, 1000 vezes em comparação com a condutividade do Silício com pureza extremamente elevada, à temperatura ambiente [17].

Material dopado com impurezas aceitadoras, conforme Figura 2.9, em temperatura

0 K possui banda de valência cheia de elétrons e nos níveis aceitadores estão as lacunas (L_+).

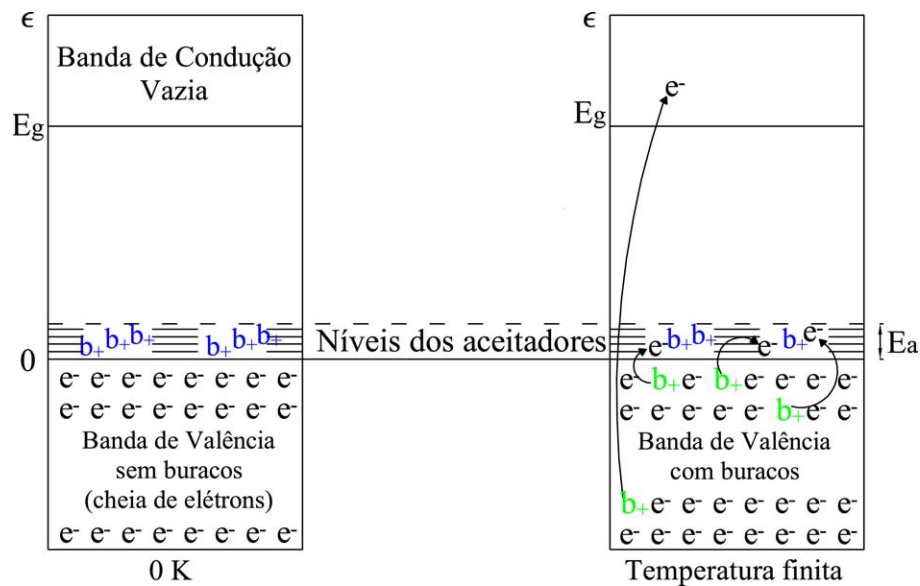


Figura 2.9: Diagrama das bandas de energia para semicondutores extrínsecos do tipo p .

Sob temperatura finita, elétrons da banda de valência são excitados para os buracos nos níveis dos aceitadores e cada elétron excitado gera um respectivo buraco na banda de valência. Adicionalmente, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução e também deixam seus respectivos buracos. Assim os buracos na banda de valência estão em maior número do que os elétrons na banda de condução. Portanto a condução é gerada, em sua maior parte, pelos buracos e o semicondutor é denominado extrínseco do tipo p , ou seja, a condução ocorre, principalmente, pelas cargas positivas na banda de valência.

Por outro lado, costuma-se distinguir as impurezas rasas das profundas. Geralmente, classifica-se como rasa aquela impureza cujos níveis ficam próximos das bordas das bandas correspondentes, em comparação com a energia do gap fundamental do semicondutor. No entanto, há autores que chamam de rasas apenas as impurezas cujos estados são descritos apropriadamente pelo modelo do átomo de hidrogênio [18].

É possível determinar experimentalmente se uma amostra do semicondutor extrínseco é do tipo p ou n . Para isso é usado o efeito Hall.

Antes de descrever o efeito Hall, é necessário compreender que uma carga pontual se move em órbitas circulares na presença de um campo magnético uniforme perpendicular ao vetor da velocidade, Figura 2.10. Os campos magnéticos não realizam trabalho sobre as

partículas e não afetam suas energias cinéticas, apenas modificam a direção da velocidade.

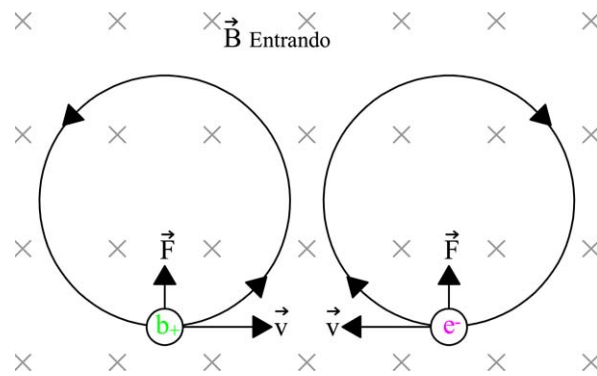


Figura 2.10: Movimento de cargas pontuais com velocidade perpendicular ao campo magnético uniforme $\vec{B}$.

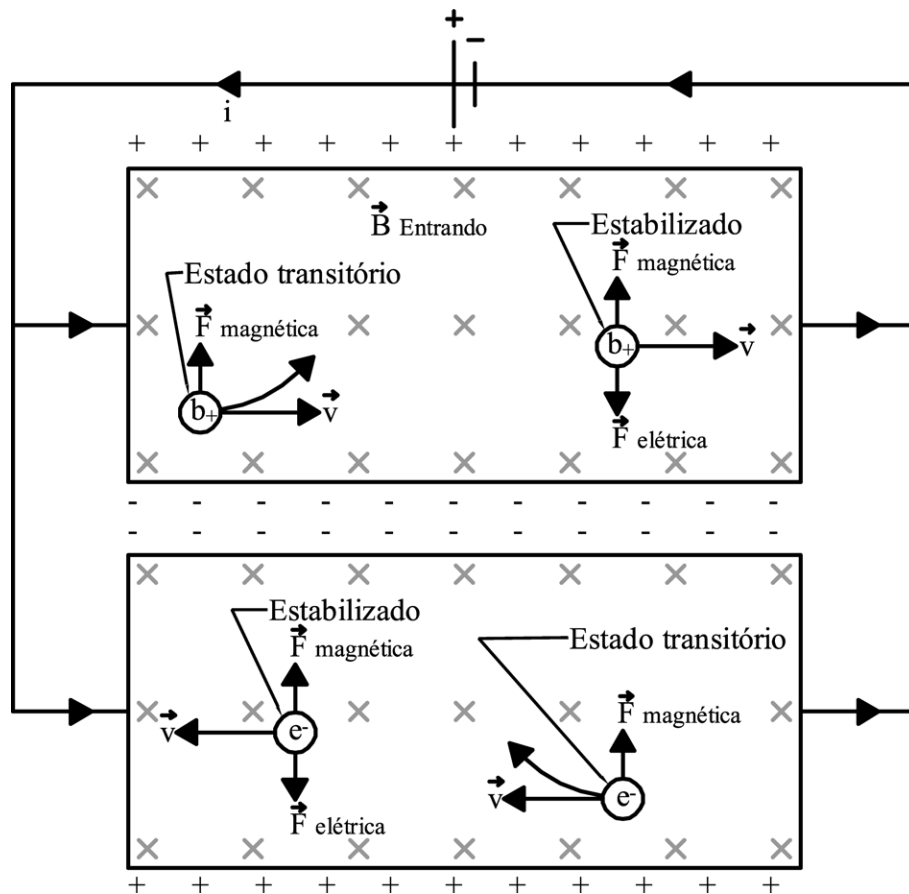


Figura 2.11: Movimento dos portadores de carga em um campo magnético $\vec{B}$ perpendicular a corrente elétrica.

Assim, uma corrente elétrica numa lâmina na presença de campo magnético perpendicular à mesma, produz uma separação de cargas na direção perpendicular ao plano comum da corrente e o campo. Essa separação está associada ao estabelecimento de uma

voltagem transversal que compensa a ação do campo magnético, e caracteriza o efeito Hall.

O esquema, Figura 2.11, mostra que conforme as cargas são desviadas pelo campo magnético, elas acumulam-se num dos lados da lâmina. Isso estabelece uma diferença de potencial na direção transversal, cujo campo elétrico tende a compensar o efeito do campo magnético. No equilíbrio, as forças magnética e elétrica compensam-se, e a voltagem transversal é a chamada voltagem de Hall.

2.4 Estados Localizados de Impurezas Doadoras

Considere uma rede com átomos ligados de forma covalente com os vizinhos mais próximos. Se substituirmos um destes átomos que tenha valência n por um outro, de valência $n + 1$, resulta em um elétron e uma carga positiva a mais. Assim, o elétron excedente não é requerido para as ligações covalentes dos vizinhos mais próximos.

Este elétron pode ser facilmente excitado para a banda de condução sem deixar buracos na banda de valência. Desta maneira, o átomo introduzido é uma chamado de impureza doadora. Assim, quando o elétron excedente é excitado a impureza doadora passa a ser chamada de ion doador.

O potencial atrativo entre este elétron excedente e o ion doador não é igual ao de um átomo isolado. Para calcular o potencial Coulombiano efetivo entre o elétron excedente e o ion doador é necessário considerar as interações entre os átomos e elétrons, tanto da impureza doadora quanto dos vizinhos próximos. O resultado final, destas interações, pode ser descrito como um elétron excedente fracamente ligado ao ion doador dentro do material hospedeiro. Isso significa que o tamanho dos orbitais da impureza é muito maior que a separação média entre os átomos do material. Porém, por se tratar de interações de muitos corpos o cálculo torna-se muito complicado.

Uma aproximação simples que evita este problema é assumir que a carga positiva do ion doador é dividida pela constante dielétrica ϵ do cristal hospedeiro. Em outras palavras, como o elétron excedente está distante do ion doador, a rede cristalina funciona como um meio homogêneo de constante dielétrica relativa ϵ . Com esta aproximação o potencial Coulombiano do ion doador pode ser expresso como

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0|\vec{r}|}, \quad (2.1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material hospedeiro.

Como o elétron excedente se move dentro do semiconductor, seu movimento é afetado pelo potencial cristalino, além do potencial da impureza (2.1). Assim a equação de Schrödinger para o elétron excedente é dado por

$$[\hat{H}_0 + U(\vec{r})]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano do cristal perfeito, $U(\vec{r}) = -e\varphi(\vec{r})$ é a energia potencial do elétron excedente no potencial coulombiano $\varphi(\vec{r})$, e $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda do elétron excedente. Assim o potencial perturbador se reduz ao de um átomo de Hidrogênio num meio com constante dielétrica relativa ϵ .

Explicitando a energia cinética e os potenciais de interação na equação (2.2), obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V_0(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.3)$$

em que $V_0(\vec{r})$ é o potencial do cristal perfeito. Devido à complexidade desse potencial a equação (2.3) é difícil de ser resolvida.

Em materiais como GaAs e InP o valor mínimo da banda de condução, E_0 , é não degenerado e ocorre no ponto Γ da zona de Brillouin. Além disso, para energias acima de E_0 em menos que 0.1 eV a banda pode ser aproximada pela expressão

$$E_c(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.4)$$

isto é, a banda é essencialmente parabólica e isotrópica (a energia depende de $|\vec{k}|$ e não da direção de $\vec{k}$). Aqui m^* é a massa efetiva do elétron, que é inversamente proporcional à curvatura da banda no ponto Γ .

Nesses casos os estados de impurezas doadoras costumam ser calculados a partir da equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}}_{U(\vec{r})} \right] \psi(\vec{r}) = (E - E_0)\psi(\vec{r}), \quad (2.5)$$

em que $\psi(\vec{r})$ é uma função suave na escala da rede cristalina. A função de onda do elétron é dada por $\Psi(\vec{r}) = u_\Gamma(\vec{r})\psi(\vec{r})$, em que $u_\Gamma(\vec{r})$ é a parte periódica da função de Bloch para o ponto Γ . Portanto, $\psi(\vec{r})$ é chamada de função envolvente.

A equação (2.5) é chamada de Equação de Massa Efetiva para impurezas hidrogenóides. Essa equação pode ser obtida utilizando-se uma expansão de $\Psi(\vec{r})$ na base de funções de Wannier [18] ou de funções de Bloch [19].

A equação (2.5) é equivalente à equação do movimento relativo, (3.17), e suas soluções podem ser obtidas de maneira análoga àquela do átomo de hidrogênio, conforme Capítulo 3. Assim, as energias têm a forma da equação (3.40), e são dadas por

$$E - E_0 = -\frac{Ry^*}{n^2}, \quad (2.6)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico principal e Ry^* é a constante de Rydberg efetiva dada por

$$Ry^* = \left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_r^2}\right) \underbrace{\left(\frac{e^2 m_0}{8\pi\epsilon_0^2 \hbar^2}\right)}_{Ry}, \quad (2.7)$$

Assim, o raio Bohr efetivo a^* torna-se

$$a^* = \left(\frac{\epsilon_r m_0}{m^*}\right) \underbrace{\left(\frac{4\pi\epsilon_0^2 \hbar^2}{m_0 e^2}\right)}_{a_0}. \quad (2.8)$$

As soluções para o átomo de hidrogênio foram calculadas de maneira adimensional. Portanto, para calcular a energia em semicondutores como GaAs e InP, basta multiplicar as energias adimensionais por Ry^* . Os valores de massa efetiva, permitividade elétrica, raio de Bohr efetivo, Rydberg efetivo e energia do gap fundamental de InP, GaAs e InAs encontram-se na Tabela 2.1 [17].

Material	m^*/m_0	ϵ_r	a^* (Å)	Ry^* (meV)	E_g (eV) - 300K
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

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

2.5 Estados Localizados de Impurezas Doadoras Rasas sob Campo Magnético

Na presença de campo magnético uniforme, o hamiltoniano tem a forma daquele na equação (2.5), porém o operador $\vec{\nabla}$ é substituído por $(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})$ [20], isto é, devemos resolver a equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})^2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}}_{U(\vec{r})} \right] \psi(\vec{r}) = (E - E_0)\psi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

O operador Hamiltoniano nessa equação tem a mesma forma que o do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético, o qual será apresentado no Capítulo 4. De fato, se expressarmos a energia $E - E_0$ em unidades do Rydberg efetivo Ry^* e a indução B do campo magnético em unidades do campo característico $B^* = \hbar/[e(a^*)^2]$, obtemos os valores adimensionais ϵ e γ que são calculados no Capítulo 4.

Capítulo 3

Átomo de Hidrogênio sem Campo Magnético

A Equação do Movimento Relativo descreve o movimento interno do átomo de Hidrogênio, quando a única interação considerada entre o próton e o elétron é a Coulombiana. Aqui será considerado o átomo neutro, no qual o elétron está ligado ao núcleo. Isto é, serão calculados apenas os estados localizados do elétron.

O objetivo deste capítulo é encontrar e resolver a Equação do Movimento Relativo. Antecipadamente, pode-se dizer que a equação procurada é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - k \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(r) = E\psi(r),$$

cujas soluções localizadas são escolhidas na forma $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$, composta de duas partes, uma radial $R(r)$ e outra angular $Y(\theta, \phi)$. As expressões dessas partes são:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) e^{im\phi},$$

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!2n}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$$

e a energia correspondente é

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}.$$

Aqui, n , l e m são os números quânticos: principal, secundário e magnético; respectivamente. Os índices n , l e m ; assumem valores que podem ser colocados em correspondência

com as camadas e sub-camadas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots & K, L, M, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 & s, p, d, \dots \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{aligned}$$

Nas equações anteriores: $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo; θ e ϕ variam entre $[0, \pi]$ e $[0, 2\pi]$, respectivamente; Ry (constante de Rydberg), a_0 (Raio de Bohr), $\hbar$ (constante de Planck reduzida) e e (carga do elétron) são constantes; Z é o número atômico; μ é a Massa Reduzida; $P_l^m(x)$ são as funções associadas de Legendre (Apêndice A) e $L_p^q(x)$ os polinômios associados de Laguerre (Apêndice B).

3.1 Encontrando a Equação do Movimento Relativo

Para encontrar a Equação do Movimento Relativo, considere o esquema da Figura 3.1,

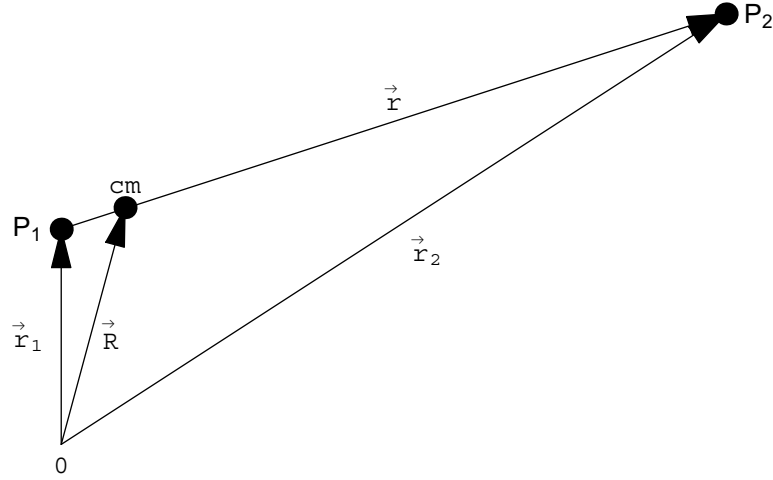


Figura 3.1: Sistema de duas partículas.

onde:

P_1 = partícula 1 com coordenadas (x_1, y_1, z_1) e massa m_1 ;

P_2 = partícula 2 com coordenadas (x_2, y_2, z_2) e massa m_2 ;

$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, ou seja, $(x, y, z) = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)$;

$r = |\vec{r}| = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$; e

$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}$, ou seja, $(X, Y, Z) = \left(\frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M}, \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{M}, \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{M} \right)$,

com $M = m_1 + m_2$.

É conveniente partir da Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - k \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.1)$$

onde $\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$ e $\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$. Utilizando a regra da cadeia, cada componente do operador $\vec{\nabla}_1 = (\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial z_1})$ pode ser reescrito como:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X}, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_1} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y_1} + \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y_1} = -\frac{\partial}{\partial y} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Y} \quad (3.3)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial z_1} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z_1} = -\frac{\partial}{\partial z} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Z}. \quad (3.4)$$

Os quadrados desses operadores são, respectivamente

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{M} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X}, \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial y} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Y} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} - \frac{2m_1}{M} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial Y} \quad (3.6)$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial z} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Z} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{2m_1}{M} \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial Z}. \quad (3.7)$$

O mesmo pode ser feito para o operador $\vec{\nabla}_2 = (\frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial y_2}, \frac{\partial}{\partial z_2})$ da partícula 2, resultando em

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_2}{M} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X}, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{2m_2}{M} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial Y} \quad (3.9)$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial z_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{2m_2}{M} \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial Z}. \quad (3.10)$$

A equação de Schrödinger (3.1) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right] - k \frac{Ze^2}{r} \right\} \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.11)$$

A parte sublinhada da equação (3.11) torna-se

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[\underbrace{\left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right)}_A + \underbrace{\left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} \right)}_B + \underbrace{\left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right)}_C \right]. \quad (3.12)$$

Substituindo da equação (3.5) até (3.10) nos termos A , B e C da equação (3.12), tem-se

$$\begin{aligned}
 A &= \left(\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \\
 &= \frac{1}{m_1} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{M} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X} \right] + \\
 &\quad + \frac{1}{m_2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_2}{M} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X} \right] \\
 &= \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left[\frac{m_1^2}{m_1(M)^2} + \frac{m_2^2}{m_2(M)^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial X^2} \\
 &= \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{1}{M} \right) \frac{\partial^2}{\partial X^2} \\
 &= \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2}.
 \end{aligned}$$

Analogamente,

$$B = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial Y^2}$$

e

$$C = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2},$$

onde $\mu = \frac{m_1 m_2}{M}$ é denominado *Massa Reduzida* do sistema.

Substituindo os valores para A , B e C tem-se

$$\begin{aligned}
 &\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - k \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

Assim, a equação de Schrödinger (3.1) assume a seguinte forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M} \nabla_R^2 - k \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.14)$$

Objetivando uma separação de variáveis, define-se $\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R})$.

Aplicando os operadores ∇_r^2 e ∇_R^2 em ambos os lados da igualdade anterior tem-se

$$\nabla_r^2 \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{R}) \nabla_r^2 \psi(\vec{r})$$

e

$$\nabla_R^2 \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \nabla_R^2 \Psi(\vec{R}).$$

Desta maneira, a equação (3.14) pode ser reescrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2M} \psi(\vec{r}) \nabla_R^2 \Psi(\vec{R}) - k \frac{Ze^2}{r} \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R}) = \mathcal{E} \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R}). \quad (3.15)$$

Dividindo a equação (3.15) por $\psi(\vec{r})\Psi(\vec{R})$ obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla_r^2\psi(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\Psi(\vec{R})}\nabla_R^2\Psi(\vec{R}) - k\frac{Ze^2}{r} = \mathcal{E}. \quad (3.16)$$

Usando o processo de separação de variáveis, iguala-se os termos que dependem de r e R a uma constante gerando duas equações

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - k\frac{Ze^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.17)$$

e

$$\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Psi(\vec{R}) = (\mathcal{E} - E)\Psi(\vec{R}). \quad (3.18)$$

A equação (3.18) representa a equação de Schrödinger para um partícula de massa $M = m_1 + m_2$ localizada no centro de massa do sistema (cm), deslocando livremente no espaço. Suas auto-funções $\Psi(\vec{R})$ podem ser escolhidas como ondas planas. Sua auto-energia $\mathcal{E} - E$ pode ser qualquer valor positivo, portanto, tem espectro contínuo. Já a equação (3.17) é a denominada Equação do Movimento Relativo.

A equação (3.17) pode ser transformada em coordenadas esféricas, então (x, y, z) será transformado em (r, θ, ϕ) , conforme o esquema da Figura 3.2.

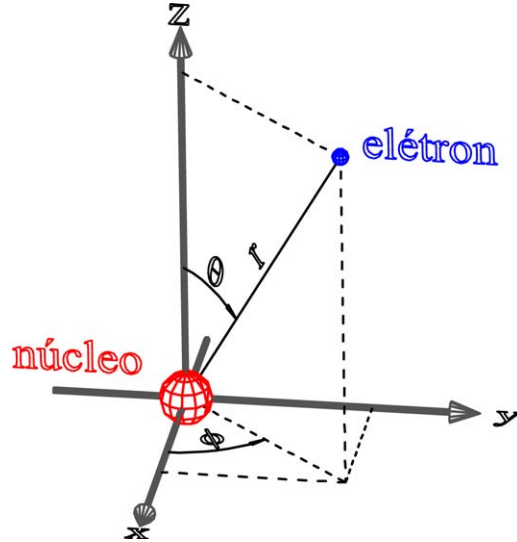


Figura 3.2: Representação dos ângulos polar θ e azimutal ϕ .

Visando a separação das variáveis é conveniente fazer $\psi(r) = R(r)Y(\theta, \phi)$. Assim os termos que dependem de (r) e (θ, ϕ) são igualados à constante λ e multiplicados por $\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{R(r)Y(\theta, \phi)}$. Desta maneira, a equação (3.17) é dividida em duas partes:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right] + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + k\frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (3.19)$$

e

$$- \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi). \quad (3.20)$$

As equações (3.19) e (3.20) são conhecidas como parte radial e angular da equação do Movimento Relativo, respectivamente.

3.2 Resolução da Parte Angular

Para resolver a equação (3.20) da parte angular do Movimento Relativo, é conveniente fazer a seguinte separação de variáveis

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (3.21)$$

Com esta substituição tem-se $\frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) = \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ e $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) = \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi)$.

Com isso a equação (3.20) passa a ser escrita como

$$- \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \right] - \frac{1}{\sin^2(\theta)} \Theta(\theta) \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = \lambda \Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (3.22)$$

Multiplicando essa equação por $\sin^2(\theta)$ e dividindo pela função produto $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ encontra-se

$$\frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2(\theta) = - \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi). \quad (3.23)$$

O lado esquerdo da equação (3.23) depende apenas da variável θ e o lado direito apenas da variável ϕ . Ambos lados devem ser igual uma constante, designada por m^2 . Isso permite escrever

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \Phi(\phi) + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (3.24)$$

e

$$\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2(\theta) \Theta(\theta) - m^2 \Theta(\theta) = 0. \quad (3.25)$$

As soluções de (3.24), na forma normalizada, podem ser escolhidas na forma

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi}, \quad (3.26)$$

com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A restrição do valor de m é consequência de que $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, assim $e^{im0} = e^{im2\pi}$, ou seja,

$$1 = \cos(m2\pi) + i \sin(m2\pi).$$

Esta igualdade é satisfeita somente quando m for inteiro.

Para resolver a equação (3.25) é conveniente fazer a seguinte mudança de variável

$$x = \cos(\theta). \quad (3.27)$$

Assim, a equação toma a forma:

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\Phi(x)}{dx} \right\} + \left\{ \lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} \Phi(x) = 0. \quad (3.28)$$

Conforme o Apêndice A, as soluções normalizadas da equação (3.28), que são conhecidas como Funções Associadas de Legendre, são dadas por

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos(\theta)), \quad (3.29)$$

em que $|m| \leq l$.

Substituindo as equação (3.26) e (3.29) em (3.21) obtemos a solução da equação da parte angular do Movimento Relativo conhecida como forma mecano-quântica dos Harmônicos Esféricos [21], ou seja,

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) e^{im\phi}, \quad (3.30)$$

com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ e $|m| \leq l$.

3.3 Resolução da Parte Radial e Espectro de Energia

A equação da parte radial do Movimento Relativo (3.19), já com o valor de λ determinado, assume a forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right] + \left[k \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 r} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (3.31)$$

Mudando a variável r por $\frac{\rho}{2\beta}$, onde $\beta^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$, com $R(r) = S(\rho)$ e definindo

$$\delta = k \frac{\mu Z e^2}{\beta \hbar^2}, \quad (3.32)$$

a equação (3.31) pode ser escrita como

$$\frac{d^2}{d\rho^2} S(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} S(\rho) + \left[\frac{\delta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] S(\rho) = 0. \quad (3.33)$$

Para um ρ pequeno e $l \neq 0$, a equação (3.33) torna-se

$$\frac{d^2}{d\rho^2} S(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} S(\rho) + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] S(\rho) = 0, \quad (3.34)$$

cuja solução é do tipo $A\rho^{-(l+1)} + B\rho^l$. Porém, para que a função de onda satisfaça o requisito físico de ser limitada, A deve ser zero, então a solução necessariamente tem que ser proporcional a ρ^l [22], portanto

$$S(\rho) \sim \rho^l. \quad (3.35)$$

Procurando encontrar uma solução para o comportamento assintótico de $S(\rho)$, na condição em que $\rho \rightarrow \infty$ a equação (3.33) torna-se

$$\frac{d^2}{d\rho^2}S(\rho) - \frac{1}{4}S(\rho) = 0. \quad (3.36)$$

A solução da equação (3.36) é do tipo $S(\rho) = Ce^{-\frac{\rho}{2}} + De^{\frac{\rho}{2}}$. Novamente, para satisfazer o requisito físico de ser limitada, escolhe-se $D = 0$. Assim a solução fica na forma:

$$S(\rho) \sim e^{-\frac{\rho}{2}}. \quad (3.37)$$

Portanto, a solução para (3.33) é a função produto de (3.36) com (3.37) resultando em

$$S(\rho) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L(\rho). \quad (3.38)$$

Substituindo a equação anterior em (3.33) obtém-se

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} L(\rho) + \underbrace{[2l+1+1]}_{\nu} - \rho \frac{d}{d\rho} L(\rho) + \underbrace{[\delta - (l+1)]}_{\lambda} L(\rho) = 0. \quad (3.39)$$

A solução $L(\rho)$ pode ser expressa pela série $\sum_{i=0}^{\infty} \lambda_i \rho^i$. Para que esta série não divirja, quando $\rho \rightarrow \infty$, os coeficientes multiplicativos da série devem ser anulados quando i alcançar $n - l - 1$ iterações, para isso $\delta = n = 1, 2, 3, \dots$ garantindo a convergência. Com isso a equação (3.39) torna-se um caso particular da Equação de Laguerre Associada (B.4) com $\nu = 2l + 1$ e $\lambda = n - l - 1$ cuja solução são os Polinômios Associados de Laguerre, portanto $L(\rho) = L_{2l+1}^{n-l-1}(\rho)$ (Apêndice B). Como $n = 1, 2, 3, \dots$, a equação (3.32) que representa o espectro de energia assume valores discretos expressos por:

$$E_n = -\frac{k^2 \mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{kZ^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{Ry}{n^2}, \quad (3.40)$$

em que $a_0 = \frac{\hbar^2}{k\mu e^2} \approx 5.29 \times 10^{-11}$ m que é conhecido com *Raio de Bohr* e representa o menor raio para a órbita de um elétron em torno do núcleo e $Ry = \frac{k^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \approx 13.6$ eV é a *constante de Rydberg*.

Para finalizar, basta calcular o N_{lm} que normalizará a parte radial no intervalo $[0, \infty]$, lembrando que $\rho^2 d\rho = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 r^2 dr$ assim

$$\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1,$$

$$\int_0^\infty (N_{lm})^2 \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{-3} e^{-\rho} (\rho^l)^2 [L_{2l+1}^{n-l-1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = 1,$$

e

$$(N_{nl})^2 \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{-3} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{\overbrace{2l+1}^k + 1} [L_{n-l-1}^{2l+1}(x)]^2 d\rho = 1.$$

Para resolver a integral acima, basta substituir $k = 2l + 1$ e $p = n - l - 1$ na equação (B.6), resultando em

$$N_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(l+n)!2n}}. \quad (3.41)$$

Desta maneira a solução já normalizada da parte radial é expressa por

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!2n}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{\frac{-Zr}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right). \quad (3.42)$$

3.4 Representação Gráfica de orbitais do Átomo de Hidrogênio

Nas seções anteriores deste capítulo foram calculadas as funções de onda localizadas para elétron no átomo de Hidrogênio, as quais são expressas por $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$. Essas funções são os orbitais atômicos.

Neta seção, os orbitais são representados graficamente na forma de superfícies de nível da densidade de probabilidade $|\psi|^2$, as quais são chamadas de superfícies iso-probabilísticas. Cada um dos níveis é convenientemente expressado como porcentagem do valor máximo de $|\psi|^2$ para o orbital em questão.

É importante levar em conta que a função de onda ψ toma, em geral, valores complexos. Portanto, as superfícies iso-probabilísticas não contém toda a informação sobre ψ . Uma forma de completar a informação no gráfico é colorir a superfície de modo que cada cor esteja em correspondência com um valor do argumento do número complexo ψ . A situação fica mais simples quando a função de onda é real. Nesse caso, são necessárias apenas duas

cores: uma para os valores positivos e outra para os negativos. Neste documento os valores positivos (negativos) são representados em azul (vermelho).

Dentre os orbitais atômicos calculados, somente aqueles com $m = 0$ são funções reais. Essas funções têm a forma:

$$\psi_{nl0}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \frac{\Theta_{l0}(\theta)}{\sqrt{2\pi}}. \quad (3.43)$$

Por exemplo, o orbital $1s$ é uma função positiva, e sua superfície iso-probabilística é representada em azul. Por outro lado, para $m \neq 0$, a função $\psi_{n,l,m}$ é complexa, e $\psi_{n,l,-m}$ é solução das mesmas equações diferenciais que $\psi_{n,l,m}$, com os mesmos autovalores. Portanto, as combinações lineares

$$\psi_{n,l,m}^+(r, \theta, \phi) = \frac{\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) + \psi_{n,l,-m}(r, \theta, \phi)}{\sqrt{2}} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \frac{\cos(m\phi)}{\sqrt{\pi}} \quad (3.44)$$

e

$$\psi_{n,l,m}^-(r, \theta, \phi) = \frac{\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) - \psi_{n,l,-m}(r, \theta, \phi)}{i\sqrt{2}} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \frac{\sin(m\phi)}{\sqrt{\pi}}, \quad (3.45)$$

que são funções reais, também são orbitais atômicos para os números quânticos n , l , m . Note-se que o fator $\sqrt{2}$ nos denominadores é necessário para garantir que as funções continuem normalizadas.

Nas Figuras 3.3 até 3.18, as coordenadas estão em unidades do raio de Bohr a_0 . Os pontos que remetem a valores positivos (negativos) de $\psi_{nlm}^\pm$ são azuis (vermelhos). Estas superfícies são chamadas de iso-probabilísticas, ou seja, nelas a densidade de probabilidade é constante [23]. Para facilitar a visualização, cada gráfico inclui as projeções da superfície nos três planos de coordenadas. Observa-se que quanto maior a porcentagem do valor máximo global menor será o volume que a superfície delimita, ou seja, os gráficos da esquerda possuem maior volume que os do lado direito.

As superfícies representadas nas Figuras 3.3 até 3.11 foram comparadas com as figuras 1.9, 1.10 e 1.11 do livro de Sutton [24], encontrando excelente acordo qualitativo.

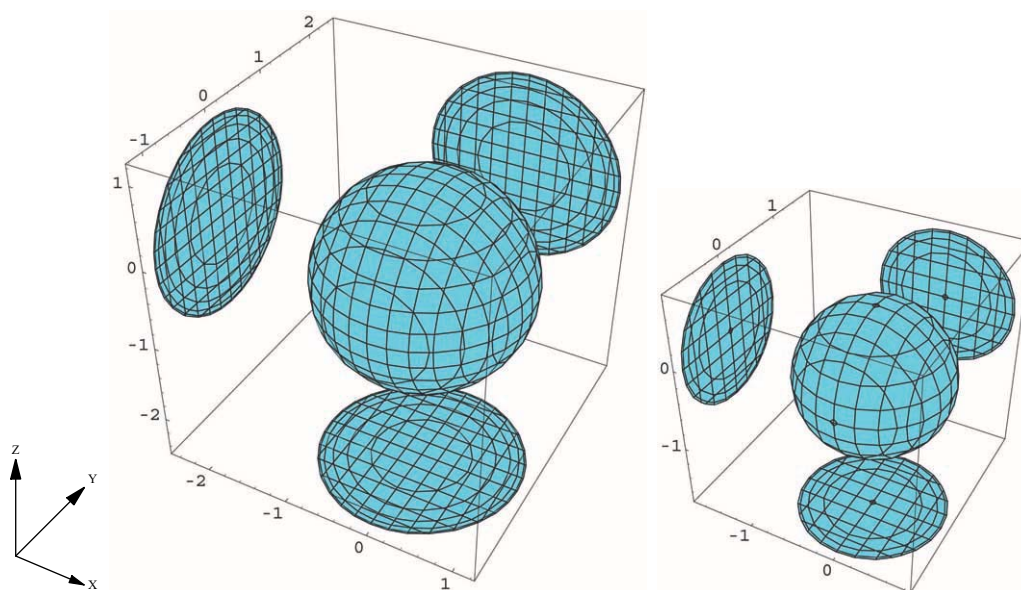


Figura 3.3: Orbital $1s$, superfícies de nível de $|\psi_{100}|^2$ com 10 e 20 % do valor máximo, respectivamente

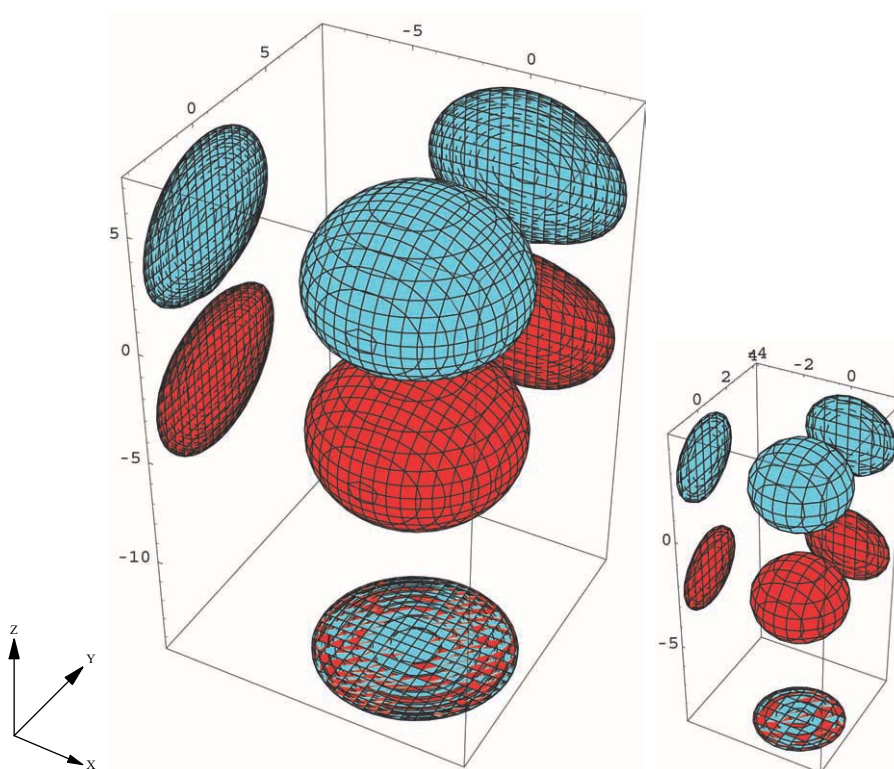


Figura 3.4: Orbital $2p_z$, superfícies de nível de $|\psi_{210}|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

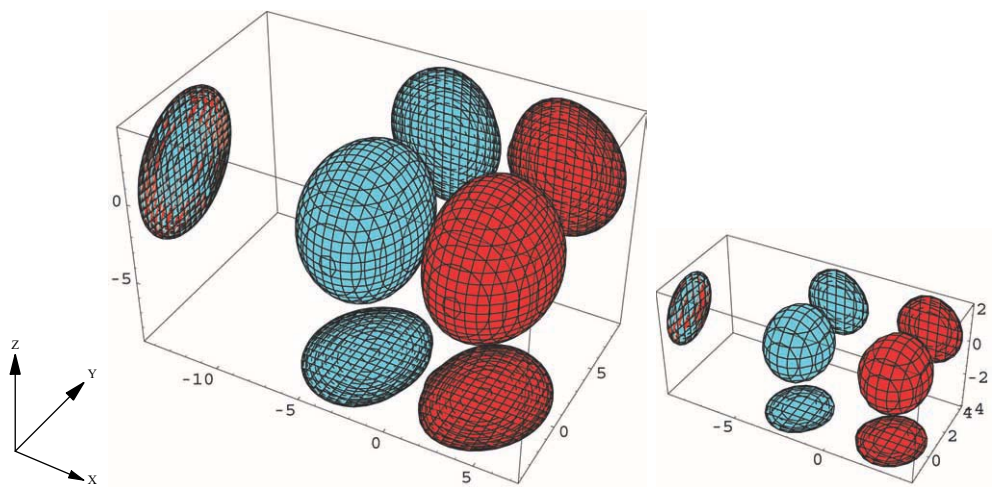


Figura 3.5: Orbital $2p_x$, superfícies de nível de $|\psi_{211}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

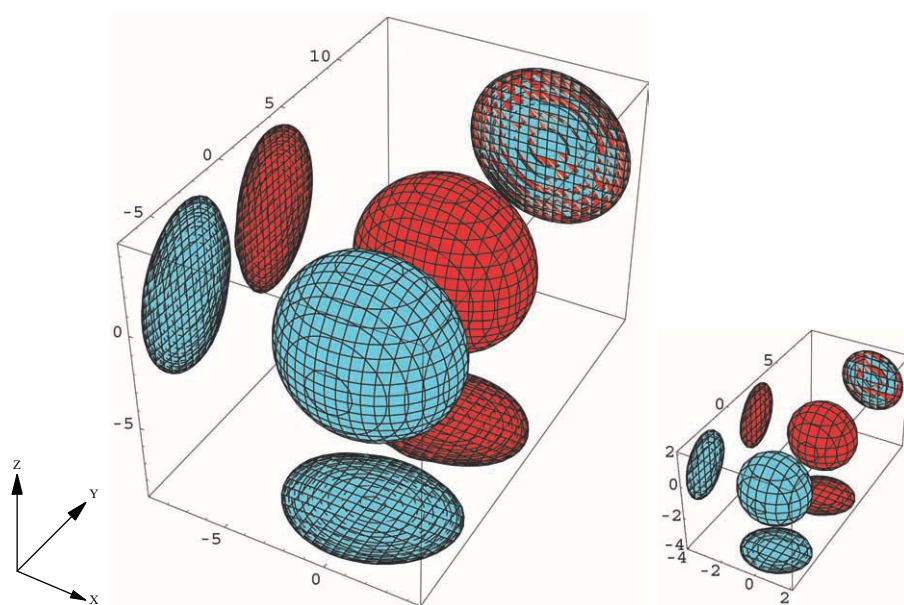


Figura 3.6: Orbital $2p_y$, superfícies de nível de $|\psi_{211}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

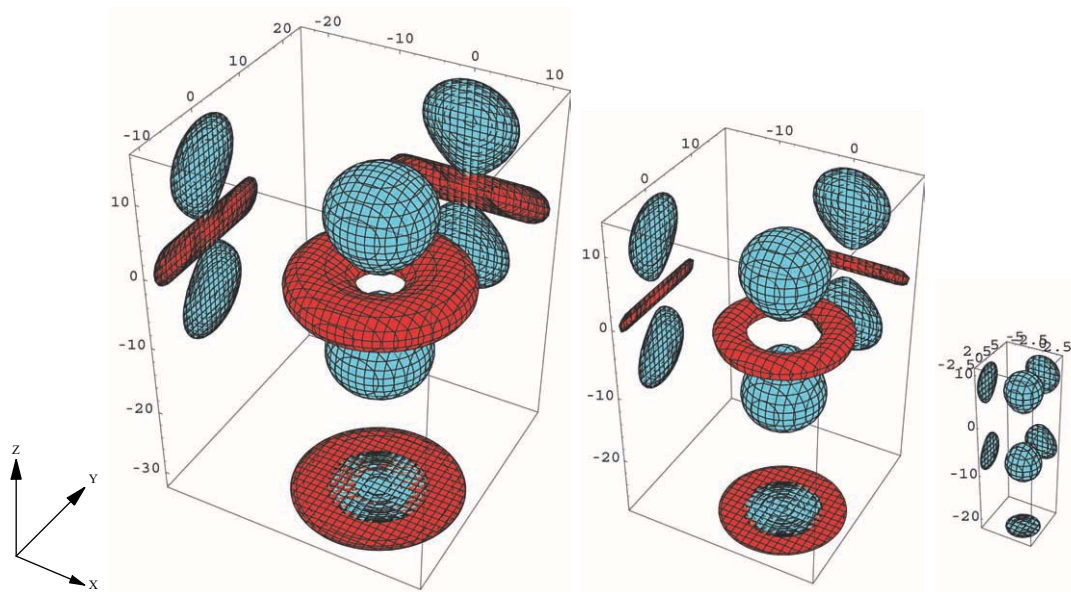


Figura 3.7: Orbital $3d_{z^2}$, superfícies de nível de $|\psi_{320}|^2$ com 10, 20 e 50 % do valor máximo, respectivamente

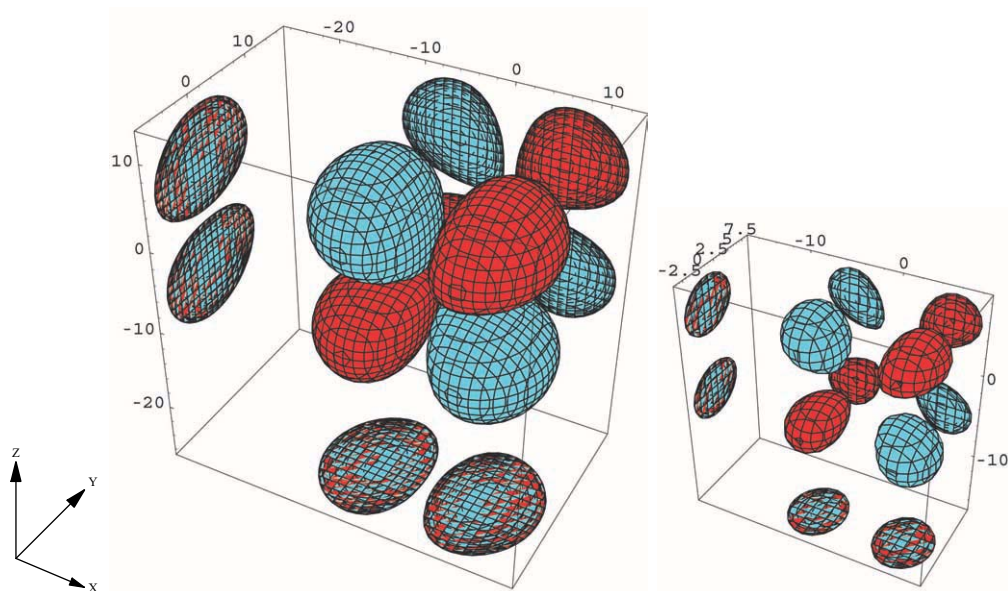


Figura 3.8: Orbital $3d_{xz}$, superfícies de nível de $|\psi_{321}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

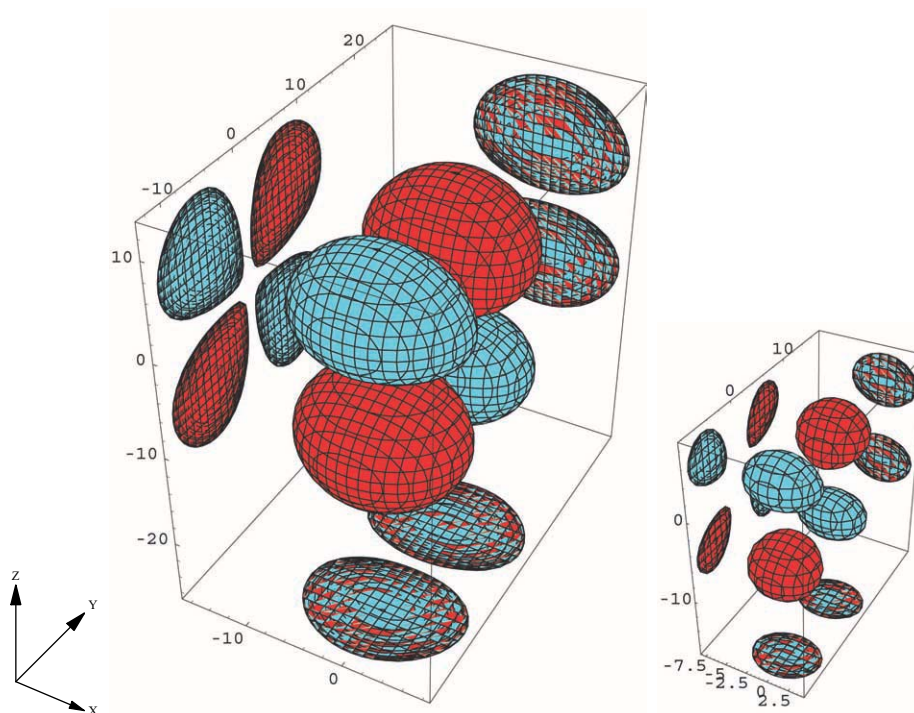


Figura 3.9: Orbital $3d_{yz}$, superfícies de nível de $|\psi_{321}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

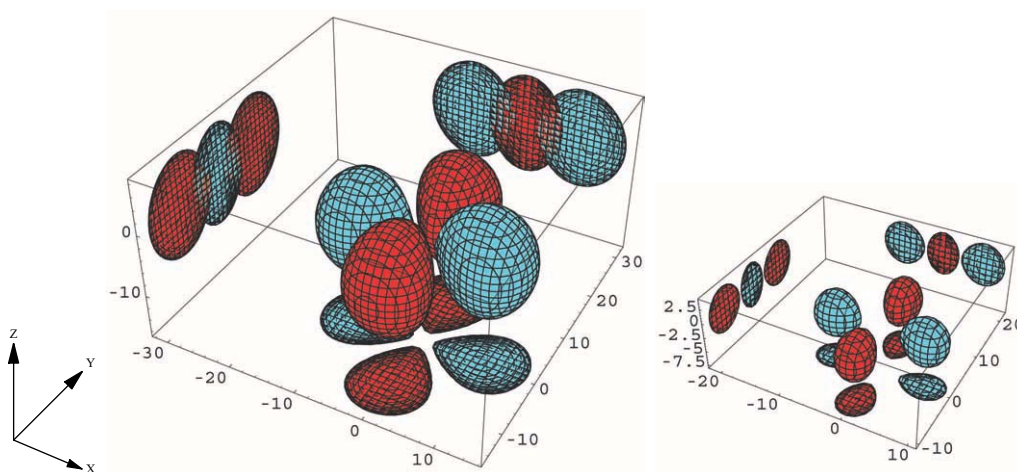


Figura 3.10: Orbital $3d_{x^2-y^2}$, superfícies de nível de $|\psi_{322}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

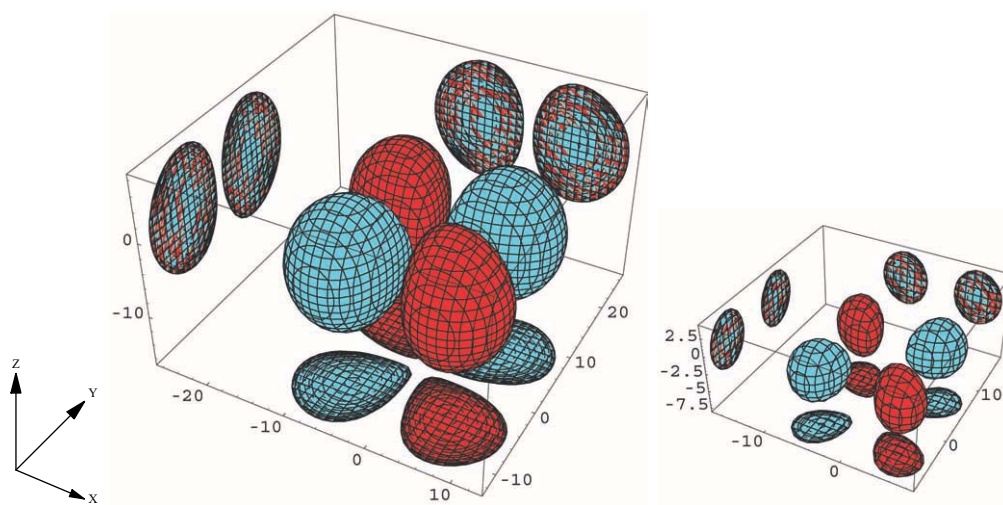


Figura 3.11: Orbital $3d_{xy}$, superfícies de nível de $|\psi_{322}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

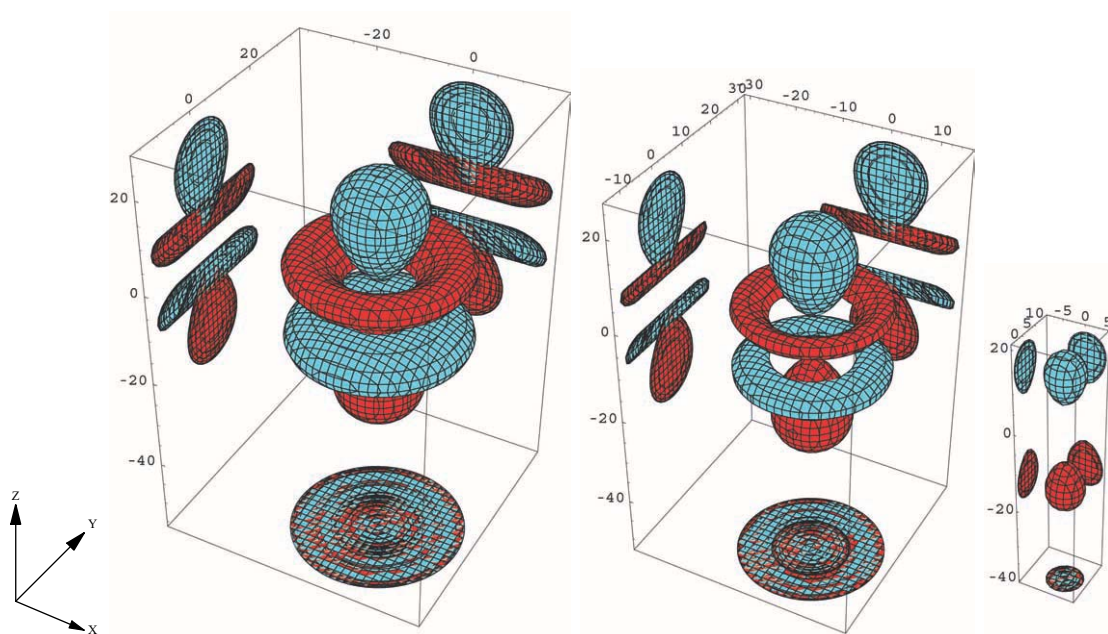


Figura 3.12: Orbital $4f_{z^3}$, superfícies de nível de $|\psi_{430}|^2$ com 10, 15 e 50 % do valor máximo, respectivamente

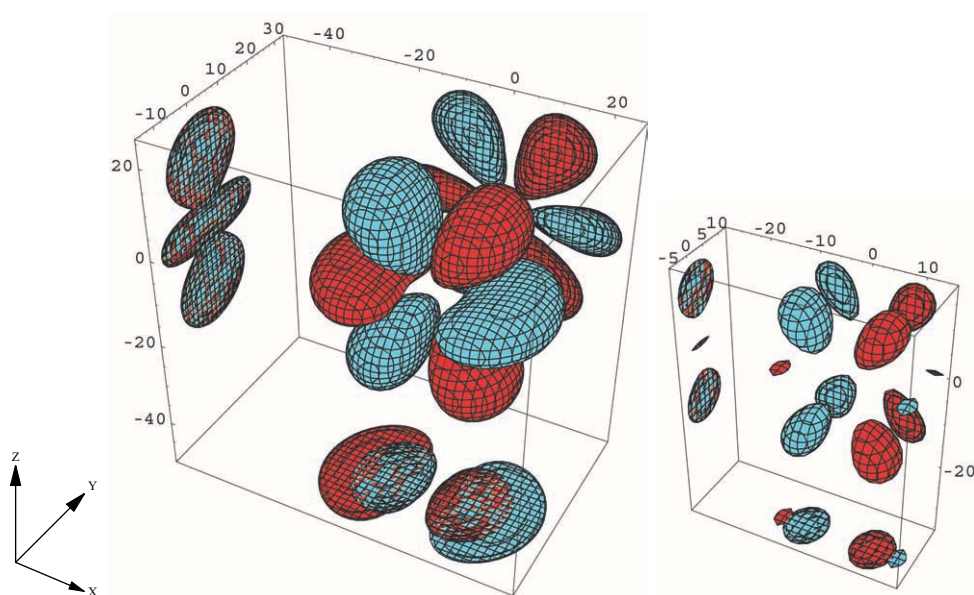


Figura 3.13: Orbital $4f_{x^3}$, superfícies de nível de $|\psi_{431}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

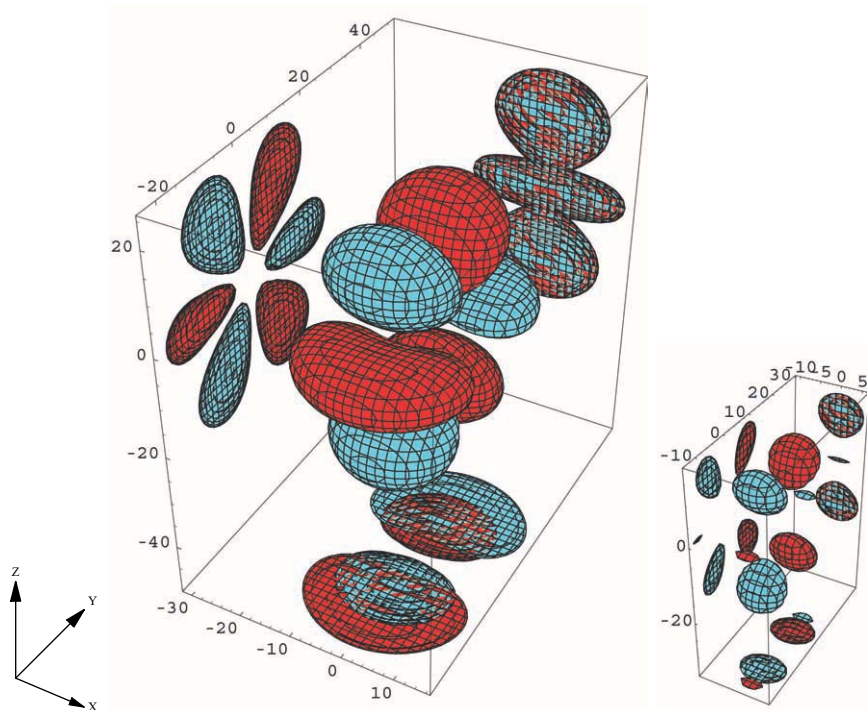


Figura 3.14: Orbital $4f_{y^3}$, superfícies de nível de $|\psi_{431}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

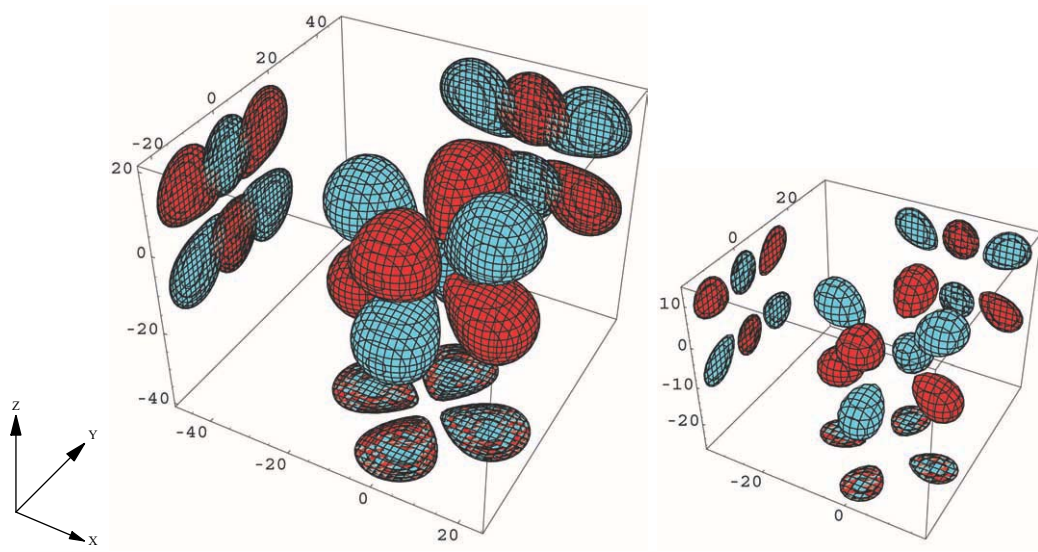


Figura 3.15: Orbital $4f_{z(x^2-y^2)}$, superfícies de nível de $|\psi_{432}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

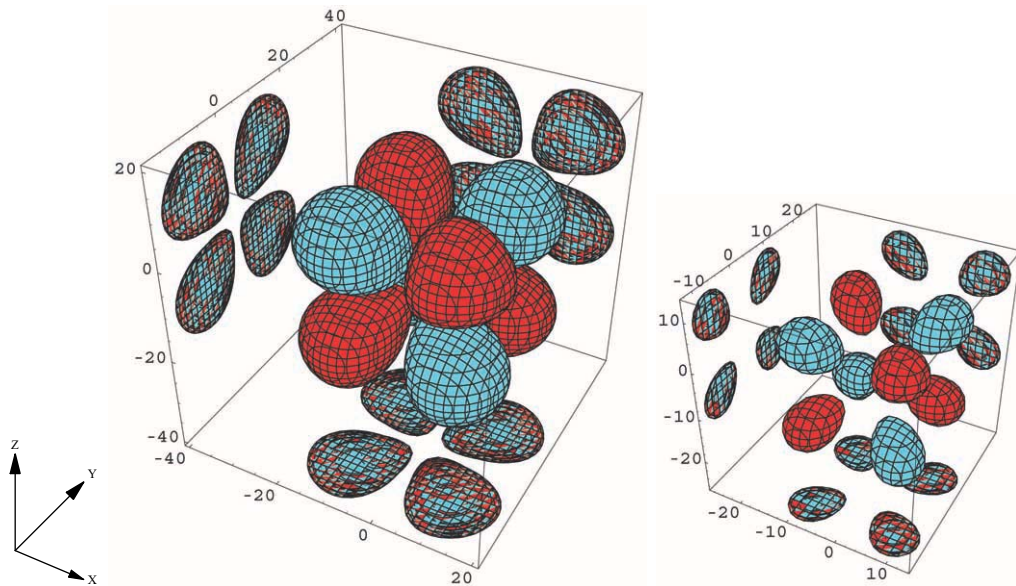


Figura 3.16: Orbital $4f_{xyz}$, superfícies de nível de $|\psi_{432}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

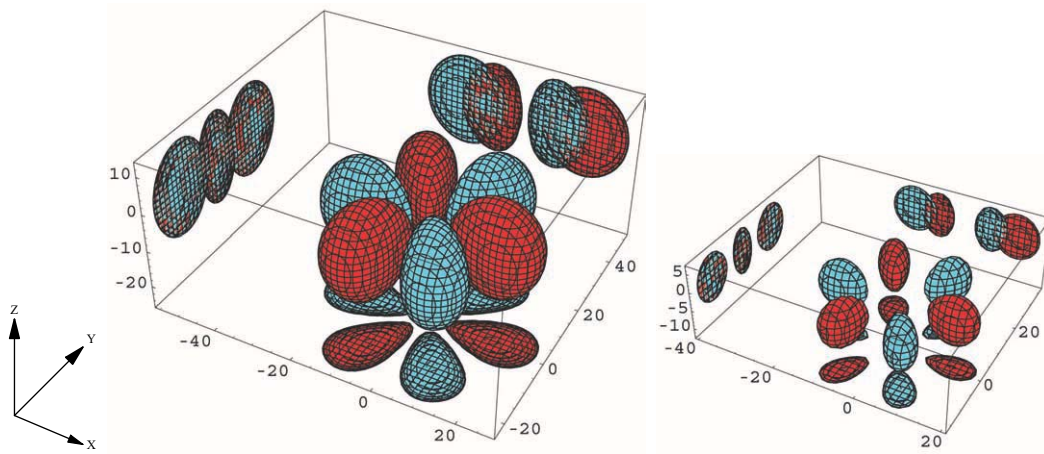


Figura 3.17: Orbital $4f_{x(x^2-y^2)}$, superfícies de nível de $|\psi_{433}^+|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

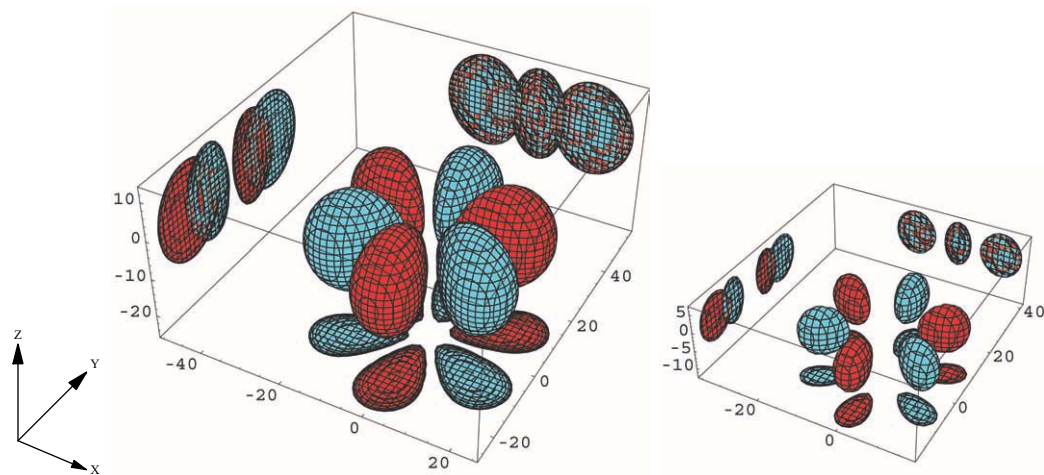


Figura 3.18: Orbital $4f_{y(x^2-y^2)}$, superfícies de nível de $|\psi_{433}^-|^2$ com 10 e 50 % do valor máximo, respectivamente

Capítulo 4

Átomo de Hidrogênio com Campo Magnético

4.1 A Equação Schrödinger com Campo Magnético

No Capítulo 3 foi apresentado o Hamiltoniano $\hat{H}$ para um elétron que interage com uma carga $+e$, na ausência de campo magnético. Esse operador tem a forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} \left(-i\hbar \vec{\nabla} \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|}, \quad (4.1)$$

onde m_0 é a massa do elétron; $\hbar$, a constante de Planck dividida por 2π ; e , o valor absoluto da carga do elétron; ϵ_0 , a permissividade elétrica do vácuo; e $\vec{r}$ localiza o elétron desde o núcleo.

Na presença de campo magnético o momentum $-i\hbar \vec{\nabla}$ de uma partícula com carga q é substituído por $(-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})$, onde $\vec{A}$ é o potencial vetor do campo magnético. No caso do átomo de hidrogênio, $q = -e$. Portanto, o Hamiltoniano torna-se

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|}, \quad (4.2)$$

em que $\vec{A}$ e o vetor indução do campo magnético $\vec{B}$ satisfazem a seguinte relação:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \quad (4.3)$$

Portanto, qualquer que seja a função $\varphi(\vec{r})$, os potenciais $\vec{A}$ e $\vec{A} + \vec{\nabla}\varphi$ descrevem o mesmo campo magnético. Assim, $\vec{A}$ pode ser escolhido de diversas formas e cada uma delas é um calibre (*gauge*) do campo. Para preservar a simetria rotacional, é conveniente

utilizar o *gauge* simétrico [25], expresso por

$$\vec{A} = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2}. \quad (4.4)$$

Existem outras maneiras de calibrar o campo, tais como o *gauge* de Landau [25].

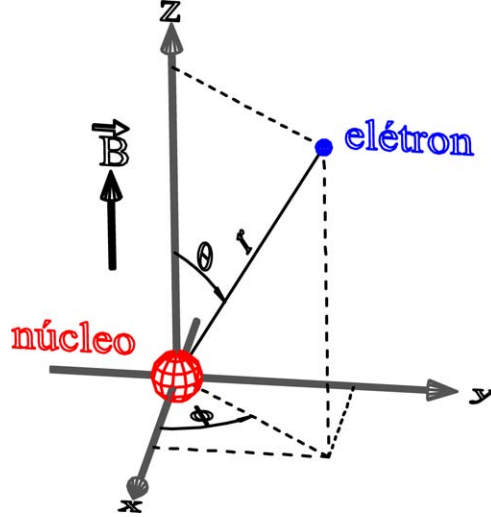


Figura 4.1: Coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) para o átomo de hidrogênio sob campo magnético na direção do eixo z .

Conforme a Figura 4.1, suponha-se que o campo magnético $\vec{B}$ esteja na direção do eixo z , então $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Com esta configuração

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 0 & B \\ x & y & z \end{vmatrix} = \frac{B}{2}(-y, x, 0) = (A_x, A_y, A_z). \quad (4.5)$$

No *gauge* simétrico o campo vetorial possui divergência nula, ou seja, é um campo solenoidal [26], assim

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = 0. \quad (4.6)$$

Utilizando a regra da derivada do produto e a equação (4.6) obtém-se

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{A}\psi) = \psi \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi = \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi. \quad (4.7)$$

Desta maneira, com as equações (4.5) e (4.7), o termo $(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})^2\psi$ torna-se

$$\begin{aligned} (-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})^2\psi &= (-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A}) \cdot [(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A})\psi] \\ &= -\hbar^2\nabla^2\psi - i\hbar e \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\vec{A}\psi)}_{\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi} - i\hbar e \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi + e^2 A^2\psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\hbar^2 \nabla^2 \psi - 2i\hbar e \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi + e^2 A^2 \psi \\
&= -\hbar^2 \nabla^2 \psi - i\hbar e B(-y, x, 0) \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + \frac{e^2 B^2}{4}(x^2 + y^2)\psi \\
&= -\hbar^2 \nabla^2 \psi - i\hbar e B \left(-y \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) + \frac{e^2 B^2}{4}(x^2 + y^2)\psi. \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Mudando as variáveis de coordenadas retangulares para esféricas (ver Figura 4.1) a equação (4.8) pode ser escrita como

$$(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A})^2 \psi = \left(-\hbar^2 \nabla^2 - i\hbar e B \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2}{4} r^2 \sin^2(\theta) \right) \psi. \quad (4.9)$$

Assim, a equação de Schrödinger, em coordenadas esféricas, para o átomo de Hidrogênio com campo magnético, pode ser escrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{r,\theta,\phi}^2 - \frac{i\hbar e B}{2m_0} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2}{8m_0} r^2 \sin^2(\theta) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi). \quad (4.10)$$

Para trabalharmos com uma equação adimensional, a variável r da equação (4.10) é substituída por

$$r = \rho a_0, \quad (4.11)$$

em que $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m_0$ é o raio de Bohr. Com esta substituição a equação (4.10) fica escrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} \nabla_{\rho,\theta,\phi}^2 - \frac{i\hbar \omega_c}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2 a_0^2}{8m_0} \rho^2 \sin^2(\theta) - \frac{e^2 a_0}{4\pi\epsilon_0 \rho} \right) \Psi(\rho, \theta, \phi) = E \Psi(\rho, \theta, \phi), \quad (4.12)$$

onde

$$\omega_c = \frac{eB}{m_0}. \quad (4.13)$$

Numa abordagem Newtoniana, ω_c é a frequência com que o elétron executa trajetórias circulares num plano perpendicular ao vetor $\vec{B}$. Portanto, ω_c é conhecido como frequência ciclotrônica. O raio desta órbita (raio ciclotrônico) é dado por

$$R_c = \frac{v}{\omega_c} = \frac{\sqrt{2m_0 E}}{|eB|}, \quad (4.14)$$

onde v é o módulo da velocidade e $E = \frac{m_0 v^2}{2}$ a energia cinética do elétron. Como a força magnética é perpendicular à velocidade, v e E são constantes.

Como o campo está aplicado na direção do eixo z , existe simetria de rotação em torno desse eixo. Isto é, a componente z do momentum angular está bem definida. Portanto a função $\psi(\rho, \theta, \phi)$ pode ser substituída pelo produto $\Phi_m(\phi)g_m(\rho, \theta)$, onde $\Phi_m(\phi)$ é a

mesma função encontrada na solução para o átomo de hidrogênio sem campo magnético [ver equação (3.24)], escrita como

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi). \quad (4.15)$$

Quando os operadores $-i\frac{\partial}{\partial\phi}$ e $\left(-i\frac{\partial}{\partial\phi}\right)^2$ atuam em $\Phi_m(\phi)$ obtém-se

$$-i\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi_m(\phi) = m\Phi_m(\phi) \quad (4.16)$$

e

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\phi}\right)^2 \Phi_m(\phi) = m^2\Phi_m(\phi). \quad (4.17)$$

Novamente, para obtermos uma equação adimensional a variável E da equação (4.12) é substituída por

$$E = \epsilon Ry, \quad (4.18)$$

em que $Ry = \hbar^2/(2m_0a_0^2)$ é o Rydberg. Assim utilizando as equações (4.16) e (4.17) a função $g_m(\rho, \theta)$ deve satisfazer a seguinte equação

$$\left[-\nabla_{\rho,\theta}^2 + \frac{m^2}{\rho^2 \sin^2(\theta)} + m\gamma + \frac{\gamma^2}{4}\rho^2 \sin^2(\theta) - \frac{2}{\rho} - \epsilon \right] g_m(\rho, \theta) = 0, \quad (4.19)$$

onde

$$\begin{aligned} \nabla_{\rho,\theta}^2 &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial\rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cot(\theta)}{\rho^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Definindo o campo característico $B_0 = \hbar/(ea_0^2)$, temos $\epsilon = E/Ry$ e $\gamma = B/B_0$, que são medidas adimensionais da energia e da intensidade do campo magnético, respectivamente. É importante notar que $B_0 \approx 2.3 \times 10^5$ T. Portanto, os campos magnéticos disponíveis em laboratório ($B < 100$ T), podem ser considerados fracos para o átomo de hidrogênio.

4.2 Domínio Computacional e Análise da Simetria

Na Seção 4.1, foi visto que os estados eletrônicos em que a projeção do momento angular na direção de $\vec{B}$ está bem definida, são escritos na forma

$$\Psi_m(\rho, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) g_m(\rho, \theta). \quad (4.21)$$

Estamos interessados em estados localizados, assim $g_m(\rho, \theta)$ deve satisfazer

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} g_m(\rho, \theta) = 0. \quad (4.22)$$

Então, no cálculo numérico é conveniente impor que

$$g_m(R, \theta) = 0, \quad (4.23)$$

para um R suficientemente grande. Desta maneira, o domínio computacional para a variável ρ é reduzido para

$$0 \leq \rho \leq R. \quad (4.24)$$

Uma simplificação adicional é introduzida ao considerar a simetria do problema na variável θ em relação ao plano $\theta = \pi/2$, que em coordenadas cartesianas corresponde ao plano xy . Considere o operador $\hat{S}$ de inversão em relação ao plano xy definido como:

$$\hat{S}\psi(x, y, z) = \psi(x, y, -z). \quad (4.25)$$

A equação de autovalores para o operador $\hat{S}$ tem a forma

$$\hat{S}\psi(x, y, z) = \sigma\psi(x, y, z). \quad (4.26)$$

Aplicando o operador novamente na equação (4.26), obtém-se o seguinte conjunto de equações equivalentes:

$$\hat{S}^2\psi(x, y, z) = \hat{S}(\sigma\psi(x, y, z)), \quad (4.27a)$$

$$\hat{S}\psi(x, y, -z) = \sigma(\sigma\psi(x, y, z)), \quad (4.27b)$$

$$\psi(x, y, z) = \sigma^2\psi(x, y, z), \quad (4.27c)$$

$$(\sigma^2 - 1)\psi(x, y, z) = 0. \quad (4.27d)$$

Como $\psi(x, y, z)$ não é identicamente nula, $\sigma = \pm 1$.

Para $\sigma = 1$ tem-se

$$\psi(x, y, -z) = \psi(x, y, z), \quad (4.28)$$

correspondendo às auto-funções simétricas. Para $\sigma = -1$ obtém-se

$$\psi(x, y, -z) = -\psi(x, y, z), \quad (4.29)$$

que corresponde às auto-funções anti-simétricas.

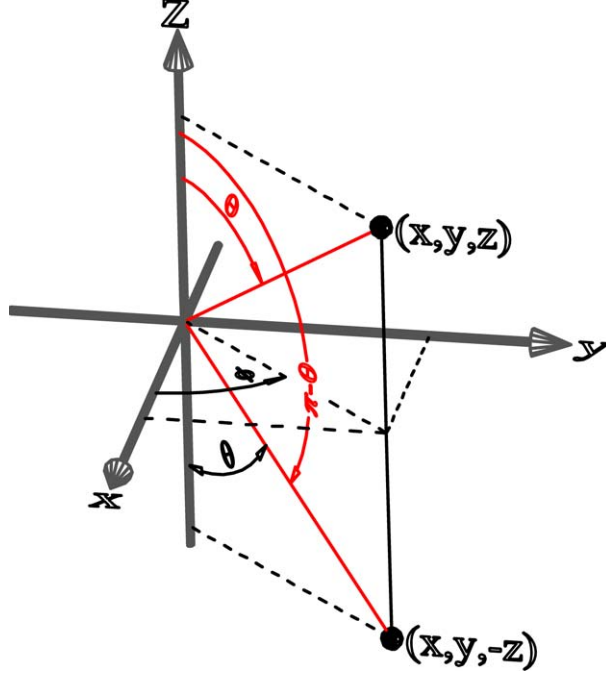


Figura 4.2: Simetria em relação ao plano xy .

O operador $\hat{S}$ em coordenadas esféricas substitui θ por $\pi - \theta$, ou seja, (x, y, z) é levado em $(x, y, -z)$, conforme a Figura 4.2.

O operador Hamiltoniano da equação (4.12) comuta com $\hat{S}$, portanto, eles tem um conjunto completo de auto-funções comuns [22]. Então, ao calcularmos as auto-funções de $\hat{H}$, podemos tratar separadamente com funções pares e ímpares, ou seja, tais que

$$g_m(\rho, \pi - \theta) = \sigma g_m(\rho, \theta), \quad (4.30)$$

em que $\sigma = 1$ ou $\sigma = -1$. Para indicar a simetria de $g_m(\rho, \theta)$, será utilizada a seguinte notação $g_m^{(\sigma)}(\rho, \theta)$.

Assim, $g_m^{(1)}(\rho, \theta)$ corresponde às funções de onda simétricas, as quais obedecem

$$\frac{\partial g_m^{(1)}}{\partial \theta}(\rho, \pi/2) = 0. \quad (4.31)$$

Por outro lado, $g_m^{(-1)}(\rho, \theta)$ corresponde às funções de onda anti-simétricas, que satisfazem

$$g_m^{(-1)}(\rho, \pi/2) = 0. \quad (4.32)$$

Portanto, devido à simetria em relação ao plano $\theta = \pi/2$, o domínio computacional para a variável θ é reduzido para

$$0 \leq \theta \leq \pi/2. \quad (4.33)$$

É conveniente notar que, na ausência de campo magnético,

$$g_m^{(\sigma)}(\rho, \theta) = R_{n,l}(\rho)\Theta_{l,m}(\theta), \quad (4.34)$$

em que $R_{n,l}(\rho)$ e $\Theta_{l,m}(\theta)$ são dadas pelas equações (3.42) e (3.29), respectivamente. Como $\Theta_{l,m}(\theta)$ é proporcional a $P_l^{|m|}(\cos(\theta))$ e as funções associadas de Legendre têm a propriedade (A.8), obtemos

$$\hat{S}g_m^{(\sigma)}(\rho, \theta) = g_m^{(\sigma)}(\rho, \pi - \theta) = (-1)^{l+|m|}g_m^{(\sigma)}(\rho, \theta). \quad (4.35)$$

Assim, o autovalor σ pode ser calculado a partir do número quântico magnético m e do número quântico secundário l , mediante a expressão

$$\sigma = (-1)^{l-|m|}. \quad (4.36)$$

4.3 Condições de Fronteira

A condição de fronteira para $\rho = R$ é dada pela equação (4.23). Em $\theta = \pi/2$, as condições são dadas pelas equações (4.31) e (4.32), para estados simétricos e anti-simétricos, respectivamente. As condições $\theta = 0$ e $\rho = 0$ são apresentadas a seguir.

4.3.1 Condição de Fronteira $\theta = 0$

A condição de fronteira $\theta = 0$, corresponde aos pontos que estão na parte positiva do eixo z , conforme Figura 4.3.

Quando $\theta = 0$ as funções são

$$\Psi(\rho, 0, \phi) = g_m^{(\pm 1)}(\rho, 0) \frac{\exp(im\phi)}{\sqrt{2\pi}}, \quad (4.37)$$

onde o valor de $\Psi(\rho, 0, \phi)$ não deve se alterar ao variar ϕ , pois mudando o valor de ϕ o ponto $(\rho, 0, \phi)$ continua na mesma posição no espaço cartesiano (ver Figura 4.3).

Quando $m \neq 0$ a única maneira para que os valores $\Psi(\rho, 0, \phi)$ não se alterem ao variar ϕ é

$$g_m^{(\pm 1)}(\rho, 0) = 0. \quad (4.38)$$

Porém, quando $m = 0$ a função $\Psi(\rho, 0, \phi)$ naturalmente não se altera ao variar ϕ , pois

$$\Psi(\rho, 0, \phi) = g_m^{(\pm 1)}(\rho, 0) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad (4.39)$$

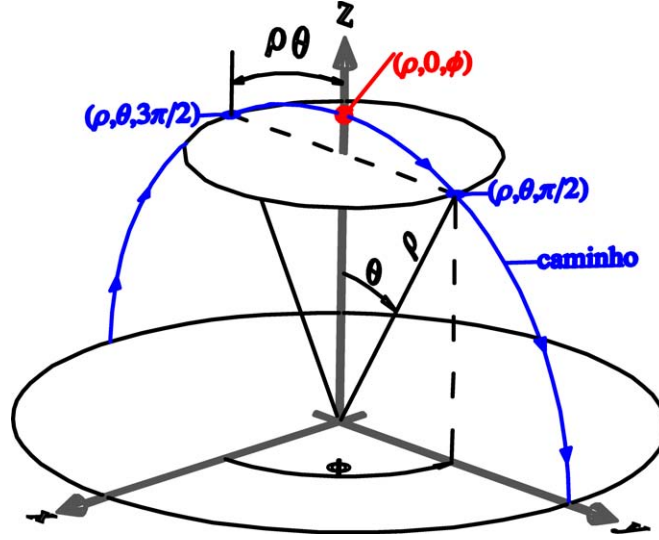


Figura 4.3: Diagrama para obter a condição de fronteira em $\theta = 0$.

assim, é necessário usar um outro critério para estabelecer a condição de fronteira. Neste caso, será analisado o comportamento da taxa de variação de Ψ ao longo do caminho indicado na Figura 4.3, em relação ao comprimento de arco $\rho\theta$ no ponto $(\rho, 0, \phi)$. A taxa de variação de Ψ ao chegar ao ponto deve coincidir com a taxa de variação ao sair. Isso é expressado pelas seguintes equações equivalentes:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0^+} \frac{\Psi_0(\rho, \theta, \pi/2) - \Psi_0(\rho, 0, \pi/2)}{\rho\theta} = \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \frac{\Psi_0(\rho, 0, 3\pi/2) - \Psi_0(\rho, \theta, 3\pi/2)}{\rho\theta}, \quad (4.40a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \frac{g_0^{(\pm 1)}(\rho, \theta) - g_0^{(\pm 1)}(\rho, 0)}{\rho\theta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \frac{g_0^{(\pm 1)}(\rho, 0) - g_0^{(\pm 1)}(\rho, \theta)}{\rho\theta}, \quad (4.40b)$$

$$\frac{\partial g_0^{(\pm 1)}}{\partial \theta}(\rho, \theta) = -\frac{\partial g_0^{(\pm 1)}}{\partial \theta}(\rho, \theta), \quad (4.40c)$$

ou seja,

$$\frac{\partial g_0^{(\pm 1)}}{\partial \theta}(\rho, 0) = 0. \quad (4.41)$$

4.3.2 Condição de Fronteira $\rho = 0$

Utilizando o mesmo raciocínio da fronteira $\theta = 0$, observa-se que quando $\rho = 0$ a função de onda não depende de θ nem de ϕ , ou seja, variando θ e ϕ o ponto $(0, \theta, \phi)$ continua no mesmo lugar no espaço cartesiano. Então, a função $\Psi(0, \theta, \phi)$ não pode variar ao alterar os valores de θ e ϕ .

No ponto $(0, \theta, \phi)$ a função de onda Ψ é expressa por

$$\Psi(0, \theta, \phi) = g_m^{(\pm 1)}(0, \theta) \frac{\exp(im\phi)}{\sqrt{2\pi}}. \quad (4.42)$$

Assim, quando $m \neq 0$, a única maneira para que $\Psi(0, \theta, \phi)$ não se altere ao variar ϕ é exigir que

$$g_m^{(\pm 1)}(0, \theta) = 0. \quad (4.43)$$

Porém, quando $m = 0$ a função $\Psi(0, \theta, \phi)$ naturalmente não se altera ao variar ϕ , pois

$$\Psi(0, \theta, \phi) = g_0^{(\pm 1)}(0, \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (4.44)$$

O mesmo não se pode falar ao variar θ na equação (4.44). Desta maneira, a variação de θ na equação (4.44) será analisada, separadamente, para o caso anti-simétrico e simétrico.

No caso anti-simétrico, a condição de fronteira em $\theta = \pi/2$ [ver equação (4.32)] estabelece que

$$g_0^{(-1)}(0, \pi/2) = 0, \quad (4.45)$$

ou seja, em $\theta = \pi/2$ a condição de fronteira exige que a função $g_0^{(-1)}(\rho, \pi/2)$ valha zero. Como $\Psi(0, \theta, \phi)$ não pode ser alterada ao variar θ , então os demais pontos devem levar ao mesmo valor que em $\theta = \pi/2$, assim

$$g_0^{(-1)}(0, \theta) = 0. \quad (4.46)$$

As equações (4.43) e (4.46), podem ser resumidas em uma única expressão, escrita como

$$g_m^{(\sigma)}(0, \theta) = 0. \quad (4.47)$$

Essa condição vale para $m \neq 0$ ou $\sigma = -1$.

Para obter a condição de fronteira para simétricos com $m = 0$, convém analisar a equação (4.19). Como $m = 0$, a equação (4.19) torna-se

$$\left(-\nabla_{\rho, \theta}^2 + \frac{\gamma^2}{4} \rho^2 \sin^2(\theta) - \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) g_0^{(1)}(\rho, \theta) = 0. \quad (4.48)$$

Integrando numa bola T de raio δ centrada na origem, conforme Figura 4.4, obtém-se

$$\overbrace{\int \int \int_T \nabla_{\rho, \theta}^2 g_0^{(1)}(\rho, \theta) dV}^a = \overbrace{\int \int \int_T \left(\frac{\gamma^2}{4} \rho^2 \sin^2(\theta) - \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) g_0^{(1)}(\rho, \theta) dV}^b, \quad (4.49)$$

onde $dV = \rho^2 \sin(\theta) d\rho d\theta d\phi$ é um infinitésimo de volume. Pelo Teorema de Gauss (da divergência) [27], a parte a equação (4.49) é convertida em uma integral de superfície, da seguinte maneira

$$a = \int \int \int_T \nabla_{\rho, \theta}^2 g_0^{(1)}(\rho, \theta) dV = \int \int \int_T \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} g_0^{(1)}(\rho, \theta)) dV = \int \int_S \vec{\nabla} g_0^{(1)}(\rho, \theta) \cdot d\vec{S}. \quad (4.50)$$

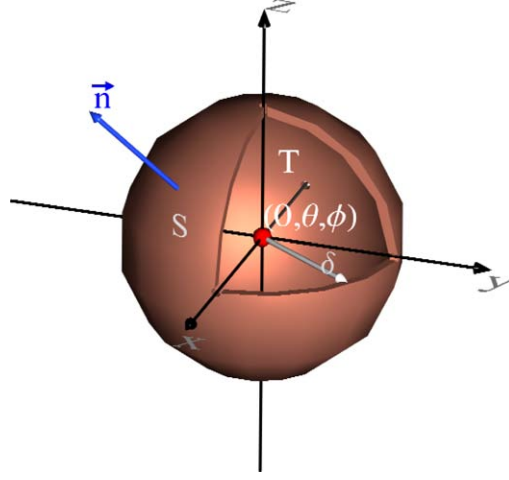


Figura 4.4: Diagrama para obter a condição de fronteira em $\rho = 0$.

onde $d\vec{S} = \vec{n} \cdot dS$ é um infinitésimo de área da superfície S , $dS = \delta^2 \sin(\theta) d\theta d\phi$. Além disso, $\vec{n}$ é o vetor unitário perpendicular a S e orientado para fora de T . Portanto, $\vec{n}$ tem direção radial e obtemos

$$a = \iint_S \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(\rho, \theta) dS = 2\pi\delta^2 \int_0^\pi \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(\delta, \theta) \sin(\theta) d\theta, \quad (4.51)$$

Para estados simétricos, a equação (4.51) pode ser expressa por

$$a = 4\pi\delta^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(\delta, \theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (4.52)$$

Na parte b da equação (4.49) substitui-se $dV = \rho^2 \sin(\theta) d\rho d\theta d\phi$ e integra-se de 0 a 2π em $d\phi$, resultando em

$$b = 2\pi \int_0^\pi \int_0^\delta \left(\frac{\gamma^2}{4} \rho^2 \sin^2(\theta) - \frac{2}{\rho} - \epsilon \right) g_0^{(1)}(\rho, \theta) \rho^2 \sin(\theta) d\rho d\theta. \quad (4.53)$$

Devido à simetria em relação a θ , a equação (4.53) torna-se

$$b = 4\pi \int_0^\delta \left(\frac{\gamma^2}{4} \rho^4 q_3(\rho) - 2\rho q_1(\rho) - \epsilon \rho^2 q_1(\rho) \right) d\rho, \quad (4.54)$$

em que

$$q_n(\rho) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} g_0^{(1)}(\rho, \theta) \sin^n(\theta) d\theta. \quad (4.55)$$

Assim, com as equações (4.52) e (4.54), a equação (4.49) pode ser escrita como

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(\delta, \theta) \sin(\theta) d\theta = \frac{1}{\delta^2} \int_0^\delta \left(\frac{\gamma^2}{4} \rho^4 q_3(\rho) - 2\rho q_1(\rho) - \epsilon \rho^2 q_1(\rho) \right) d\rho. \quad (4.56)$$

Como estamos procurando a condição de fronteira em $\rho = 0$, tomaremos o limite do lado direito da equação (4.56) para $\delta \rightarrow 0^+$. Utilizando a regra de L' Hospital, obtém-se

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\frac{\gamma^2}{4}\delta^4 q_3(\delta) - 2\delta q_1(\delta) - \epsilon\delta^2 q_1(\delta)}{2\delta} = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\gamma^2}{8}\delta^3 q_3(\delta) - q_1(\delta) - \frac{\epsilon}{2}\delta q_1(\delta) = -q_1(0). \quad (4.57)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta &= -q_1(0) \\ &= - \int_0^{\frac{\pi}{2}} g_0^{(1)}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta, \end{aligned} \quad (4.58)$$

Finalmente, da equação (4.58) obtém-se a condição de fronteira em $\rho = 0$, para o caso simétrico com $m = 0$, dada por

$$g_0^{(1)}(0, \theta) = - \int_0^{\pi/2} \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (4.59)$$

4.3.3 Resumo das Condições de Fronteira

As condições de fronteiras estão resumidas na Tabela 4.1.

m	σ	$\rho = R$	$\theta = \pi/2$	$\theta = 0$	$\rho = 0$
0	1	Eq. (4.23)	Eq. (4.31)	Eq. (4.41)	Eq. (4.59)
0	-1	Eq. (4.23)	Eq. (4.32)	Eq. (4.41)	Eq. (4.47)
$\neq 0$	1	Eq. (4.23)	Eq. (4.31)	Eq. (4.38)	Eq. (4.47)
$\neq 0$	-1	Eq. (4.23)	Eq. (4.32)	Eq. (4.38)	Eq. (4.47)

Tabela 4.1: Condições de fronteira.

Capítulo 5

Resolução do Átomo H com Campo Magnético por Diferenças Finitas

5.1 A malha

Conforme as inequações (4.24) e (4.33), que restringem os valores para as variáveis ρ e θ , é gerada uma malha retangular e uniforme no domínio computacional $[0, R] \times [0, \pi/2]$, como mostra a Figura 5.1.

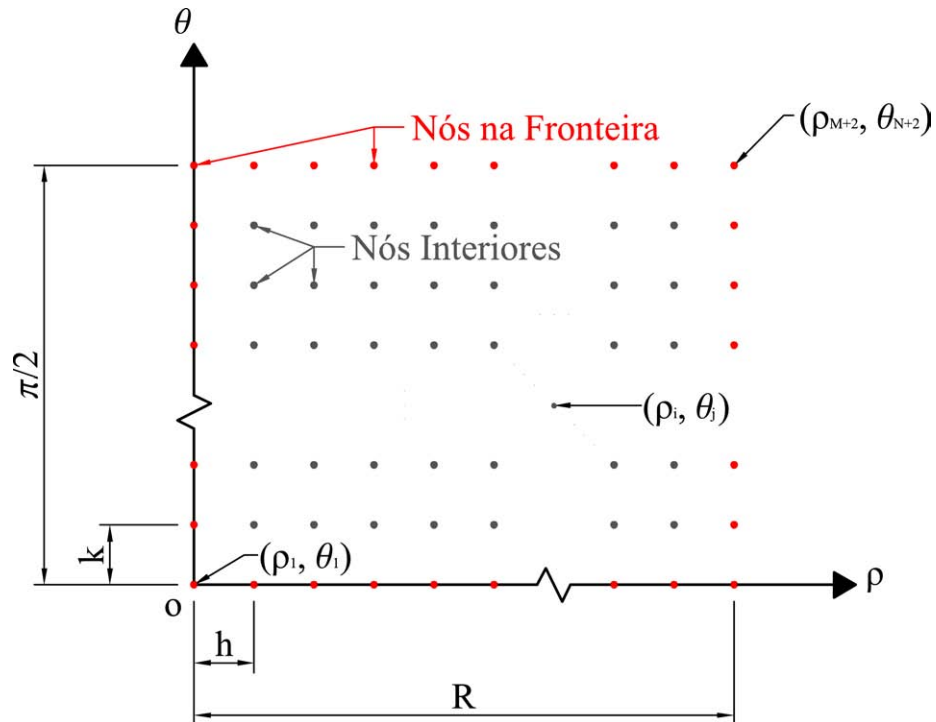


Figura 5.1: Malha retangular.

Na direção de ρ são usados $M+2$ pontos, de modo que o comprimento dos subintervalos é

$$h = \frac{R}{M+1}, \quad (5.1)$$

enquanto que na direção θ usa-se $N+2$ pontos, com espaçamento

$$k = \frac{\pi}{2N+2}. \quad (5.2)$$

Os nós da malha são os pontos (ρ_i, θ_j) , com

$$\rho_i = (i-1)h \quad (5.3)$$

e

$$\theta_j = (j-1)k, \quad (5.4)$$

em que i e j são inteiros tais que $1 \leq i \leq M+2$ e $1 \leq j \leq N+2$. Para os nós interiores, $2 \leq i \leq M+1$ e $2 \leq j \leq N+1$, enquanto para os nós na fronteira, $i=1$, $i=M+2$, $j=1$ ou $j=N+2$. Os valores de $g_m(\rho, \theta)$ nos nós são denotados por

$$G_{i,j} = g(\rho_i, \theta_j). \quad (5.5)$$

5.2 Aproximações das derivadas parciais

A Figura 5.2 mostra os vizinhos mais próximos de um dado (ρ_i, θ_j) , na direção ρ , bem como seus respectivos valores.

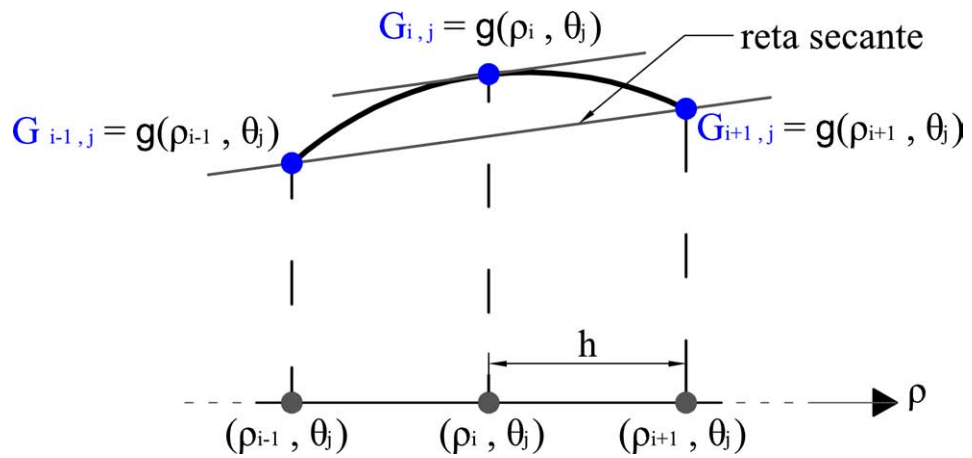


Figura 5.2: Os pontos que são vizinhos mais próximos de um dado (ρ_i, θ_j) , na direção ρ .

Como os pontos estão alinhados na direção ρ , para análise das derivadas, a componente θ_j pode ser ocultada. Então, considere a expansão da série de Taylor [28], para $g(\rho_{i+1})$ em torno de um ponto ρ_i , que é dada por:

$$\begin{aligned} g(\rho_{i+1}) = & g(\rho_i) + h \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2g}{d\rho^2}(\rho_i) + \dots \\ & + \frac{h^q}{q!} \frac{d^qg}{d\rho^q}(\rho_i) + \frac{h^{q+1}}{(q+1)!} \frac{d^{q+1}g}{d\rho^{q+1}}(\xi_+), \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde $\rho_i < \xi_+ < \rho_{i+1}$. Considere, também, a mesma expansão da série de Taylor, para $g(\rho_{i-1})$ em torno de um ponto ρ_i , que é escrita como

$$\begin{aligned} g(\rho_{i-1}) = & g(\rho_i) - h \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2g}{d\rho^2}(\rho_i) + \dots \\ & + \frac{(-h)^q}{q!} \frac{d^qg}{d\rho^q}(\rho_i) + \frac{(-h)^{q+1}}{(q+1)!} \frac{d^{q+1}g}{d\rho^{q+1}}(\xi_-), \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde $\rho_{i-1} < \xi_- < \rho_i$. Além disso, os últimos termos das equações (5.6) e (5.7) são chamados de erro de truncamento local [29].

Fazendo $q = 2$ nas equações (5.6) e (5.7), obtém-se

$$g(\rho_{i+1}) = g(\rho_i) + h \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2g}{d\rho^2}(\rho_i) + \frac{h^3}{3!} \frac{d^3g}{d\rho^3}(\xi_+), \quad (5.8)$$

e

$$g(\rho_{i-1}) = g(\rho_i) - h \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2g}{d\rho^2}(\rho_i) - \frac{h^3}{3!} \frac{d^3g}{d\rho^3}(\xi_-). \quad (5.9)$$

Com a diferença entre as equações (5.8) e (5.9), ou seja, $g(\rho_{i+1}) - g(\rho_{i-1})$, temos que

$$g(\rho_{i+1}) - g(\rho_{i-1}) = 2h \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) + \frac{2h^3}{3!} \frac{d^3g}{d\rho^3}(\xi_i), \quad (5.10)$$

com $\xi_- \leq \xi \leq \xi_+$ e, portanto, $\rho_{i-1} < \xi < \rho_{i+1}$. Isolando o termo $\frac{dg}{d\rho}(\rho_i)$ da equação (5.10), obtém-se a fórmula centrada [29] das diferenças finitas, expressa por

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\rho}(\rho_i) &= \frac{g(\rho_{i+1}) - g(\rho_{i-1})}{2h} + \frac{h^2}{3!} \frac{d^3g}{d\rho^3}(\xi) \\ &\approx \frac{g(\rho_{i+1}) - g(\rho_{i-1})}{2h}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para aproximar a segunda derivada, por uma diferença, substitui-se $q = 3$, e de maneira análoga resultará na seguinte expressão

$$\begin{aligned} \frac{d^2g}{d\rho^2}(\rho_i) &= \frac{g(\rho_{i+1}) - 2g(\rho_i) + g(\rho_{i-1}))}{h^2} + \frac{h^2}{12} \frac{d^4g}{d\rho^4}(\xi) \\ &\approx \frac{g(\rho_{i+1}) - 2g(\rho_i) + g(\rho_{i-1}))}{h^2}, \end{aligned} \quad (5.12)$$

com $\rho_{i-1} < \xi < \rho_{i+1}$. Neste caso, exibindo a variável θ_j que estava oculta, as derivadas $\frac{d}{d\rho}$ e $\frac{d^2}{d\rho^2}$ tornam-se $\frac{\partial}{\partial\rho}$ e $\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}$, respectivamente. É conveniente observar que a aproximação da derivada de primeira ordem é igual ao coeficiente angular da reta secante.

Neste trabalho são utilizadas as aproximações das derivadas parciais listadas na Tabela 5.1. Os valores das derivadas na direção θ são obtidos de maneira semelhante ao da direção ρ , lembrando que a distância entre os pontos na direção θ é dada por k .

Derivadas parciais	Aproximação por diferenças centradas
$\frac{\partial g}{\partial \rho}(\rho_i, \theta_j)$	$\frac{G_{i+1,j} - G_{i-1,j}}{2h}$
$\frac{\partial^2 g}{\partial \rho^2}(\rho_i, \theta_j)$	$\frac{G_{i+1,j} - 2G_{i,j} + G_{i-1,j}}{h^2}$
$\frac{\partial g}{\partial \theta}(\rho_i, \theta_j)$	$\frac{G_{i,j+1} - G_{i,j-1}}{2k}$
$\frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2}(\rho_i, \theta_j)$	$\frac{G_{i,j+1} - 2G_{i,j} + G_{i,j-1}}{k^2}$

Tabela 5.1: Aproximações das derivadas parciais.

5.3 Discretização das equações

5.3.1 Pontos interiores da malha

Para discretizar a equação diferencial nos pontos interiores da malha serão utilizadas as aproximações das derivadas parciais de primeira e segunda ordem, contidas na Tabela 5.1. Substituindo estas derivadas na equação (4.19) obtém-se

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{h^2} (G_{i+1,j} - 2G_{i,j} + G_{i-1,j}) - \frac{1}{hr_i} (G_{i+1,j} - G_{i-1,j}) \\
& -\frac{1}{k^2 r_i^2} (G_{i,j+1} - 2G_{i,j} + G_{i,j-1}) - \frac{\cot(\theta_j)}{2kr_i^2} (G_{i,j+1} - G_{i,j-1}) + V_{i,j} G_{i,j} \\
& = (\epsilon - m\gamma) G_{i,j},
\end{aligned} \tag{5.13}$$

em que,

$$V_{i,j} = \frac{m^2}{r_i^2 \sin^2(\theta_j)} + \frac{\gamma^2}{4} r_i^2 \sin^2(\theta_j) - \frac{2}{r_i}. \tag{5.14}$$

5.3.2 Fronteiras com valores exatos

As equações (4.23), (4.32), (4.38) e (4.47) são facilmente discretizadas, resultando respectivamente em

$$G_{M+2,j} = 0, \quad (5.15)$$

$$G_{i,N+2} = 0, \quad (5.16)$$

$$G_{i,1} = 0, \quad (5.17)$$

e

$$G_{1,j} = 0. \quad (5.18)$$

5.3.3 Fronteiras com aproximações

Para as fronteiras com equações (4.31), (4.41) e (4.59) é conveniente fazer uma aproximação por polinômio de segunda ordem. Nesta seção, dividiremos as equações em dois grupos. O primeiro grupo constitui das equações que contém derivadas parciais na direção θ , ou seja, as equações (4.31) e (4.41). O segundo grupo corresponde à equação (4.59), que contém derivada parcial na direção ρ .

Seja o primeiro grupo. Por possuírem derivadas parciais na direção θ , é possível simplificar as notações ocultando as coordenadas na direção ρ , ou seja, serão ocultados o índice i dos valores $G_{i,j}$ e a coordenada ρ_i do par ordenado (ρ_i, θ_j) . Assim, o polinômio de segundo grau utilizado na aproximação é convenientemente escrito como

$$g(x) = a(x - \theta_j)^2 + b(x - \theta_j) + G_j, \quad (5.19)$$

desta maneira, quando $x = \theta_j$ temos $g(\theta_j) = G_j$. Os valores para os pontos anterior e posterior a θ_j são, respectivamente, expressos por

$$g(\theta_{j-1}) = G_{j-1} = ak^2 - bk + G_j \quad (5.20)$$

e

$$g(\theta_{j+1}) = G_{j+1} = ak^2 + bk + G_j. \quad (5.21)$$

A derivada do polinômio (5.19) em relação a x é dada por

$$\frac{dg}{dx}(x) = 2a(x - \theta_j) + b. \quad (5.22)$$

O valor de a , na equação (5.22), pode ser encontrado ao somar a equação (5.20) com a equação (5.21). Esta soma é expressa por

$$G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j = 2ak^2. \quad (5.23)$$

Portanto,

$$a = \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{2k^2}. \quad (5.24)$$

Para encontrar o valor de b , na equação (5.22), é subtraído a equação (5.20) da equação (5.21).

Esta subtração é dada por

$$G_{j+1} - G_{j-1} = 2bk. \quad (5.25)$$

Portanto,

$$b = \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k}. \quad (5.26)$$

Com os valores de a e b definidos pelas equações (5.24) e (5.26), respectivamente; a equação (5.22) torna-se

$$\frac{dg}{dx}(x) = \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{k^2}(x - \theta_j) + \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k}. \quad (5.27)$$

Ao substituir $x = \theta_{j+1}$ na equação (5.27) obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\theta}(\theta_{j+1}) &= \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{k^2}(\underbrace{\theta_{j+1} - \theta_j}_k) + \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k} \\ &= \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{k} + \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k} \\ &= \frac{1}{2k}(3G_{j+1} - 4G_j + G_{j-1}). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Por outro lado, quando $x = \theta_{j-1}$ na equação (5.27) encontra-se

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\theta}(\theta_{j-1}) &= \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{k^2}(\underbrace{\theta_{j+1} - \theta_j}_{-k}) + \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k} \\ &= \frac{G_{j+1} - G_{j-1}}{2k} - \frac{G_{j-1} + G_{j+1} - 2G_j}{k} \\ &= -\frac{1}{2k}(3G_{j-1} - 4G_j + G_{j+1}). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Exibindo a variável ρ outrora oculta, $\frac{d}{d\theta}$ transforma-se em $\frac{\partial}{\partial\theta}$. Assim as equações (5.28) e (5.29) são, respectivamente, escritas como

$$\frac{\partial g}{\partial\theta}(\rho_i, \theta_{j+1}) = \frac{1}{2k}(3G_{i,j+1} - 4G_{i,j} + G_{i,j-1}) \quad (5.30)$$

e

$$\frac{\partial g}{\partial \theta}(\rho_i, \theta_{j-1}) = -\frac{1}{2k}(3G_{i,j-1} - 4G_{i,j} + G_{i,j+1}). \quad (5.31)$$

Com as equações (5.30) e (5.31) é possível calcular aproximadamente os valores das derivadas parciais em relação a θ para um ponto posterior e anterior, na direção θ . No caso do primeiro grupo, será calculado o valor anterior ao ponto (ρ_i, θ_2) e o valor posterior ao ponto (ρ_i, θ_{N+1}) . Estes valores coincidem com as fronteiras, conforme Figura 5.3.

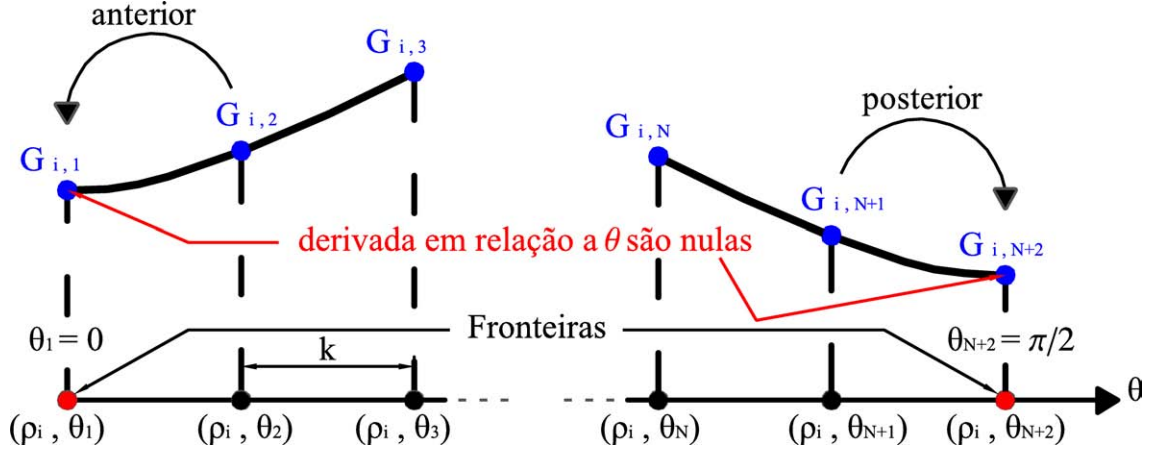


Figura 5.3: Esquema para discretizar as condições de fronteira que possuem derivadas parciais na direção θ .

Para calcular a derivada parcial em relação a θ , na fronteira $\theta = \pi/2$, utiliza-se a equação (5.30) no ponto (ρ_i, θ_{N+1}) . Assim, na fronteira $\theta = \pi/2$ a derivada pode ser aproximada, substituindo $j = N + 1$ na equação (5.30) da seguinte maneira

$$\frac{\partial g}{\partial \theta}(\rho_i, \theta_{N+2}) \approx \frac{1}{2k}(3G_{i,N+2} - 4G_{i,N+1} + G_{i,N}). \quad (5.32)$$

De maneira análoga, para a fronteira $\theta = 0$ temos

$$\frac{\partial g}{\partial \theta}(\rho_i, \theta_1) \approx \frac{1}{2k}(3G_{i,1} - 4G_{i,2} + G_{i,3}). \quad (5.33)$$

As condições de fronteira (4.31) e (4.41) exigem que as derivadas expressas pelas equações (5.32) e (5.33) sejam nulas. Esta exigência, resulta nas equações (5.34) e (5.35) que correspondem as versões discretizadas das equações (4.31) e (4.41), respectivamente. Elas têm a forma:

$$G_{i,N} - 4G_{i,N+1} + 3G_{i,N+2} = 0 \quad (5.34)$$

e

$$3G_{i,1} - 4G_{i,2} + G_{i,3} = 0. \quad (5.35)$$

Para o segundo grupo, que possui derivada parcial na direção ρ , a aproximação é obtida de maneira análoga ao do primeiro grupo, resultando em

$$\frac{\partial g_0}{\partial \rho}(0, \theta_j) \approx -\frac{1}{2h}(3G_{1,j} - 4G_{2,j} + G_{3,j}). \quad (5.36)$$

Para calcular a integral dada pela equação (4.59) é conveniente fazer uma interpolação linear (Regra do Trapézio) [29]. A Figura 5.4 mostra um esquema para calcular esta integral, onde $F(\theta)$ é a função que está sendo integrada de 0 até $\pi/2$ em relação a θ , como mostra a seguinte equação:

$$g_0^{(1)}(0, \theta) = - \int_0^{\pi/2} \underbrace{\frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(0, \theta) \sin(\theta)}_{F(\theta)} d\theta. \quad (5.37)$$

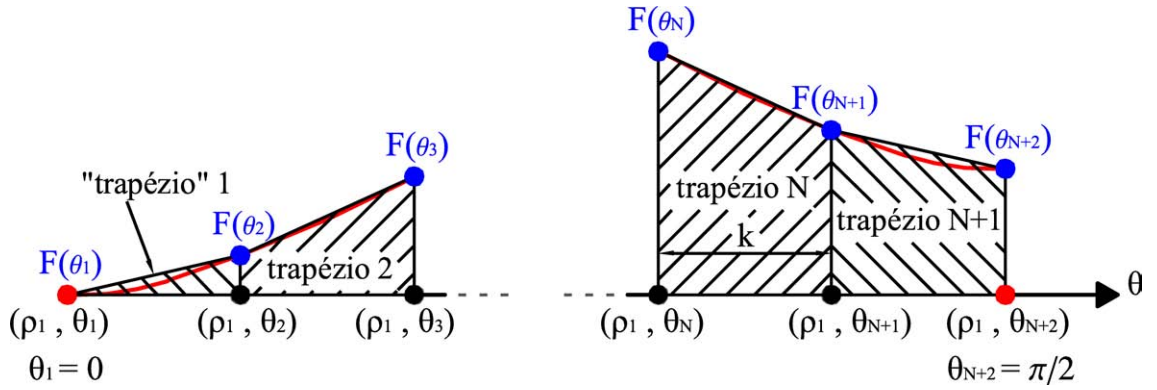


Figura 5.4: Esquema para calcular a integral pela Regra do Trapézio.

Desta maneira, a integral será aproximada pela soma das áreas dos $N + 1$ trapézios, que podem ser expressos por:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\partial g_0^{(1)}}{\partial \rho}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta \approx \sum_{j=1}^{N+1} \left\{ \frac{k}{2} [F(\theta_j) + F(\theta_{j+1})] \right\} \quad (5.38a)$$

$$\approx \frac{k}{2} \sum_{j=1}^{N+1} [F(\theta_j) + F(\theta_{j+1})] \quad (5.38b)$$

$$\approx \frac{k}{2} \left(F(\theta_1) + \sum_{j=2}^{N+1} F(\theta_j) + \sum_{j=2}^{N+1} F(\theta_j) + F(\theta_{N+2}) \right) \quad (5.38c)$$

$$\approx \frac{k}{2} [F(\theta_1) + F(\theta_{N+2})] + k \sum_{j=2}^{N+1} F(\theta_j). \quad (5.38d)$$

Como $F_1 = 0$, então a equação (5.38d) pode ser escrita como

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\partial g_0}{\partial \rho}(0, \theta) \sin(\theta) d\theta \approx \frac{k}{2} \frac{\partial g_0}{\partial \rho}(0, \theta_{N+2}) + k \sum_{j=2}^{N+1} \frac{\partial g_0}{\partial \rho}(0, \theta_j) \sin(\theta_j). \quad (5.39)$$

Substituindo a equação (5.36) em (5.39). Como $G_{1,j}$ não depende de j para qualquer j o valor $G_{1,j}$ será substituído por $G_{1,1}$. Desta maneira, a versão discretizada da equação (4.59) pode ser escrita como:

$$\eta G_{1,1} = \sum_{j=2}^{N+1} (4 G_{2,j} - G_{3,j}) \sin(\theta_j) + 2 G_{2,N+2} - \frac{1}{2} G_{3,N+2}, \quad (5.40)$$

em que

$$\eta = 3 \sum_{j=2}^{N+1} \sin(\theta_j) + \frac{3}{2} - \frac{2h}{k} \quad (5.41a)$$

$$= \frac{3}{2} \cot\left(\frac{k}{2}\right) - \frac{2h}{k}. \quad (5.41b)$$

5.3.4 Resumo das condições de fronteira discretizadas

De maneira resumida, as condições de fronteira da Tabela 4.1, agora na versão discretizada são mostradas na Tabela 5.2.

m	σ	$\rho = R$	$\theta = \pi/2$	$\theta = 0$	$\rho = 0$
0	1	Eq. (5.15)	Eq. (5.34)	Eq. (5.35)	Eq. (5.40)
0	-1	Eq. (5.15)	Eq. (5.16)	Eq. (5.35)	Eq. (5.18)
$\neq 0$	1	Eq. (5.15)	Eq. (5.34)	Eq. (5.17)	Eq. (5.18)
$\neq 0$	-1	Eq. (5.15)	Eq. (5.16)	Eq. (5.17)	Eq. (5.18)

Tabela 5.2: Condições de fronteira discretizadas.

5.4 Aplicação do Método

A equação discretizada para os nós interiores é dada pela equação (5.13), que pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\underbrace{\left(\frac{2}{k^2 \rho_i^2} + \frac{2}{h^2} + V_{i,j} \right)}_{y_{\oplus}(i,j)} G_{i,j} + \underbrace{\left(-\frac{1}{k^2 \rho_i^2} - \frac{\cot(\theta_j)}{2k \rho_i^2} \right)}_{y_{\uparrow}(i,j)} G_{i,j+1} +$$

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left(-\frac{1}{k^2 \rho_i^2} + \frac{\cot(\theta_j)}{2kr_i^2}\right)}_{y_\downarrow(i,j)} G_{i,j-1} + \underbrace{\left(-\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h\rho_i}\right)}_{y_\rightarrow(i,j)} G_{i+1,j} + \\
& \underbrace{\left(-\frac{1}{h^2} + \frac{1}{h\rho_i}\right)}_{y_\leftarrow(i,j)} G_{i-1,j} = (\epsilon - m\gamma)G_{i,j}.
\end{aligned} \tag{5.42}$$

A equação (5.42) pode ser expressa como:

$$\sum_{i'=1}^{M+2} \sum_{j'=1}^{N+2} W_{(i,j),(i',j')} \cdot G_{i',j'} = (\epsilon - m\gamma)G_{i,j}, \tag{5.43}$$

onde

$$W_{(i,j),(i,j)} = y_\oplus(i,j), \tag{5.44a}$$

$$W_{(i,j),(i,j+1)} = y_\uparrow(i,j), \tag{5.44b}$$

$$W_{(i,j),(i,j-1)} = y_\downarrow(i,j), \tag{5.44c}$$

$$W_{(i,j),(i+1,j)} = y_\rightarrow(i,j), \tag{5.44d}$$

$$W_{(i,j),(i-1,j)} = y_\leftarrow(i,j), \tag{5.44e}$$

e nos demais casos

$$W_{(i,j),(i',j')} = 0. \tag{5.45}$$

O símbolo $(\oplus)$ indica que o coeficiente W multiplica o valor de G no próprio ponto da malha. As setas $(\leftarrow)$, $(\rightarrow)$, $(\uparrow)$ e $(\downarrow)$ indicam que o coeficiente W multiplica o valor de G no nó vizinho imediato à esquerda, à direita, acima e abaixo, respectivamente.

W é um arranjo de 4 coeficientes. Para utilizarmos as operações usuais entre matrizes (Algebra Linear) é conveniente trabalharmos com dois coeficientes, para isso, os valores de $G_{i,j}$ interiores serão armazenados em um arranjo unidimensional de dimensão MN , denotado por $\vec{X}$.

De acordo com a Figura 5.5, temos

$$X_s = G_{i,j}, \tag{5.46}$$

em que, a relação entre (i,j) e s é dada por:

$$s = (i-2)N + (j-1). \tag{5.47}$$

Para encontrar a relação inversa, isto é (i,j) em termos de s , considere a posição $s-1$, então com a equação (5.47) temos:

$$s-1 = (i-2)N + (j-2), \tag{5.48}$$

vetores $\vec{B}$ e $\vec{C}$ de dimensão M . A fronteira $\rho = R$ não será adicionada em nenhum vetor, pois de acordo com a equação (5.15) o valor de $G_{i,j}$, nestes pontos, sempre é nulo. Isso ocorre para qualquer valor de σ e m , conforme Tabela 5.2.

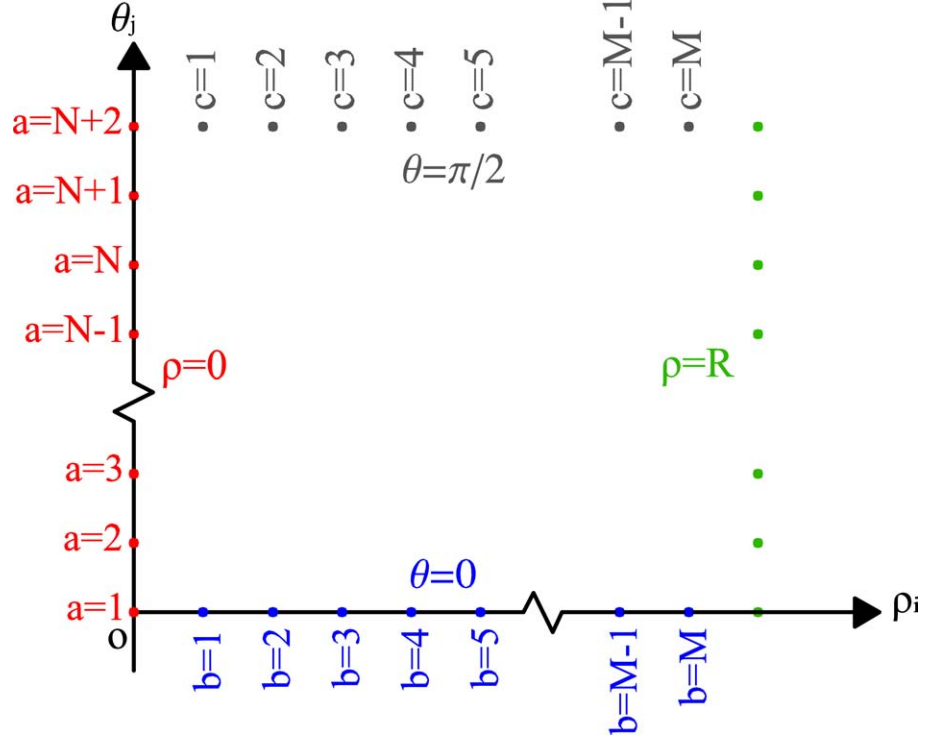


Figura 5.6: Posição a , b e c nos vetores $\vec{A}$, $\vec{B}$ e $\vec{C}$, respectivamente.

De acordo com a Figura 5.6, temos:

$$A_a = G_{1,a}, \quad (5.53)$$

com $1 \leq a \leq N + 2$;

$$B_b = G_{b+1,1}, \quad (5.54)$$

onde $1 \leq b \leq M$; e

$$C_c = G_{c+1,N+2}, \quad (5.55)$$

para $1 \leq c \leq M$.

A relação inversa, que também pode ser observada na Figura 5.6, é dada por

$$G_{1,j} = A_j, \quad (5.56)$$

com $1 \leq j \leq N + 2$;

$$G_{i,1} = B_{i-1}, \quad (5.57)$$

onde $2 \leq i \leq M+1$; e

$$G_{i,N+2} = C_{i-1}, \quad (5.58)$$

para $2 \leq i \leq M+1$.

É conveniente separar a equação (5.43) em somatórios para os nós interiores da malha e para cada uma das fronteiras (retirando a fronteira $\rho = R$, na qual $G_{i,j}$ é nulo), e substituir os valores $G_{i,j}$ pelas componentes $\vec{X}$, $\vec{A}$, $\vec{B}$ ou $\vec{C}$. Desta maneira a equação (5.43) torna-se

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{i'=2 \\ b=1}}^{\overbrace{M+1}^{MN}} \underbrace{W_{(i,j),(i',1)}}_{P_{s,b}} \cdot \underbrace{G_{i',1}}_{B_b} + \sum_{\substack{i'=2 \\ c=1}}^{\overbrace{M+1}^{MN}} \underbrace{W_{(i,j),(i',N+2)}}_{Q_{s,c}} \cdot \underbrace{G_{i',N+2}}_{C_c} = (\epsilon - m\gamma) \underbrace{G_{i,j}}_{X_s} \\ & + \sum_{\substack{i'=2 \\ s'=1}}^{\overbrace{M+1}^{MN}} \underbrace{W_{(i,j),(i',j')}}_{Y_{s,s'}} \cdot \underbrace{G_{i',j'}}_{X_{s'}} + \sum_{\substack{j'=1 \\ a=1}}^{N+2} \underbrace{W_{(i,j),(1,j')}}_{O_{s,a}} \cdot \underbrace{G_{1,j'}}_{A_a} + \end{aligned} \quad (5.59)$$

A equação (5.59) pode ser expressa na forma [30] (Algebra Linear).

$$\mathbb{Y} \cdot \vec{X} + \mathbb{O} \cdot \vec{A} + \mathbb{P} \cdot \vec{B} + \mathbb{Q} \cdot \vec{C} = (\epsilon - m\gamma) \vec{X} \quad (5.60)$$

A forma explícita das matrizes $\mathbb{Y}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{P}$ e $\mathbb{Q}$ é apresentada no Apêndice C.

Utilizando as condições de fronteira discretizadas, os vetores $\vec{A}$, $\vec{B}$ e $\vec{C}$ podem ser expressos em função de $\vec{X}$. Assim

$$\vec{A} = \mathbb{J} \cdot \vec{X}, \quad (5.61)$$

$$\vec{B} = \mathbb{K} \cdot \vec{X} \quad (5.62)$$

e

$$\vec{C} = \mathbb{L} \cdot \vec{X}. \quad (5.63)$$

No Apêndice D são mostradas as matrizes $\mathbb{J}$, $\mathbb{K}$ e $\mathbb{L}$. Substituindo os valores das equações (5.61 - 5.63) encontramos o seguinte sistema linear de equações:

$$\underbrace{(\mathbb{Y} + \mathbb{O} \cdot \mathbb{J} + \mathbb{P} \cdot \mathbb{K} + \mathbb{Q} \cdot \mathbb{L})}_{\mathbb{Z}} \vec{X} = (\epsilon - m\gamma) \vec{X} \quad (5.64)$$

Forma-se assim um sistema de equações que reduz-se à forma

$$\mathbb{Z} \vec{X} = (\epsilon - m\gamma) \vec{X}, \quad (5.65)$$

em que $\vec{X}$ é um arranjo linear de comprimento MN , e contém os valores $G_{i,j}$ nos nós interiores da malha; $\mathbb{Z}$ é uma matriz quadrada de dimensão MN , que relaciona os valores de $G_{i,j}$ nos pontos interiores, levando em conta a equação diferencial e as condições de fronteira. A matriz $\mathbb{Z}$ depende de γ , $|m|$ e σ .

Para resolver a equação (5.65) é usado um método numérico que fornece os autovalores $(\epsilon - m\gamma)$ e autovetores $\vec{X}$ da matriz $\mathbb{Z}$. Assim, as energias ϵ são encontradas ao somar $m\gamma$ em cada um dos autovalores. Para cada um dos MN autovalores existe um vetor $\vec{X}$ com MN componentes.

Selecionando um dos valores de ϵ (nível de energia) e seu respectivo vetor $\vec{X}$ é possível construir a tabela de valores da função de onda com os vetores $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ e $\vec{X}$. Esta solução completa será armazenada na matriz $\mathbb{G}_{(M+2 \times N+2)}$, que pode ser construída com as equações (5.15), (5.52), (5.53), (5.54) e (5.55).

5.5 Normalização Numérica das soluções

A norma (probabilidade total) da função de onda (4.21) é

$$\int \int \int_{\text{espaço}} |\psi|^2 dV = \int_0^\pi \int_0^{+\infty} g_m^{(\sigma)^2}(r, \theta) \rho^2 \sin(\theta) d\rho d\theta = 2I, \quad (5.66)$$

em que

$$I = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{+\infty} g_m^{(\sigma)^2}(\rho, \theta) \rho^2 \sin(\theta) d\rho d\theta \quad (5.67a)$$

$$\approx \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^R g_m^{(\sigma)^2}(\rho, \theta) \sin(\theta) \rho^2 d\rho d\theta \quad (5.67b)$$

$$\approx hk \left(\frac{1}{2} \sum_{c=1}^M C_c^2 \rho_{c+1}^2 + \sum_{s=1}^{MN} X_s^2 \rho_i^2 \sin(\theta_j) \right). \quad (5.67c)$$

Em geral, obteremos um valor para $2I$ diferente de 1. Portanto, para normalizar as funções, dividiremos a matriz a matriz $\mathbb{G}_{M+2 \times N+2}$ por $\sqrt{2I}$.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Representação gráfica dos orbitais do átomo H com campo magnético

Na Seção 3.4, foram calculadas algumas superfícies de nível da densidade de probabilidade para o átomo de hidrogênio na ausência de campo magnético. De maneira análoga, são apresentadas algumas superfícies de nível do átomo de hidrogênio na presença de campo magnético.

A densidade de probabilidade para o átomo de hidrogênio na presença de campo magnético depende dos valores de r e θ . O ângulo azimutal ϕ não modifica os valores da densidade de probabilidade, pois $|\Phi_m(\phi)|^2 = 1/(2\pi)$. Portanto, as superfícies isoprobabilísticas na presença de campo magnético (utilizando a calibração simétrica) possuem simetria rotacional em relação à direção do campo aplicado, neste caso o eixo z .

No trabalho de Rösner e colaboradores [31] são representados valores de densidade de probabilidade no plano xz para várias porcentagens do valor máximo. Nesta Dissertação, fixou-se 10% do valor máximo da densidade de probabilidade e incluiu-se a variação do ângulo azimutal para gerar as superfícies isoprobabilísticas de revolução.

Para facilitar a comparação com os orbitais reais foram selecionados aqueles que já possuíam esta simetria rotacional em relação ao eixo z , assim na ausência de campo magnético os orbitais $1s_0$, $2p_0$ e $3d_0$, podem ser comparados com os orbitais reais $1s$, $2p_z$ e $3d_{z^2}$, respectivamente.

Nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 os eixos estão em unidades do raio de Bohr a_0 . Em todos os

casos, os resultados para campo magnético nulo são representados pelas superfícies mais transparentes. Assim, é possível observar a distorção que os orbitais sofrem ao variarmos a intensidade do campo magnético.

De maneira geral, a aplicação do campo magnético aproxima os elétrons ao eixo z . Em alguns casos ($1s_0$ e $2p_0$) a distância até o plano xy também diminui, ou seja, os orbitais são compactados nas três direções. Segundo Rösner e colaboradores [31], esta compactação ocorre nos estados fortemente ligados. Em outros casos, pode ocorrer um aumento da distância até o plano xy , dependendo da intensidade do campo. Esse é o caso do orbital $3d_0$ para $\gamma = 1$. Na Figura 6.3 é possível observar a compactação na direção dos eixos x e y , além do alongamento na direção do eixo z .

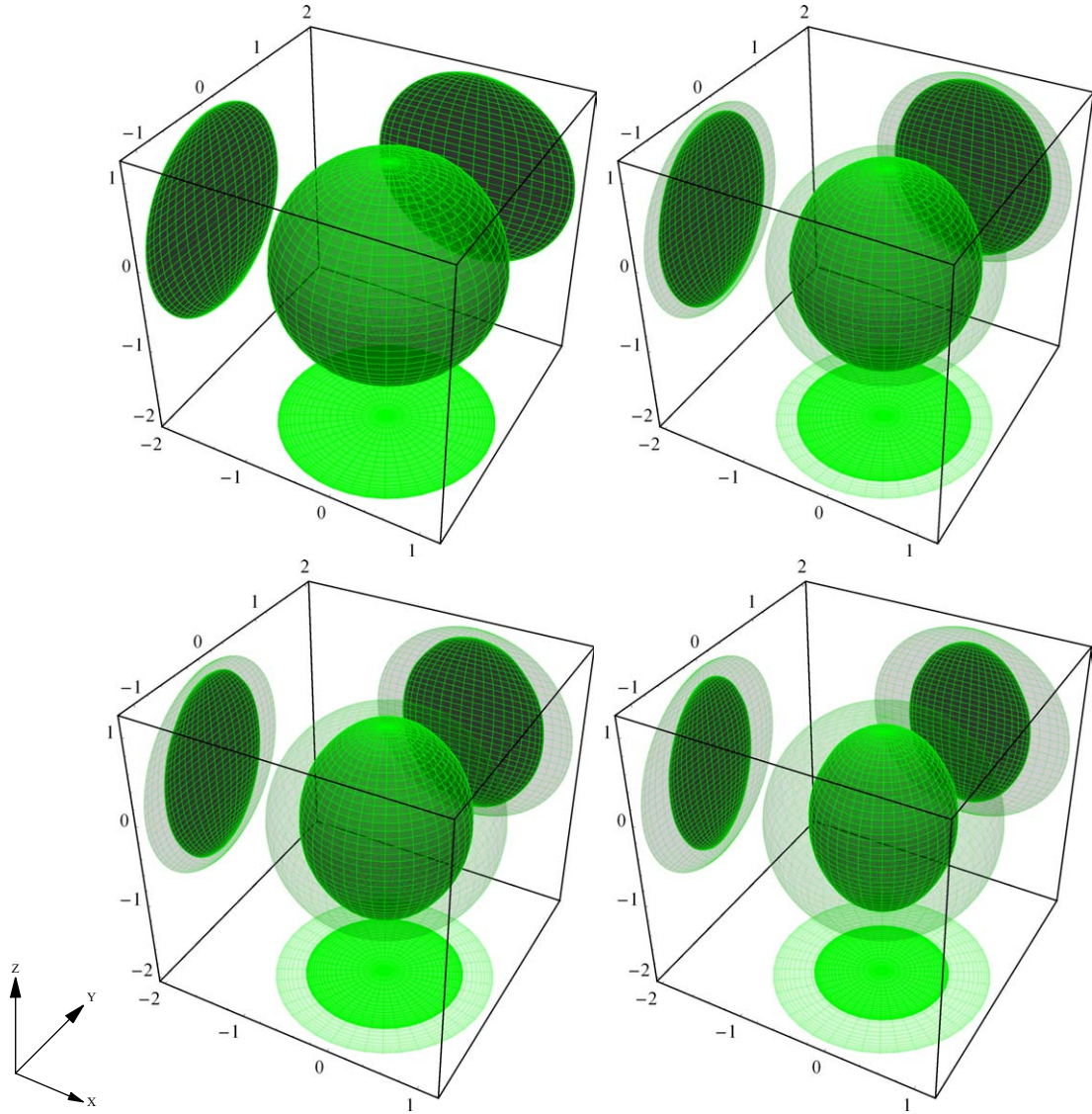


Figura 6.1: Orbital $1s_0$ e tipo $1s_0$, superfícies de nível com 10% do valor máximo da densidade de probabilidade, sob campo magnético $\gamma = 0, 2, 3$ e 5 , respectivamente.

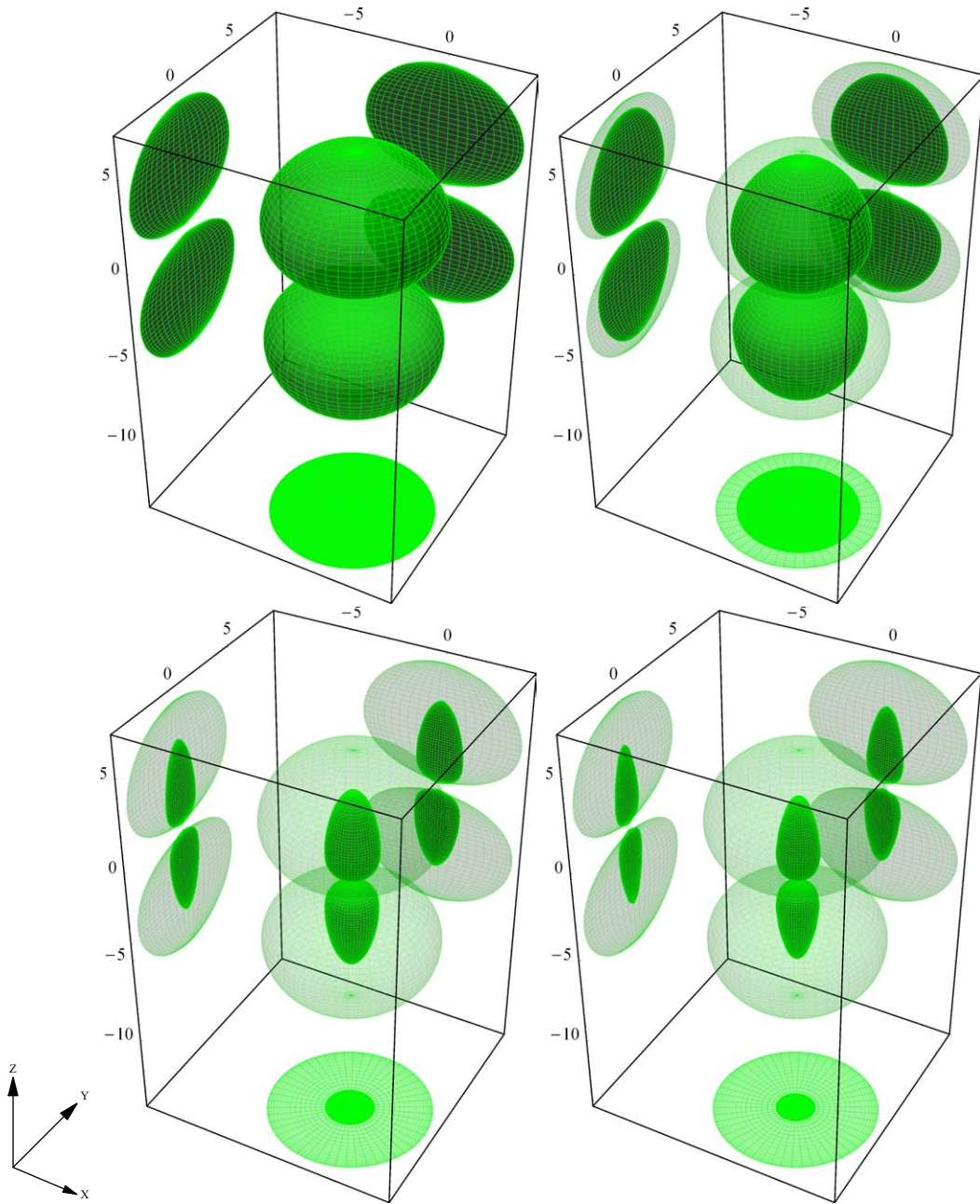


Figura 6.2: Orbital $2p_0$ e tipo $2p_0$, superfícies de nível com 10% do valor máximo da densidade de probabilidade, sob campo magnético $\gamma = 0, 0.3, 3$ e 5 , respectivamente.

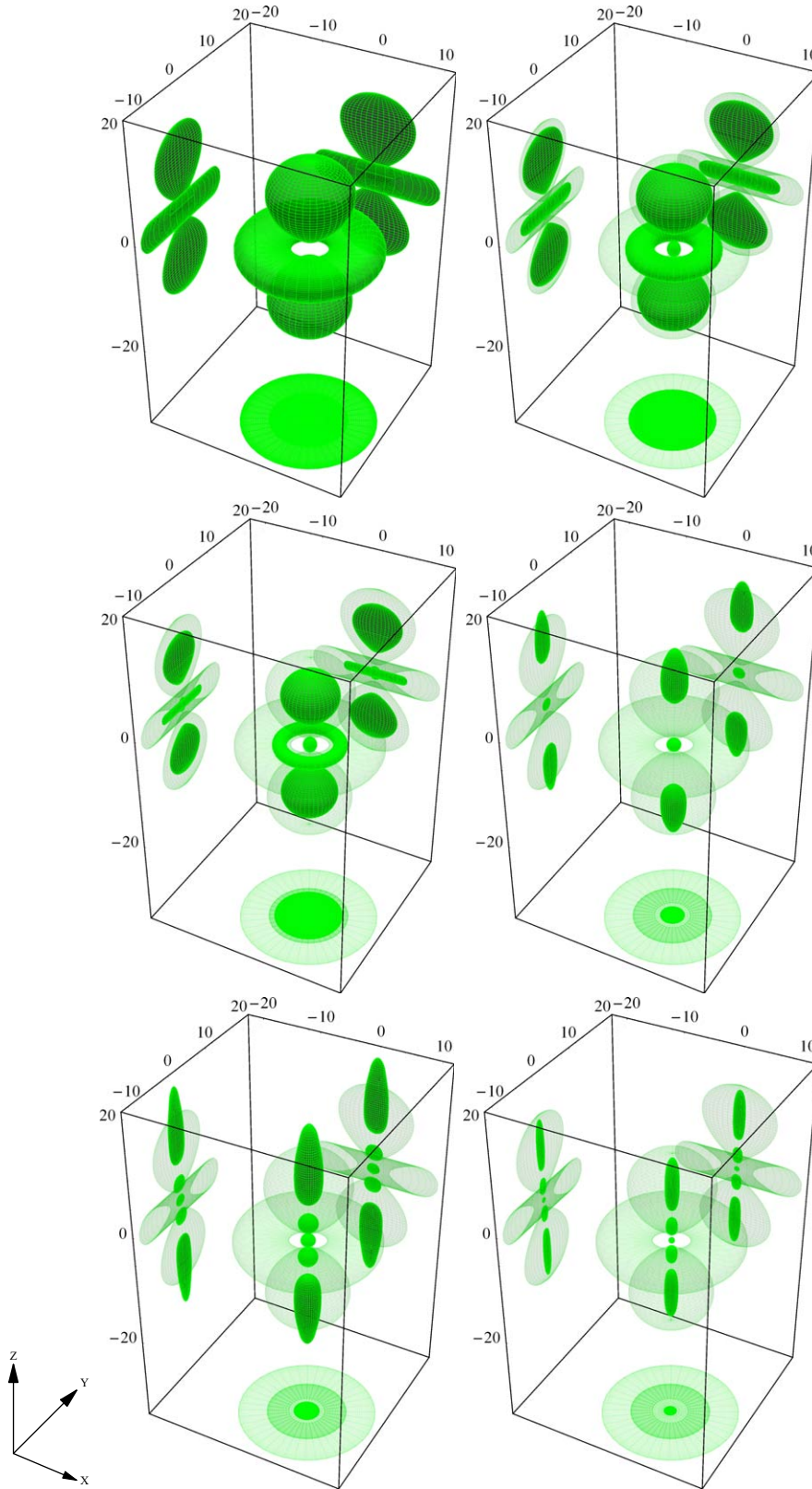


Figura 6.3: Orbital $3d_0$ e tipo $3d_0$, superfícies de nível com 10% do valor máximo da densidade de probabilidade sob campo magnético $\gamma = 0, 0.015, 0.03, 0.5, 1$ e 5 , respectivamente.

6.2 Comparação com a Solução Analítica para Campo Nulo

A solução analítica para o átomo de hidrogênio na ausência de campo magnético é bem conhecida [32] e foram discutidas no Capítulo 3. As funções de onda para este problema são dadas por

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi). \quad (6.1)$$

Uma maneira de avaliar a qualidade dos resultados numéricos para $\gamma = 0$ (campo nulo), é comparar os gráficos de $|g_m(r, \theta)|^2$ (gerados a partir dos valores nos nós da malha) com os gráficos das soluções analíticas $|R_{n,l}(r) \Theta_{n,l}(\theta)|^2$ (também avaliados nos nós da malha). A função de onda em módulo ao quadrado, por definição, fornece a densidade de probabilidade.

Nas Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 são mostrados as curvas de nível da densidade de probabilidade para os orbitais $1s$, $2p_z$, $2p^+$ e $3d^+$, respectivamente. Em cada figura, o painel da esquerda (direita) corresponde à solução analítica (numérica). Existe um excelente acordo qualitativo entre as duas soluções. Convém observar que as figuras correspondem, na ordem, às linhas da Tabela 4.1. Portanto, todas as condições de fronteira ficam verificadas. A maior diferença entre o resultado analítico e o numérico ocorre no ponto em que a densidade de probabilidade assume o valor máximo, assim, para cada um dos gráficos (Figura 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7) a diferença é de 0.6, 2.3, 2.3 e 1% do respectivo valor máximo.

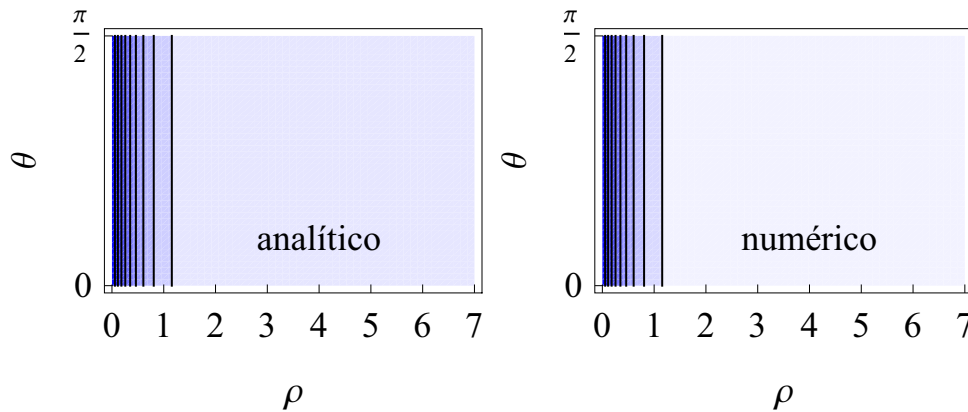


Figura 6.4: Curva de nível da densidade de probabilidade analítica e numérica para o estado $1s$ (com $m = 0$, $\sigma = 1$, $R = 7$, $M = 50$ e $N = 40$).

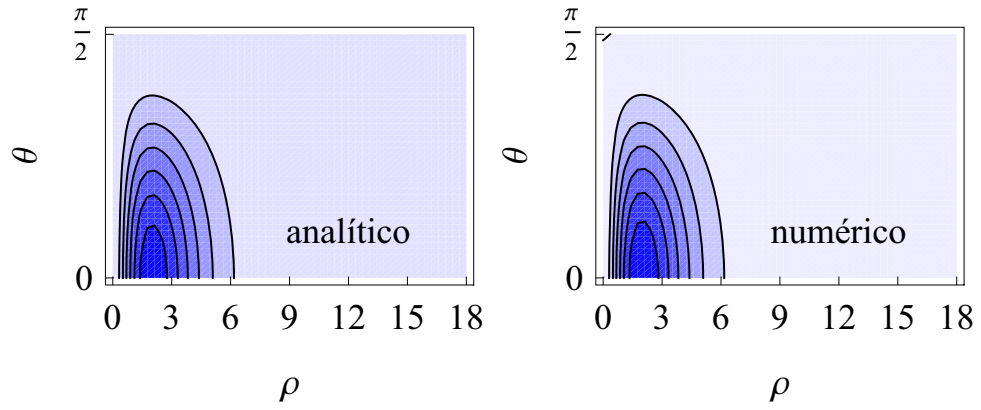


Figura 6.5: Curva de nível da densidade de probabilidade analítica e numérica para o orbital $2p_z$ ($m = 0$, $\sigma = -1$, $R = 18$, $M = 50$ e $N = 40$).

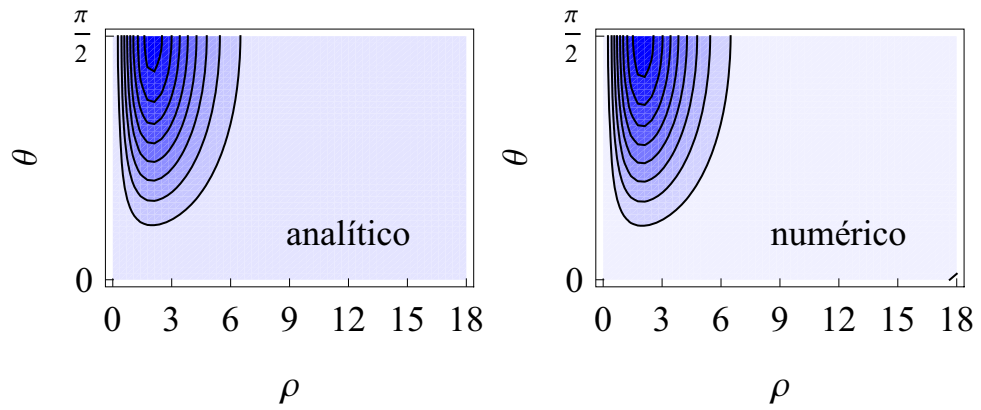


Figura 6.6: Curva de nível da densidade de probabilidade analítica e numérica para o orbital $2p^+$ (com $m = 1$, $\sigma = 1$, $R = 18$, $M = 50$ e $N = 40$).

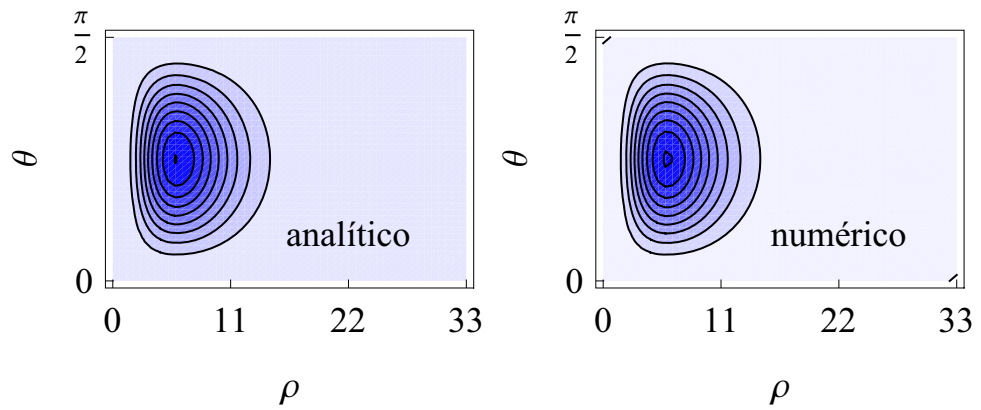


Figura 6.7: Curva de nível da densidade de probabilidade analítica e numérica para o orbital $3d^+$ (com $m = 1$, $\sigma = -1$, $R = 33$, $M = 50$ e $N = 40$).

6.3 Comparação com Método Variacional

Para dar uma idéia da qualidade das soluções para campo não-nulo, é apresentada uma comparação entre as energias calculadas mediante o presente método numérico e os resultados de um método variacional [16]. Essa comparação é mostrada na Figura 6.8, onde a linha contínua foi gerada pelo método variacional e os pontos foram obtidos pelo presente método. A malha utilizada foi 52×42 nós, ou seja $M = 50$ e $N = 40$. Para as energias 1s e 2p o raio empregado foi $R = 7$ e $R = 18$, respectivamente.

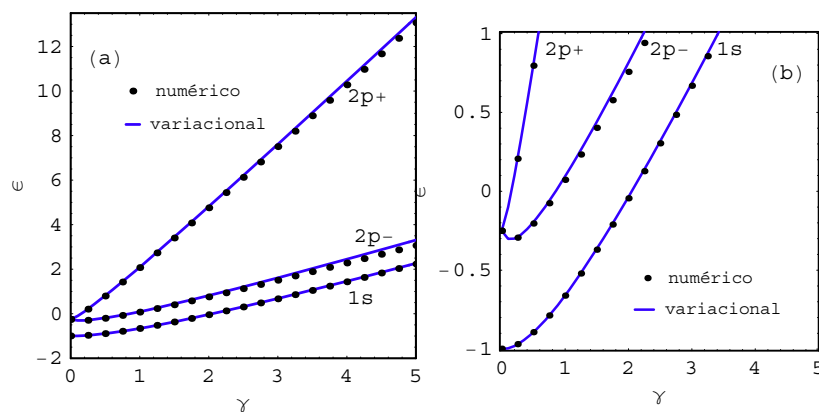


Figura 6.8: Energia versus campo magnético.

A Figura 6.8 (b) mostra uma ampliação da região de campo magnético fraco na Figura 6.8 (a). Essa ampliação permite verificar que, para campo muito fraco, a energia dos estados 1s e 2p $^{\pm}$ aproxima-se de -1 e $-1/4$, como previsto analiticamente [32].

6.4 Comparação com solução mediante séries radiais

Em 1996, Kravchenko e colaboradores resolveram o problema do átomo de hidrogênio com campo magnético utilizando uma expansão em série de potências na direção radial. A precisão destes resultados é da ordem de 10^{-12} [33]. Nas Figuras 6.10 e 6.9, as linhas foram geradas a partir das tabelas do trabalho de Kravchenko e os pontos foram calculados pelo método das diferenças finitas.

Os níveis de energia de um elétron livre na presença de campo magnético são chamados de níveis de Landau. Para cada $N = 0, 1, 2, \dots$ há um nível de Landau, cuja energia em unidades do Rydberg é

$$\epsilon(N) = (2N + 1)\gamma. \quad (6.2)$$

Para cada orbital atômico com energia ϵ abaixo do nível $N = 0$, a diferença $\epsilon(0) - \epsilon$ é a energia de ligação ϵ_b do elétron ao átomo, ou seja,

$$\epsilon_b = \epsilon(0) - \epsilon = \gamma - \epsilon. \quad (6.3)$$

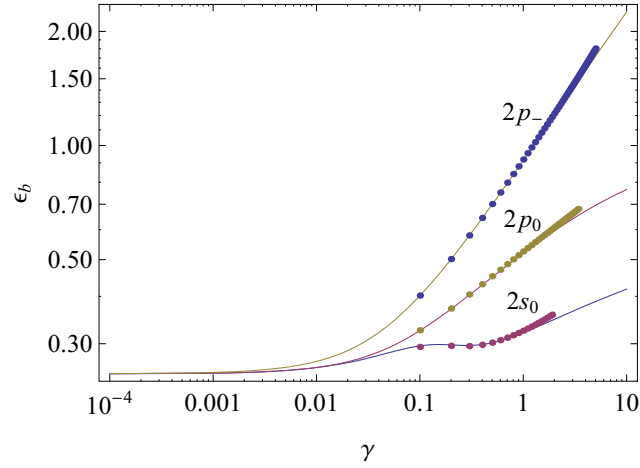


Figura 6.9: Gráfico Log-Log da energia de ligação do elétron ao átomo versus campo magnético, para os orbitais atômicos $2s_0$, $2p_0$ e $2p_-$. Os resultados do cálculo mediante diferenças finitas são os pontos ($M = 90$, $N = 30$ e $R = 30$, exceto $2p_-$ com $R = 20$), enquanto os resultados na Ref. [33], as linhas contínuas.

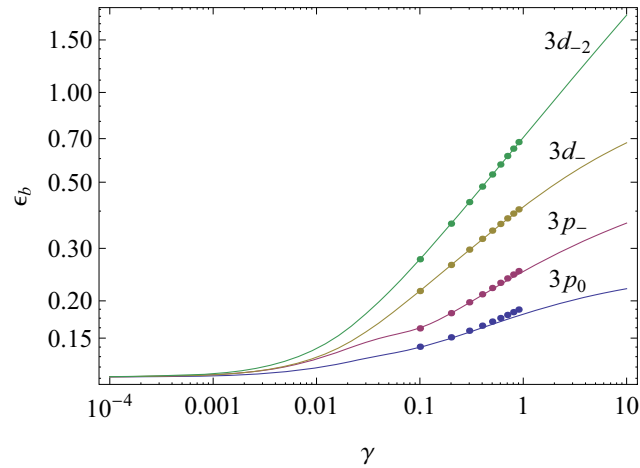


Figura 6.10: Gráfico Log-Log da energia de ligação do elétron ao átomo versus campo magnético, para os orbitais atômicos $3p_0$, $3p_-$, $3d_-$ e $3d_{-2}$. Os resultados do cálculo mediante diferenças finitas são os pontos ($M = 90$, $N = 30$ e $R=30$, exceto $3p_-$ com $R = 20$), enquanto os resultados na Ref. [33], as linhas contínuas.

6.5 Comparação com Resultados Experimentais

6.5.1 Transição entre estados de impurezas sob campo magnético

Antes de comparar os resultados teóricos com dados experimentais é importante mencionar aspectos teóricos básicos sobre as transições entre estados de impurezas na presença de campo magnético.

Em experimentos de absorção óptica a amostra é geralmente iluminada com luz monocromática. Ao variar a frequência desta luz, os elétrons presentes na amostra podem absorver esta energia e sofrer transições de níveis E_i para níveis de maior energia E_f . Porém, essas transições podem ocorrer somente quando a frequência da luz ω , que incide na amostra, for igual a $\frac{E_f - E_i}{\hbar}$. Em uma situação inversa, o elétron pode liberar energia ao sofrer transições de um nível E_i de maior energia para um de menor energia E_f , nesta transição a energia excedente é liberada em forma de ondas eletromagnéticas cuja frequência é $\frac{E_i - E_f}{\hbar}$.

A seguir, serão apresentadas as regras de seleção dessas transições. Como veremos, a configuração experimental e a simetria dos estados inicial e final desempenham papéis centrais na obtenção dessas regras.

Embora uma teoria completa das transições ópticas deve levar em consideração a quantização do campo eletromagnético, é possível obter as regras de seleção mediante uma descrição clássica do campo [4]. Vamos considerar uma onda eletromagnética plana com vetor de onda $\vec{k}$ e linearmente polarizada segundo o vetor $\vec{\epsilon}$, cujo vetor potencial tem a forma

$$\vec{A}_r(\vec{r}, t) = A_r \vec{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (6.4)$$

em que ω é a frequência circular. Ao mesmo tempo, o potencial elétrico dessa radiação pode ser considerado nulo. Para calcular a probabilidade do elétron sofrer uma transição entre dois estados estacionários, pode-se utilizar a Teoria de Perturbações dependentes do tempo [4, 32]. Adicionalmente, para descrever os experimentos que seguem, não é necessário levar em conta a interação spin-órbita. Dessa forma, os estados inicial e final têm spin bem definido.

Primeiramente, a perturbação devida ao campo eletromagnético conserva o spin do elétron. Ao mesmo tempo, a inclusão da interação do spin com o campo introduz apenas um deslocamento rígido do espectro de energia. Esse deslocamento é diferente para cada

orientação de spin, mas as energias de transição entre estados do mesmo spin dependem apenas dos números quânticos orbitais dos estados inicial e final. Isso permite analisar as transições entre estados de impurezas mediante a teoria desenvolvida nos capítulos anteriores.

Consideremos a probabilidade de transição entre estados com partes espaciais $\Psi_m^{(\sigma)}$ e $\Psi_{\bar{m}}^{(\bar{\sigma})}$. Isto é, cada estado é simétrico ($\sigma = 1$) ou anti-simétrico ($\sigma = -1$) na direção do campo e tem momentum angular bem definido nessa direção (determinado pelo valor de m). Assim obteremos regras de seleção para $\Delta\sigma = \bar{\sigma} - \sigma$ e $\Delta m = \bar{m} - m$. Utilizando a aproximação de que o comprimento de onda da radiação é grande em comparação com as dimensões dos orbitais envolvidos, pode-se demonstrar que a probabilidade é proporcional ao módulo quadrado da seguinte integral:

$$\iiint [\Psi_m^{(\sigma)}(\vec{r})]^* (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) \Psi_{\bar{m}}^{(\bar{\sigma})}(\vec{r}) dV. \quad (6.5)$$

Devido à simetria da impureza na presença do campo magnético em torno do eixo z , não perdemos generalidade ao considerar a luz polarizada segundo o vetor $\epsilon = (\epsilon_x, 0, \epsilon_z)$.

Portanto, a integral toma a forma:

$$\iiint \frac{e^{i\phi\Delta m}}{2\pi} [\epsilon_x \sin(\theta) \cos(\phi) + \epsilon_z \cos(\theta)] g_m^{(\sigma)}(r, \theta) g_{\bar{m}}^{(\bar{\sigma})}(r, \theta) r dV. \quad (6.6)$$

Como as transições permitidas são aquelas com probabilidade diferente de zero, obtemos as seguintes regras de seleção:

- se $\epsilon_x \neq 0$, então $\Delta\sigma = 0$ e $\Delta m = \pm 1$,
- se $\epsilon_z \neq 0$, então $\Delta\sigma = \pm 2$ e $\Delta m = 0$.

Adicionalmente, em baixas temperaturas, o estado inicial das transições é aquele de menor energia. Para o caso das impurezas em campo magnético, esse estado é denominado como tipo 1s.

Por exemplo, na configuração experimental conhecida como geometria de Faraday a direção de propagação coincide com a direção do campo. Portanto, temos $\epsilon_z = 0$ e as transições permitidas são aquelas tais que $\Delta\sigma = 0$ e $\Delta m = \pm 1$. Considerando o estado inicial como tipo 1s, os valores iniciais de σ e m são 1 e 0, respectivamente. Portanto, os estados finais das transições permitidas são simétricos na direção do campo e têm $m = \pm 1$. Porém, se a luz não se propaga exatamente na direção do campo, então ocorre $\epsilon_z \neq 0$. Nessas condições, o estado final pode ser anti-simétrico na direção do campo, com $m = 0$. Esse seria o caso do estado 2p_z.

6.5.2 Nitreto de Gálio (GaN)

Em 2006, Wysmolek e colaboradores estudaram efeitos de campo magnético em Nitreto de Gálio com estrutura cristalina tipo wurtzita dopado com silício [13]. A rede dessa estrutura é hexagonal compacta e cada célula unitária primitiva contém dois átomos. A Figura 6.11 mostra uma célula que consiste de duas células unitárias primitivas dessa estrutura.

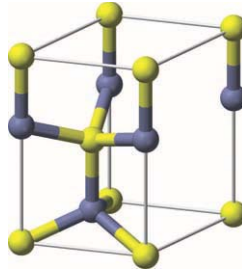


Figura 6.11: Estrutura cristalina wurtzita, figura retirada de <http://en.wikipedia.org/wiki/Wurtzite>, acesso em 10/11/2008.

Neste material, o silício torna-se uma impureza doadora ao substituir átomos de gálio. Na Figura 6.12, os pontos são os resultados experimentais para elétrons ligados a impurezas doadoras rasas de silício em GaN. Neste material, os valores efetivos para a massa e o Rydberg são $m^* = 0.215m_0$ e $Ry^* = 30.3$ meV, respectivamente. As energias correspondem às transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2s$, $2p_-$, $2p_0$, $3d_0$ e $3d_+$. As linhas são aos resultados numéricos (método das diferenças finitas) para o problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético. Os valores adimensionais das energias ϵ e da intensidade do campo magnético γ foram multiplicados por $Ry^* = 30.3$ meV e $B^* = 112.56$ T, respectivamente.

É importante notar que, na Figura 6.12, as transições experimentais não respeitam as regras de seleção discutidas na subseção 6.5.1. Isto ocorre porque as energias de transição entre os estados de impurezas são determinadas a partir de transições que envolvem estados de éxcitons ligados às impurezas. Portanto, o processo estudado experimentalmente é mais complicado do que aquele discutido na subseção 6.5.1.

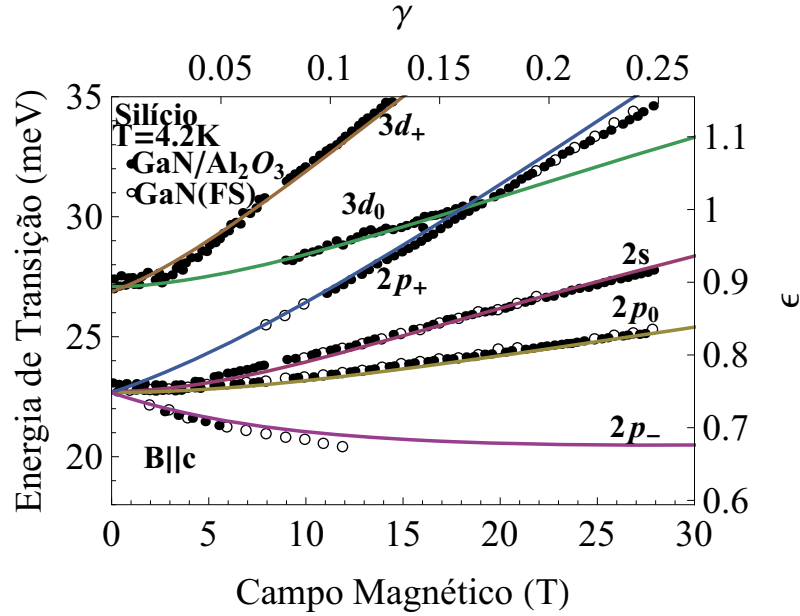


Figura 6.12: Dependência do campo magnético nas transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2s$, $2p_-$, $2p_0$, $3d_0$ e $3d_+$, em GaN dopado com silício. As linhas correspondem aos resultados numéricos e os símbolos, aos experimentais. Os símbolos abertos e fechados correspondem a dois tipos de amostra: GaN crescido sobre safira (Al_2O_3) e GaN livre (FS).

6.5.3 Arseneto de Gálio (GaAs)

Em 1993, Cheng e colaboradores estudaram as energias de transição para GaAs dopado com Si [14]. A estrutura desse material é blenda de zinco, que é mostrada na Figura 6.13.

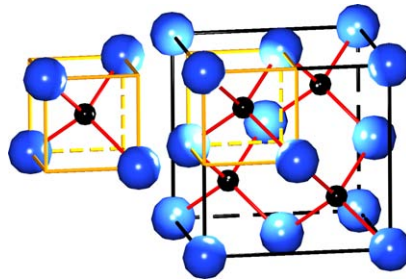


Figura 6.13: Estrutura cristalina blenda de zinco, para o GaAs os átomos gálio (arsênio) correspondem as esferas maiores (menores).

Átomos de gálio são substituídos por silício (impureza doadora) formando estados localizados de impurezas doadoras. Na Figura 6.14, os pontos são resultados experimentais [14] para elétrons ligados a impurezas doadoras rasas de silício em GaAs. Neste material, os

valores efetivos para a massa e o Rydberg são $m^* = 0.067m_0$ e $Ry^* = 5.60758$ meV, respectivamente. As energias correspondem às transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2p_0$, $2p_+$ e $2p_-$. As linhas são aos resultados numéricos (método das diferenças finitas) para o problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético. Os valores adimensionais das energias ϵ e da intensidade do campo magnético γ foram multiplicados por $Ry^* = 5.60758$ meV e $B^* = 6.49072$ T, respectivamente.

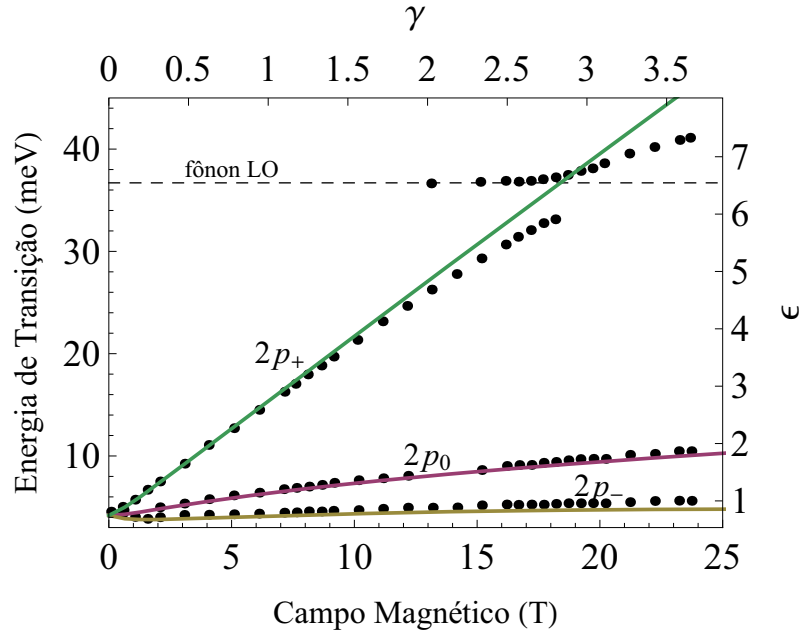


Figura 6.14: Dependência do campo magnético nas transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2p_0$, $2p_+$ e $2p_-$, em GaAs dopado com silício. As linhas correspondem aos resultados numéricos e os símbolos, aos experimentais.

Para campos magnéticos moderados e energias de transição menores que a energia de um fônon longitudinal óptico ($296\text{cm}^{-1} \approx 36,7$ meV), o acordo teoria-experimento é muito bom. Fora desse regime, é preciso incluir os efeitos de interação elétron-fônon para melhor explicar os resultados do experimento [16].

Convém ressaltar que, na Figura 6.14, as transições experimentais estão em acordo com as regras de seleção discutidas na subseção 6.5.1. De fato, são observadas as transições para estados simétricos na direção do campo e com $m = \pm 1$. Esse é o caso dos estados $2p^+$ e $2p^-$. Também é detectada a transição $1s$ - $2p^0$. Porém, trata-se de sinal fraco que pode ser devido à falta de alinhamento entre o campo magnético e o feixe da radiação incidente [14]. Essa possibilidade foi discutida na subseção 6.5.1.

6.5.4 Fosfeto de Índio (InP)

Em 2005, Lewis e colaboradores estudaram as energias de transição entre estados de impurezas em InP (estrutura cristalina blenda de zinco, mostrada na Figura 6.13) dopados com Si. Neste caso, átomos de In são substituídos por Si, formando assim, estados localizados de impurezas doadoras.

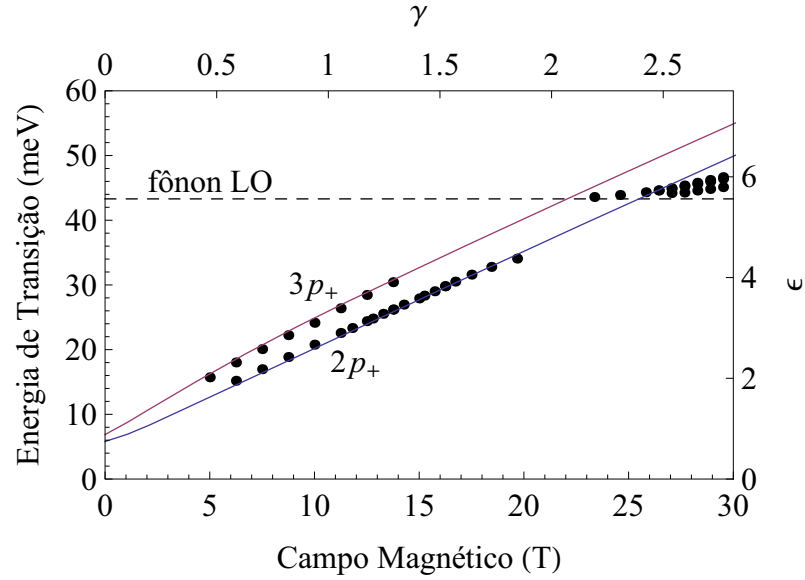


Figura 6.15: Dependência do campo magnético nas transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2p_+$ e $3p_+$, em InP dopado com silício. As linhas correspondem aos resultados numéricos e os símbolos, aos experimentais.

Na Figura 6.15, os pontos são resultados experimentais [15] para elétrons ligados a impurezas doadoras rasas de silício em InP. Neste experimento, os valores efetivos para a massa e o Rydberg são $m^* = 0.07927m_0$ e $Ry^* = 62.79 \text{ cm}^{-1} \approx 7.79 \text{ meV}$, respectivamente. As energias correspondem às transições eletrônicas do estado $1s$ para os estados excitados $2p_+$ e $3p_+$. As linhas são aos resultados numéricos (método das diferenças finitas) para o problema do átomo de hidrogênio sob campo magnético. Os valores adimensionais das energias ϵ e da intensidade do campo magnético γ foram multiplicados por $Ry^* = 7.79 \text{ meV}$ e $B^* = 10.6617 \text{ T}$, respectivamente.

Como no caso do GaAs, o acordo com o experimento é bom para campos magnéticos moderados e energias de transição menores que a energia de um fônon longitudinal óptico ($349.5 \text{ cm}^{-1} \approx 43.3 \text{ meV}$).

Capítulo 7

Conclusões

Realizamos os cálculos para o átomo de hidrogênio na presença de campo magnético utilizando o método das diferenças finitas. Os valores de energia e campo magnético foram trabalhados de forma adimensional. Ao multiplicar as energias pelo Rydberg efetivo (relacionado à massa efetiva e à permitividade elétrica do meio), os resultados correspondem a solução para um elétron ligado a um átomo de impureza doadora rasa em um semicondutor.

Foi verificada a boa qualidade dos resultados numéricos mediante comparação com resultados analíticos para campo nulo [32]. Na representação gráfica dos orbitais atômicos sob campo magnético observou-se uma aproximação dos elétrons ao eixo z . Para campo não-nulo, a comparação dos níveis calculados é feita com o método variacional utilizado em [16] e uma solução de reconhecida precisão [33]. Os resultados numéricos das energias de transição são comparados com dados experimentais para impurezas doadoras rasas em GaN [13], GaAs [14] e InP [15]. O acordo teoria-experimento mostrou-se muito bom para energias de transição abaixo da energia de um fônon longitudinal óptico.

Algumas extensões naturais do estudo apresentado aqui são:

- utilizar as funções de onda calculadas mediante diferenças finitas para obter a forma do espectro de absorção óptica devida às impurezas;
- incluir a interação elétron-fônon para calcular e analisar os níveis de impureza de alta energia ou para campos magnéticos muito intensos [16];
- nos cálculos realizados, supõe-se que a função de onda anula-se na esfera de raio R centrada na origem, com R suficientemente grande. Cálculos para R pequeno,

menores do que 5, permitiriam obter os estados de impurezas em pontos quânticos esféricos [11, 34] fabricados com o material semiconductor considerado; e

- o método de diferenças finitas pode ser adaptado para calcular estados de impurezas rasas em poços e pontos quânticos, os quais têm sido amplamente investigados por métodos variacionais [12].
- o método pode ser modificado para calcular estados de impurezas rasas em materiais semicondutores com banda de condução anisotrópica, tais como Si e Ge [18, 35, 36].

Apêndice A

Polinômios e funções associadas de Legendre

A.1 Polinômios de Legendre

Os polinômios de Legendre, representados por $P_l(x)$, são soluções da Equação Diferencial de Legendre, descrita por

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \lambda y = 0. \quad (\text{A.1})$$

Exigindo que a solução desta equação esteja limitada com $x = \pm 1$ e não tenha pontos ordinários temos $\lambda = l(l + 1)$ e $(l = 0, 1, 2, \dots)$.

Esta solução pode ser representada pela Representação de Rodrigues, da seguinte maneira:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{A.2})$$

No desenvolvimento de códigos computacionais é conveniente utilizar fórmulas de recorrência uma delas é a Fórmula de Recorrência Pura

$$(2l + 1)xP_l(x) = (l + 1)P_{l+1}(x) + lP_{l-1}(x). \quad (\text{A.3})$$

Ela permite calcular $P_{l+1}(x)$ se $P_l(x)$ e $P_{l-1}(x)$ são conhecidos, lembrando que $P_0(x) = 1$ e $P_1(x) = x$.

Na tabela A.1, temos os polinômios de Legendre para os diversos valores de l e, em seguida, os seus respectivos gráficos.

l	$P_l(x)$
0	1
1	x
2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
4	$\frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$
5	$\frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$

Tabela A.1: Primeiros polinômios de Legendre.

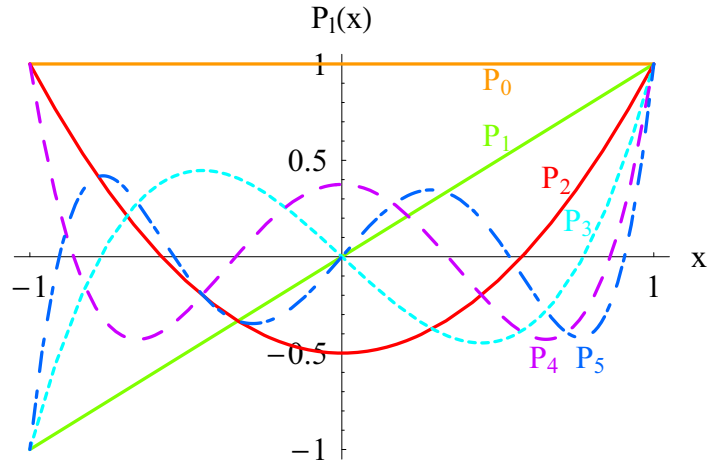


Figura A.1: Gráfico dos primeiros polinômios de Legendre.

De acordo com a Tabela A.1 e a Figura A.1, temos que os polinômios de índice par são funções pares de x , enquanto os de índice ímpar são funções ímpares. De maneira geral, prova-se a partir de (A.2) que

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x). \quad (\text{A.4})$$

A.2 Funções associadas de Legendre

As funções associadas de Legendre, representadas por $P_l^m(x)$, são soluções da Equação de Legendre Associada

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0. \quad (\text{A.5})$$

Exigindo que a solução desta equação seja finita nos pontos singulares $x = \pm 1$ temos que $\lambda = l(l+1)$ e $0 \leq m \leq l$.

Esta solução pode ser expressa como um fator multiplicado pela derivada m -ésima do Polinômio de Legendre (A.2) da seguinte maneira:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m}, \quad (\text{A.6})$$

onde $0 \leq m \leq l$.

Na equação (A.6), observa-se que quando $m = 0$ temos $P_l^0(x) = P_l(x)$, em outras palavras a equação (A.5) torna-se (A.1). Além disso, para m ímpar o fator $(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$ é uma função irracional. Portanto, nesse caso $P_l^m(x)$ não é um polinômio. Por outro lado, se m é par, então $P_l^m(x)$ é um polinômio.

No entanto, neste trabalho, usaremos $x = \cos(\theta)$ onde a raiz $\sqrt{1-x^2}$ fica $\sin(\theta)$. Assim, os seis primeiros valores para $P_l^m(\cos(\theta))$ são listados na Tabela A.2.

$$\begin{aligned} P_0^0 &= 1 \\ P_1^0 &= \cos(\theta) & P_1^1 &= \sin(\theta) \\ P_2^0 &= \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1) & P_2^1 &= 3\sin(\theta)\cos(\theta) & P_2^2 &= 3\sin^2(\theta) \end{aligned}$$

Tabela A.2: Seis primeiros polinômios associados de Legendre para $x = \cos(\theta)$.

$P_l^m(x)$ também pode ser expressa a partir da Representação de Rodrigues, substituindo (A.2) em (A.6), resultando em

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (\text{A.7})$$

onde $0 \leq m \leq l$.

A partir da equação (A.7), prova-se que

$$P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x). \quad (\text{A.8})$$

Isso quer dizer que as funções associadas de Legendre têm paridade definida e a paridade de $P_l^m(x)$ é a mesma que a de $l+m$.

A.3 Norma das Funções associadas de Legendre

Em Mecânica Quântica, as funções de onda devem ser normalizadas uma vez que serão utilizadas como densidade de probabilidade.

A norma de, $P_l^m(x)$ no intervalo $-1 \leq x \leq 1$ é [22]:

$$\int_{-1}^1 [P_l^m(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \quad (\text{A.9})$$

para todo m e l , tal que $0 \leq m \leq l$.

Conseqüentemente, se definirmos a função

$$\Theta_{lm}(\theta) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos(\theta)), \quad (\text{A.10})$$

em que N_{lm} é uma constante positiva de normalização, obtemos

$$\int_0^\pi [\Theta_{lm}(\theta)]^2 \sin(\theta) d\theta = N_{lm}^2 \int_{-1}^1 [P_l^{|m|}(x)]^2 dx = 1. \quad (\text{A.11})$$

Dessa forma,

$$N_{lm} = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.12})$$

Apêndice B

Polinômios e polinômios associados de Laguerre

B.1 Polinômios de Laguerre

O estudo da $\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$ permitiu que o Francês Edmond Nicolas Laguerre (1834-1886) encontrasse as soluções conhecidos como polinômios de Laguerre, representados por $L_p(x)$, que são soluções da Equação Diferencial de Laguerre descrita por

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (1-x) \frac{dy}{dx} + \lambda y = 0, \quad (\text{B.1})$$

onde λ é um número real.

Os polinômios de Laguerre podem ser representados pela Fórmula de Rodrigues, da seguinte maneira

$$L_p(x) = \frac{e^x}{p!} \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x}). \quad (\text{B.2})$$

Outra forma de se obter os $L_p(x)$ é através da seguinte fórmula de recorrência

$$(p+1)L_{p+1}(x) = (2p+1-x)L_p(x) - pL_{p-1}(x). \quad (\text{B.3})$$

Na tabela B.1, temos os polinômios de Laguerre para os diversos valores de p e em seguida os seus respectivos gráficos.

p	$L_p(x)$
0	1
1	$-x + 1$
2	$\frac{1}{2}(x^2 - 4x + 2)$
3	$\frac{1}{6}(-x^3 + 9x^2 - 18x + 6)$

Tabela B.1: Primeiros polinômios de Laguerre.

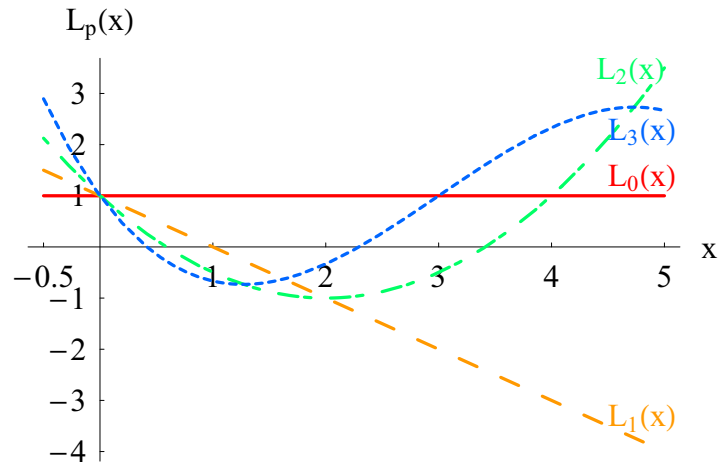


Figura B.1: Gráfico dos primeiros polinômios de Laguerre.

B.2 Polinômios associadas de Laguerre

Os polinômios associados de Laguerre representado por $L_p^k(x)$, são soluções da Equação de Laguerre Associada

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (v + 1 - x) \frac{dy}{dx} + \lambda y = 0. \quad (\text{B.4})$$

Observa-se que quando $v = 0$ a equação anterior torna-se (B.1), desta maneira podemos dizer que $L_p^0(x) = L_p(x)$.

Os polinômios associados de Laguerre podem ser expressados a partir da Representação de Rodrigues, resultando em

$$L_p^k(x) = \frac{e^x x^{-k}}{p!} \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p+k}). \quad (\text{B.5})$$

Para exemplificar, seja a tabela B.2

p	$L_p^k(x)$
0	1
1	$-x + k + 1$
2	$\frac{1}{2}[x^2 - 2(k+2)x + (k+1)(k+2)]$
3	$\frac{1}{6}[(-x^3 + 3(k+3)x^2 - 3(k+2)(k+3)x + (k+1)(k+2)(k+3))]$

Tabela B.2: Quatro primeiros polinômios associados de Laguerre.

As polinômios associados de Laguerre não convergem quando $x \rightarrow \infty$, contudo, ao multiplicarmos por $e^{-x}x^{k+1}$ é possível calcular a seguinte integral

$$\int_0^\infty e^{-x}x^{k+1}[L_p^k(x)]^2 dx = \frac{(p+k)!}{p!}(2p+k+1). \quad (\text{B.6})$$

Os polinômios associados de Laguerre são ortogonais entre 0 e ∞ , então

$$\int_0^\infty e^{-x}x^k L_n^k(x)L_m^k(x)dx = \frac{(n+k)!}{n!}\delta_{m,n},$$

onde $\delta_{m,n}$ é o delta de Kronecker definida como

$$\delta_{m,n} = \begin{cases} 1, & \text{se } m = n \\ 0, & \text{se } m \neq n. \end{cases}$$

Apêndice C

Matrizes $\mathbb{Y}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{P}$ e $\mathbb{Q}$

Na Seção 5.4, foi encontrada as seguintes relações para os pontos interiores da malha:

$$s = (i - 2)N + (j - 1), \quad (\text{C.1})$$

onde $i = 2, \dots, M + 1$ e $j = 2, \dots, N + 1$;

$$i = 2 + \text{div}(s - 1, N) \quad (\text{C.2})$$

e

$$j = 2 + \text{mod}(s - 1, N), \quad (\text{C.3})$$

com $s = 1, \dots, MN$. Estas equações serão utilizadas para converter posições s em (i, j) , bem como (i, j) em s . Além disso, para um valor s' serão utilizadas as mesmas relações e o resultado estará associado à posição (i', j') .

Além dessas relações, o arranjo W está associado aos pontos interiores (símbolo $\oplus$) ou com os vizinhos mais próximos (setas) na malha, da seguinte maneira:

$$W_{(i,j),(i,j)} = y_{\oplus}(i, j), \quad (\text{C.4a})$$

$$W_{(i,j),(i,j+1)} = y_{\uparrow}(i, j), \quad (\text{C.4b})$$

$$W_{(i,j),(i,j-1)} = y_{\downarrow}(i, j), \quad (\text{C.4c})$$

$$W_{(i,j),(i+1,j)} = y_{\rightarrow}(i, j), \quad (\text{C.4d})$$

$$W_{(i,j),(i-1,j)} = y_{\leftarrow}(i, j), \quad (\text{C.4e})$$

Com estas informações, é possível gerar a regra de formação das matrizes $\mathbb{Y}$, $\mathbb{O}$, $\mathbb{P}$ e $\mathbb{Q}$. Estas matrizes são originadas pela equação (5.59) que possui quatro somatórios em

seu lado esquerdo. O primeiro somatório, dado por

$$\sum_{i'=2}^{M+1} \sum_{j'=2}^{N+1} W_{(i,j),(i',j')} \cdot G_{i',j'}, \quad (\text{C.5})$$

pode ser reescrito como

$$\sum_{s'=1}^{MN} Y_{s,s'} \cdot X_{s'}, \quad (\text{C.6})$$

desta maneira, se $i' = i$ e $j' = j$ então

$$Y_{s,s'} = y_{\oplus}(s), \quad (\text{C.7})$$

para $s' = s$. Em outras palavras, a diagonal da matriz $\mathbb{Y}$ é composta por $y_{\oplus}(s)$.

Se $i' = i$, $j' = j + 1$ e $j \leq N$, então

$$Y_{s,s'} = y_{\uparrow}(s), \quad (\text{C.8})$$

para $s' = s + 1$ e $s \neq (x + 1)N$, com x inteiro. A restrição no valor de s pode ser deduzida da inequação $j \leq N$, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} j \leq N &\Leftrightarrow 2 + \text{mod}(s - 1, N) \leq N \Leftrightarrow \text{mod}(s - 1, N) \leq N - 2 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \text{mod}(s - 1, N) \neq N - 1 \Leftrightarrow s - 1 \neq Nx + N - 1 \Leftrightarrow s \neq (x + 1)N. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Em outras palavras, $y_{\uparrow}(s)$ está acima da diagonal e deve ser nulo quando s for múltiplo de N .

De maneira análoga, se $i' = i$, $j' = j - 1$ e $j \geq 3$, então

$$Y_{s,s'} = y_{\downarrow}(s), \quad (\text{C.10})$$

para $s' = s - 1$ e $s \neq Nx + 1$. Assim, $y_{\downarrow}(s)$ estará abaixo da diagonal e será nulo quando s for 1 mais um múltiplo de N .

Se $i' = i + 1$ e $j' = j$, então

$$Y_{s,s'} = y_{\rightarrow}(s), \quad (\text{C.11})$$

para $s' = s + N$.

Se $i' = i - 1$ e $j' = j$, então

$$Y_{s,s'} = y_{\leftarrow}(s), \quad (\text{C.12})$$

para $s' = s - N$.

Nos demais casos, os coeficientes devem ser nulos, desta maneira:

fato, $O_{s,s+1} = y_{\leftarrow}(s)$, e a matriz $\mathbb{O}_{MN \times (N+2)}$ tem a forma:

$$\mathbb{O} = \begin{pmatrix} 0 & y_{\leftarrow}(1) & & & & 0 \\ 0 & 0 & y_{\leftarrow}(2) & & \mathbf{0} & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & \\ & & & & y_{\leftarrow}(N) & 0 \\ & & & & y_{\leftarrow}(N+1) & 0 \\ & & & & & 0 \\ \vdots & & \mathbf{0} & & & \vdots \\ 0 & & & & & 0 \\ 0 & & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.17})$$

O terceiro somatório do lado esquerdo da equação (5.59), dado por

$$\sum_{i'=2}^{M+1} W_{(i,j),(i',1)} \cdot G_{i',1}, \quad (\text{C.18})$$

está relacionado aos pontos da fronteira $\theta = 0$ e pode ser escrito na forma

$$\sum_{b=1}^M P_{s,b} \cdot B_b, \quad (\text{C.19})$$

em que, $P_{s,b} = W_{(i,j),(b+1,1)}$ e $B_b = G_{b+1,1}$.

Assim, $P_{s,b} \neq 0$ se e somente se $j = 2$ e $i = b + 1$, ou seja $s = (b - 1)N + 1$. De fato $P_{(b-1)N+1,b} = y_{\downarrow}((b - 1)N + 1)$ e a matriz $\mathbb{P}_{MN \times M}$ tem a forma:

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} y_{\downarrow}(1) & 0 & & & & \\ & \vdots & & & & \\ & 0 & & & \mathbf{0} & \\ & \vdots & & & & \\ & y_{\downarrow}(N+1) & 0 & & & \\ & & \vdots & & & \\ & & 0 & & & \\ & & \vdots & & & \\ & & y_{\downarrow}(N+2) & \ddots & & \\ & & & & y_{\downarrow}((M-1)N+1) & \\ \mathbf{0} & & & & 0 & \\ & & & & \vdots & \\ & & & & 0 & \end{pmatrix}. \quad (\text{C.20})$$

Finalmente, o ultimo somatório do lado esquerdo da equação (5.59), dado por

$$\sum_{i'=2}^{M+1} W_{(i,j),(i',N+2)} \cdot G_{i',N+2}, \quad (\text{C.21})$$

está relacionado à fronteira $\theta = \pi/2$ e pode ser escrito na forma

$$\sum_{c=1}^M Q_{s,c} C_c, \quad (\text{C.22})$$

em que $Q_{s,c} = W_{(i,j),(c+1,N+2)}$ e $C_c = G_{c+1,N+2}$. Assim, $Q_{s,c} \neq 0$ se e somente se $i = c + 1$ e $j = n + 1$, ou seja, $s = cN$. De fato, $Q_{cN,c} = y \uparrow (cN)$, e a matriz $\mathbb{Q}_{(MN \times M)}$ tem a seguinte forma:

$$\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} 0 & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & \\ 0 & & & \mathbf{0} & & & & \\ \vdots & & & & & & & \\ y_{\uparrow}(N) & 0 & & & & & & \\ & \vdots & & & & & & \\ & 0 & & & & & & \\ & \vdots & & & & & & \\ & y_{\uparrow}(2N) & \ddots & & & & & \\ & & & & & & 0 & \\ \mathbf{0} & & & & & & \vdots & \\ & & & & & & 0 & \\ & & & & & & y_{\uparrow}(MN) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.23})$$

Apêndice D

Matrizes $\mathbb{J}$, $\mathbb{K}$ e $\mathbb{L}$

As matrizes $\mathbb{J}$, $\mathbb{K}$ e $\mathbb{L}$ permitem expressar os valores de $G_{i,j}$ nas fronteiras $\rho = 0$, $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$, respectivamente, em termos dos valores de $G_{i,j}$ no interior da malha.

Para a fronteira $\theta = 0$, os elementos do vetor $\vec{B}$ podem ser expressos como

$$B_b = \sum_{s=1}^{MN} K_{b,s} X_s. \quad (\text{D.1})$$

Se $m \neq 0$, então, conforme equação (5.17), todos os elementos da matriz $\mathbb{K}$ são nulos. Quando $m = 0$, utilizando as equações (5.57) e (5.52), a equação (5.35) pode ser escrita como

$$3 \underbrace{G_{i,1}}_{B_{i-1}} - 4 \overbrace{G_{i,2}}^{X_{(i-2)N+1}} + \overbrace{G_{i,3}}^{X_{(i-2)N+2}} = 0, \quad (\text{D.2})$$

ou seja,

$$B_{i-1} = \frac{4}{3} X_{(i-2)N+1} - \frac{1}{3} X_{(i-2)N+2}, \quad (\text{D.3})$$

para $2 \leq i \leq M+1$. Substituindo i por $b+1$ obtemos

$$B_b = \frac{4}{3} X_{(b-1)N+1} - \frac{1}{3} X_{(b-1)N+2}. \quad (\text{D.4})$$

Desta maneira a regra para formar a matriz $\mathbb{K}_{M \times MN}$ é:

$$K_{b,s} = \frac{4}{3}, \quad (\text{D.5})$$

para $s = (b-1)N+1$; e

$$K_{b,s} = -\frac{1}{3}, \quad (\text{D.6})$$

para $s = (b-1)N + 2$. Nos demais casos os valores $K_{b,s} = 0$. Assim, a forma desta matriz é

$$\mathbb{K} = \begin{pmatrix} \overbrace{\frac{4}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & \dots & 0}^N & & & \mathbf{0} \\ & \overbrace{\frac{4}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & \dots & 0}^N & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & \mathbf{0} & & \overbrace{\frac{4}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & \dots & 0}^N \end{pmatrix}. \quad (\text{D.7})$$

Para a fronteira $\theta = \pi/2$, os elementos do vetor $\vec{C}$ podem ser expressos como

$$C_c = \sum_{s'=1}^{MN} L_{c,s'} X_{s'}. \quad (\text{D.8})$$

Se $\sigma = 1$, então, da equação (5.16), todos os elementos de $\mathbb{L}$ são nulos. Quando $\sigma = -1$, utilizando as equações (5.58) e (5.52), a equação (5.34) pode ser escrita como

$$\overbrace{G_{i,N}}^{X_{N(i-1)-1}} - 4 \overbrace{G_{i,N-1}}^{X_{N(i-1)}} + 3 \underbrace{G_{i,N+2}}_{C_{i-1}} = 0, \quad (\text{D.9})$$

ou seja,

$$C_{i-1} = \frac{4}{3} X_{N(i-1)} - \frac{1}{3} X_{N(i-1)-1}, \quad (\text{D.10})$$

para $2 \leq i \leq M+1$. Substituindo i por $c+1$ tem-se

$$C_c = \frac{4}{3} X_{Nc} - \frac{1}{3} X_{Nc-1}, \quad (\text{D.11})$$

para $1 \leq c \leq M$. Assim, a regra para formar a matriz $\mathbb{L}_{M \times MN}$ é

$$L_{c,s} = \frac{4}{3}, \quad (\text{D.12})$$

para $s = Nc$; e

$$L_{c,s} = -\frac{1}{3}, \quad (\text{D.13})$$

para $s = Nc - 1$. Nos demais casos os $L_{c,s} = 0$. Desta maneira, a matriz $\mathbb{L}_{M \times MN}$ possui

a seguinte forma:

$$\mathbb{L} = \begin{pmatrix} \overbrace{0 \dots 0}^N & -\frac{1}{3} & \frac{4}{3} & & & \\ & & & \overbrace{0 \dots 0}^N & -\frac{1}{3} & \frac{4}{3} \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & \overbrace{0 \dots 0}^N & -\frac{1}{3} & \frac{4}{3} \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \end{pmatrix}. \quad (\text{D.14})$$

Para a fronteira $\rho = 0$, os elementos do vetor $\vec{A}$ podem ser expressos como

$$A_a = \sum_{s=1}^{MN} J_{a,s} X_s. \quad (\text{D.15})$$

Se $m \neq 0$ ou $\sigma = -1$, então, conforme equação (5.18), todos os elementos da matriz $\mathbb{J}$ são nulos.

Quando $m = 0$ e $\sigma = 1$, utilizando as equações (5.56), (5.58) e (5.52), a equação (5.40) pode ser escrita como

$$A_a = G_{1,1} = \frac{1}{\eta} \left[\sum_{j=2}^{N+1} (4 \overbrace{G_{2,j}}^{X_{j-1}} - \overbrace{G_{3,j}}^{X_{N+j-1}}) \sin(\theta_j) + 2 \underbrace{G_{2,N+2}}_{C_1} - \frac{1}{2} \underbrace{G_{3,N+2}}_{C_2} \right]. \quad (\text{D.16})$$

Agora, da equação (D.11) temos

$$C_1 = \frac{4}{3} X_N - \frac{1}{3} X_{N-1}, \quad (\text{D.17})$$

e

$$C_2 = \frac{4}{3} X_{2N} - \frac{1}{3} X_{2N-1}. \quad (\text{D.18})$$

Portanto, substituindo os valores C_1 e C_2 na equação (D.16) obtemos

$$A_a = \frac{1}{\eta} \left[\sum_{j=2}^{N+1} (4X_{j-1} - X_{N+j-1}) \sin(\theta_j) + \right. \\ \left. + 2 \left(\overbrace{\frac{4}{3} X_N - \frac{1}{3} X_{N-1}}^{C_1} \right) - \frac{1}{2} \left(\overbrace{\frac{4}{3} X_{2N} - \frac{1}{3} X_{2N-1}}^{C_2} \right) \right], \quad (\text{D.19})$$

ou seja,

$$A_a = \frac{1}{\eta} \left[\sum_{j=2}^{N+1} (4X_{j-1} - X_{N+j-1}) \sin(\theta_j) + \frac{8}{3} X_N - \frac{2}{3} X_{N-1} - \frac{2}{3} X_{2N} + \frac{1}{6} X_{2N-1} \right], \quad (\text{D.20})$$

separando os dois últimos termos do somatório e tomando $s = j - 1$ obtém-se

$$A_a = \frac{1}{\eta} \left[\sum_{s=1}^{N-2} (4X_s - X_{N+s}) \operatorname{sen}(\theta_{s+1}) + \left(\frac{2}{3} + \operatorname{sen}(\theta_{N+1}) \right) (4X_N - X_{2N}) + \left(-\frac{1}{6} + \operatorname{sen}(\theta_N) \right) (4X_{N-1} - X_{2N-1}) \right], \quad (\text{D.21})$$

Assim, a regra de formação da matriz $\mathbb{J}_{(N+2) \times MN}$ é

$$J_{a,s} = \underbrace{\frac{4}{\eta} \operatorname{sen}(\theta_{s+1})}_{j_1(s)}, \quad (\text{D.22})$$

para $1 \leq s \leq N - 2$;

$$J_{a,s} = \underbrace{-\frac{1}{\eta} \operatorname{sen}(\theta_{s-N+1})}_{-\frac{1}{4}j_1(s)}, \quad (\text{D.23})$$

para $N + 1 \leq s \leq 2N - 2$;

$$J_{a,N-1} = \underbrace{\frac{4}{\eta} \left(-\frac{1}{6} + \operatorname{sen}(\theta_N) \right)}_{j_2(s)}; \quad (\text{D.24})$$

$$J_{a,2N-1} = \underbrace{\frac{1}{\eta} \left(\frac{1}{6} - \operatorname{sen}(\theta_N) \right)}_{-\frac{1}{4}j_2(s)}; \quad (\text{D.25})$$

$$J_{a,N} = \underbrace{\frac{4}{\eta} \left(\frac{2}{3} + \operatorname{sen}(\theta_{N+1}) \right)}_{j_3(s)}; \quad (\text{D.26})$$

e

$$J_{a,2N} = \underbrace{\frac{1}{\eta} \left(-\frac{2}{3} - \operatorname{sen}(\theta_{N+1}) \right)}_{-\frac{1}{4}j_3(s)}. \quad (\text{D.27})$$

Nos demais casos os valores $J_{a,s} = 0$. Assim, a matriz $\mathbb{J}_{(N+2) \times MN}$ possui a seguinte forma:

$$\mathbb{J} = \begin{pmatrix} \overbrace{j_1(s) \dots j_1(s)}^{N-2} & j_2 & j_3 & \overbrace{-\frac{j_1(s)}{4} \dots -\frac{j_1(s)}{4}}^{N-2} & -\frac{j_2}{4} & -\frac{j_3}{4} & \overbrace{0 \dots 0}^{(M-2)N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \overbrace{j_1(s) \dots j_1(s)}^{N-2} & j_2 & j_3 & \overbrace{-\frac{j_1(s)}{4} \dots -\frac{j_1(s)}{4}}^{N-2} & -\frac{j_2}{4} & -\frac{j_3}{4} & \overbrace{0 \dots 0}^{(M-2)N} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.28})$$

Referências Bibliográficas

- [1] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. Quinta. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2002.
- [2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Sauders College, 1976.
- [3] KRAVCHENKO, Y. P.; LIBERMAN, M. A.; JOHANSSON, B. **Highly Accurate Solution for a Hydrogen Atom in a Uniform Magnetic Field** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 4, p. 619–622, 1996.
- [4] MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. Terceira. New York: John Wiley e Sons, Inc., 1998.
- [5] LIU, C.-R.; STARACE, A. F. **Atomic hydrogen in a uniform magnetic field: Low-lying energy levels for fields above 109 G** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. A*, v. 35, n. 2, p. 647–656, 1987.
- [6] BRANDI, H. S. **Hydrogen atoms in strong magnetic fields** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. A*, v. 11, n. 6, p. 1835–1839, 1975.
- [7] MAKADO, P. C.; MCGILL, N. C. **Energy levels of a neutral hydrogen-like system in a constant magnetic field of arbitrary strength** ([doi>](#)) . *J. Phys C: Solid State Phys*, v. 19, p. 873–885, 1986.
- [8] RAM-MOHAN, L. R. *Finite Element and Boundary Element Applications in Quantum Mechanics*. New York: Oxford, 2003.
- [9] LATGÉ, A. et al. **Intradonor absorption spectra under external fields in quantum wells** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 53, n. 15, p. 10160–10166, 1996.

- [10] RIBEIRO, F. J.; LATGÉ, A.; OLIVEIRA, L. E. **Effects of external fields on the far-infrared $1s \rightarrow 2p_+$ intradonor absorption spectra in quantum wells** ([doi>](#)) . *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 4, p. 2536–2538, 1996.
- [11] PORRAS-MONTENEGRO, N.; PÉREZ-MERCHANCANO, S. T. **Hydrogenic impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 46, n. 15, p. 9780–9783, 1992.
- [12] RIBEIRO, F. de J. *Efeitos de Campo Externos sobre Estados de Impurezas em Nanoestruturas Semicondutoras*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, 1999.
- [13] WYSMOLEK, A. et al. **Magnetopolaron effect on shallow donors in GaN** ([doi>](#)) . *Physical Review B*, v. 74, n. 19, p. 195205, 2006.
- [14] CHENG, J.-P. et al. **Magnetopolaron effect on shallow donors in GaAs** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 48, n. 11, p. 7910–7914, 1993.
- [15] LEWIS, R. A.; SIMMONDS, P. E.; WANG, Y. J. **Magnetopolaron interactions in n -type Indium Phosphide** ([doi>](#)) . *Physical Review B*, v. 72, n. 24, 2005.
- [16] SHI, J. M.; PEETERS, F. M.; DEVREESE, J. T. **Magnetopolaron effect on shallow donor states in GaAs** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 5202, 1993.
- [17] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Oitava. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [18] YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. New York: Springer, 2001.
- [19] MADELUNG, O. *Introduction to Solid-State Theory*. New York: Springer, 1996.
- [20] LUTTINGER, J. M.; KOHN, W. **Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields** ([doi>](#)) . *Phys. Rev.*, v. 97, n. 4, p. 869–883, 1955.
- [21] BUTKOV, E. *Física Matemática*. Rio de Janeiro: LTC, 1988.

- [22] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Mechanics*. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2003.
- [23] BLINDER, S. M. *Introduction to Quantum Mechanics*. New York: Elsevier, 2004.
- [24] SUTTON, A. P. *Electronic Structure of Materials*. New York: Oxford, 1996.
- [25] DAVIES, J. H. *The Physics of Low - Dimensional Semiconductors - An Introduction*. United Kingdom: Cambridge, 1998.
- [26] CASTRUCCI, B.; FILHO, G. dos S. L. *Cálculo Vetorial*. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1966.
- [27] STEWART, J. *Cálculo Volume II*. São Paulo: Thomson, 2004.
- [28] FLEMMING, D. M.; GONÇALVES, M. B. *Cálculo A*. São Paulo: Makron Books, 1992.
- [29] FRANCO, N. B. *Cálculo Numérico*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
- [30] LAY, D. C. *Álgebra Linear*. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- [31] RÖSNER, W. et al. **Hydrogen atoms in arbitrary magnetic fields: I. Energy levels and wavefunctions** ([doi>](#)) . *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 17, n. 6, 1984.
- [32] EISBERG, R. M. *Fundamentos da Física Moderna*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- [33] KRAVCHENKO, Y. P.; LIBERMAN, M. A.; JOHANSSON, B. **Exact solution for a Hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. A*, v. 54, n. 1, p. 287–305, 1996.
- [34] SEDDIK, A. D.; ZORKANI, I. **Optical properties of a magneto-donor in a quantum dot** ([doi>](#)) . *Physica E*, v. 28, n. 4, p. 339–346, 2005.
- [35] MU, Y.-M. et al. **Effects of an external magnetic field on shallow donor levels in semiconductors** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 48, n. 15, p. 10864–10869, 1993.
- [36] SHEN, S.-C. et al. **Wave-function mixture and composition for hybridized Zeeman states of P in Si** ([doi>](#)) . *Phys. Rev. B*, v. 49, n. 8, p. 5300–5305, 1994.