

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**O Método Adiabático Hiperesférico
para Excitons Ligados à Impurezas
Doadoras em Semicondutores**

Antonio Sérgio dos Santos

ENC



Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mes-
tre em Ciências: **Física Básica**.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - 1998

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Santos, Antonio Sérgio dos

O método adiabático hipersférico /Antonio Sérgio dos Santos.–
São Carlos, 1998.

53 p.

Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

1. Excitons. 2. Método adiabático hipersférico. 3. Problema de
três corpos. I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ANTONIO SÉRGIO DOS SANTOS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE MARÇO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos/IFSC-USP

Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Júnior/IFSC-USP

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado/UFSCar

Aos meus pais,
Renato e Zoaraide
e à minha avó Joana.

**Este trabalho teve o apoio
financeiro do CNPq.**

© 2007 by the author(s)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que, direta ou indiretamente, auxiliaram na execução desse trabalho. Em especial:

- ao Prof. José Eduardo Hornos, pela orientação correta nas fases críticas e pela influência em minha formação científica.

- à minha mulher Siomara, pela seu carinho, compreensão e apoio.

- aos amigos: Luis Roberto, Vanderley e Fernandinho pelo companherismo.

- à Cláudia Pio, pela sua grande ajuda na execução da dissertação e pela amizade.

- aos colegas de grupo: Mauro , Esmerindo , Marconi e Zé Paulo pela ajuda e em especial ao Jean-Jacques pelas discussões sobre o método e por me acompanhar nesse trabalho.

Índice

Lista de Figuras	3
Lista de Tabelas	5
Resumo	6
Abstract	7
1 Introdução	8
1.1 Excitons Ligados a Impurezas em Semicondutores	8
2 A Equação de Schrödinger para o Sistema Ligado Exciton-Impureza nas Coordenadas Hiperesféricas	13
2.1 A Equação de Schrödinger para o Sistema Ligado Exciton-Impureza . .	13
2.2 As Coordenadas Hiperesféricas	14
2.3 A Equação de Schrödinger nas Coordenadas Hiperesféricas	15
2.4 O Método Adiabático Hiperesférico	17
3 A Solução da Equação Angular: Curvas de Potencial e Funções de Canal	20
3.1 A Solução Angular para $R = 0$	21
3.2 A Solução Angular para $R \rightarrow \infty$	22
3.3 Expansão na Base dos Harmônicos Esféricos Generalizados	23
3.4 A Solução por Séries de Potências	25
3.5 Métodos Numéricos	27

4	A Solução da Equação Radial: Energia Total do Sistema	29
4.1	A Solução para $R=0$	30
4.2	A Solução para $R \rightarrow \infty$	31
4.3	O Teorema das Desigualdades Básicas	31
5	Aplicação ao Sistema Exciton-Impureza para Diversas Massas Relativas	33
5.1	Curvas de Potencial e Funções de Canal do Estado Fundamental . . .	34
5.2	Energia de Ligação Exciton-Impureza Doadora	36
5.3	Massa Crítica	41
6	Conclusões	46
A	Cálculo dos Elementos de Matriz da Interação Elétron-Buraco	47
B	Relação de Recorrência para a Solução em Série de Potências	50
	Bibliografia	51

Lista de Figuras

Figura 1.1: Um exciton ligado a uma impureza, em um semiconductor, forma um sistema coulombiano de 3 corpos.	9
Figura 2.1: Relação entre as coordenadas radiais e as hiperesféricas.	15
Figura 2.2: Superfície de potencial hiperesférica $V(\alpha, \theta)$ do sistema exciton-impureza.	17
Figura 3.1: $R_{<} = \sin(x)$ e $R_{>} = \cos(x)/\sqrt{m}$ para $x < \arctan(1/\sqrt{m})$ enquanto que $R_{<} = \cos(x)/\sqrt{m}$ e $R_{>} = \sin(x)$ para $x > \arctan(1/\sqrt{m})$	24
Figura 5.1: Primeiras quatro curvas de potencial para um exciton ligado no ZnSe. As curvas 3 e 4 possuem um “avoid-crossing”.	35
Figura 5.2: Função de canal angular para a curva de potencial mais baixa. Para R grande, o sistema é confinado para $\alpha=0$	35
Figura 5.3: Curvas de potencial e os correspondentes níveis de energia. O nível de energia da curva de potencial mais baixa corresponde ao único estado ligado de excitons no ZnSe. Os níveis de energia na segunda curva de potencial são estados ressonantes, obtidos usando a Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA).	36
Figura 5.4: Acoplamentos não-adiabáticos $Q(R)$ entre as 3 primeiras curvas de potencial para o ZnSe.	40
Figura 5.5: Acoplamentos não-adiabáticos $P(R)$ entre as 3 primeiras curvas de potencial para o ZnSe.	40
Figura 5.6: Curvas de potencial mais baixas para diversas massas relativas m	43
Figura 5.7: Acoplamentos diagonais para diversas massas relativas m	43

Figura 5.8: Energia de ligação para o estado fundamental em função da massa
relativa m para o sistema exciton-impureza doadora.45

Lista de Tabelas

- TABELA 1: Valor no ponto de mínimo da primeira curva de potencial do ZnSe como função do número de termos de momento angular $l_{\max.}$, para $N_{\max.} = 70$. A convergência requer o uso de um grande número de termos no cálculo.27
- TABELA 2: Valor mínimo da primeira curva de potencial do ZnSe como função do número de termos da série de potências $N_{\max.}$, para $l_{\max.} = 20$27
- TABELA 3: Classificação das curvas de potencial do estado fundamental para $R = 0$34
- TABELA 4: Convergência da energia do estado fundamental como função do número de canais N_c acoplados na equação radial. Para o ZnSe usamos a massa relativa $\frac{1}{\sigma} = 6.0$ da ref. [6]. As energias são dadas percentualmente em relação à energia da impureza doadora neutra E_D , a qual forma um sistema hidrogenóide.38
- TABELA 5: Convergência da energia do estado fundamental como função do número de canais N_c acoplados na equação radial. Para o CdS usamos $\frac{1}{\sigma} = 5.0$ da ref. [7].38
- TABELA 6: Energias de ligação E em função da massa relativa $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$, calculadas nas aproximações (EAA) e (UAA). O valor $m = 2.34$ corresponde à massa crítica.44

Resumo

Energias de ligação para excitons ligados por impurezas doadoras no ZnSe e CdS são calculadas pelo Método Adiabático Hiperesférico. Os acoplamentos não adiabáticos são incluídos na equação radial levando a valores de energias menores que os valores variacionais encontrados na literatura. Estados ressonantes, similares a estados autoionizantes em átomos de dois elétrons, são obtidos acima do primeiro limiar de ionização elétron-impureza.

Abstract

Binding energy for excitons trapped by impurities in ZnSe and CdS are calculated with the hyperspherical adiabatic approach. The non adiabatic couplings are included in the radial equations leading to energies lower than the variational values available in the literature. Resonant states similar to autoionizing lines in atoms are predicted to lie above the first electron-impurity ionization threshold.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Excitons Ligados a Impurezas em Semicondutores

O problema dos excitons ligados a impurezas em semicondutores foi proposto primeiro por Lampert, em 1958^[1]. Considerando sistemas ligados de partículas de massas efetivas, como um elétron e um buraco em um semicondutor, ele fez uma analogia entre excitons ligados e varios tipos de sistemas atômicos e moleculares. Por exemplo, dois elétrons ligados a uma impureza doadora em um semicondutor formaria um sistema análogo ao íon H^- . Um exciton ligado a uma impureza doadora seria análogo à molécula H_2^+ se a massa efetiva do buraco for muito maior que a massa efetiva do elétron.

O exciton, isto é, um elétron e um buraco ligados é o mais simples de tais sistemas. No modelo da massa efetiva, excitons são considerados como duas partículas de cargas opostas, um elétron e um buraco, com massas efetivas m_e^* e m_h^* respectivamente. Elas interagem via potencial de Coulomb $\frac{e^2}{\epsilon r}$, onde ϵ é a constante dielétrica de baixa frequência do cristal semicondutor e e é a carga eletrônica. Os excitons comportam-se como sistemas hidrogenóides, com massa reduzida $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ e energia do estado fundamental $E_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}$.

O modelo da massa efetiva reduz as interações de muitos corpos que caracterizam os materiais semicondutores a uma hamiltoniana efetiva do tipo atômica.

Excitons ligados ocorrem em um cristal perfeito, exceto para uma impureza ou outra imperfeição próxima da qual o cristal tem uma energia reduzida. Se o exciton

entrar em tal região, algum de seu excesso de energia pode ser perdida como vibração da rede, deixando o exciton com energia insuficiente para escapar de tal região. Assim, na presença de uma impureza doadora, ou aceitadora, este exciton pode ligar-se a ela, se a energia do sistema composto for menor que a energia do exciton livre, E_{ex} , e a energia da impureza doadora neutra, $E_D = \frac{m_e^* e^4 Z^2}{2\hbar^2 \epsilon^2}$, onde Z é o número atômico da impureza.

A primeira evidencia experimental de excitons ligados foi obtida por Haynes^[2] em 1960. Ele observou linhas adicionais às linhas do exciton livre no espectro de fluorescência do semicondutor Si, o qual continha pequenas concentrações de impurezas.

Excitons ligados a impurezas doadoras ou aceitadoras, neutras ou carregadas, foram observados experimentalmente por Thomas e Hopfield^[3] em 1962. Analisando as linhas de transições ópticas em ambos os espectros de absorção e fluorescência do cristal CdS, eles concluíram que algumas linhas (adicionais às linhas dos excitons livres) eram devidas a transições de excitons ligados a impurezas. Além disso, através do efeito Zeeman, foi possível identificar os vários tipos de impurezas que formam esses sistemas ligados. Desde então, muitos trabalhos teóricos e experimentais têm sido feitos^[4-9].

Do ponto de vista tecnológico, excitons ligados são de particular interesse porque eles caracterizam as impurezas usadas para controlar as propriedades elétricas de semicondutores.

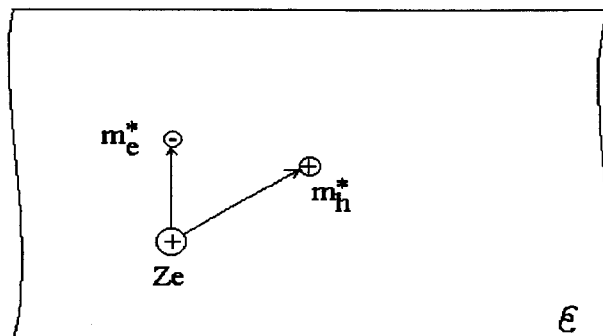


Figura 1.1: Um exciton ligado a uma impureza, em um semicondutor, forma um sistema coulombiano de 3 corpos.

Um exciton ligado a uma impureza doadora ionizada forma um sistema de três corpos, onde duas partículas têm cargas positivas, o buraco e a impureza (figura 1.1). Se a massa efetiva do buraco não é muito maior que a massa efetiva do elétron, a energia de ligação E é muito próxima à energia de ionização E_D . Como a energia de ligação é pequena, necessita-se de procedimentos acurados para o cálculo dessas energias. Os primeiros cálculos foram feitos por Hopfield^[4] extrapolando energias de ligação moleculares (H_2^+). Cálculos mais acurados foram feitos pelo método variacional^[5-7].

O cálculo variacional aplicado a sistemas de três corpos fornece energias muito precisas para o estado fundamental, mas sua precisão diminui no cálculo de estados excitados e propriedades no contínuo.

Como uma alternativa ao método variacional, neste trabalho aplicaremos o Método Adiabático Hiperesférico (HAA) para obter níveis de energia precisos. Este método tem a vantagem de resolver o problema usando curvas de potencial e acoplamentos não-adiabáticos, os quais são funções de uma variável radial adiabática, similar à distância internuclear de moléculas diatômicas. O método adiabático hiperesférico foi aplicado primeiramente por Macek^[10] ao cálculo das ressonâncias autoionizantes do átomo de Hélio.

No HAA, a equação de Schrödinger é escrita nas coordenadas hiperesféricas. Coordenadas hiperesféricas são coordenadas esféricas em seis dimensões. Ao invés das coordenadas esféricas usuais $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ para cada uma das partículas, são introduzidas duas coordenadas, $R^2 = m_1^* r_1^2 + m_2^* r_2^2$ e $\alpha = \arctan\left(\sqrt{\frac{m_1^* r_1}{m_2^* r_2}}\right)$, as quais estão relacionadas com as coordenadas radiais das partículas. As coordenadas R e α incorporam os aspectos coletivos do sistema.

Nas coordenadas hiperesféricas, a equação de Schrödinger torna-se semi-separável em uma parte radial e outra parte que envolve todas as variáveis angulares, mas esta com uma dependência linear na variável radial R . Assim, a equação de Schrödinger nas coordenadas hiperesféricas é resolvida em dois passos fundamentais: o primeiro passo consiste em resolver-se a equação de autovalores para o operador angular, considerando-se o hiper-raio R como um parâmetro. Obtêm-se assim as curvas de potencial (autovalores) e as funções de canal (autoestados). O segundo passo consiste em expandir-se a função de onda total usando como base as funções de canal, obtendo-se assim um sistema infinito de equações diferenciais acopladas no hiper-raio R . As energias e as

funções de onda radiais são obtidas resolvendo-se esse sistema. Os termos de acoplamento das equações radiais são denominados acoplamentos não adiabáticos.

O procedimento usual para a obtenção das curvas de potencial consiste em diagonalizar-se o operador angular na base dos harmônicos hiperesféricos. Este procedimento apresenta bons resultados para potenciais de curto alcance, como o nuclear, mas no caso atômico e molecular a convergência da expansão em harmônicos hiperesféricos torna-se lenta para valores crescentes de R , devido ao longo alcance do potencial coulombiano. Como uma solução desse problema, Hornos et al^[11] introduziram uma transformação de variáveis $x = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)$, a qual transforma os coeficientes da equação angular em funções racionais. Assim, o sistema de equações angulares pode ser resolvido diretamente pela expansão de suas soluções em séries de potências, com as condições de contorno adequadas para os limites de R pequeno e também para R grande. Este procedimento é preciso para a obtenção das curvas de potencial e funções de canal.

Na solução do sistema de equações radiais, procedimentos numéricos são usados, como o método de Runge-Kutta^[12]. Algumas aproximações podem ser feitas na resolução desse sistema: a mais drástica consiste em negligenciar-se todos os acoplamentos não adiabáticos. Esta é a chamada Aproximação Adiabática Extrema (EAA). Uma aproximação menos drástica consiste em levar-se em conta somente os acoplamentos diagonais e negligenciar-se os demais. Esta é a Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA), sendo que a energia calculada nessa aproximação é sensivelmente melhor que a anterior (EAA). Por último, tem-se a Aproximação Adiabática Acoplada (CAA), a qual consiste em considerar-se todos os acoplamentos radiais na solução do sistema de equações, sendo este apenas truncado para um número finito de curvas.

O Método Adiabático Hiperesférico pode ser aplicado a todos os problemas coulombianos de três corpos.

Em 1986, Hornos^[11] et al apresentaram o primeiro cálculo não adiabático para a energia do estado fundamental do átomo de hélio. Resolvendo as equações radiais para duas curvas de potencial e todos os respectivos acoplamentos não adiabáticos, obteve-se um valor para a energia do estado fundamental em muito boa concordância com o valor variacional, que é o melhor valor encontrado na literatura.

Em 1995, Masili^[12] et al calcularam a energia não adiabática do estado fundamental do átomo de hélio incluindo onze curvas de potencial e os respectivos acoplamentos

não adiabáticos na equação radial. O valor obtido para a energia difere do melhor valor variacional por 0.1 partes por milhão.

Uma generalização do método hiperesférico para sistemas de três corpos com massas diversas foi apresentado por C. D. Lin e Xian-Hui Liu^[14] em 1988 e por Coelho^[15] et al em 1992 para sistemas como $dd\mu$, d_2^+ e excitons ligados a impurezas em semicondutores.

Aplicações ao sistema exciton-doador ionizado em semicondutores dão estados ligados com boa precisão dentro da Aproximação Adiabática Extrema (EAA). As energias de ligação para esse sistema foram calculadas na aproximação (EAA) por De Groot^[16] em 1990. O valor da energia pode ser melhorado pela inclusão de mais curvas de potencial e os correspondentes acoplamentos não-adiabáticos. Nesta dissertação, como uma continuação do trabalho anterior [16], calculamos as energias de ligação para excitons ligados a impurezas doadoras com quatro curvas de potencial e acoplamentos não adiabáticos, obtendo-se energias de ligação do estado fundamental exciton-doador ionizado, nos semicondutores ZnSe e CdS, melhores que os valores variacionais encontrados na literatura^[6,7].

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2, escrevemos a equação de Schrödinger para o sistema ligado exciton-impureza doadora nas coordenadas hiperesféricas, onde esta equação separa-se em uma parte radial e uma parte angular, a qual depende parametricamente do hiper-raio. A solução geral, pelo método hiperesférico é apresentada. No capítulo 3, a equação de autovalores para o operador angular é resolvida expandindo-se a função de onda angular na base dos harmônicos esféricos generalizados. A solução da equação diferencial no hiper-ângulo α é obtida pelo método da série de potências. Assim, obtêm-se as funções de canal e os autovalores (curvas de potencial). No capítulo 4, a equação radial é resolvida na base das funções de canal, obtendo-se os acoplamentos não-adiabáticos e a energia total do sistema. No capítulo 5, curvas de potencial, acoplamentos não adiabáticos e valores das energias de ligação são apresentados para diversos valores da massa relativa. Os valores dessas energias são comparados com as energias variacionais. Além disso, o problema da massa crítica é discutido.

Capítulo 2

A Equação de Schrödinger para o Sistema Ligado Exciton-Impureza nas Coordenadas Hiperesféricas

2.1 A Equação de Schrödinger para o Sistema Ligado Exciton-Impureza

O sistema de três corpos exciton-impureza é constituído por um elétron de carga $-e$, um buraco de carga $+e$ e uma impureza doadora ionizada de carga $+Ze$, com as partículas interagindo aos pares via potencial de Coulomb. Na aproximação em que a massa da impureza é considerada infinita, a equação de Schrödinger independente do tempo, não-relativística, é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{Ze^2}{\epsilon r_e} + \frac{Ze^2}{\epsilon r_h} - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} - E \right) \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = 0, \quad (2.1)$$

onde \vec{r}_e e \vec{r}_h são os vetores posição do elétron e do buraco em relação à impureza, m_e^* e m_h^* suas massas efetivas, respectivamente, ϵ a constante dielétrica estática do meio semiconductor, Z é o número atômico da impureza e ∇_i^2 é o operador laplaciano em coordenadas esféricas. As massas efetivas são consideradas como sendo isotrópicas.

Os termos da equação que envolvem o operador laplaciano ∇_i^2 , com $i = e, h$, são

relativos às energias cinéticas do elétron e do buraco e os outros três termos são relativos às interações elétron-impureza, buraco-impureza e elétron-buraco, respectivamente.

Os efeitos das interações de muitos corpos e da polarização do meio estão representados nas massas efetivas e na constante dielétrica do material.

O problema consiste em resolver-se a equação de autovalores para o hamiltoniano do sistema, $H\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$, onde E é o autovalor energia correspondente ao autovetor $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$.

2.2 As Coordenadas Hiperesféricas

Ao invés de usar-se coordenadas de partículas independentes (coordenadas esféricas), onde $\vec{r}_e = (r_e, \theta_e, \varphi_e)$ e $\vec{r}_h = (r_h, \theta_h, \varphi_h)$, resolve-se a (2.1) fazendo-se uma transformação para coordenadas hiperesféricas (H.C.).

Nas coordenadas hiperesféricas (figura 2.1), as coordenadas radiais do elétron, r_e , e do buraco, r_h , são redefinidas em termos de duas novas coordenadas, R e α :

$$r_e = \frac{R \operatorname{sen} \alpha}{\sqrt{m_e^*}},$$

$$r_h = \frac{R \cos \alpha}{\sqrt{m_h^*}}.$$

Invertendo-se as relações acima, obtemos o hiper-raio R e o hiper-ângulo α em função das coordenadas r_e e r_h :

$$R^2 = m_e^* r_e^2 + m_h^* r_h^2,$$

$$\alpha = \arctan \left(\sqrt{\frac{m_e^* r_e}{m_h^* r_h}} \right).$$

Os domínios do hiper-raio e do hiper-ângulo são:

$$0 \leq R < \infty$$

$$0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$$

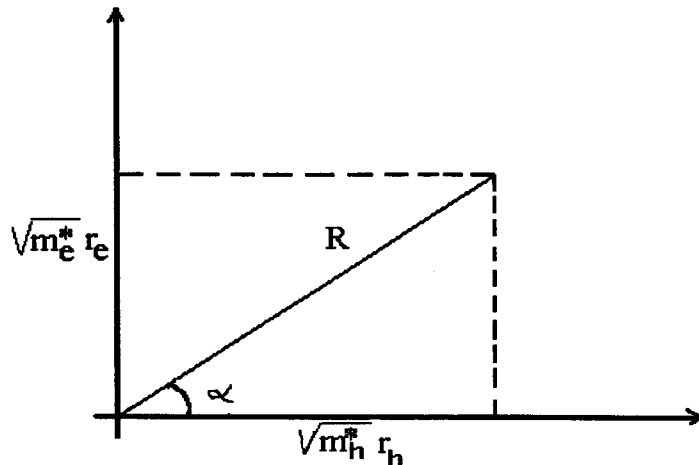


Figura 2.1: Relação entre as coordenadas radiais e as hiperesféricas

A mudança de coordenadas esféricas $(r_e, r_h, \Omega_e, \Omega_h)$ para coordenadas hiperesféricas $(R, \alpha, \Omega_e, \Omega_h)$, onde Ω_i , com $i = e, h$, representa o conjunto dos ângulos esféricos θ_i e φ_i da partícula i , leva um conjunto de duas coordenadas radiais e quatro angulares compactas para uma radial e cinco angulares compactas. As coordenadas hiperesféricas diferem das coordenadas esféricas por introduzir uma descrição do sistema em termos de coordenadas coletivas (R, α) ao invés das individuais (r_e, r_h) .

A participação das massas na transformação é escolhida de tal forma que elas somente estarão contidas nos termos de interação coulombiana $V(\alpha, \theta_{eh})$ na equação de Schrödinger em H.C., conforme será visto na seção 2.3.

2.3 A Equação de Schrödinger nas Coordenadas Hiperesféricas

Para obter-se a equação (2.1) em coordenadas hiperesféricas, substitui-se o operador laplaciano ∇_i^2 em coordenadas esféricas, onde \vec{L}_i é o operador momento angular da i -ésima partícula:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\vec{L}_i^2}{r_i^2}$$

e faz-se a transformação para as coordenadas R e α . Dessa forma, no sistema de unidades atômicas (a.u.), onde a energia é medida em unidades de $\frac{e^4 m_e^*}{(\hbar)^2}$ e distância em unidades de $\frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e^*}$, com $\hbar = e = m_e^* = \epsilon = 1$, a (2.1) fica:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2(\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\vec{L}_e^2}{\text{sen}^2 \alpha} - \frac{\vec{L}_h^2}{\text{cos}^2 \alpha} \right] + \right. \\ \left. + \frac{2}{R} \left[\frac{Z}{\text{sen} \alpha} - \frac{Z\sqrt{m}}{\text{cos} \alpha} + \left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\text{cos}^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \text{cos} \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \right] + 2E \right\} \Psi(R, \Omega) = 0, \quad (2.2)$$

onde $\Omega = \{\alpha, \theta_e, \varphi_e, \theta_h, \varphi_h\}$ denota o conjunto dos ângulos hiperesféricos.

Observa-se que a equação de Schrödinger em H.C. (2.2) tem uma parte angular (termos entre colchetes) e outra radial, as quais não são completamente separáveis, visto que a parte angular possui uma dependência em R .

Com a seguinte renormalização da função de onda, as derivadas primeiras em (2.2) são eliminadas, e a métrica assume a forma canônica:

$$\Psi(R, \Omega) = (m_e^* m_h^*)^{3/4} \frac{R^{-5/2}}{\text{sen} \alpha \text{cos} \alpha} \psi(R, \Omega),$$

de modo que:

$$\int |\psi(R, \Omega)|^2 dR d\Omega = 1.$$

Desta forma, a Equação de Schrödinger em coordenadas hiperesféricas fica:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hat{U}(R; \Omega) + 1/4}{R^2} + 2E \right] \psi(R, \Omega) = 0, \quad (2.3)$$

onde o operador angular $\hat{U}(R; \Omega)$ é dado por:

$$\hat{U}(R; \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\vec{L}_e^2}{\text{sen}^2 \alpha} - \frac{\vec{L}_h^2}{\text{cos}^2 \alpha} - \\ - 2R \left[\frac{Z\sqrt{m}}{\text{cos} \alpha} - \frac{Z}{\text{sen} \alpha} - \left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\text{cos}^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \text{cos} \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \right], \quad (2.4)$$

com $\text{cos} \theta_{eh} = \hat{r}_e \cdot \hat{r}_h$.

O fator $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$ é a massa relativa do sistema. Na literatura utiliza-se $\sigma = \frac{m_e^*}{m_h^*}$, de modo que $m = \frac{1}{\sigma}$.

O termo entre colchetes na equação (2.4) é o potencial de interação coulombiana, $V(\alpha, \theta_{eh})$. Ele tem pólos atrativos correspondendo às interações elétron-impureza para $\alpha = 0$ e elétron-buraco para $(\theta_{eh}, \alpha) = (0, \alpha_+)$, onde $\alpha_+ = \arctan \frac{1}{\sqrt{m}}$, como visto na figura 2.2. A barreira de potencial para $\alpha = \pi/2$ corresponde à repulsão buraco-impureza.

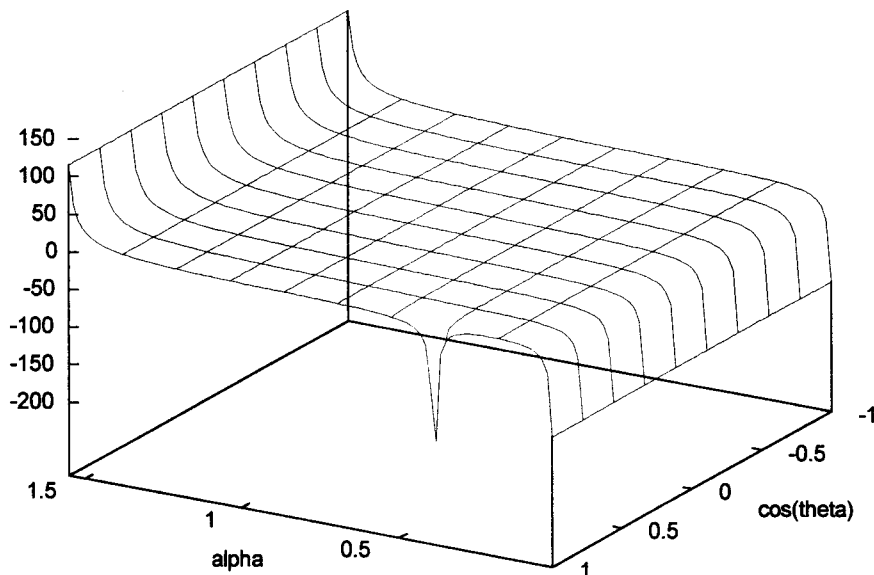


Figura 2.2: Superfície de potencial hiperesférica $V(\alpha, \theta_{eh})$ do sistema exciton-impureza

Na figura 2.2, $V(\alpha, \theta_{eh})$ significa $V(\alpha, \theta_{eh})$, α é α e $\cos(\theta_{eh})$ é $\cos \theta_{eh}$.

2.4 O Método Adiabático Hiperesférico

Na equação de Schrödinger em coordenadas hiperesféricas (2.3) a interação coulombiana (2.4) é linear em R . Assim, a função de onda $\psi(R, \Omega)$ na equação (2.3) pode ser escrita como uma expansão na base das funções de canal $\Phi_\mu(R; \Omega)$, as quais formam um conjunto completo:

$$\psi(R, \Omega) = \sum_{\mu} F_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(R; \Omega). \quad (2.5)$$

As funções de canal são uma base eficiente e a expansão é rapidamente convergente.

Para obter-se as funções de canal $\Phi_{\mu}(R; \Omega)$, onde o índice μ denota um conjunto de números quânticos, resolve-se a equação de autovalores para o operador angular (2.4), $\hat{U}(R; \Omega)$, com o hiper-raio R sendo tratado como um parâmetro adiabático, como será visto no capítulo 3:

$$\hat{U}(R; \Omega) \Phi_{\mu}(R; \Omega) = U_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(R; \Omega).$$

As soluções dessa equação são expansões na base dos harmônicos esféricos generalizados, os $Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h)$, sendo que estes diagonalizam os operadores de momento angular do buraco e do elétron na equação (2.4):

$$\Phi_{\mu}(R; \Omega) = \sum_{l_e, l_h} G_{l_e, l_h}^{\mu}(R; \alpha) Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h).$$

As funções $G_{l_e, l_h}^{\mu}(R; \alpha)$ serão obtidas analiticamente por uma expansão em série de potências na variável $x = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)$.

Substituindo-se (2.5) em (2.3) obtêm-se as equações radiais:

$$\sum_{\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_{\mu}(R) + 1/4}{R^2} + 2E \right] F_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(R; \Omega) = 0.$$

A energia total E é obtida resolvendo-se o sistema infinito de equações diferenciais acopladas para a função radial $F_{\mu}(R)$, como será visto no capítulo 4:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_{\mu}(R) + 1/4}{R^2} + 2E \right] F_{\mu}(R) + \sum_{\nu} W_{\mu\nu}(R) F_{\nu}(R) = 0,$$

onde:

$$W_{\mu\nu}(R) = 2P_{\mu\nu}(R) \frac{d}{dR} + Q_{\mu\nu}(R).$$

Os termos de acoplamento das equações radiais são dados por:

$$P_{\mu\nu}(R) = \langle \Phi_\mu | \frac{d}{dR} | \Phi_\nu \rangle$$

e,

$$Q_{\mu\nu}(R) = \langle \Phi_\mu | \frac{d^2}{dR^2} | \Phi_\nu \rangle.$$

Esses termos são chamados acoplamentos não adiabáticos. Se esses acoplamentos são totalmente desprezados na solução das equações radiais, temos a aproximação adiabática extrema (EAA). Se somente os acoplamentos diagonais são levados em conta, temos a aproximação (UAA) e se todos são levados em conta temos a aproximação (CAA).

A função de onda total, solução de (2.2), para um estado de momento angular total L e com componente azimutal M será expressa da forma:

$$\Psi(R, \Omega) = (m_e^* m_h^*)^{3/4} \sum_{\mu, l_e, l_h} \frac{R^{-5/2}}{\sin\alpha \cos\alpha} F_\mu(R) G_{l_e, l_h}^\mu(R; \alpha) Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h).$$

Capítulo 3

A Solução da Equação Angular: Curvas de Potencial e Funções de Canal

O operador angular (2.4) depende linearmente do hiper-raio R da forma:

$$\hat{U}(R; \Omega) = \hat{\Lambda}^2(\Omega) - 2RV(\alpha, \theta_{eh}),$$

onde:

$$\hat{\Lambda}^2(\Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\vec{L}_e^2}{\text{sen}^2 \alpha} - \frac{\vec{L}_h^2}{\text{cos}^2 \alpha}$$

é o termo de energia cinética e:

$$V(\alpha, \theta_{eh}) = \left[\frac{Z\sqrt{m}}{\text{cos} \alpha} - \frac{Z}{\text{sen} \alpha} - \left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\text{cos}^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \text{cos} \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \right]$$

é o potencial de interação.

No Método Adiabático Hiperesférico, as funções $\Phi_\mu(R; \Omega)$ são obtidas resolvendo-se a equação de autovalores para o operador angular, sendo R considerado como um parâmetro:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\vec{L}_e^2}{\text{sen}^2 \alpha} - \frac{\vec{L}_h^2}{\text{cos}^2 \alpha} - 2R \left[\frac{Z\sqrt{m}}{\text{cos} \alpha} - \frac{Z}{\text{sen} \alpha} - \right. \\ & \left. - \left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\text{cos}^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \text{cos} \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \right] \Phi_\mu(R; \Omega) = U_\mu(R) \Phi_\mu(R; \Omega). \end{aligned} \tag{3.1}$$

Para cada valor de R obtem-se um valor de $U_\mu(R)$ de modo que os autovalores de (3.1) formarão as chamadas curvas de potencial, similares aos potenciais moleculares, e as autofunções $\Phi_\mu(R; \Omega)$ são as chamadas funções de canal.

O índice $\mu = \{l_e, l_h, \lambda\}$ denota o conjunto dos números quânticos que definem a solução de (3.1) para $R = 0$. Neste limite, a equação pode ser resolvida exatamente, como será visto a seguir.

3.1 A Solução Angular para $R = 0$

Para $R \rightarrow 0$, os termos de interação são desprezíveis, sendo que a (3.1) torna-se:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\vec{L}_e^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\vec{L}_h^2}{\cos^2 \alpha} - U_\mu(0) \right] \Phi_\mu(0; \Omega) = 0. \quad (3.2)$$

As autofunções são expandidas na base dos harmônicos esféricos generalizados:

$$\Phi_\mu(0; \Omega) = \sum_{l_e, l_h} G_{l_e, l_h}^\mu(0; \alpha) Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h).$$

Os harmônicos esféricos generalizados são definidos como uma expansão na base do produto dos harmônicos esféricos individuais do elétron e do buraco^[17]:

$$Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h) = \sum_{m_e, m_h} \langle l_e l_h m_e m_h | LM \rangle Y_{l_e}^{m_e}(\Omega_e) Y_{l_h}^{m_h}(\Omega_h).$$

Os coeficientes da expansão, $\langle l_e l_h m_e m_h | LM \rangle$, são os coeficientes de Clebsch-Gordon, com $M = m_e + m_h$ e $|l_e - l_h| \leq L \leq l_e + l_h$.

Os harmônicos esféricos formam uma base ortonormal:

$$\int Y_{l_i}^{m_i*}(\Omega_i) Y_{l_i'}^{m_i'}(\Omega_i) d\Omega_i = \delta_{l_i, l_i'} \delta_{m_i, m_i'}. \quad (3.3)$$

Esta base permite diagonalizar simultaneamente os operadores \vec{L}_e^2 e \vec{L}_h^2 .

Substituindo-se $\Phi_\mu(0; \Omega)$ na equação (3.2) e utilizando-se a ortonormalidade (3.3), obtém-se uma nova equação para a função $G_{l_e, l_h}^\mu(0; \alpha)$:

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha^2} - \frac{l_e(l_e + 1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_h(l_h + 1)}{\cos^2 \alpha} - U_\mu(0) \right] G_{l_e, l_h}^\mu(0; \alpha) = 0.$$

Fazendo-se a mudança de variáveis, $\alpha = \alpha'/2$, obtêm-se a equação:

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha'^2} - \frac{4l_e(l_e + 1)}{16\text{sen}^2(\alpha'/2)} - \frac{4l_h(l_h + 1)}{16\text{cos}^2(\alpha'/2)} - \frac{1}{4}U_\mu(0) \right] G_\mu^{(a,b)}(0; \alpha') = 0.$$

Comparando-se esta equação com a forma canônica da equação de Jacobi^[13]:

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha'^2} + \frac{1 - 4a^2}{16\text{sen}^2(\alpha'/2)} + \frac{1 - 4b^2}{16\text{cos}^2(\alpha'/2)} + \left(\lambda + \frac{a + b + 1}{2} \right)^2 \right] Q_\lambda^{(a,b)}(\text{cos } \alpha') = 0,$$

obtêm-se como soluções:

$$G_{l_e, l_h}^\mu(0; \alpha) = (\text{sen } \alpha)^{l_e+1} (\text{cos } \alpha)^{l_h+1} P_\lambda^{l_e+1/2, l_h+1/2}(\text{cos } 2\alpha),$$

com o valor das curvas de potencial dado por:

$$U_\mu(0) = -(l_e + l_h + 2\lambda + 2)^2.$$

Os $P_\lambda^{l_e+1/2, l_h+1/2}(\text{cos } 2\alpha)$ são os Polinômios de Jacobi com $\lambda = 0, 1, 2, \dots$. O índice $\mu = \{l_e, l_h, \lambda\}$ denota o conjunto dos números quânticos que definem a solução para $R = 0$.

3.2 A Solução Angular para $R \rightarrow \infty$

Para grandes valores de R , o buraco está espalhado ($r_h \rightarrow \infty$) e o elétron e a impureza formam um sistema hidrogenóide. Desta forma, $\alpha = \arctan\left(\sqrt{\frac{1}{m}} \frac{r_e}{r_h}\right)$ é pequeno, sendo possível expandir-se os termos em α da equação angular (3.1) em série:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - l_e(l_e + 1) \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{15} + \dots \right) - l_h(l_h + 1) (1 + \alpha^2 + \dots) - \right. \\ & \quad \left. - 2RZ\sqrt{m} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} + \dots \right) + 2ZR \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{6} + \frac{7\alpha^3}{360} + \dots \right) + \right. \\ & \quad \left. + 2R \left(\frac{1}{m} + \dots - \frac{2\alpha + \dots}{\sqrt{m}} \text{cos } \theta_{eh} + \alpha^2 + \dots \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \Phi_\mu(R; \Omega) = U_\mu(R) \Phi_\mu(R; \Omega). \end{aligned}$$

Fazendo a transformação de coordenadas $\rho = R\alpha$ e desprezando-se as correções da ordem de $\frac{1}{R^3}$ obtêm-se a equação:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l_e(l_e + 1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \frac{2\sqrt{m}(Z - 1)}{R} - \frac{U_\mu(R) + a}{R^2} + \dots \right] \Phi_\mu(R; \Omega) = 0,$$

a qual tem a forma da equação para o átomo de hidrogênio. Comparando, obtêm-se:

$$\frac{U_\mu(R)}{R^2} = -\frac{Z^2}{n^2} - \frac{2\sqrt{m}(Z-1)}{R} - \frac{a}{R^2}$$

para a região assintótica, onde a é uma constante que pode ser obtida por perturbação.

3.3 Expansão na Base dos Harmônicos Esféricos Generalizados

O conjunto dos harmônicos esféricos generalizados formam uma base ortonormal e completa. Assim, pode expandir-se as funções de canal nessa base, a qual diagonaliza \vec{L}_e^2 e \vec{L}_h^2 na equação de autovalores:

$$\Phi_\mu(R; \Omega) = \sum_{l_e, l_h} G_{l_e, l_h}^\mu(R; \alpha) Y_{l_e, l_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h). \quad (3.4)$$

Substituindo (3.4) na equação de autovalores (3.1), multiplicando-se à esquerda pelo conjugado $Y_{l_e, l_h}^{L, M*}(\Omega_e, \Omega_h)$ e usando a ortonormalidade dos harmônicos esféricos (3.3) obtêm-se o sistema de equações:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_e(l_e+1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_h(l_h+1)}{\cos^2 \alpha} - \frac{2RZ\sqrt{m}}{\cos \alpha} + \frac{2RZ}{\sin \alpha} - U_\mu(R) \right] G_{l_e, l_h}^\mu(R; \alpha) = -2R \times \\ \times \sum_{l'_e, l'_h} C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) G_{l'_e, l'_h}^\mu(R; \alpha), \quad (3.5)$$

onde:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \iint \left[\left(\sin^2 \alpha + \frac{\cos^2 \alpha}{m} - \frac{\sin 2\alpha \cos \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \times \right. \\ \left. \times Y_{l'_e, l'_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h) Y_{l_e, l_h}^{L, M*}(\Omega_e, \Omega_h) d\Omega_e d\Omega_h \right]. \quad (3.6)$$

A integral dupla (3.6) é calculada (Apêndice A) expandindo-se o termo de interação elétron-buraco (raiz quadrada) em harmônicos esféricos (Teorema da Adição).

Os coeficientes de Clebsch-Gordon são relacionados aos símbolos "3-j" e "6-j"^[17], resultando em :

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \sum_l \frac{R_{<}^l}{R_{>}^{l+1}} [(2l_e + 1)(2l'_e + 1)(2l_h + 1)(2l'_h + 1)]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_e & l'_e & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_h & l'_h & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_e & l_h & L \\ l'_e & l'_h & J \end{Bmatrix},$$

onde a relação entre $R_{<}$ e $R_{>}$ é mostrada na figura 3.1:

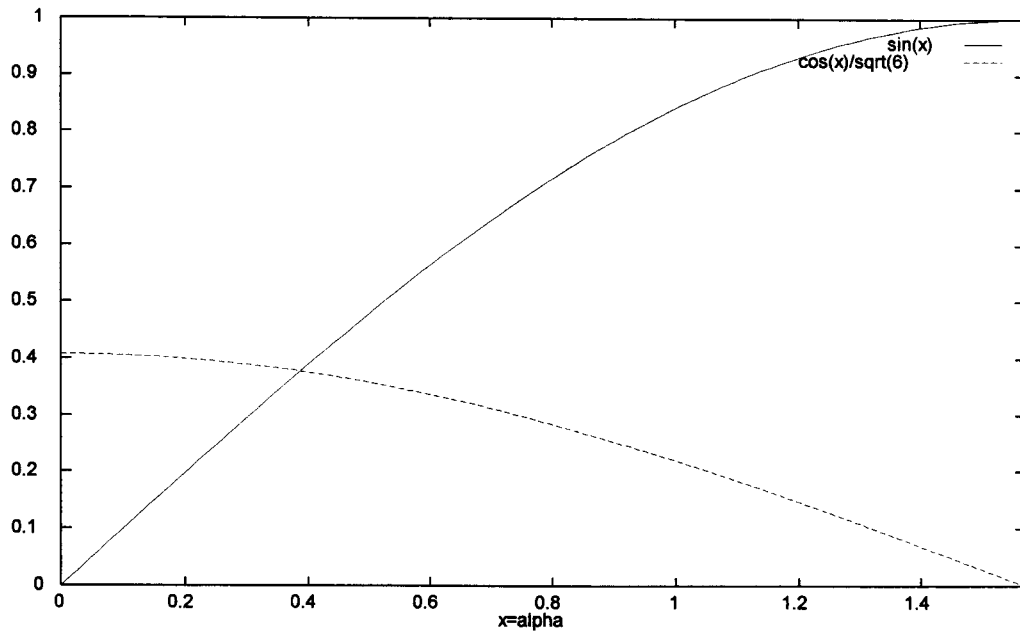


Figura 3.1: $R_{<} = \sin(x)$ e $R_{>} = \cos(x)/\sqrt{m}$ para $x < \arctan(1/\sqrt{m})$ enquanto que $R_{<} = \cos(x)/\sqrt{m}$ e $R_{>} = \sin(x)$ para $x > \arctan(1/\sqrt{m})$.

Da solução para $R = 0$ escreve-se a solução de (3.5) como:

$$G_{l_e, l_h}^\mu(R; \alpha) = (\sin \alpha)^{l_e+1} (\cos \alpha)^{l_h+1} F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha),$$

onde $F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha)$ é polinômio de Jacobi para $R = 0$.

Substituindo-se esta solução em (3.5), resulta numa equação diferencial para $F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha)$:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + [2(l_e + 1) \cot \alpha - 2(l_h + 1) \tan \alpha] \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{2RZ}{\sin \alpha} - \frac{2RZ\sqrt{m}}{\cos \alpha} - (l_e + l_h + 2)^2 - \right. \\ \left. - U_\mu(R) \right\} F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha) + 2R \sum_{l'_e, l'_h} C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) (\sin \alpha)^{l'_e - l_e} (\cos \alpha)^{l'_h - l_h} F_{l'_e, l'_h}^\mu(R, \alpha) = 0. \quad (3.7)$$

Como vimos na seção 2.3, o termo de interação coulombiana tem pólos para $\alpha = 0$ e $(\theta_{eh}, \alpha) = (0, \alpha_+)$ onde $\alpha_+ = \arctag \frac{1}{\sqrt{m}}$ (figura 2.2). Assim, o domínio de α fica dividido em duas regiões:

$$\begin{aligned} 0 \leq \alpha \leq \arctg 1/\sqrt{m}, \\ 0 \leq \beta \leq \pi/2 - \arctg 1/\sqrt{m}, \end{aligned}$$

com $\beta = \pi/2 - \alpha$. As curvas de potencial são obtidas considerando-se soluções regulares nas duas regiões e impondo-se condições de continuidade para as soluções e suas derivadas no pólo α_+ :

$$F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha_+) = F_{l_e, l_h}^\mu(R, \pi/2 - \alpha_+)$$

e,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha_+) = -\frac{\partial}{\partial \beta} F_{l_e, l_h}^\mu(R, \pi/2 - \alpha_+)$$

A equação diferencial para a primeira região é a (3.7) e para a segunda região é:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} - [2(l_e + 1) \tan \beta - 2(l_h + 1) \cot \beta] \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{2RZ}{\sin \beta} - \frac{2RZ\sqrt{m}}{\cos \beta} - (l_e + l_h + 2)^2 - \right. \\ \left. - U_\mu(R) \right\} F_{l_e, l_h}^\mu(R, \beta) + 2R \sum_{l'_e, l'_h} C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\beta) (\sin \beta)^{l'_h - l_h} (\cos \beta)^{l'_e - l_e} F_{l'_e, l'_h}^\mu(R, \beta) = 0. \end{aligned}$$

3.4 A Solução por Séries de Potências

A equação angular (3.7) é de tratamento numérico difícil devido a seus coeficientes serem funções de senos e cossenos. Uma solução para esse problema foi apresentada por Hornos et al^[11], a qual consiste em transformar a (3.7) em uma equação com coeficientes polinomiais, fazendo-se a transformação de variáveis:

$$x = \tan \left(\frac{\alpha}{2} \right),$$

obtendo-se a nova equação:

$$\begin{aligned} \left[A(x) \frac{d^2}{dx^2} + B(l_e, l_h, x) \frac{d}{dx} + ZRD(x) + E(l_e, l_h, x) \right] F_{l_e, l_h}^\mu(R, x) = \\ = R \sum_{l'_e, l'_h} W_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(x) F_{l'_e, l'_h}^\mu(R, x), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde os coeficientes são dados por:

$$A(x) = x(1+x^2)(1-x^4),$$

$$B(l_e, l_h, x) = 2(1+x^2)[l_e x^4 - (4l_h + 2l_e + 5)x^2 + l_e + 1],$$

$$D(x) = 4(1+x^2)(-x^2 - 2x + 1),$$

$$E(l_e, l_h, x) = -4x(1-x^2)[(l_e + l_h + 2) + U_\mu(R)],$$

$$W_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(x) = 2^{l'_e - l_e + 3} x^{l'_e - l_e + 1} (1+x^2)^{l_e + l_h - l'_e - l'_h} (1-x^2)^{l'_h - l_h + 1} C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h, l}(x),$$

os pólos da equação em $x = 0, \pm 1, \pm i$. Como $0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$, isto implica que o domínio de x é $0 \leq x \leq 1$.

Para evitar-se instabilidades numéricas na obtenção das soluções, transforma-se a função de canal em (3.8) como:

$$F_{l_e, l_h}^\mu(R; x) = (1+x^2)^{l_e + l_h + 2 - m_\lambda} \exp\left(-\frac{ZR}{n}x\right) \bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x). \quad (3.9)$$

O primeiro termo de $F_{l_e, l_h}^\mu(R; x)$ é introduzido para que a solução seja finita na origem. O termo exponencial é introduzido para que a solução se anule para grandes valores de R . Neste termo o número n refere-se ao número quântico principal do átomo de hidrogênio ($n = 1, 2, 3, \dots$). Substitui-se a (3.9) em (3.8) resultando em uma equação diferencial para $\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x)$. A equação resultante para $\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x)$ é resolvida por um método de séries de potências (Frobenius) em cada intervalo $0 \leq x \leq x_+$ e $x_+ \leq x \leq 1$:

$$\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x) = \sum_{k=1}^{\infty} A_{l_e, l_h}^\mu(R; k) x^{k-1}.$$

Substituindo-se a expansão de $\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x)$ na equação diferencial obtém-se as relações de recorrência para os coeficientes da série, como mostrado no apêndice B. A série resultante é rapidamente convergente.

As funções de canal são normalizadas como^[18]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_\mu^2} = & \sum_{l_e, l_h, k_\mu, k_\nu} \sum_{s=1}^{2l_h+2} 2^{l_e+4} (-1)^s \binom{2l_h+2}{s} A_{l_e, l_h}^{k_\mu}(R; k) A_{l_e, l_h}^{k_\nu}(R; k) \times \\ & \times \int_0^{x_+} x^{2s+2l_e+k_\mu+k_\nu} (1+x^2)^{-2m_\lambda-1} \exp\left(-4\frac{ZR}{n} \arctan x\right) dx \end{aligned}$$

A integral na variável x é resolvida numericamente.

3.5 Métodos Numéricos

Para calcular-se as funções de onda $F_{l_e, l_h}^\mu(R, \alpha)$ e as curvas de potencial $U_\mu(R)$ usamos códigos computacionais.

As soluções numéricas de (3.7) contêm dois tipos de aproximações. Uma vem do truncamento da série de potências para um número máximo de termos $N_{\max.}$. A outra aparece do número de termos de momento angular considerados, o qual vai de zero até um $l_{\max.}$. Nas tabelas 1 e 2 a seguir mostra-se a convergência de $\frac{U_\mu(R)}{R^2}$ em função de $l_{\max.}$ e $N_{\max.}$ para o ponto de mínimo $R = 5.35$ da primeira curva de potencial do ZnSe:

$l_{\max.}$	6	7	8	9	10	11	12
$\frac{U_1(R=5.35)}{R^2}$	-1.13294	-1.13749	-1.14043	-1.14241	-1.14381	-1.14482	-1.14554
$l_{\max.}$	14	16	17	18	19	20	21
$\frac{U_1(R=5.35)}{R^2}$	-1.14640	-1.14680	-1.14690	-1.14696	-1.14701	-1.14705	-1.14707

TABELA 1: Valor no ponto de mínimo da primeira curva de potencial do ZnSe como função do número de termos de momento angular $l_{\max.}$, para $N_{\max.} = 70$. A convergência requer o uso de um grande número de termos no cálculo.

$N_{\max.}$	50	60	70	80	90	100
$\frac{U_1(R=5.35)}{R^2}$	-1.14582	-1.14670	-1.14705	-1.14719	-1.14722	-1.14724

TABELA 2: Valor mínimo da primeira curva de potencial do ZnSe como função do número de termos da série de potências $N_{\max.}$, para $l_{\max.} = 20$.

No procedimento de cálculo, o primeiro passo consiste em resolver-se as relações de recorrência da expansão em série de potências da função de onda $F_{l_e, l_h}^\mu(R, x)$ para valores igualmente espaçados de R . O número máximo de termos $N_{\max.}$ levado em conta na expansão é ajustado até a precisão desejada para o valor da curva de potencial (Tabela 2). Para cada valor de R , as relações de recorrência são inicialmente resolvidas para dois valores tentativas de $U_\mu(R)$. Impondo-se condições de continuidade para

a função de onda e sua derivada no pólo x_+ , obtem-se um sistema de equações cujo determinante deve ser nulo. Uma interpolação linear é , então, usada para minimizar esse determinante e assim o valor de $U_\mu(R)$ é obtido. A mesma estratégia é repetida para o próximo valor de R .

Capítulo 4

A Solução da Equação Radial: Energia Total do Sistema

As funções de canal (3.4) formam uma base completa. Assim, a função de onda total pode ser expandida nessa base:

$$\psi(R, \Omega) = \sum_{\mu} F_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(R; \Omega).$$

Substituindo-se $\psi(R, \Omega)$ na equação radial (2.3), multiplicando-se à esquerda por $\Phi_{\nu}(R; \Omega)$, integrando-se em $d\Omega$ e usando-se a ortonormalidade das funções de canal $\int \Phi_{\mu}^*(R; \Omega) \Phi_{\nu}(R; \Omega) d\Omega = \delta_{\mu\nu}$, obtêm-se um sistema infinito de equações diferenciais acopladas para a função radial $F_{\mu}(R)$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_{\mu}(R) + 1/4}{R^2} + 2E \right] F_{\mu}(R) + \sum_{\nu} \left[2P_{\mu\nu}(R) \frac{d}{dR} + Q_{\mu\nu}(R) \right] F_{\nu}(R) = 0, \quad (4.1)$$

onde:

$$P_{\mu\nu}(R) = \langle \Phi_{\mu} | \frac{d}{dR} | \Phi_{\nu} \rangle = \int \Phi_{\mu}^*(R; \Omega) \frac{d}{dR} \Phi_{\nu}(R; \Omega) d\Omega \quad (4.2)$$

e:

$$Q_{\mu\nu}(R) = \langle \Phi_{\mu} | \frac{d^2}{dR^2} | \Phi_{\nu} \rangle = \int \Phi_{\mu}^*(R; \Omega) \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\nu}(R; \Omega) d\Omega \quad (4.3)$$

são os coeficientes de acoplamento dos diversos estados angulares.

O sistema de equações radiais (4.1) tem infinitas soluções. Como no sistema angular, a expansão é truncada; somente um número limitado de soluções são incluídos na expansão de $\psi(R, \Omega)$.

Resolve-se esse sistema de equações diferenciais acopladas em diversas aproximações. A Aproximação Adiabática Extrema (EAA) consiste em colocar-se os acoplamentos $P_{\mu\nu}(R) = Q_{\mu\nu}(R) = 0$ em (4.1). A energia total E_{EAA} calculada nessa aproximação difere em aproximadamente 20% a 30% do melhor valor obtido, como veremos no capítulo 5. Na Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA), considera-se apenas os acoplamentos diagonais $P_{\mu\mu}(R) = 0$ e $Q_{\mu\mu}(R)$ em (4.1). A energia total E_{UAA} calculada nessa aproximação difere em cerca de 3% do melhor valor obtido. Levando-se em conta em (4.1) inclusive os acoplamentos não diagonais $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$, tem-se a Aproximação Adiabática Acoplada (CAA). A (CAA) inclui todas as correções não adiabáticas, até a precisão desejada para a energia E_{CAA} , sendo então, o melhor valor obtido.

As soluções das equações radiais são obtidas por uma combinação de expansões analíticas, nas regiões de R pequeno e R grande, com integração numérica. Com o objetivo de obter-se as condições iniciais para essa integração, desenvolve-se as soluções para as regiões assintóticas.

4.1 A Solução para $R=0$

A solução da equação (4.1) diverge para $R = 0$. Para que a solução seja finita na origem, faz-se a seguinte transformação da função de onda:

$$F_\mu(R) = R^{(m_\lambda + 1/2)} g_\mu(R).$$

Substituindo-se essa solução em (4.1) e desprezando-se os acoplamentos radiais, obtém-se a equação para $g_\mu(R)$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2(m_\lambda + 1/2)}{R} \frac{d}{dR} + \frac{m_\lambda^2 + U_\mu(0)}{R^2} + 2E \right] g_\mu(R) = 0,$$

com $m_\lambda^2 = -U_\mu(0)$. Esta equação será resolvida por métodos numéricos de propagação da solução. Para que sejam obtidas as condições iniciais para a propagação, expande-se $g_\mu(R)$ em série de potências em R e obtém-se os coeficientes da expansão

recursivamente, substituindo essa solução na equação diferencial. A série é então usada para calcular o valor da função radial e sua derivada em um ponto inicial R_0 . Após esse ponto, a integração é continuada por métodos de propagação até que um valor intermediário R_{match} seja atingido.

4.2 A Solução para $R \rightarrow \infty$

Tendo em vista o anulamento da função de onda para R grande, o termo exponencial é separado na solução:

$$F_\mu(R) = R^{\left(\sqrt{U_\mu(0)+1/2}\right)} (\exp(-kR)) \tilde{g}_\mu(R),$$

onde n é o número quântico principal do átomo de hidrogênio e $k = Z^2/n^2$. Substituindo-se essa solução em (4.1), obtém-se a equação diferencial a ser propagada:

$$\left\{ \frac{d^2}{dR^2} + \left[\frac{(kR)^2 - 2kR(m_\lambda + 1/2) + m_\lambda^2 - 1/4 + U_\mu(R) + 1/4}{R^2} \right] - \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{m_\lambda + (1/2) - kR}{R} \right) - \frac{2k(m_\lambda + 1/2)}{R} + 2E \right\} \tilde{g}_\mu(R) = 0.$$

A mesma metodologia é usada na região de R grande. Expande-se a função $\tilde{g}_\mu(R)$ em potências inversas de R , obtendo-se os coeficientes da expansão recursivamente. A solução é então propagada até o ponto R_{match} . Condições de continuidade para a função radial e sua derivada selecionam a energia E . Este procedimento é repetido para várias tentativas da energia E até que ocorra o melhor “matching”.

4.3 O Teorema das Desigualdades Básicas

O problema não relativístico de N-corpos pode ser resolvido na Aproximação Adiabática Hipersférica (HAA). A energia ε do estado fundamental pode, então, ser obtida dentro das várias aproximações do (HAA): as aproximações acoplada (CAA), desacoplada (UAA) e a aproximação adiabática extrema (EAA).

Em 1991, Coelho e Hornos^[19] enunciaram o Teorema das Desigualdades Básicas, uma prova analítica da seguinte inequação:

$$\varepsilon_{EAA} \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{CAA} \leq \varepsilon_{UAA}$$

Isto significa que as energias ε_{CAA} e ε_{UAA} são um limite superior e a ε_{EAA} um limite inferior para a energia exata do estado fundamental ε .

O Teorema das Desigualdades Básicas restringe o intervalo ao qual a energia exata pertence e, portanto, é importante para a análise quantitativa dos resultados numéricos obtidos para as energias.

Capítulo 5

Aplicação ao Sistema

Exciton-Impureza para Diversas

Massas Relativas

Neste capítulo mostramos os resultados obtidos aplicando-se o Método Adiabático Hiperesférico (HAA) ao cálculo de energias de ligação do estado fundamental de sistemas ligados exciton-impureza doadora em semicondutores, para casos com impureza $Z = 1$ e massas relativas $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$ em um intervalo $1.0 \leq m \leq 6.0$. Utilizamos os valores experimentais das massas relativas encontrados na literatura, para os materiais semicondutores ZnSe ($m = 6.0$)^[6], CdS ($m = 5.0$)^[7] e CdSe ($m = 4.55$)^[6] enquanto que os outros valores de massa utilizados correspondem a materiais fictícios.

Para os semicondutores ZnSe e CdS obtemos uma boa convergência para a energia do estado fundamental na Aproximação Adiabática Acoplada (CAA), acoplando quatro funções de canal. Ambos os valores das energias são mais precisos que os valores variacionais encontrados na literatura^[6-7].

Para as outras massas relativas no intervalo citado, calculamos a energia do estado fundamental na Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA), resolvendo a equação radial para somente uma função de canal. Dentro dessa aproximação, obtemos valores precisos das energias de ligação para as diversas massas.

5.1 Curvas de Potencial e Funções de Canal do Estado Fundamental

Os autovalores $U_\mu(R)$ da equação angular formam as curvas de potencial e são definidos pelo seu valor no limite $R = 0$, os quais são $U_\mu(0) = -(l_e + l_h + 2\lambda + 2)^2$, como visto na seção 3.1. Como o sistema em estudo pertence ao estado fundamental, o momento angular total é $L = 0$. Pela desigualdade triangular, $|l_e - l_h| \leq L \leq l_e + l_h$, obtem-se a condição que $l_e = l_h$, de modo que as curvas de potencial são rotuladas conforme o esquema mostrado na tabela 3:

l_e	l_h	λ	$-U_\mu(0)$	μ
0	0	0	4	1
0	0	1	16	2
1	1	0	16	3
0	0	2	36	4

TABELA 3: Classificação das curvas de potencial do estado fundamental para $R = 0$.

Na figura 5.1 mostra-se as quatro primeiras curvas de potencial $U_\mu(R)$ para o semicondutor ZnSe ($m = 6.0$). A curva mais baixa corresponde a $\mu = (0, 0, 0)$. As curvas para o CdS são análogas.

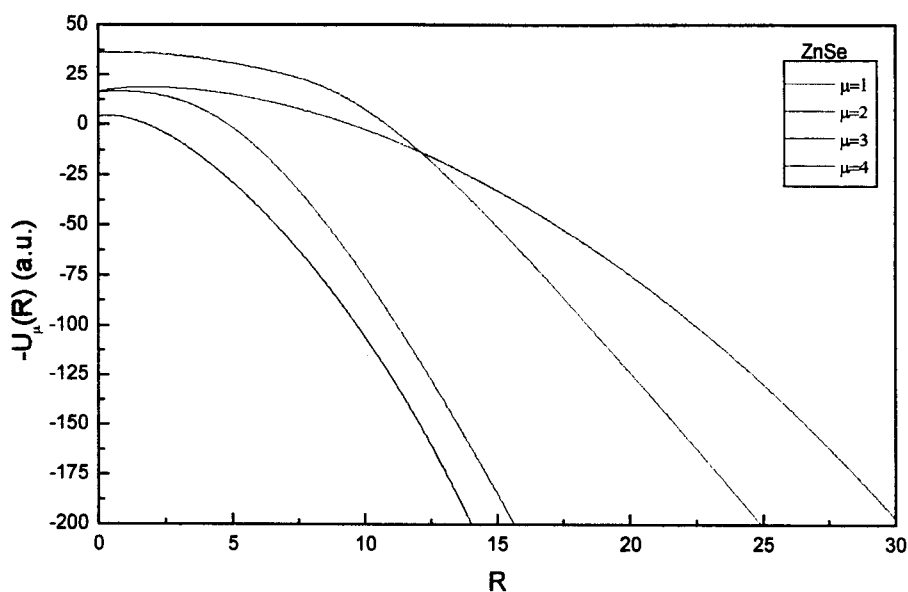


Figura 5.1: Primeiras quatro curvas de potencial para um exciton ligado no ZnSe. As curvas 3 e 4 possuem um “avoid-crossing”.

A função de canal correspondente a $\mu = 1$ é mostrada na figura 5.2 a seguir:

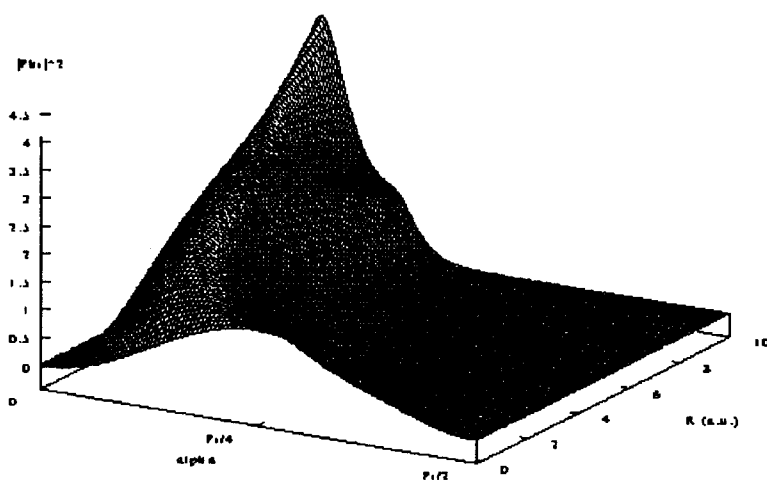


Figura 5.2: Função de canal angular para a curva de potencial mais baixa. Para R grande, o sistema é confinado para $\alpha=0$.

5.2 Energia de Ligação Exciton-Impureza Doadora

As energias do estado fundamental para excitons ligados para os semicondutores ZnSe ($m = 6.0$) e CdS ($m = 5.0$) foram calculadas na aproximação adiabática acoplada (CAA), acoplando-se até quatro funções de canal na equação radial. As primeiras quatro curvas $U_\mu(R)/R^2$ e os correspondentes níveis de energia para o ZnSe são mostrados na figura 5.3:

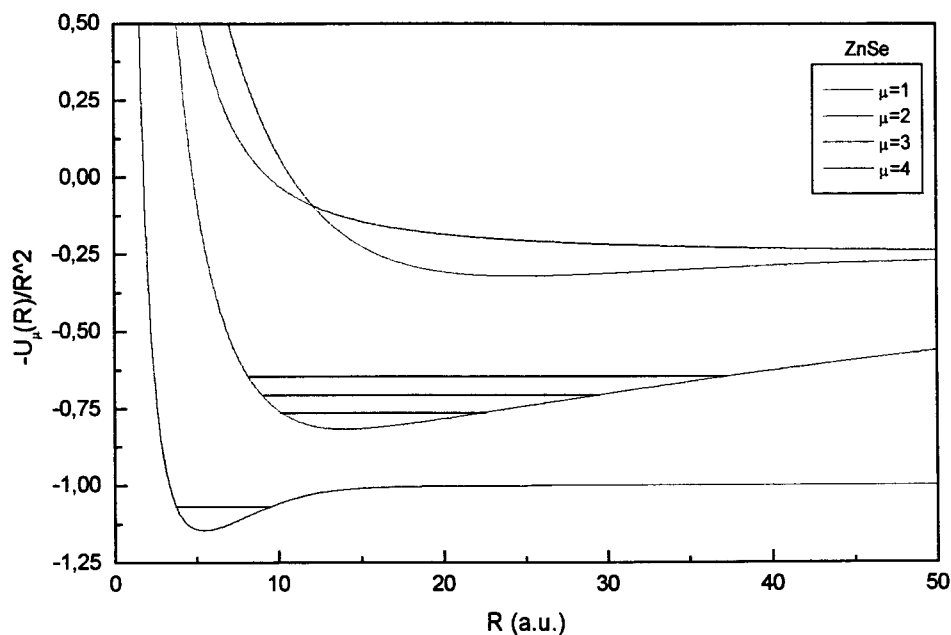


Figura 5.3: Curvas de potencial e os correspondentes níveis de energia. O nível de energia da curva de potencial mais baixa corresponde ao único estado ligado de excitons no ZnSe. Os níveis de energia na segunda curva de potencial são estados ressonantes, obtidos usando a Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA).

Como vemos indicado na figura 5.3, a primeira curva de potencial comporta somente uma energia de ligação. Para a segunda curva de potencial um grande número de energias discretas foram obtidas. Essas energias estão acima do primeiro limiar de ionização, em que o buraco é espalhado enquanto que impureza e o elétron formam um sistema hidrogenóide. Esses estados podem ser interpretados como estados ressonantes autoionizantes, similares aos estados duplamente excitados para o átomo de

hélio. Neste átomo, os dois elétrons são excitados a níveis de energia que estão embebidos na região do contínuo no espectro de energias. Devido à repulsão eletrônica, um dos elétrons é espalhado enquanto que o outro fica ligado ao núcleo. Para o caso do sistema ligado exciton-impureza doadora, esses estados ressonantes são formados pelo exciton excitado a níveis de energia no contínuo. Esses estados decaem, pois esses níveis correspondem a um sistema em que o buraco é espalhado, enquanto o elétron neutraliza a impureza.

Esses estados serão discretos se a largura de linha for menor que o espaçamento entre os níveis de energia.

A existência dessas ressonâncias deve-se ao fato de a segunda curva convergir para o segundo limiar de ionização correspondente ao elétron espalhado enquanto que a impureza permanece neutra. Conforme visto na seção 3.3, para grandes valores de R as curvas de potencial têm os limites assintóticos:

$$\frac{U_{\mu}(R)}{R^2} = -\frac{Z^2}{n^2} - \frac{2\sqrt{m}(Z-1)}{R} - \frac{a}{R^2},$$

onde $-\frac{Z^2}{n^2}$ corresponde aos níveis de energia do átomo de hidrogênio. Nesse trabalho consideramos impurezas com $Z = 1$. Observa-se na figura 5.3 que a primeira curva de potencial vai para o limite assintótico correspondente a $n = 1$, o qual é $-1(a.u)$. As outras curvas vão para os respectivos valores assintóticos correspondentes a $n = 2$ para valores maiores que $R = 50$. A convergência da segunda curva de potencial ao limite assintótico correspondente a $n = 2$ é lenta. Isto é devido ao fato de ser necessário a inclusão de um grande número de canais de momento angular para assegurar a convergência, como mostrado na figura a seguir:

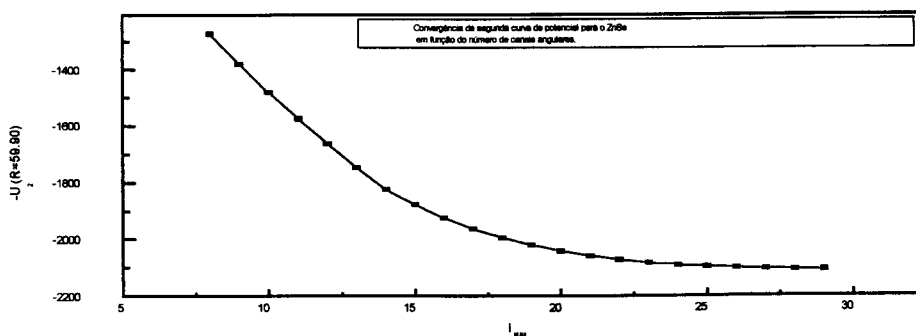


Figura 5.4: Convergência de $-U(R=59.90)$ em função de l_{max} . para a segunda curva de potencial do ZnSe.

A convergência da energia como função do número de estados angulares acoplados N_c é mostrada nas tabelas 4 e 5:

ZnSe					
			N_c	$\frac{E-E_d}{E_d}(\%)$	
$\varepsilon = 9.10$	EAA	1	5.216		
$m_e^* = 0.1(u.m.a)$	UAA	1	4.255		
$m_h^* = 0.6(u.m.a)$	CAA	2	4.311		
$m = 6.0$	CAA	3	4.358		
	CAA	4	4.364	17.145(meV)	
	variac.		4.115		

TABELA 4: Convergência da energia do estado fundamental como função do número de canais N_c acoplados na equação radial. Para o ZnSe usamos a massa relativa $\frac{1}{\sigma} = 6.0$ da ref. [6]. As energias são dadas percentualmente em relação à energia da impureza doadora neutra E_D , a qual forma um sistema hidrogenóide.

CdS					
			N_c	$\frac{E-E_d}{E_d}(\%)$	
$\varepsilon = 10.33$	EAA	1	4.091		
$m_e^* = 0.2(u.m.a)$	UAA	1	3.006		
$m_h^* = 1.0(u.m.a)$	CAA	2	3.072		
$m = 5.0$	CAA	3	3.121		
	CAA	4	3.126	26.296(meV)	
	variac.		3.1		

TABELA 5: Convergência da energia do estado fundamental como função do número de canais N_c acoplados na equação radial. Para o CdS usamos $\frac{1}{\sigma} = 5.0$ da ref. [7].

Usando o Teorema das Desigualdades Básicas, temos uma ferramenta importante para restringir o intervalo ao qual a energia exata do sistema pertence. Este teorema estabelece que a energia não-relativística do estado fundamental do sistema está entre a energia obtida na aproximação adiabática extrema (EAA), onde os acoplamentos não são considerados, e a energia na aproximação (UAA), obtida considerando-se apenas os acoplamentos diagonais $Q_{\mu\mu}(R)$.

Pelas tabelas 4 e 5, vemos que uma boa convergência para as energias do estado fundamental é obtida acoplando-se quatro canais angulares. Ambas as energias são melhores que os valores variacionais encontrados na literatura^[6-7]. Usando o Teorema das Desigualdades Básicas (seção 4.0), podemos observar que a energia variacional do exciton ligado para o ZnSe não converge com uma precisão melhor que a energia (UAA). Para o CdS a energia (CAA) converge com uma precisão melhor que o resultado variacional.

A razão para a boa convergência acoplando-se apenas quatro canais angulares são os valores pequenos dos acoplamentos não-adiabáticos $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$, comparados com os poços de potencial (termo $U_{\mu}(R)/R^2$ na equação radial) (4.1). Isto indica que a separação adiabática (2.5) é adequada para o complexo exciton-impureza doadora, visto que o erro cometido ao desprezar-se acoplamentos é razoavelmente pequeno.

Usando a energia (CAA) com 4 canais angulares como referência, vemos que o erro de 20% da energia (EAA) cai para 2.5% no cálculo da energia (UAA) com 1 canal para o ZnSe. Isto significa que um trabalho numérico relativamente pequeno é o suficiente para obter-se valores precisos. Este pequeno erro é posteriormente reduzido pela inclusão sistemática de mais curvas de potencial e acoplamentos radiais, até a precisão desejada para a energia.

Alguns acoplamentos não-adiabáticos $Q_{\mu\nu}(R)$ e $P_{\mu\nu}(R)$ são mostrados nas figuras 5.5 e 5.6:

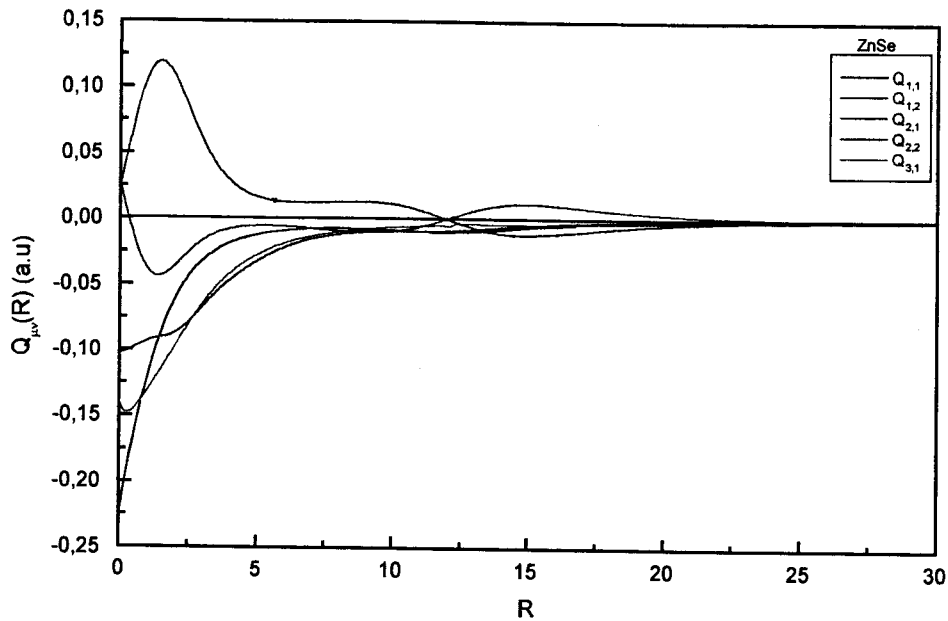


Figura 5.5: Acoplamentos não-adiabáticos $Q(R)$ entre as 3 primeiras curvas de potencial para o ZnSe.

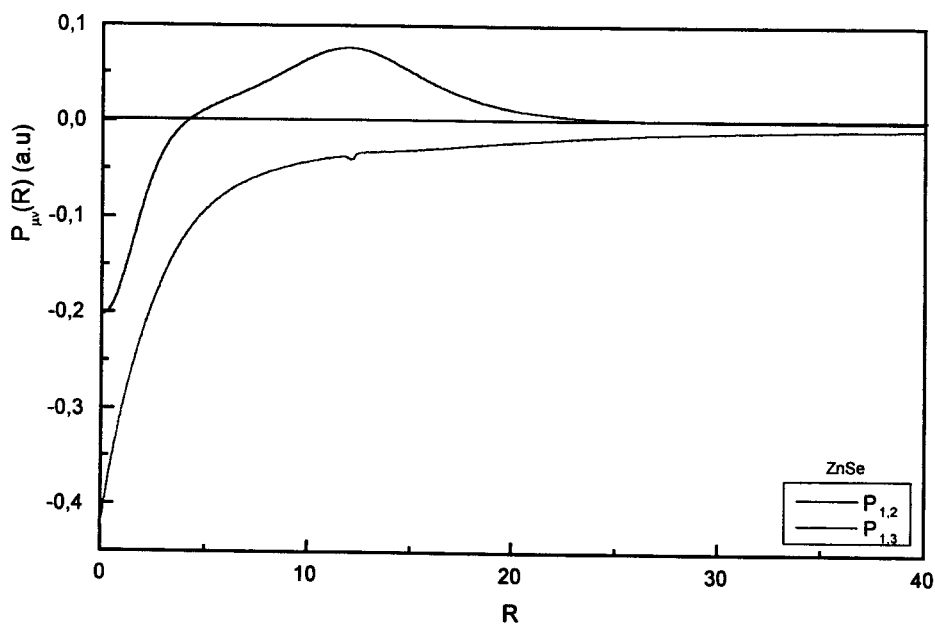


Figura 5.6: Acoplamentos não-adiabáticos $P(R)$ entre as 3 primeiras curvas de potencial para o ZnSe.

Observemos que a partir de $R \simeq 30$ esses acoplamentos são muito pequenos ($\simeq 0$).

Tendo-se calculado as funções de canal, os acoplamentos não adiabáticos $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$ podem ser obtidos das definições (4.2) e (4.3). Uma diferenciação numérica em relação ao hiper-raio deve ser feita para cada valor de R , seguida por uma integração sobre as variáveis angulares. O passo que tem sido escolhido, $\Delta R = 0.01$, assegura uma boa descrição dos picos em torno dos “avoid-crossings” e também minimiza a propagação de erros na solução das equações radiais. Alternativamente, esses acoplamentos podem ser calculados pela expressão bem conhecida^[11]:

$$P_{\mu\nu}(R) = -\frac{\langle \Phi_\mu | \hat{V}(\Omega) | \Phi_\nu \rangle}{U_\mu - U_\nu},$$

onde $\hat{V}(\Omega)$ é o termo de interação coulombiana. Nesta expressão, tem-se a vantagem de evitar-se diferenciação numérica.

O cálculo dos $Q_{\mu\nu}(R)$ são mais complexos devido às derivadas de segunda ordem. Uma expressão evitando essas derivadas é também conhecida^[11]:

$$Q_{\mu\nu}(R) = \frac{d}{dR} P_{\mu\nu} - \sum_j P_{\mu j} P_{j\nu}.$$

Esta expressão apresenta problemas de convergência devido à soma infinita.

5.3 Massa Crítica

Em 1964, Frost^[20] et al usaram o método variacional para calcular energias de ligação de um sistema de três corpos constituído por um pósitron e^+ interagindo com um átomo de hidrogênio neutro, H . Não encontraram energia de ligação para tal sistema, mas ao variarem arbitrariamente a massa do pósitron encontraram que se a massa do mesmo for 2.625 vezes maior que a massa do elétron o sistema é ligado. Um outro cálculo variacional, o de Rotenberg e Stein^[21] em 1969, onde foi utilizada uma função

variacional que continha termos que asseguravam o comportamento assintótico correto do sistema pósitron-hidrogênio, mostrou também que não há estado ligado para esse sistema, a menos que a massa do pósitron seja maior que 2.20 vezes a massa do elétron.

Para o sistema de três corpos consistindo de um elétron e um buraco ligados a um doador ionizado, Sharma e Rodrigues^[5], fazendo uma analogia com o H_2^+ para escrever a função variacional, encontraram que o sistema se liga para a massa do buraco 5.0 vezes maior que a massa do elétron. Hopfield^[4] extrapolou energias de ligação do H_2^+ e encontrou que há sistema ligado se a massa do buraco for 1.43 vezes a massa do elétron. Em 1971, Skettrup^[7] et al, usando funções variacionais similares à de Rotenberg e Stein, encontrou que energias de ligação para o sistema exciton-doador ionizado são obtidas para valores da massa relativa $\frac{m_h^*}{m_e^*} \geq 2.35$. Em 1990, Tsin-Fu Jiang^[8] aplicou o método hiperesférico ao sistema exciton-doador ionizado e encontrou que o valor da massa crítica para a existência de tal sistema é $\frac{m_h^*}{m_e^*} \geq 2.94$.

Os diferentes valores variacionais encontrados na literatura para a massa crítica do sistema exciton-impureza são devidos às diferentes funções de onda variacionais usadas nos cálculos; nestas funções de onda diferentes correlações são levadas em conta.

Neste trabalho, calculamos as energias de ligação do sistema exciton-impureza doadora ionizada para diversos valores da massa relativa $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$ em um intervalo de massas $1.0 \leq m \leq 6.0$. Os valores foram obtidos na aproximação adiabática extrema (EAA) e na aproximação adiabática desacoplada (UAA). Para a (EAA) resolvemos a equação radial usando uma curva de potencial, $U_1(R)$, e para a (UAA) usamos uma curva, $U_1(R)$, e o respectivo acoplamento radial $Q_{1,1}(R)$. A figura 5.6 mostra o comportamento da primeira curva de potencial, $U_1(R)$, com a massa relativa:

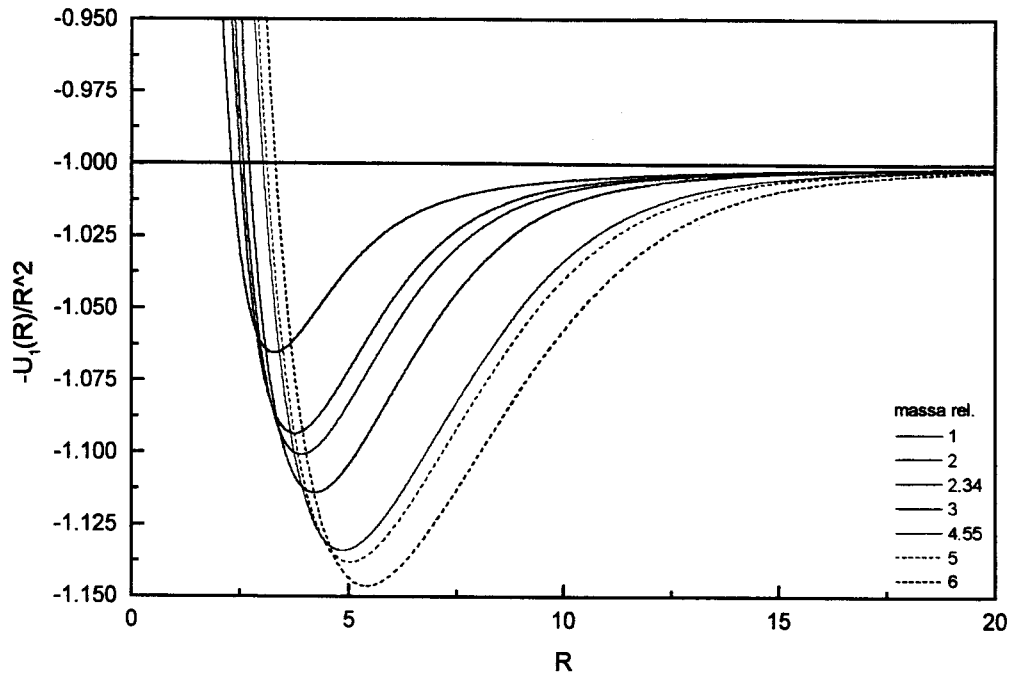


Figura 5.7: Curvas de potencial mais baixas para diversas massas relativas m .

Alguns acoplamentos radiais $Q_{1,1}(R)$ usados no cálculo são mostrados na figura 5.7, para diversas massas relativas:

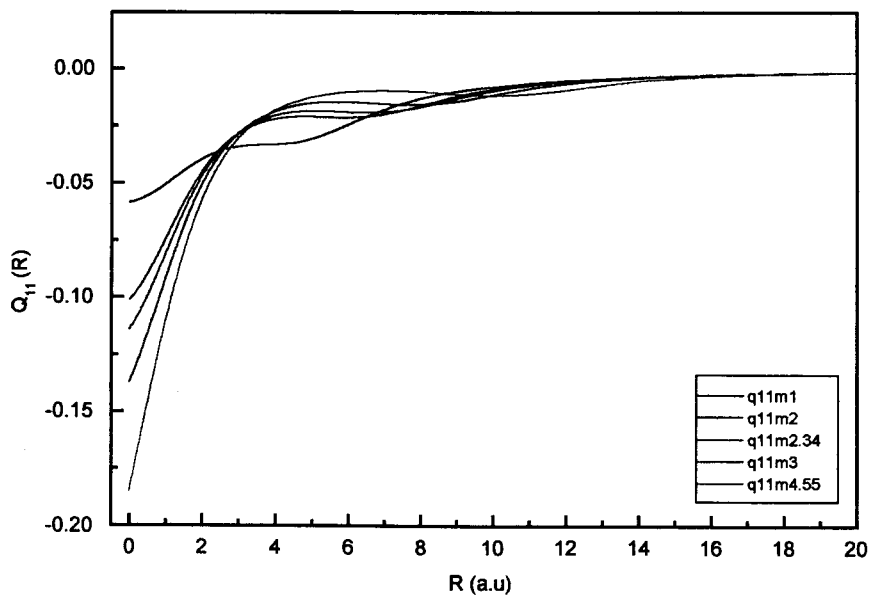


Figura 5.8: Acoplamentos diagonais para diversas massas relativas m .

Variando arbitrariamente as massas, obtivemos as energias de ligação nas duas aproximações (EAA) e (UAA). Os valores são mostradas na tabela 6 a seguir:

m	EAA(%)	UAA(%)
6.0	5.216	4.255
5.0	4.090	3.005
4.55	3.610	2.478
4.0	2.908	1.717
3.5	2.247	1.033
3.0	1.636	0.462
2.6	1.101	0.089
2.5	0.987	0.039
2.45	0.932	0.021
2.4	0.878	0.009
2.37	0.846	0.004
2.34	0.814	8E-4
2.0	0.509	-
1.5	0.176	-
1.0	0.075	-

$$E = \frac{E - E_D}{E_D} (\%)$$

TABELA 6: Energias de ligação E em função da massa relativa $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$, calculadas nas aproximações (EAA) e (UAA). O valor $m = 2.34$ corresponde à massa crítica.

Na figura 5.8 estão graficados os valores das energias de ligação E em função da massa relativa $m = \frac{m_h^*}{m_e^*}$, calculados nas aproximações (EAA) e (UAA), conforme os resultados da tabela 6:

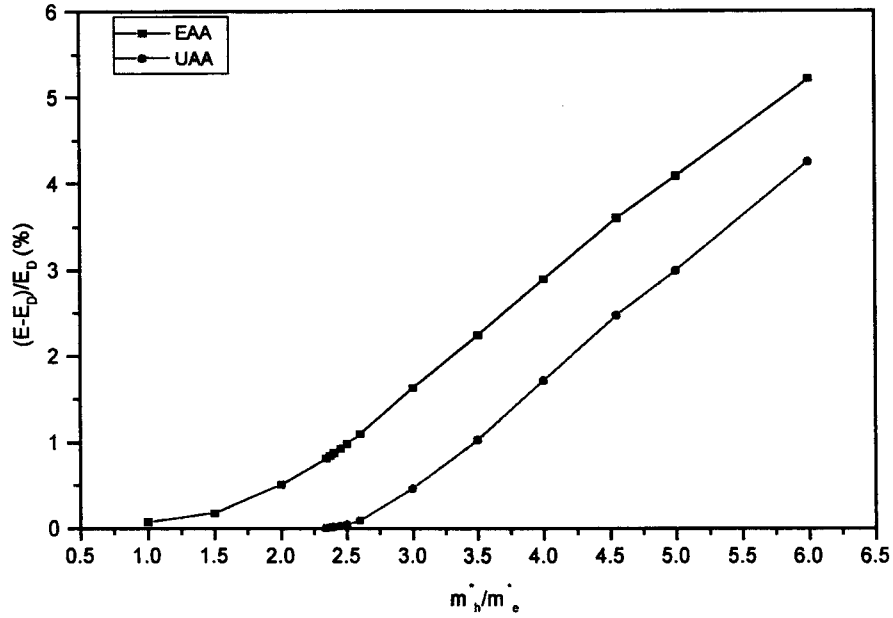


Figura 5.9: Energia de ligação para o estado fundamental em função da massa relativa m para o sistema exciton-impureza doadora.

Os valores das energia desse trabalho e o variacional, para a massa crítica 2.34 são da mesma ordem de grandeza:

$$\frac{E-E_D}{E_D} = (8.0 \times 10^{-4})\% \quad (\text{hiperesférico}), \quad \frac{E-E_D}{E_D} = (1.8 \times 10^{-4})\% \quad (\text{variacional})^{[7]}.$$

O valor hiperesférico pode ser melhorado pela inclusão de mais curvas de potencial e acoplamentos não adiabáticos.

A questão da existência ou não de uma massa crítica nos parece relevante. Os resultados numéricos indicam que há uma massa crítica, mas é necessário uma demonstração analítica desse resultado para elucidar de vez a questão.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho aplicamos o Método Adiabático Hiperesférico para obter-se as energias de ligação para o sistema exciton-impureza doadora. Pela primeira vez um cálculo não adiabático foi feito para esse sistema. Essas energias foram obtidas na Aproximação Adiabática Acoplada (CAA), resolvendo-se o sistema de equações radiais para quatro curvas de potencial e todos os respectivos acoplamentos radiais, para os semicondutores ZnSe e CdS. Os valores obtidos são melhores que os valores variacionais encontrados na literatura. Usando o Teorema das Desigualdades Básicas, podemos concluir que a energia variacional do exciton ligado para o ZnSe não converge com uma precisão melhor que a energia hiperesférica (UAA) com 1 canal angular. Para o CdS a energia (CAA) converge com uma precisão melhor que o resultado variacional.

Ressonâncias autoionizantes foram obtidas para energias acima do primeiro limiar de ionização, correspondendo à excitação do par elétron-buraco.

A questão da existência ou não de uma massa crítica nos parece relevante. Os resultados numéricos indicam que há uma massa crítica, mas é necessário uma demonstração analítica desse resultado para elucidar de vez a questão.

Nós concluímos que o Método Adiabático Hiperesférico é uma alternativa competitiva para a análise do sistema de três corpos exciton-impureza. Uma vez calculadas as curvas de potencial e os acoplamentos não adiabáticos, as propriedades físicas do sistema podem ser obtidas. Resultados precisos para estados ligados e estados ressonantes podem ser obtidos pela inclusão de mais curvas de potencial e acoplamentos não adiabáticos, até a precisão desejada ser atingida.

Apêndice A

Cálculo dos Elementos de Matriz da Interação Elétron-Buraco

A integral dupla da seção 3.2 (3.5) corresponde aos elementos não diagonais da equação angular na base dos harmônicos esféricos generalizados:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \int \int Y_{l_e, l_h}^{L, M*}(\Omega_e, \Omega_h) \left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\cos^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \cos \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} \times \\ \times Y_{l'_e, l'_h}^{L, M}(\Omega_e, \Omega_h) d\Omega_e d\Omega_h.$$

O termo entre parênteses é $\left(\text{sen}^2 \alpha + \frac{\cos^2 \alpha}{m} - \frac{\text{sen} 2\alpha \cos \theta_{eh}}{\sqrt{m}} \right)^{-1/2} = \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$.

Usando-se o Teorema da Adição, pode-se expandir o potencial $\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$ em termos dos harmônicos esféricos:

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{r_{<}^J}{r_{>}^{J+1}} P_J(\cos \theta_{eh}),$$

onde:

$$P_J(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2J+1} \sum_{m_3=-J}^{m_3+J} (-1)^{m_3} Y_J^{m_3}(\theta, \varphi) Y_J^{-m_3}(\theta', \varphi'),$$

sendo θ_{eh} o ângulo entre os vetores \vec{r}_e e \vec{r}_h , com:

$$\alpha < \alpha_0, \quad \frac{r_{<}^J}{r_{>}^{J+1}} = m^{\frac{J+1}{2}} \frac{(R \text{sen} \alpha)^J}{(R \cos \alpha)^{J+1}} = \frac{m^{\frac{J+1}{2}} (\tan \alpha)^J}{R \cos \alpha}$$

$$\alpha > \alpha_0, \quad \frac{r_{<}^J}{r_{>}^{J+1}} = \frac{1}{m^{\frac{J}{2}}} \frac{(R \cos \alpha)^J}{(R \text{sen} \alpha)^{J+1}} = \frac{m^{-(\frac{J+1}{2})} (\cot \alpha)^J}{R \text{sen} \alpha}$$

e,

$$\alpha_0 = \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{m}}\right).$$

Substituindo em $C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha)$:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2J+1} \frac{r^J}{r^{J+1}} \sum_{\substack{m_e, m_h \\ m'_e, m'_h \\ m_3}} \iint \langle l_e l_h m_e m_h | LM \rangle Y_{l_e}^{m_e*}(\Omega_e) Y_{l_h}^{m_h*}(\Omega_h) \times \\ \times (-1)^{m_3} Y_J^{m_3}(\Omega_e) Y_J^{-m_3}(\Omega_h) \langle l'_e l'_h m'_e m'_h | LM \rangle Y_{l'_e}^{m'_e}(\Omega_e) Y_{l'_h}^{m'_h}(\Omega_h) d\Omega_e d\Omega_h.$$

Os coeficientes de C.G. são relacionados aos símbolos "3j" da seguinte forma^[16]:

$$\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle = (-1)^{l_1 - l_2 + M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix},$$

os quais são números reais.

Substituindo-se os C.G. em $C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha)$:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2J+1} \frac{r^J}{r^{J+1}} \sum_{\substack{m_e, m_h \\ m'_e, m'_h \\ m_3}} (-1)^{m_e + m_h + m_3 + 2M} (2L+1) (-1)^{l_e + l'_e - l_h - l'_h} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_e & l_h & L \\ m_e & m_h & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_e & l'_h & L \\ m'_e & m'_h & -M \end{pmatrix} \iint Y_{l_e}^{-m_e}(\Omega_e) Y_{l'_e}^{m'_e}(\Omega_e) Y_J^{m_3}(\Omega_e) \times \\ \times Y_{l_h}^{-m_h}(\Omega_h) Y_{l'_h}^{m'_h}(\Omega_h) Y_J^{-m_3}(\Omega_h) d\Omega_e d\Omega_h.$$

As integrais são dadas em termos dos "3j" como^[16]:

$$\iint Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_J^{m_3}(\Omega) d\Omega = \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2J+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}.$$

Substituindo as integrais na equação anterior, obtêm-se:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{r^J}{r^{J+1}} (-1)^{l_e + l'_e - l_h - l'_h} (2L+1) [(2l_e+1)(2l'_e+1)(2l_h+1)(2l'_h+1)]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_e & l'_e & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_h & l'_h & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{\substack{m_e, m_h \\ m'_e, m'_h \\ m_3}} (-1)^{m_e + m_h + m_3 + 2M} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_e & l'_e & J \\ -m_e & m'_e & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_h & l'_h & J \\ -m_h & m'_h & -m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_e & l_h & L \\ m_e & m_h & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_e & l'_h & L \\ m'_e & m'_h & -M \end{pmatrix}.$$

A soma nos m 's é feita usando-se propriedades dos "3j" e "6j", resultando em:

$$C_{l_e, l_h, l'_e, l'_h}(\alpha) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{\substack{r \leq J \\ r > J+1}} \frac{r^J}{r^{J+1}} [(2l_e + 1)(2l'_e + 1)(2l_h + 1)(2l'_h + 1)]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_e & l_h & L \\ l'_h & l'_e & J \end{Bmatrix}.$$

Apêndice B

Relação de Recorrência para a Solução em Série de Potências

O sistema de equações diferenciais (3.7) é resolvido fazendo-se a transformação de variáveis $x = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)$. As derivadas e os coeficientes que são funções trigonométricas em (3.7) são expressos por:

$$\frac{d^2}{d\alpha^2} = \frac{(1+x^2)}{4} \frac{d}{dx^2} + \frac{x(1+x^2)}{2} \frac{d}{dx},$$

$$\frac{d}{d\alpha} = \frac{1+x^2}{2} \frac{d}{dx},$$

$$\cot\alpha = \frac{1-x^2}{2x},$$

$$\tan\alpha = \frac{2x}{1-x^2},$$

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\alpha} = \frac{1+x^2}{2x},$$

$$\frac{1}{\cos\alpha} = \frac{1+x^2}{1-x^2}.$$

Substituindo-se essas expressões na equação (3.7) obtém-se o sistema de equações (3.8).

Para resolver-se a equação diferencial para $\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x)$ faz-se a expansão em série de potências:

$$\bar{F}_{l_e, l_h}^\mu(R; x) = \sum_{k=1}^{\infty} A_{l_e, l_h}(R; k) x^{k-1},$$

obtendo-se as seguintes relações de recorrência para os coeficientes da série, $A_{l_e, l_h}(R; k)$:

$$A(R; k+1)P^1(k) = A(R; k)P^0(k) + A(R; k-1)P^{-1}(k) + A(R; k-2)P^{-2}(k) + \\ + A(R; k-3)P^{-3}(k) + A(R; k-4)P^{-4}(k) + A(R; k-5)P^{-5}(k);$$

onde:

$$P^1(k) = k(k + 2l_e + 1),$$

$$P^0(k) = -4 \left[\frac{-ZR}{n} (k + l_e) - ZR \right],$$

$$P^{-1}(k) = - \left[(k-2)(k-11-8l_h-2l_e+4l_e+4l_h+8-8m_\lambda) - 8ZR - \right. \\ \left. - 4(l_e+l_h+2)^2 - 8(l_e+l_h+2-2m_\lambda)l_e - 24(l_e+l_h+2-2m_\lambda) - 4\left(\frac{-ZR}{n}\right)^2 - 8ZR \right],$$

$$P^{-2}(k) = 4 \left(\frac{-ZR}{n} \right) [4l_h - 2(l_e+l_h+2-2m_\lambda) + 2l_e + 6],$$

$$P^{-3}(k) = - \left[- (k-4)(k+5+8l_h+2l_e) + 4(l_e+l_h+2)^2 + 4(l_e+l_h+2-2m_\lambda)^2 - \right. \\ \left. - 16(l_e+l_h+2-2m_\lambda)l_h - (8l_e+24)(l_e+l_h+2-2m_\lambda)l_e - 4\left(\frac{-ZR}{n}\right)^2 - 8ZR + 4U_\mu \right],$$

$$P^{-4}(k) = 4 \left(\frac{ZR}{n} \right) (4k - 5 + l_e + 2l_h + 3) - 4ZR,$$

$$P^{-5}(k) = (k-6)[k-7-2l_e+4(l_e+l_h+2-2m_\lambda)] + 4(l_e+l_h+2)^2 - \\ - (4l_e+2)(l_e+l_h+2-2m_\lambda).$$

Bibliografia

- [1] M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett. 1, 450 (1958)
- [2] J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. 4, 361 (1960)
- [3] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev. 128, 2135 (1962)
- [4] J. J. Hopfield, *Proceedings of the Seventh International Conference on the Physics of Semiconductors*, Paris, 1964 (Dunod, Paris, 1964) p. 725
- [5] R. R. Sharma and S. Rodriguez, Phys. Rev. 153, 823 (1967)
- [6] M. Suffczynski, W. Gorzkowski and R. Kowalczyk, Phys. Lett. 24A, 453 (1967)
- [7] T. Skettrup, M. Suffczynski and W. Gorzkowski, Phys. Rev. B 4, 512 (1971)
- [8] Tsin-Fu Jiang, Solid State Commun. 74, 899 (1990)
- [9] J. J. De Groote, J. E. Hornos, H. T. Coelho and C. D. Caldwell, Phys. Rev. B 46, 2101 (1992)
- [10] J. Macek, J. Phys. B 1, 831 (1968)
- [11] J. E. Hornos, S. W. MacDowell and C. D. Caldwell, Phys. Rev. A 33, 2212 (1986)
- [12] M. Masili, J. J. De Groote and J. E. Hornos, Phys. Rev. A 52, 3362 (1995)
- [13] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 3rd Edition, Washington, (1965)
- [14] C. D. Lin and Xian-Hui Liu, Phys. Rev. A 37, 2749 (1988)
- [15] H. T. Coelho, J. J. De Groote and J. E. Hornos, Phys. Rev. A 46, 5443 (1992)

- [16] J. J. De Groote, Dissertação de Mestrado, *Excitons Ligados a Impurezas Doadoras em Semicondutores*, IFQSC-USP, São Carlos (1990)
- [17] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, vol. II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1961)
- [18] M. Masili, Tese de Doutorado, *Cálculo das Energias e Probabilidades de Transição para o Átomo de Hélio pelo Método Adiabático Hiperesférico*, IFSC-USP, São Carlos (1997)
- [19] H. T. Coelho and J. E. Hornos, *Phys. Rev. A* 43, 6379 (1991)
- [20] A. A. Frost, M. Inokuti and J. P. Lowe, *J. Chem. Phys.* 41, 482 (1964)
- [21] M. Rotenberg and J. Stein, *Phys. Rev.* 182, 1 (1969)