

Relatório parcial de iniciação científica

**Aspectos teóricos e experimentais das interações
multi-excitônicas em nanomateriais**

Orientando: Gabriel Antoniassi de Souza

Orientador: Prof. Dr. Lázaro A. Padilha Jr.

Processo: 2019/10869-0

01/10/2019 a 20/09/2020

Departamento de eletrônica quântica
Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

Resumo

Quando éxcitons são formados em heteroestruturas de semicondutores, eles modificam as características ópticas do material devido à interação Coulombiana entre as cargas. A energia de ligação entre as cargas faz com que haja um deslocamento de energia do éxciton e bi-éxciton entre outros efeitos.

Nesse projeto foi calculado, usando o método variacional, a energia de ligação do éxciton em nanoplateletes, nanocubos e nanorods de Perovskita, em função do tamanho da heteroestrutura. Foi obtido que a energia de ligação é mais intensa quanto menor o número de camadas. Também foram feitos os cálculos da energia de ligação do éxciton em quantum dots utilizando os parâmetros da Perovskita, e, comparando com os valores obtidos para o nanocubo de Perovskita, observamos que a energia de ligação não depende da geometria do material.

Sumário

1	Introdução	3
2	Confinamento de uma partícula	3
2.1	Partícula em uma estrutura cristalina	3
2.2	Poço de potencial infinito	4
3	Interação elétron-buraco: Éxciton	5
3.1	Método Variacional	5
3.2	Éxciton em bulk	6
3.3	Éxciton em nanoplatelete	6
3.4	Éxciton em nanocubo	10
3.5	Éxciton em nanorod	13
3.6	Éxciton em quantum dot	15
4	Conclusão e perspectivas	16
5	Referências	17
A	Poço de potencial finito	17
B	Poço de potencial finito 3D	19
C	Nanoplatelete: integrais nas variáveis perpendiculares	20
D	Poço de potencial polar	22
E	Poço de potencial esférico	23

1 Introdução

Quantum dots (QD) são nanopartículas semicondutoras produzidas afim de alterar as propriedades ópticas do material. Quando um nanomaterial é formado por quantum dots, ou outros tipos de nanopartículas, dois semicondutores distintos são unidos formando uma heteroestrutura.

A partir do estudos da física de sólidos é observado que materiais semicondutores possuem bandas de energia, ou seja, possuem um espectro contínuo de energia, porém heteroestruturas apresentam espectro discreto devido aos poços de potencial formados na junção de materiais com diferentes band-gaps. Com essa formação de poços de potencial não só o espectro se torna discreto, mas também os comprimentos de onda emitidos podem ser variados de acordo com a largura do poço, definida pelo tamanho do QD, de modo que podem emitir luz em um comprimento de onda desejado. A partir dessa característica foram desenvolvidos diversos dispositivos, como, por exemplo, marcadores fluorescentes usados na identificação de moléculas, que são feitos de QD devido à sua alta eficiência de fluorescência. Além disso, heteroestruturas também são aplicadas em LEDs e no desenvolvimento de células solares.

Quando o elétron de uma material semicondutor absorve um fóton ele vai para a banda de condução deixando uma lacuna, ou buraco, na banda de valência, que pode ser representado por uma carga pontual positiva. O elétron interage com o buraco através de uma força Coulombiana, semelhante ao átomo de hidrogênio, e essa interação resulta no que é chamado de éxciton. Estudar as energias possíveis do éxciton, principalmente a energia do estado fundamental, chamada de energia de ligação, é importante para saber o comprimento de onda emitido pelo material.

Nesse projeto foi calculado a energia de ligação do éxciton em diferentes geometrias (nanoplateletes, nanocubos, nanorods e QDs) de alguns materiais () em função do tamanho da nanopartícula e foi observado que a energia de ligação é mais intensa quanto menor o número de camadas, exceto quando há somente uma camada.

Os códigos feitos para realizar os cálculos numéricos e gráficos desse relatório são encontrados em <https://github.com/gabrielantoniassi>. Os dados de Perovskita utilizados para fazer os cálculos estão presentes nas informações de suporte do artigo [6].

2 Confinamento de uma partícula

2.1 Partícula em uma estrutura cristalina

O comportamento de partículas são descritos, na mecânica quântica, pela equação de Schrodinger (ES), postulada como

$$H\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

sendo H o hamiltoniano, dado pela soma da energia cinética $T = p^2/2m$ com a energia potencial V , E a energia da partícula e ψ sua função de onda.

Segundo de Broglie, tanto partículas quanto ondas eletromagnéticas apresentam comportamento ondulatório, assim podemos descrever sua função de onda por um senoide ou uma exponencial complexa

$$\psi = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (2.2)$$

Substituindo essa função de onda na ES com um potencial nulo, caso de uma partícula livre,

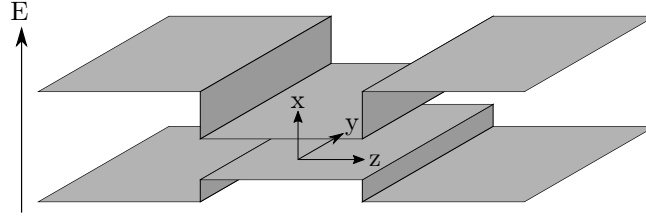


Figura 1: Representação das bandas de energia de uma heterojunção de materiais semicondutores.

obtemos

$$\begin{aligned}
 H\psi &= \frac{p^2}{2m}\psi \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi.
 \end{aligned}$$

Assim, a energia de uma partícula livre é

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.3)$$

logo é contínua e proporcional ao quadrado do seu vetor de onda.

O potencial de uma estrutura cristalina de um semiconductor é difícil de ser modelado matematicamente, então é adicionado um fator de correção na ES chamado de massa efetiva m^* da partícula, de modo que sua ES se torna

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi = E\psi, \quad (2.4)$$

muito semelhante à do vácuo. Não necessariamente a massa efetiva é uma constante, mas, por simplicidade, esse será o modelo adotado.

Materiais semicondutores possuem bandas de energia, chamadas de banda de valência e banda de condução, de modo que há uma lacuna entre essas bandas, chamada de band gap. Os elétrons ficam na banda de valência por ser a banda de menor energia, mas eles podem ir para a banda de condução deixando um buraco na banca de valência. Essa transição para a banda de condução ocorre quando um elétron absorve um fóton de energia maior do que a energia do band gap E_g .

Quando dois ou mais materiais semicondutores diferentes são unidos, a energia potencial não é mais constante, mas tem o formato de um poço (ver Fig. 1), já que eles possuem diferentes energias de band gap. Assim, tanto o elétron da banda de condução, quanto o buraco da banda de valência sofrem os efeitos desse poço de potencial. Essa união de materiais é chamada de heterojunção ou nanopartícula.

2.2 Poço de potencial infinito

Um potencial que é nulo em uma região do espaço e infinito ao seu redor, ou seja,

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (2.5)$$

é chamado de poço de potencial infinito. A ES na região onde $0 \leq x \leq a$ é a mesma do caso da partícula livre,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x), \quad (2.6)$$

cuja solução é

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar, \quad (2.7)$$

sendo A e B constantes. Já na região onde o potencial é infinito, a ES é dada por

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\psi(x), \quad (2.8)$$

onde $V \rightarrow \infty$. Então, para que a função de onda não divirja, a mesma deve ser nula nessa região. Como a função de onda está relacionada com a probabilidade da posição da partícula e ela só é não nula na região interna do poço, é dito então que uma partícula em um poço de potencial infinito está confinada à essa região.

A função de onda deve ser contínua, pois caso contrário, não poderia haver uma EDO, a ES, para a mesma, então a senoide deve ser nula em suas bordas

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(a) = 0. \quad (2.9)$$

A primeira condição é satisfeita quando $B = 0$ e a segunda quando $ka = n\pi$. Usando a definição de k é possível isolar a energia

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (2.10)$$

Portanto, diferente do caso do bulk, a partícula não pode possuir qualquer valor de energia, mas somente valores quantizados, já que n é um número inteiro.

Esse é um exemplo idealizado, mas que consegue mostrar o efeito da quantização da energia, característica do confinamento quântico.

3 Interação elétron-buraco: Êxciton

3.1 Método Variacional

Muitos problemas de mecânica quântica não podem ser resolvidos analiticamente ou têm solução analítica inviável, então, nesses casos, é convencional usar métodos que aproximam os valores desejados do valor exato. Um método utilizado para calcular a energia fundamental de um problema é método variacional.

Seja H o hamiltoniano do problema, o método variacional diz que, para uma função ψ , a energia do problema será

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0, \quad (3.1)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental e a igualdade ocorre quando a função ψ é a função do estado fundamental. Como normalmente a função do estado fundamental é desconhecida, é feita uma suposição da função ψ , a qual acredita-se ser similar à função de onda exata. Como a energia calculada pelo método variacional é sempre maior ou igual à exata, então é feita a introdução de um parâmetro λ na função ψ escolhida, de modo que esse parâmetro será variado afim de obter a menor energia possível, a qual é a aproximação obtida para a energia fundamental.

A demonstração do método variacional é mostrada a seguir. Seja $|\psi\rangle$ expandida em termos dos auto-estados φ_n de H ,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \quad (3.2)$$

então a energia associada à $|\psi\rangle$ é

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n,n'} E_n \langle\varphi_{n'}|c_{n'}c_n|\varphi_n\rangle}{\sum_{n,n'} \langle\varphi_{n'}|c_{n'}c_n|\varphi_n\rangle} \geq E_0 \frac{\sum_{n,n'} \langle\varphi_{n'}|c_{n'}c_n|\varphi_n\rangle}{\sum_{n,n'} \langle\varphi_{n'}|c_{n'}c_n|\varphi_n\rangle} = E_0. \quad (3.3)$$

3.2 Éxciton em bulk

Quando um elétron vai para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência, é iniciada uma interação entre ambos devido a uma força coulombiana, assim como o átomo de hidrogênio, porém com o buraco ao invés do próton. Essa interação entre o elétron e o buraco é chamada de éxciton. Através dessa interação o elétron fica com a energia da banda de condução menos sua energia de ligação como mostrado na Fig. 2.

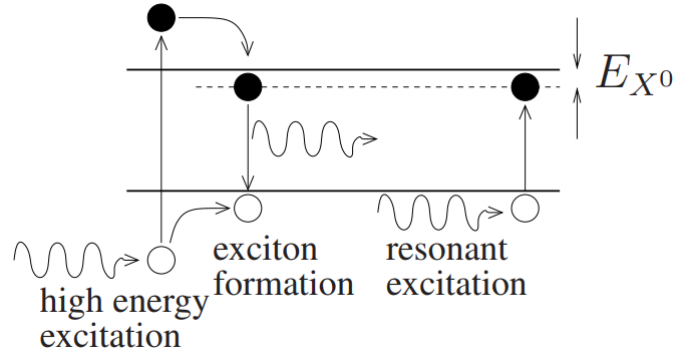


Figura 2: Representação da formação do éxciton. Onde E_{X^0} é a energia de ligação. Figura retirada da referência [5].

No hidrogênio o elétron orbita o próton, que fica praticamente imóvel, pois sua massa é muito maior do que a do elétron. Já no éxciton tanto o elétron quanto o buraco se movem, pois suas massas possuem mesma ordem de grandeza. Assim, se utilizada a massa reduzida do sistema

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.4)$$

no lugar da massa do elétron, a ES para o éxciton é a mesma do hidrogênio. Logo, como a energia de ligação do átomo de hidrogênio é

$$E = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}, \quad (3.5)$$

então a energia de ligação do éxciton em um bulk é dada por

$$E = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \quad (3.6)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material vezes ϵ_0 . Para Perovskita a energia de ligação do éxciton no bulk obtida foi de aproximadamente 40 meV.

3.3 Éxciton em nanoplatelete

Um nanoplatelete é uma heterojunção cujo formato é parecido com o de uma placa. Considerando o confinamento em somente uma direção do nanoplatelete, ou seja, considerando que sua espessura é muito menor do que as demais dimensões, energia potencial total do problema é

$$\mathcal{V} = V_{BC}(z_e) + V_{BV}(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (3.7)$$

onde

$$r^2 = (x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2. \quad (3.8)$$

A energia cinética total é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \frac{\mathcal{P}_e^2}{2m_e^*} + \frac{\mathcal{P}_h^2}{2m_h^*} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_e^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) + \frac{1}{m_h^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

Fazendo as seguintes mudanças de variáveis $x = x_e - x_h$ e $y = y_e - y_h$, e usando a regra da cadeia, é possível mostrar que

$$-\frac{\hbar}{2m_e^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} \right) - \frac{\hbar}{2m_h^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_h^2} \right) = \frac{\mathcal{P}_\perp^2}{2\mu}, \quad (3.10)$$

onde

$$\mathcal{P}_\perp^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \quad (3.11)$$

de modo que a energia cinética fica sendo

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + \frac{\mathcal{P}_\perp^2}{2\mu}. \quad (3.12)$$

Definindo

$$\mathcal{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + V_{BC}(z_e), \quad \mathcal{H}_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_{BV}(z_h), \quad \mathcal{H}_{e-h} = \frac{\mathcal{P}_\perp^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.13)$$

o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{e-h}. \quad (3.14)$$

Para calcular a energia de ligação do éxciton com o método variacional deve ser feita uma suposição da função de onda, nesse projeto a função de onda suposta é o produto de três funções.

A primeira função, ψ_e , é a função de onda fundamental de um elétron em um poço de potencial unidimensional formado pela banda de condução da heterojunção. A segunda função, ψ_h , é a função de onda fundamental de um buraco num poço de potencial unidimensional formado pela banda de valência. Assim, as funções ψ_e e ψ_h satisfazem as seguintes equações de Schroedinger

$$\mathcal{H}_e \psi_e(z_e) = E_e \psi_e(z_e), \quad \mathcal{H}_h \psi_h(z_h) = E_h \psi_h(z_h).$$

A função de onda fundamental de uma partícula em um poço finito unidimensional é calculada no Apêndice A.

A terceira função, ψ_r , é semelhante à função de onda do nível fundamental do átomo de hidrogênio, uma exponencial decrescente com a distância r das partículas, porém possui dois parâmetros variacionais λ e ζ ,

$$\psi_r(x, y, a) = \exp\left(-\frac{r'}{\lambda}\right), \quad r' = \sqrt{x^2 + y^2 + \zeta^2 a^2}, \quad (3.15)$$

onde $a = |z_e - z_h|$ e $\zeta \in [0, 1]$. O segundo parâmetro foi adicionado afim de tornar a função de onda suposta mais geral, e ele multiplica o termo a pois é de se esperar que não haja um

distanciamento muito grande das partículas na direção z , visto que o poço só está em uma dimensão. Variamos tanto ζ quanto λ , afim de encontrar a menor energia. Quando $\zeta = 0$ o problema é reduzido para 2D, quando $\zeta = 1$ para 3D e caso contrário para uma dimensão intermediária. Uma mudança de variável útil é

$$\zeta^2 = 1 - \beta^2, \quad \text{onde } 0 \leq \beta \leq 1. \quad (3.16)$$

Assim, a função de onda suposta é

$$\psi(x, y, z_e, z_h) = \psi_e(z_e)\psi_h(z_h)\psi_r(x, y, z_e, z_h). \quad (3.17)$$

A energia total do sistema associada à função de onda suposta é

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.18)$$

como o sistema é composto de dois poços de potencial, a energia de ligação do éxciton E_B é a energia total menos a energia de cada poço

$$E_B = E - E_e - E_h. \quad (3.19)$$

O numerador da Eq. 3.18 será denotado por \mathcal{N} e o denominador por \mathcal{D} . Primeiro será calculado o denominador

$$\mathcal{D} = \langle \psi | \psi \rangle = \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 dz_e dz_h dx dy. \quad (3.20)$$

Como ψ_e e ψ_h não dependem de x e y , então somente a função de onda ψ_r é integrada nessas variáveis, se tornando somente função de a , ou seja,

$$\int |\psi_r(x, y, a)|^2 dx dy = F(a), \quad (3.21)$$

portanto o denominador se torna a integral de uma função,

$$\mathcal{D} = \int \psi_e^2 \psi_h^2 F(a) dz_e dz_h. \quad (3.22)$$

Conhecendo F , a integral pode ser calculada numericamente. Para calcular o numerador, separamos ele nos seus três termos

$$\mathcal{N} = \langle \psi | \mathcal{H}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{H}_h | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{H}_{e-h} | \psi \rangle, \quad (3.23)$$

que serão denotados por \mathcal{A} , \mathcal{B} e \mathcal{C} , respectivamente, os quais serão divididos em sua parte cinética e potencial. A derivada de \mathcal{H}_e em z_e será realizada sobre a função do elétron e a radial, assim a parte cinética de \mathcal{A} é

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_T &= \int \psi_e \psi_h \psi_r \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \psi_e \psi_h \psi_r dz_e dz_h dx dy \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e \psi_e'' \psi_h^2 \psi_r^2 + 2\psi_e \psi_e' \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial \psi_r}{\partial z_e} + \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial z_e^2} dz_e dz_h dx dy \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e \psi_e'' \psi_h^2 \psi_r^2 + \frac{\partial \psi_e^2}{\partial z_e} \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial \psi_r}{\partial z_e} + \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial z_e^2} dz_e dz_h dx dy. \end{aligned} \quad (3.24)$$

A parte potencial de \mathcal{A} é

$$\mathcal{A}_V = \int V_{BC}(z_e) \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 dz_e dz_h dx dy. \quad (3.25)$$

A soma o primeiro termo de $\mathcal{A}_\mathcal{T}$ com $\mathcal{A}_\mathcal{V}$ resulta na mesma integral da energia do poço 1D do elétron multiplicada por \mathcal{D} , assim

$$\mathcal{A} = E_e \mathcal{D} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int \frac{\partial \psi_e^2}{\partial z_e} \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial \psi_r}{\partial z_e} + \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial z_e^2} dz_e dz_h dx dy. \quad (3.26)$$

Fazendo integração por partes na variável z_e , é obtido

$$\mathcal{A} = E_e \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial z_e} \right)^2 dz_e dz_h dx dy. \quad (3.27)$$

A integral nas variáveis perpendiculares se torna uma função de a ,

$$G(a) = \int \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial z_e} \right)^2 dx dy, \quad (3.28)$$

portanto \mathcal{A} é dado por

$$\mathcal{A} = E_e \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 G(a) dz_e dz_h. \quad (3.29)$$

Para calcular \mathcal{B} são feitos os mesmos passos que foram feitos para \mathcal{A} , porém para a função de onda do buraco, obtendo

$$\mathcal{B} = E_h \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 G(a) dz_e dz_h. \quad (3.30)$$

A parte cinética e potencial de \mathcal{C} são dadas, respectivamente, por

$$\mathcal{C}_\mathcal{T} = \int \psi_e^* \psi_h^* \psi_r^* \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi_e \psi_h \psi_r dz_e dz_h dx dy, \quad (3.31a)$$

$$\mathcal{C}_\mathcal{V} = \int \psi_e^* \psi_h^* \psi_r^* \frac{-e^2}{4\pi\epsilon r} \psi_e \psi_h \psi_r dz_e dz_h dx dy, \quad (3.31b)$$

cujas integrais nas variáveis perpendiculares são

$$J(a) = \int \psi_r \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi_r dx dy, \quad (3.32a)$$

$$K(a) = \int \frac{1}{r} \psi_r^2 dx dy. \quad (3.32b)$$

Portanto \mathcal{C} é dado por

$$\mathcal{C} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi_e^2 \psi_h^2 J(a) dz_e dz_h - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \psi_e^2 \psi_h^2 K(a) dz_e dz_h. \quad (3.33)$$

Como \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} e \mathcal{D} são integrais duplas do tipo

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_i &= \int \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_h) F_i(a) dz_e dz_h \\ &= \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_h) F_i(a) dz_e dz_h, \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde no último passo foi feita a substituição dos limites de integração numéricos, é possível fazer uma mudança da variável de integração z_h para $a = |z_e - z_h|$, que, devido ao seu módulo, é feita da forma

$$z_h = \begin{cases} z_e + a, & z_h \geq z_e \\ z_e - a, & z_h \leq z_e \end{cases}. \quad (3.35)$$

Dividindo a integral da Eq. 3.34 nesses dois casos

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_i &= \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{z_h} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_h) F_i(a) dz_e dz_h + \int_{-L/2}^{L/2} \int_{z_h}^{L/2} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_h) F_i(a) dz_e dz_h \\ &= \int_0^L \int_{-L/2}^{L/2-a} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_e + a) F_i(a) dz_e da + \int_0^L \int_{-L/2+a}^{L/2} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_e - a) F_i(a) dz_e da,\end{aligned}$$

desse modo F_i não é mais integrada nas duas variáveis, mas somente na variável a , portanto

$$\mathcal{A}_i = \int_0^L p(a) F_i(a) da, \quad (3.36)$$

onde

$$p(a) = \int_{-L/2}^{L/2-a} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_e + a) dz_e + \int_{-L/2+a}^{L/2} \psi_e^2(z_e) \psi_h^2(z_e - a) dz_e. \quad (3.37)$$

Fazendo uma mudança de variáveis na segunda integral, conseguimos expressar p com somente uma integral,

$$p(a) = \int_{-L/2}^{L/2-a} \psi_e^2(z) \psi_h^2(z + a) + \psi_e^2(z + a) \psi_h^2(z) dz. \quad (3.38)$$

Portanto, os termos \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} e \mathcal{D} são dados por

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= E_e \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int_0^L p(a) G(a) da, & \mathcal{B} &= E_h \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \int_0^L p(a) G(a) da, \\ \mathcal{C} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^L p(a) J(a) da - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^L p(a) K(a) da, & \mathcal{D} &= \int_0^L p(a) F(a) da.\end{aligned}$$

Desse modo, é possível calcular a energia do éxciton para cada valor dos parâmetros λ e β pela Eq. 3.19, em seguida é procurado o ponto de mínimo, que corresponde à aproximação obtida para sua energia de ligação.

A Fig. 3 mostra os gráficos da energia de ligação do éxciton em nanoplatelets de Perovskita onde a sua espessura é formada de uma até cinco camadas atômicas, a partir dela observa-se que a energia de ligação mais forte ocorre quando a espessura é formada por duas camadas.

3.4 Éxciton em nanocubo

Um nanocubo é uma heterojunção com formato cúbico, logo possui um poço de potencial em cada direção cartesiana. Assim, a energia potencial total das partículas é

$$\mathcal{V} = V_{BC}(x_e) + V_{BV}(x_h) + V_{BC}(y_e) + V_{BV}(y_h) + V_{BC}(z_e) + V_{BV}(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.39)$$

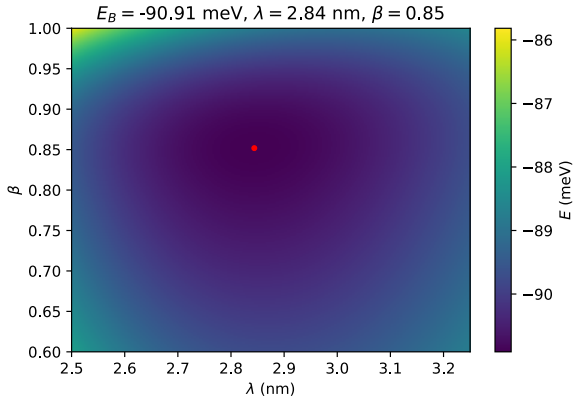
e o operador da energia cinética total é

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \right).$$

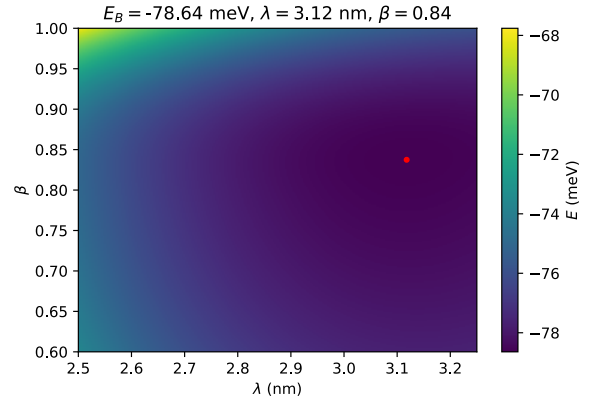
Definindo

$$\mathcal{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 + V(x_e) + V(y_e) + V(z_e), \quad (3.40a)$$

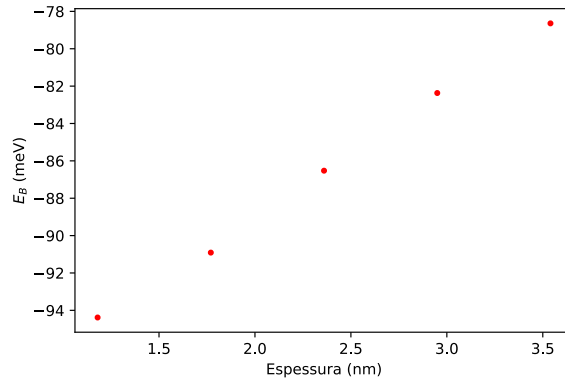
$$\mathcal{H}_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(x_h) + V(y_h) + V(z_h), \quad (3.40b)$$



(a) Duas camadas atômicas de espessura.



(b) Cinco camadas atômicas de espessura



(c) Relação da energia de ligação com o número de camadas compondo a espessura do nanoplatelete.

Figura 3: Gráficos da energia de ligação do éxciton em nanoplateletes de Perovskita de diferentes espessuras em função de β e λ . Os pontos em vermelho marcam o ponto mínimo.

$$\mathcal{H}_{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.40c)$$

podemos escrever o hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{e-h}. \quad (3.41)$$

Novamente será usado o método variacional para calcular a energia de ligação do éxciton. A função de onda suposta será muito semelhante à função de onda suposta para o nanoplatelete, será o produto de três funções.

A primeira função, ψ_e , é a função de onda fundamental de um elétron em um poço de potencial 3D formado pela banda de condução da heterojunção. A segunda função, ψ_h , é a função de onda fundamental de um buraco num poço de potencial 3D formado pela banda de valência. Assim, as funções ψ_e e ψ_h satisfazem as seguintes equações de Schroedinger

$$\mathcal{H}_e\psi_e(\mathbf{r}_e) = E_e\psi_e(\mathbf{r}_e), \quad \mathcal{H}_h\psi_h(\mathbf{r}_h) = E_h\psi_h(\mathbf{r}_h).$$

A função de onda fundamental de uma partícula em um poço finito 3D é calculada no Apêndice B.

A terceira função, ψ_r , é semelhante à função de onda do nível fundamental do átomo de hidrogênio, uma exponencial decrescente com a distância r das partículas, porém possui um parâmetro variacional λ ,

$$\psi_r(x, y, z) = \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (3.42)$$

onde $x_i = |x_{ie} - x_{ih}|$. Será utilizado somente um parâmetro variacional devido à simetria do problema nas três direções. Assim,

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_e(\mathbf{r}_e)\psi_h(\mathbf{r}_h)\psi_r(x, y, z). \quad (3.43)$$

A energia total do sistema é

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.44)$$

seu numerador será denotado por \mathcal{N} e o denominador por \mathcal{D} . Para calcular tanto o numerador quanto o denominador será usada uma substituição de variáveis análoga à feita na Eq. 3.36, de modo que, sendo $f(x, y, z)$ uma função qualquer de variáveis x , y e z , uma integral do tipo

$$I = \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hx}^2 \psi_{ex}^2 f(x, y, z) dx_e dx_h \quad (3.45)$$

pode ser escrita como

$$I = \int_0^L p(x) f(x, y, z) dx, \quad (3.46)$$

onde

$$p(x) = \int_{-L/2}^{L/2-x} \psi_{ex}^2(z) \psi_{hx}^2(z+x) + \psi_{ex}^2(z+x) \psi_{hx}^2(z) dz. \quad (3.47)$$

Como $\psi_e(\mathbf{r}_e) = \psi_{ex}(x_e)\psi_{ey}(y_e)\psi_{ez}(z_e)$, o mesmo pode ser feito para a integração em todas as direções

$$\begin{aligned} I_{3D} &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 f(x, y, z) d^3 r_e d^3 r_h \\ &= \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hz}^2 \psi_{ez}^2 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hy}^2 \psi_{ey}^2 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hx}^2 \psi_{ex}^2 f(x, y, z) dx_e dx_h dy_e dy_h dz_e dz_h \\ &= \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hz}^2 \psi_{ez}^2 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{hy}^2 \psi_{ey}^2 \int_0^L p(x) f(x, y, z) dx dy_e dy_h dz_e dz_h \\ &= \int_0^L \int_0^L \int_0^L p(x) p(y) p(z) f(x, y, z) dx dy dz. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Para calcular \mathcal{D} podemos usar a última equação, então

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 d^3 r_e d^3 r_h \\ &= \int_0^L \int_0^L \int_0^L p(x) p(y) p(z) \psi_r^2(x, y, z) dx dy dz. \end{aligned}$$

O numerador será dividido em três termos \mathcal{A} , \mathcal{B} e \mathcal{C} correspondentes as partes \mathcal{H}_e , \mathcal{H}_h e \mathcal{H}_{e-h} do hamiltoniano. Fazendo cálculos semelhantes aos feitos para o nanoplatelete e usado a Eq. 3.48, obtemos

$$\mathcal{A} = E_e \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\mathcal{D}}{\lambda^2}, \quad \mathcal{B} = E_h \mathcal{D} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\mathcal{D}}{\lambda^2}, \quad (3.49a)$$

$$\mathcal{C} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^L \int_0^L \int_0^L p(x) p(y) p(z) \frac{\psi_r^2}{r} dx dy dz. \quad (3.49b)$$

A Fig. 4 mostra os valores obtidos da energia de ligação do éxciton em função do número de camadas de Perovskita. Nele é possível observar que a energia de ligação é menos intensa quanto maior o número de camadas, o que faz sentido físico, visto que as partículas se afastam mais com o aumento no número de camadas. Assim, os resultados são semelhantes aos obtidos no nanoplatelete. Observamos também que a energia de ligação é mais intensa no nanocubo do que no nanoplatelete, para um mesmo número de camadas formando o poço de potencial, o que também faz sentido, pois no nanocubo há o confinamento em todas as direções, enquanto que no nanoplatelete há em somente uma direção.

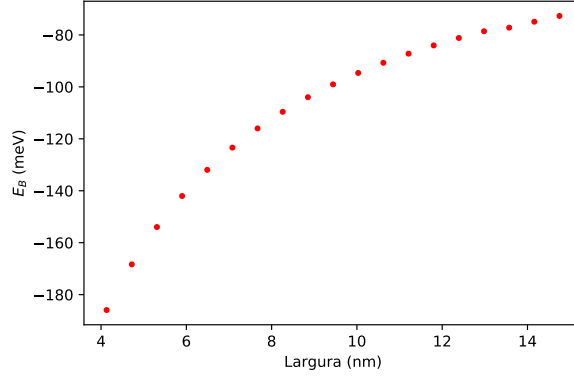


Figura 4: Gráfico da energia de ligação do éxciton em função da largura do nanocubo de Perovskita.

3.5 Éxciton em nanorod

Um nanorod é uma heterojunção com o formato cilíndrico cuja altura é consideravelmente maior do que seu raio. Devido à simetria, utilizaremos coordenadas polares, nas quais a distância entre o elétron e o buraco é escrita como

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2} \\ &= \sqrt{\rho_e^2 + \rho_h^2 - 2\rho_e\rho_h \cos \varphi + z^2}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

onde $\varphi = \varphi_e - \varphi_h$ e $z = z_e - z_h$. Como o nanorod possui um poço de potencial cilíndrico, o termo de energia potencial do éxciton, é

$$\mathcal{V} = V_{BC}(\rho_e) + V_{BV}(\rho_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}. \quad (3.51)$$

Na última equação foi desprezado o poço de potencial na direção z , ou seja, estamos considerando que a altura do nanorod é muito maior do que seu raio. O termo de energia cinética é

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial \rho_e} \left(\rho_e \frac{\partial}{\partial \rho_e} \right) + \frac{1}{\rho_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left[\frac{1}{\rho_h} \frac{\partial}{\partial \rho_h} \left(\rho_h \frac{\partial}{\partial \rho_h} \right) + \frac{1}{\rho_h^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial \rho_e} \left(\rho_e \frac{\partial}{\partial \rho_e} \right) + \frac{1}{\rho_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_e^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left[\frac{1}{\rho_h} \frac{\partial}{\partial \rho_h} \left(\rho_h \frac{\partial}{\partial \rho_h} \right) + \frac{1}{\rho_h^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_h^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned}$$

Definindo

$$\mathcal{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial \rho_e} \left(\rho_e \frac{\partial}{\partial \rho_e} \right) + \frac{1}{\rho_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_e^2} \right] + V_{BC}(\rho_e), \quad (3.52a)$$

$$\mathcal{H}_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left[\frac{1}{\rho_h} \frac{\partial}{\partial \rho_h} \left(\rho_h \frac{\partial}{\partial \rho_h} \right) + \frac{1}{\rho_h^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_h^2} \right] + V_{BV}(\rho_h), \quad (3.52b)$$

$$\mathcal{H}_{e-h} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon}, \quad (3.52c)$$

podemos escrever o hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{e-h}. \quad (3.53)$$

Para calcular a energia de ligação do éxciton vamos usar, novamente, o método variacional com a suposição da função de onda sendo o produto de três funções.

A primeira função, ψ_e , é a função de onda fundamental de um elétron em um poço de potencial polar formado pela banda de condução da heterojunção. A segunda função, ψ_h , é a função de onda fundamental de um buraco num poço de potencial polar formado pela banda de valência. Assim, as funções ψ_e e ψ_h satisfazem as seguintes equações de Schroedinger

$$\mathcal{H}_e \psi_e(\rho_e) = E_e \psi_e(\rho_e), \quad \mathcal{H}_h \psi_h(\rho_h) = E_h \psi_h(\rho_h). \quad (3.54)$$

A função de onda fundamental de uma partícula em um poço polar é calculada no Apêndice D.

A terceira função, ψ_r , é semelhante à função de onda do nível fundamental do átomo de hidrogênio, uma exponencial decrescente com a distância r (Eq. 3.50) das partículas, porém possui dois parâmetros variacionais λ e ζ ,

$$\psi_r(\rho_e, \rho_h, \varphi, z) = e^{-r'/\lambda}, \quad r' = \sqrt{\zeta^2[\rho_e^2 + \rho_h^2 - 2\rho_e\rho_h \cos \varphi] + z^2}. \quad (3.55)$$

Assim,

$$\psi(\rho_e, \rho_h, \varphi, z) = \psi_e(\rho_e) \psi_h(\rho_h) \psi_r(\rho_e, \rho_h, \varphi, z). \quad (3.56)$$

A energia total do sistema é

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.57)$$

seu numerador será denotado por \mathcal{N} e o denominador por \mathcal{D} . O termo \mathcal{D} é, integrando em coordenadas cilíndricas,

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 d^3 r_e d^3 r_h \\ &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 \rho_e \rho_h d\rho_e d\rho_h d\varphi dz. \end{aligned}$$

O numerador \mathcal{N} será dividido em três termos \mathcal{A} , \mathcal{B} e \mathcal{C} correspondentes as partes \mathcal{H}_e , \mathcal{H}_h e \mathcal{H}_{e-h} do hamiltoniano. Fazendo cálculos semelhantes aos feitos para o nanoplatelete, obtemos

$$\mathcal{A} = E_e \mathcal{D} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \left[\frac{\psi_r}{\rho_e^2} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial \rho_e} \right)^2 \right] \rho_e \rho_h d\rho_e d\rho_h d\varphi dz, \quad (3.58a)$$

$$\mathcal{B} = E_h \mathcal{D} - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \left[\frac{\psi_r}{\rho_h^2} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial \rho_h} \right)^2 \right] \rho_e \rho_h d\rho_e d\rho_h d\varphi dz, \quad (3.58b)$$

$$\mathcal{C} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial z^2} \rho_e \rho_h d\rho_e d\rho_h d\varphi dz - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \frac{\psi_r^2}{r} \rho_e \rho_h d\rho_e d\rho_h d\varphi dz. \quad (3.58c)$$

A Fig. 5 mostra os valores obtidos da energia de ligação do éxciton, em um nanorod de Perovskita, em função do diâmetro do nanorod. Nele é possível observar que a energia de ligação do nanorod é menos intensa quanto maior o número de camadas, e que está, para um mesmo número de camadas formando o poço de potencial, entre a energia do nanplatelete e do nanocubo.

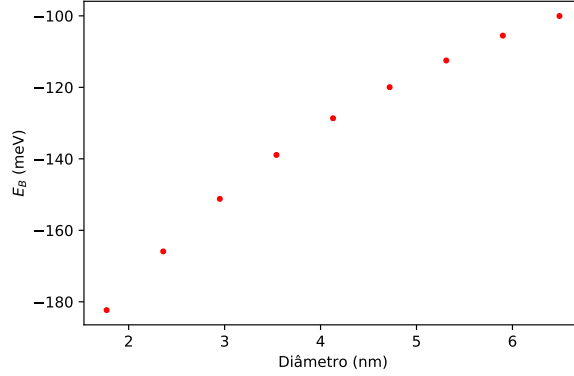


Figura 5: Gráfico da energia de ligação do éxciton em função do diâmetro do nanorod de Perovskita.

3.6 Éxciton em quantum dot

Um quantum dot é uma heterojunção com o formato esférico. Devido à simetria, utilizaremos coordenadas esféricas, nas quais a distância entre o elétron e o buraco é escrita como

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2} \\ &= \sqrt{r_e^2 r_h^2 - 2r_e r_h [\sin \theta_e \sin \theta_h \cos \varphi + \cos \theta_e \cos \theta_h]} \end{aligned} \quad (3.59)$$

onde $\varphi = \varphi_e - \varphi_h$. Como o quantum dot possui um poço de potencial esférico, o termo de energia potencial do éxciton, é

$$\mathcal{V} = V_{BC}(r_e) + V_{BV}(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.60)$$

e o termo de energia cinética é

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V_{BC}(r_e) + V_{BV}(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}. \quad (3.61)$$

Definindo

$$\mathcal{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 + V_{BC}(r_e), \quad \mathcal{H}_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V_{BV}(r_h), \quad \mathcal{H}_{e-h} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (3.62)$$

podemos escrever o hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{e-h}. \quad (3.63)$$

Para calcular a energia de ligação do éxciton vamos usar, novamente, o método variacional com a suposição da função de onda sendo o produto de três funções.

A primeira função, ψ_e , é a função de onda fundamental de um elétron em um poço de potencial esférico formado pela banda de condução da heterojunção. A segunda função, ψ_h , é a função de onda fundamental de um buraco num poço de potencial esférico formado pela banda de valência. Assim, as funções ψ_e e ψ_h satisfazem as seguintes equações de Schroedinger

$$\mathcal{H}_e \psi_e(r_e) = E_e \psi_e(r_e), \quad \mathcal{H}_h \psi_h(r_h) = E_h \psi_h(r_h). \quad (3.64)$$

A função de onda fundamental de uma partícula em um poço esférico é calculada no Apêndice E.

A terceira função, ψ_r , é semelhante à função de onda do nível fundamental do átomo de hidrogênio, uma exponencial decrescente com a distância r (Eq. 3.59) das partículas, porém possui um parâmetro variacional λ ,

$$\psi_r(r_e, r_h, \theta_e, \theta_h, \varphi) = e^{-r/\lambda}. \quad (3.65)$$

Assim,

$$\psi(r_e, r_h, \theta_e, \theta_h, \varphi) = \psi_e(r_e)\psi_h(r_h)\psi_r(r_e, r_h, \theta_e, \theta_h, \varphi). \quad (3.66)$$

Será utilizado somente um parâmetro variacional ao invés de dois devido à simetria do problema. A energia total do sistema é

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.67)$$

seu numerador será denotado por \mathcal{N} e o denominador por \mathcal{D} . O termo \mathcal{D} é, integrando em coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 d^3 r_e d^3 r_h \\ &= \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 r_e^2 r_h^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_e dr_h d\theta_e d\theta_h d\varphi \end{aligned}$$

O numerador \mathcal{N} será dividido em três termos \mathcal{A} , \mathcal{B} e \mathcal{C} correspondentes as partes \mathcal{H}_e , \mathcal{H}_h e \mathcal{H}_{e-h} do hamiltoniano. Fazendo cálculos semelhantes aos feitos para o nanoplatelete, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = E_e \mathcal{D} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 &\left[\frac{1}{\tan \theta_e} \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta_e} + \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \theta_e^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta_e} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \varphi^2} \right. \\ &\left. - r_e^2 \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial r_e} \right)^2 \right] r_h^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_e dr_h d\theta_e d\theta_h d\varphi, \end{aligned} \quad (3.68a)$$

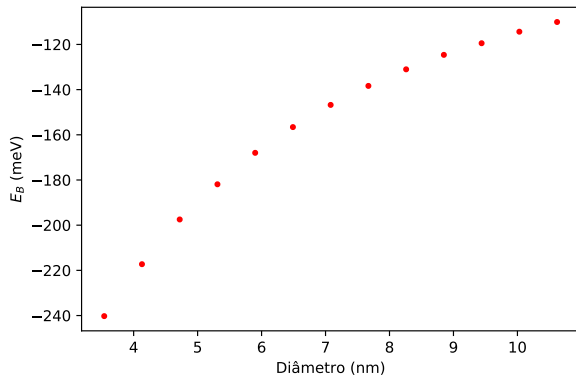
$$\begin{aligned} \mathcal{B} = E_h \mathcal{D} - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \psi_r^2 &\left[\frac{1}{\tan \theta_h} \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta_h} + \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \theta_h^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta_h} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \varphi^2} \right. \\ &\left. - r_h^2 \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial r_h} \right)^2 \right] r_e^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_e dr_h d\theta_e d\theta_h d\varphi, \end{aligned} \quad (3.68b)$$

$$\mathcal{C} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \psi_e^2 \psi_h^2 \frac{\psi_r^2}{r} r_e^2 r_h^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_e dr_h d\theta_e d\theta_h d\varphi. \quad (3.68c)$$

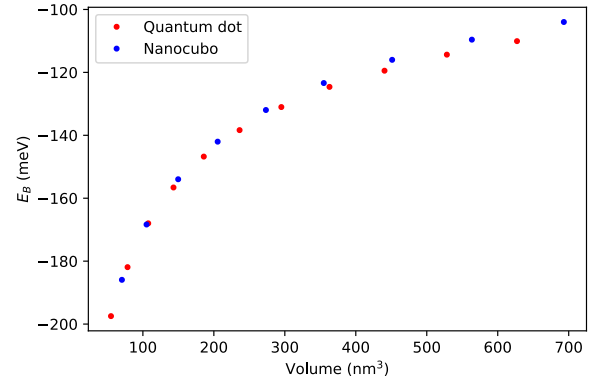
Não são feitos quantum dots de Perovskita, no entanto calculamos os valores da energia de ligação do éxciton em um material com o formato de um quantum dot, porém com os parâmetros da Perovskita. A Fig. 6a mostra os valores obtidos. A Fig. 6b mostra os valores da energia de ligação do éxciton em quantum dot e em nanocubo em função do volume da heterojunção, de onde observamos que a energia de ligação não depende da geometria do material.

4 Conclusão e perspectivas

A partir de uma análise teórica, foi mostrado que a energia de ligação do éxciton é mais intensa para nanomateriais com uma quantidade menor de camadas, o que possui sentido físico, pois quanto menos camadas menor será a largura do poço, de modo que o elétron estará mais próximo do buraco, possuindo assim uma maior interação com o buraco devido à força Coulombiana entre ambos. Também foi obtido que a energia de ligação do éxciton não depende da geometria



(a) Gráfico da energia de ligação do éxciton em função do diâmetro do quantum dot de Perovskita.



(b) Gráfico da energia de ligação do éxciton em função do volume do quantum dot e do nanocubo de Perovskita.

do material, visto que quantum dots e nanocubos de mesmo material possuem energias muito próximas.

Os resultados obtidos foram calculados usando o método variacional, que é um método de aproximação onde não é possível saber o erro da energia calculada. Assim, seria de muita importância fazer medidas experimentais para verificar se os valores obtidos estão próximos dos valores reais ou não. Porém, devido a atual pandemia, não conseguimos realizar as medidas experimentais.

Não foram feitos os cálculos da energia de ligação de bi-éxcitons em nanocristais devido a complexidade dos cálculos teóricos e computacionais.

5 Referências

- [1] G. Bastard. “Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model”. Em: *Phys. Rev. B* 24 (8 out. de 1981), pp. 4714–4722. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.4714. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.4714>.
- [2] Darrell F. Schroeter David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 3ª ed. 2018. ISBN: 978-1107189638.
- [3] Xing-Fei He. “Excitons in anisotropic solids: The model of fractional-dimensional space”. Em: *Phys. Rev. B* 43 (3 jan. de 1991), pp. 2063–2069. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.2063. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.2063>.
- [4] Mark Newman. *Computational Physics*. First. University of Michigan. University of Michigan, 2013.
- [5] Alex Valavanis Paul Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. 4ª ed. Wiley, 2016. ISBN: 1118923367,9781118923368.
- [6] Yu Tong et al. “Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 55.44 (2016), pp. 13887–13892. DOI: 10.1002/anie.201605909. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201605909>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201605909>.

A Poço de potencial finito

O modelo de um problema de confinamento utilizando um potencial infinito não costuma ser muito utilizado, pois não descreve muito bem as características da partícula, como sua energia

e função de onda. Assim, um modelo utilizando um potencial finito V_0 , onde

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } |x| < a/2 \\ V_0, & \text{se } |x| \geq a/2 \end{cases}, \quad (\text{A.1})$$

é mais comumente adotado. As ES para as regiões internas e externa do poço são dadas, respectivamente, por

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \quad (\text{A.2a})$$

$$\psi''(x) = \kappa^2\psi(x), \quad (\text{A.2b})$$

onde

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar, \quad (\text{A.3a})$$

$$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar. \quad (\text{A.3b})$$

Pode-se observar que, para energias menores do que V_0 , κ é um número real, assim, a solução da ES na região externa é

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad (\text{A.4})$$

porém a função de onda não pode divergir, então $\psi \propto \exp(-\kappa x)$ na região positiva e $\psi \propto \exp(\kappa x)$ na negativa. Assim, a solução da ES é

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp(\kappa x), & x \leq -a/2 \\ B \sin(kx) + C \cos(kx), & |x| < a/2 \\ D \exp(-\kappa x), & x \geq a/2 \end{cases}. \quad (\text{A.5})$$

Como o potencial é simétrico, a função de onda também deve possuir simetria, e para que isso ocorra ela deve ser uma função par ou uma função ímpar, logo, na região interna, deve ser um cosseno ($B = 0$) ou um seno ($C = 0$), de modo que o problema será dividido nesses dois casos.

Considerando primeiro o caso em que a solução é par, as condições de continuidade em $x = -a/2$ e $x = a/2$ são

$$A \exp(-\kappa a/2) = C \cos(ka/2), \quad (\text{A.6a})$$

$$D \exp(-\kappa a/2) = C \cos(ka/2), \quad (\text{A.6b})$$

e as condições de continuidade da derivada são

$$A\kappa \exp(-\kappa a/2) = Ck \sin(ka/2), \quad (\text{A.7a})$$

$$D\kappa \exp(-\kappa a/2) = Ck \sin(ka/2). \quad (\text{A.7b})$$

Dividindo a Eq. A.7a pela Eq. A.6a obtemos

$$\tan(ka/2) = \kappa/k. \quad (\text{A.8})$$

Como k e κ estão relacionados com a energia da partícula, então a Eq. A.8 determina os valores possíveis de energia, assim como no caso do poço de potencial infinito. Das equações A.6b e A.6a obtemos as constantes A e D em função de C , de modo que a função de onda par não normalizada é

$$\psi(x) = \begin{cases} \cos(ka/2) \exp(\kappa a/2) \exp(\kappa x), & x \leq -a/2 \\ \cos(kx), & |x| \leq a/2 \\ \cos(ka/2) \exp(\kappa a/2) \exp(-\kappa x), & x \geq a/2 \end{cases}. \quad (\text{A.9})$$

Fazendo o análogo para o caso em que a função de onda é ímpar, obtemos que a quantização da energia é dada por

$$\tan(ka/2) = -k/\kappa. \quad (\text{A.10})$$

e a função de onda não normalizada é

$$\psi(x) = \begin{cases} -\sin(ka/2) \exp(\kappa a/2) \exp(\kappa x), & x \leq -a/2 \\ \sin(kx), & |x| \leq a/2 \\ \sin(ka/2) \exp(\kappa a/2) \exp(-\kappa x), & x \geq a/2 \end{cases}. \quad (\text{A.11})$$

As Eqs. A.8 e A.10 são equações transcendentais, logo não possui valores analíticos para a energia, somente aproximações numéricas. A Fig. 7 mostra os gráficos das Eq. A.8 e A.10, neles é possível ver que a menor auto-energia, tem função de onda par, ou seja, a função de onda fundamental não normalizada é dada pela Eq. A.9.

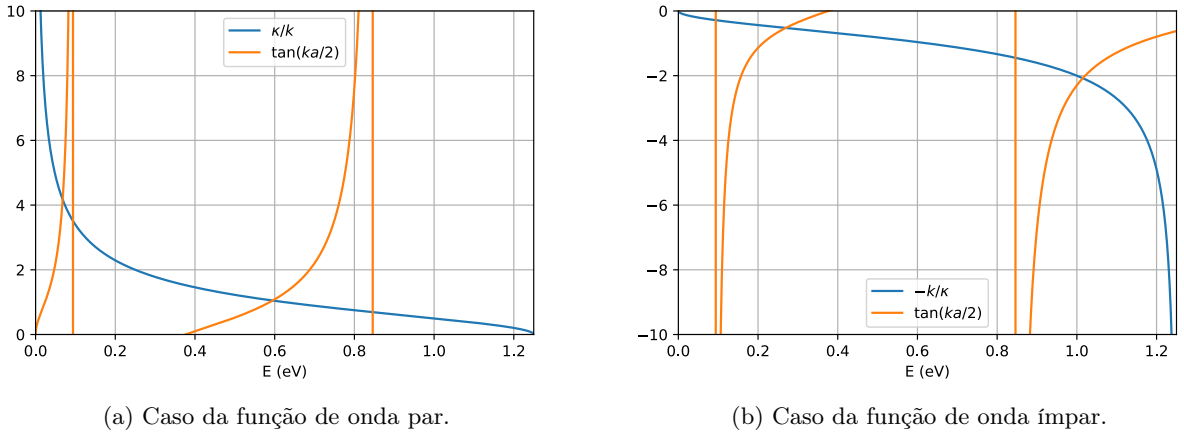


Figura 7: Gráfico das equações transcendentais das condições de contorno do poço de potencial finito.

B Poço de potencial finito 3D

Seja o hamiltoniano de uma partícula dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x) + V(y) + V(z), \quad (\text{B.1})$$

onde

$$V(x_i) = \begin{cases} 0, & \text{se } |x_i| < a/2 \\ V_0, & \text{se } |x_i| \geq a/2 \end{cases}. \quad (\text{B.2})$$

Fazendo separação de variáveis na ES com a suposição de que $\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z)$, temos que

$$\begin{aligned} E &= \frac{E}{XYZ} XYZ \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} + V(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} + V(y) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} + V(z), \end{aligned}$$

então conseguimos isolar as função de dependem de x , de modo que cada lado da equação deve ser uma constante

$$E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} - V(y) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} - V(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} + V(x) = E_x. \quad (\text{B.3})$$

Isolando, agora, as funções que dependem de y ,

$$E - E_x + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} - V(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} + V(y) = E_y. \quad (\text{B.4})$$

Por fim, isolamos as funções que dependem de z ,

$$E - E_x - E_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} + V(z) = E_z. \quad (\text{B.5})$$

Então podemos resumir o problema do poço finito tridimensional em resolver três vezes o poço finito unidimensional, ou seja, resolver

$$H_x X(x) = E_x X(x), \quad H_y Y(y) = E_y Y(y), \quad (\text{B.6})$$

$$H_z Z(z) = E_z Z(z), \quad E = E_x + E_y + E_z, \quad (\text{B.7})$$

onde

$$H_{x_i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i). \quad (\text{B.8})$$

Porém, como estamos considerando que V é o mesmo para as três variáveis, então os hamiltonianos H_x , H_y e H_z são os mesmos, logo $E_x = E_y = E_z$, então $E = 3E_x$, e $\psi_{ijk}(\mathbf{r}) = \varphi_i(x)\varphi_j(y)\varphi_k(z)$, onde φ_n é a auto-função do poço finito unidimensional com número quântico n . Assim, a energia do sistema é três vezes a energia de um poço finito unidimensional e, para o estado fundamental, temos ψ_{111} , onde $n = 1$ corresponde à primeira raiz da Fig. 7a.

C Nanoplatelete: integrais nas variáveis perpendiculares

Para calcular as integrais nas variáveis perpendiculares, F , G , J e K , é substituído em cada uma delas a função de onda

$$\psi_r(x, y, a) = \exp\left(-\frac{r'}{\lambda}\right) \quad (\text{C.1})$$

e devido a sua simetria, serão utilizadas coordenadas polares. Assim,

$$\begin{aligned} F(a) &= \iint |\psi_r(x, y, a)|^2 dx dy \\ &= \iint \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda}\right) dx dy \\ &= 2\pi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda}\right) r_\perp dr_\perp \\ &= 2\pi \int_{a\sqrt{1-\beta^2}}^\infty \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda}\right) r' dr', \end{aligned}$$

sendo que no último passo foi feita uma mudança de variáveis de r_\perp para r' . Integrando por partes, é obtido

$$F(a) = 2\pi \left(\frac{\lambda\sqrt{1-\beta^2}a}{2} + \frac{\lambda^2}{4} \right) \exp\left(-\frac{2\sqrt{1-\beta^2}a}{\lambda}\right). \quad (\text{C.2})$$

Seguindo os mesmos passos para G , obtemos

$$\begin{aligned} G(a) &= 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{\partial}{\partial z_e} \exp(-r'/\lambda) \right)^2 r_\perp dr_\perp \\ &= 2\pi \int_{a\sqrt{1-\beta^2}}^\infty \left(-\frac{1}{\lambda} \exp(-r'/\lambda) \frac{(1-\beta^2)a}{r'} \right)^2 r' dr', \end{aligned}$$

fazendo a mudança de variáveis $r' = a\sqrt{1-\beta^2} \cosh \theta$,

$$G(a) = 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{a(1-\beta^2)}{\lambda} \right)^2 \exp\left(-\frac{2a \cosh \theta \sqrt{1-\beta^2}}{\lambda} \right) \frac{\sinh \theta}{\cosh \theta} d\theta, \quad (\text{C.3})$$

fazendo outra mudança de variáveis $\omega = e^{-\theta}$, é obtido

$$G(a) = 2\pi \int_0^1 \frac{1-\omega^2}{\omega(1+\omega^2)} \left(a \frac{1-\beta^2}{\lambda} \right)^2 \exp\left[-\frac{\sqrt{1-\beta^2}a}{\lambda} \left(\frac{1}{\omega} + \omega \right) \right] d\omega. \quad (\text{C.4})$$

Já a função J possui quatro termos,

$$J(a) = 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{(1-\beta^2)a^2}{\lambda r'^3} - \frac{1}{r'\lambda} - \frac{(1-\beta^2)a^2}{r'^2 \lambda r^2} \right) \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda} \right) r_\perp dr_\perp, \quad (\text{C.5})$$

dos quais o primeiro e o terceiro podem ser calculados, respectivamente, por integração por partes e diretamente, obtendo

$$J_1 + J_3 = 2\pi \left(\frac{\sqrt{1-\beta^2}a}{2\lambda} - \frac{1}{4} \right) \exp\left(-\frac{2\sqrt{1-\beta^2}a}{\lambda} \right). \quad (\text{C.6})$$

O segundo e quarto termos são

$$\begin{aligned} J_2 + J_4 &= -2\pi \int_0^\infty (1-\beta^2)a^2 \left(\frac{1}{\lambda r'^3} + \frac{1}{\lambda^2 r'^2} \right) \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda} \right) r_\perp dr_\perp \\ &= -2\pi \int_{a\sqrt{1-\beta^2}}^\infty (1-\beta^2)a^2 \left(\frac{1}{\lambda r'^2} + \frac{1}{\lambda^2 r'} \right) \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda} \right) dr', \end{aligned}$$

fazendo as mesmas substituições que foram feitas para G , é obtido

$$\begin{aligned} J_2 + J_4 &= -\pi \int_0^1 a\sqrt{1-\beta^2} \left(\frac{1}{\omega^2} - 1 \right) \left(\frac{4}{\lambda(\omega + 1/\omega)^2} + \frac{2a\sqrt{1-\beta^2}}{(\omega + 1/\omega)\lambda^2} \right) \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{a\sqrt{1-\beta^2}}{\lambda} \left(\omega + \frac{1}{\omega} \right) \right] d\omega. \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Para calcular K é feita uma mudança de variáveis de r_\perp para r , sendo que $r^2 = r_\perp^2 + a^2$, logo

$$\begin{aligned} K(a) &= 2\pi \int_0^\infty \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda} \right) r_\perp dr_\perp \\ &= 2\pi \int_a^\infty \exp\left(-\frac{2r'}{\lambda} \right) dr, \end{aligned}$$

como $r'^2 = r^2 - \beta^2 a^2$, será feita a substituição de variáveis $r = \beta a \cosh \theta$

$$K(a) = 2\pi \int_{\cosh^{-1} 1/\beta}^\infty \beta a \sinh \theta \exp\left(-\frac{2\beta a \sinh \theta}{\lambda} \right) d\theta, \quad (\text{C.8})$$

em seguida $w = e^{-\theta}$ obtendo

$$K(a) = a\pi\beta \int_0^{(1-\sqrt{1-\beta^2})^{\frac{1}{\beta}}} \left(\frac{1}{\omega^2} - 1 \right) \exp\left[-\frac{a\beta}{\lambda} \left(\frac{1}{\omega} - \omega \right) \right] d\omega. \quad (\text{C.9})$$

D Poço de potencial polar

Seja o hamiltoniano em coordenadas polares de uma partícula dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\rho), \quad (\text{D.1})$$

onde

$$V(\rho) = \begin{cases} 0, & \text{se } \rho < a \\ V_0, & \text{se } \rho \geq a \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

e a é o raio do poço. Fazendo separação de variáveis com a suposição de que $\psi(\rho, \varphi) = R(\rho)\Phi(\varphi)$, temos que

$$\begin{aligned} \nabla^2\psi &= \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \\ &= \frac{\Phi}{\rho}\frac{d}{d\rho}(\rho R') + \frac{R}{\rho^2}\Phi'', \end{aligned}$$

então a ES é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\Phi}{\rho}\frac{d}{d\rho}(\rho R') + \frac{R}{\rho^2}\Phi''\right] + V(\rho)R(\rho)\Phi(\varphi) = ER(\rho)\Phi(\varphi). \quad (\text{D.3})$$

Multiplicando os dois lados da equação por $-2m\rho^2/\hbar^2 R(\rho)\Phi(\varphi)$ conseguimos isolar as dependências de ρ de um lado e as dependências de φ do outro, de modo que cada lado deve ser igual a uma constante

$$-\frac{\Phi''}{\Phi} = \frac{\rho}{R}\frac{d}{d\rho}(\rho R') + \frac{2m(E - V(\rho))\rho^2}{\hbar^2} = m^2, \quad (\text{D.4})$$

logo ficamos com duas EDOs

$$\Phi'' = -m^2\Phi, \quad (\text{D.5a})$$

$$\rho^2 R'' + \rho R' + R\left[\frac{2m(E - V(\rho))}{\hbar^2}\rho^2 - m^2\right] = 0. \quad (\text{D.5b})$$

A solução da Eq. D.5a é dividida em dois casos

$$\Phi(\varphi) = \begin{cases} A\varphi + B, & \text{se } m = 0 \\ Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}, & \text{se } m \neq 0 \end{cases}, \quad (\text{D.6})$$

como $\varphi = 0$ e $\varphi = 2\pi$ representam o mesmo ponto no espaço, então $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, logo, substituindo essa condição na última equação, obtém-se que

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (\text{D.7})$$

A Eq. D.5b será separa nos casos dentro e fora do poço

$$\rho^2 R''(\rho) + \rho R'(\rho) + (k^2 \rho^2 - m^2)R(\rho) = 0, \quad r < a, \quad (\text{D.8a})$$

$$\rho^2 R''(\rho) + \rho R'(\rho) - (\kappa^2 \rho^2 + m^2)R(\rho) = 0, \quad r \geq a. \quad (\text{D.8b})$$

Fazendo as mudanças de variáveis $\mu = k\rho$ na primeira equação e $\eta = \kappa\rho$, obtemos

$$\mu^2 \frac{d^2 R}{d\mu^2} + \mu \frac{dR}{d\mu} + (\mu^2 - m^2)R = 0, \quad r < a, \quad (\text{D.9a})$$

$$\eta^2 \frac{d^2 R}{d\eta^2} + \eta \frac{dR}{d\eta} - (\eta^2 + m^2)R = 0, \quad r \geq a. \quad (\text{D.9b})$$

A primeira equação é a equação de Bessel, cujas soluções independentes são a função de Bessel de primeiro tipo $J_\alpha(\mu)$ e de segundo tipo $Y_\alpha(\mu)$, e a segunda é a equação de Bessel modificada, cujas soluções independentes são a função de Bessel modificada de primeiro tipo $I_\alpha(\eta)$ e de segundo tipo $K_\alpha(\eta)$. Assim, a parte radial da função de onda é

$$R(\rho) = \begin{cases} AJ_m(k\rho) + BY_m(k\rho), & \rho < a \\ CI_m(\kappa\rho) + DK_m(\kappa\rho), & \rho \geq a \end{cases}. \quad (\text{D.10})$$

Como a função Y_m diverge em zero, $B = 0$, e como a função I_m diverge no infinito, $C = 0$. Aplicando a condição de continuidade em $\rho = a$, obtemos

$$D = AJ_m(ka)/K_m(\kappa a), \quad (\text{D.11})$$

então a parte radial da função de onda não normalizada é

$$R(\rho) = \begin{cases} J_m(k\rho), & \rho < a \\ J_m(ka)K_m(\kappa\rho)/K_m(\kappa a), & \rho \geq a \end{cases}. \quad (\text{D.12})$$

Aplicando a condição de continuidade da derivada em $\rho = a$,

$$\left. \frac{d}{d\rho} [J_m(k\rho)] \right|_{\rho=a} = \frac{J_m(ka)}{K_m(\kappa a)} \left. \frac{d}{d\rho} [K_m(\kappa\rho)] \right|_{\rho=a}, \quad (\text{D.13})$$

e utilizando as propriedades

$$2 \frac{dJ_m(x)}{dx} = J_{m-1}(x) - J_{m+1}(x), \quad (\text{D.14a})$$

$$2 \frac{d}{dx} [e^{i\pi m} K_m(x)] = e^{i\pi(m-1)} K_{m-1}(x) + e^{i\pi(m+1)} K_{m+1}(x), \quad (\text{D.14b})$$

obtemos a condição de quantização de energia

$$\frac{kJ_m(ka)}{\kappa K_m(\kappa a)} [J_{m-1}(ka) - J_{m+1}(ka)] + K_{m-1}(\kappa a) + K_{m+1}(\kappa a) = 0. \quad (\text{D.15})$$

Pode ser visto graficamente que a menor energia tem $m = 0$, então a função de onda fundamental é

$$R(\rho) = \begin{cases} J_0(k\rho), & \rho < a, \\ J_0(ka)/K_0(\kappa a)K_0(\kappa\rho), & \rho \geq a, \end{cases}, \quad (\text{D.16})$$

onde os valores de k e κ satisfazem a Eq. D.15 com $m = 0$.

E Poço de potencial esférico

O potencial do poço esférico é

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{se } r < a \\ V_0, & \text{se } r \geq a \end{cases}. \quad (\text{E.1})$$

O laplaciano, em coordenadas esféricas, é

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (\text{E.2})$$

Devido à simetria esférica, será suposta uma separação de variáveis do tipo $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$, onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. Utilizando a propriedade

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_l^m}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_l^m}{\partial \varphi^2} = -\frac{l(l+1)}{r^2} Y_l^m, \quad (\text{E.3})$$

o laplaciano é escrito como

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \frac{Y_l^m}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) Y_l^m, \quad (\text{E.4})$$

então a ES é

$$-\frac{\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi)}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = (E - V(r)) R(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (\text{E.5})$$

Avaliando as derivadas em r , a ES fica como

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + [k^2 r^2 - l(l+1)] R(r) = 0, \quad r < a, \quad (\text{E.6a})$$

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} - [\kappa^2 r^2 + l(l+1)] R(r) = 0, \quad r > a. \quad (\text{E.6b})$$

Fazendo as mudanças de variáveis $\mu = kr$ e $\eta = i\kappa r$, obtemos

$$\mu^2 \frac{d^2 R}{d\mu^2} + 2\mu \frac{dR}{d\mu} + [\mu^2 - l(l+1)] R(r) = 0, \quad r < a. \quad (\text{E.7a})$$

$$\eta^2 \frac{d^2 R}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dR}{d\eta} + [\eta^2 - l(l+1)] R(r) = 0, \quad r > a, \quad (\text{E.7b})$$

que são equações de Bessel esféricas, logo suas soluções são as funções de Bessel esféricas j_l e y_l . Supondo que a função de onda fundamental do poço esférico tem $l = 0$, o harmônico esférico Y_0^0 se torna somente uma constante e a parte radial função de onda fica sendo

$$R(r) = \begin{cases} A j_0(kr) + B y_0(kr), & r < a \\ C j_0(i\kappa r) + D y_0(i\kappa r), & r > a \end{cases}. \quad (\text{E.8})$$

Temos que as funções de Bessel esféricas de ordem zero são dadas por

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad y_0(x) = -\frac{\cos x}{x}. \quad (\text{E.9})$$

Como função y_0 diverge em zero, então $B = 0$. Escrevendo seno e cosseno em termos de exponenciais complexas

$$\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}, \quad \cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}, \quad (\text{E.10})$$

podemos escrever as funções $j_0(i\kappa r)$ e $y_0(i\kappa r)$ da seguinte forma

$$\begin{aligned} C j_0(i\kappa r) + D y_0(i\kappa r) &= \frac{e^{\kappa r}}{2\kappa r} (C + iD) + \frac{e^{-\kappa r}}{2\kappa r} (iD - C) \\ &= -C \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r}, \end{aligned}$$

onde, no ultimo passo, foi imposta a condição $R(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Chamando $-C$ de uma nova constante B , ficamos com

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin(kr)/kr, & r < a \\ B \exp(-\kappa r)/\kappa r, & r > a \end{cases}. \quad (\text{E.11})$$

Aplicando a condição de continuidade em $r = a$, obtemos

$$B/\kappa = A e^{\kappa a} \sin(ka)/k, \quad (\text{E.12})$$

então a função de onda não normalizada é

$$\psi(x) = \begin{cases} \sin(kr)/kr, & r \leq a \\ e^{\kappa a} \sin(ka) \exp(-\kappa r)/kr, & r \geq a \end{cases}. \quad (\text{E.13})$$

Aplicando a condição da continuidade da derivada em $r = a$,

$$\left. \frac{d}{dr} \left[\frac{\sin(kr)}{kr} \right] \right|_{r=a} = e^{\kappa a} \sin(ka) \left. \frac{d}{dr} \left[\frac{e^{-\kappa r}}{kr} \right] \right|_{r=a}, \quad (\text{E.14})$$

obtemos a condição de quantização de energia

$$\tan(ka) = -k/\kappa, \quad (\text{E.15})$$

de onde calculamos numericamente, para a função de onda fundamental, o menor valor de E não nulo que satisfaz a última equação.