



CENTRO PAULA SOUZA



Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Curso Superior em Tecnologia de Materiais, Processos e
Componentes Eletrônicos (MPCE)

Estudo de Pontos Quânticos

Daniele Santana dos Santos

Orientadora: Regina Maria Ricotta

São Paulo – 2013.

Daniele Santana dos Santos

Estudo de Pontos Quânticos

Trabalho de conclusão do Curso, apresentado para obtenção do grau de TECNÓLOGO no Curso de Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP.

Orientadora: **Profa. Dra. Regina Maria Ricotta.**

São Paulo

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha força e meu poder, pela vida e pelo seu amor imensurável.

A toda minha família, especialmente a Miria (minha mãe), Claudio (meu pai), Samara e Laura (minhas irmãs) que com muito carinho, não mediram esforços para me ajudar a concluir esta etapa de minha vida. Amo vocês.

A minha querida orientadora, Professora Regina Maria Ricotta, pela paciência na orientação, pelo incentivo, pela confiança em mim e pela sua valiosa ajuda que foi fundamental para este trabalho. Muito obrigada.

A minha prima e “irmã” Tanramacsan Brito, que sempre acreditou em mim e me deu forças para continuar. Agradeço a sua grande e linda amizade. Amo muito você.

A minha grande amiga Emmanuele (Manuzinha) que esteve ao meu lado em todos os momentos. Sua amizade se tornou essencial em minha vida. Você é especial. Agradeço também pela Melissa Pitsis que me ajudou muito.

Agradeço aos meus colegas e amigos Luana Sayuri, Felipe Lucas, Emmanuele Pitsis, Rafael Hideki, Raul Soares, Bruno Bodê, Gabriel Soga e Felipe Gondim pelo convívio e pelas horas de estudos.

A Miriam Cabral e Lila Pinheiros pela valiosa amizade e pelos conselhos amorosos fundamentais em diversas situações.

Ao Vinicius Rodrigues pelo apoio nas disciplinas e no decorrer do curso, assim como por tudo que agregou conhecimento e maturidade em minha vida.

Agradeço, em geral, a todos aqueles que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	5
INTRODUÇÃO.....	6
CAPÍTULO 1	8
1.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	8
1.2 POÇO DE POTENCIAL INFINITO	10
1.3 TEORIA DE BANDA	13
1.4 MASSA EFETIVA	17
1.5 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	18
CAPÍTULO 2	21
2.1 ÉXCITONS	21
2.2 PONTOS QUÂNTICOS (QUANTUM DOTS, QDs)	23
CONCLUSÃO.....	26
REFERÊNCIAS	27
ANEXO A	28
ANEXO B	31
ANEXO C	33

RESUMO

Para uma compreensão gradual do confinamento tridimensional quântico dos éxcitons em um Ponto Quântico, foram abordados alguns fundamentos teóricos da mecânica quântica abrangendo sistemas confinados. Estudamos a teoria de bandas direcionada a um sólido *bulk*. Além disso, realizamos uma revisão das características gerais dos materiais semicondutores. Outro ponto importante refere-se ao átomo de hidrogênio que fora estudado com o intuito de demonstrar que os éxcitons têm um comportamento semelhante, cujos níveis energéticos dos portadores também são quantizados. Os aspectos teóricos dos Pontos Quânticos são avaliados através de métodos numéricos ou de métodos aproximativos, como o método variacional, que configura o problema como um “átomo de hidrogênio confinado” e baseado no modelo partícula na caixa correspondente ao poço de potencial infinito.

INTRODUÇÃO

Descobertos em 1980, os Pontos Quânticos (Quantum Dots, QDs) têm sido intensivamente estudados tanto experimentalmente quanto teoricamente, [1]. Em suma, os QDs são cristais semicondutores com dimensões reduzidas para valores da ordem de nanômetros, considerados menores que o raio de Bohr r_b do semicondutor *bulk* (o termo *bulk* refere-se a um cristal macroscópico em que não ocorre o confinamento dos portadores de carga). Geralmente, seus diâmetros variam entre 2 a 10 nm. Nesta escala, os QDs se comportam como um poço de potencial, pois apresentam o confinamento tridimensional de elétrons, lacunas e éxcitons¹. Com base nestas definições gerais poderemos compreender questionamentos como: por que os pontos quânticos são promissores ou de que modo suas características peculiares culminam em novas aplicações tecnológicas?

Abaixo de um certo limiar as propriedades de um material passam a ser alteradas concomitantemente com a manipulação de seu tamanho físico. À medida que o cristal é reduzido a concentração de átomos na superfície em relação ao volume aumenta. De modo que, os defeitos superficiais, originados por ligações incompletas, afetam significativamente as propriedades ópticas do cristal semicondutor.

O comportamento dos QDs é descrito como um sistema intermediário entre os átomos e um sólido *bulk*. Um semicondutor *bulk* exibe um arranjo composto por um grande número de átomos organizados periodicamente, no qual os níveis energéticos por estarem muito próximos, acabam se sobrepondo uns aos outros, formando bandas de energia. No caso dos QDs, o confinamento quântico restringe a movimentação de elétrons, lacunas e éxcitons ao interior da sua própria estrutura. Isto faz com que a energia cinética destes portadores de carga aumente significativamente. Além disso, resulta na quantização da energia, alterando a densidade de estados.

A singularidade dos Pontos Quânticos, exposta como consequência do confinamento quântico, é caracterizada pela possibilidade de controlar o comprimento

¹ Classifica-se como éxciton o par elétron-lacuna que permanece ligado através de uma atração Coulombiana.

de onda dos picos de absorção e de emissão de acordo com a manipulação do seu tamanho, onde há uma dependência do *band gap* com o tamanho das nanoestruturas. Em outras palavras, diferentes cores do espectro visível podem ser obtidas por um mesmo material, migrando do vermelho para o azul à medida que é reduzido, conforme Figura 1. É importante destacar que nos cristais do tipo *bulk*, as propriedades não estão relacionadas com suas dimensões, mas sim com a composição química.

A área de pesquisa e desenvolvimento tecnológico dos QDs é muito extensa e interdisciplinar. Na biologia, por exemplo, os Pontos Quânticos coloidais podem ser usados na produção de biossensores. Sua utilização ganha destaque em relação aos corantes orgânicos por apresentarem quase nenhuma fotodegradação. Outra característica importante é que para excitar dois corantes diferentes é necessário, usualmente, utilizar duas fontes de laser diferentes. No caso dos QDs, é utilizada apenas uma fonte de excitação para excitar diferentes QDs, [2]. Outra aplicação é direcionada à produção de LEDs. Com a utilização dessas nanopartículas modificadas é possível, por exemplo, produzir aparelhos de televisão capazes de gerar mais luz com menor consumo de eletricidade e melhor resolução de cor (devido à estreita banda de emissão luminosa de cada nanopartícula), [3].

Entretanto, nota-se que apesar das ótimas propriedades apresentadas por esses materiais, ainda são necessários esforços para minimizar um importante fator limitante correspondente à baixa eficiência de luminescência². Isso decorre de um fenômeno quântico denominado “efeito Auger”, neste caso, quando há o decaimento de um elétron a energia excedente ao invés de ser liberada para o meio com a emissão de um fóton, proporcionando o efeito de fluorescência, é transferida para outro elétron em forma de energia cinética, [3].

² Luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como luz.

CAPÍTULO 1

1.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial linear que permite encontrar a função de onda $\psi(x)$ que fornece informações sobre o estado de uma partícula³, desde que se conheça a energia potencial $V(x,t)$ no qual a partícula está submetida.

Para obter a função de onda que representa adequadamente o estado de uma partícula, a equação de Schrödinger deve ser consistente com o postulado de Louis de Broglie, cuja essência constitui-se no princípio de dualidade onda-partícula⁴. De modo que, a energia total E da partícula, caracterizada pelo comportamento de propagação de onda, é expressa por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega \quad (1.1.0)$$

onde h representa a constante de Planck; $\hbar = h/2\pi$; c/λ equivale à frequência de onda ν ; $\omega = 2\pi\nu$; λ é o comprimento de onda da matéria correspondente ao comprimento de onda de de Broglie dado por $\lambda = h/p$.

Por outro lado, a energia total E associada a uma partícula de massa m é composta pela soma das contribuições cinética e potencial, ou seja,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (1.1.1)$$

onde $p^2/2m$ representa a energia cinética; p é o momento linear da partícula correspondente ao produto $m\nu$; V é a energia potencial da partícula.

³ A expressão “estado de uma partícula” refere-se ao estado quântico de uma partícula descrito pela uma função de onda, solução da Equação de Schrödinger.

⁴ Analogamente ao comportamento dual da luz, partículas podem apresentar comportamento ondulatório, descrito pela Mecânica Quântica.

Assim, igualando as equações (1.1.0) e (1.1.1) e multiplicando ambos os lados pela função de onda $\psi(x, t)$, obtem-se a expressão:

$$\frac{p^2}{2m} \psi(x, t) + V \cdot \psi(x, t) = \hbar \omega \cdot \psi(x, t) \quad (1.1.2)$$

O operador matemático $p^2 \psi(x, t)$ é determinado a partir da função de onda correspondente a equação (1.1.3), cuja derivada de segunda ordem retorna ao valor do operador

$$\psi(x, t) = A e^{-ikx} \quad (1.1.3)$$

onde A representa a amplitude da onda; $k = p/\hbar$.

$$p^2 \psi(x, t) = -\hbar^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} \quad (1.1.4)$$

Já, o operador $\hbar \omega \cdot \psi(x, t)$ é determinado a partir da derivada de primeira ordem

$$\hbar \omega \cdot \psi(x, t) = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \quad (1.1.5)$$

Substituindo os operadores na equação (1.1.2) define-se a equação de Schrödinger, expressa por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x, t)}{dx^2} + V \psi(x, t) = i\hbar \frac{d\psi(x, t)}{dt} \quad (1.1.6)$$

De um modo geral, a manipulação da equação de Schrödinger independente do tempo torna-se mais simples pelo fato de utilizar apenas a variável espacial x :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.1.7)$$

A função de onda $\psi(x)$ é uma função contínua e, sempre que o potencial $V\psi(x)$ for finito, a derivada também será contínua.

1.2 POÇO DE POTENCIAL INFINITO

O modelo “partícula numa caixa”, correspondente ao poço infinito, possui um perfil potencial com valor V_0 considerado infinito. Sendo este valor muito elevado, a partícula permanece confinada na região compreendida entre $0 < x < L$ (conforme Figura 1), onde a probabilidade de encontrá-la fora do poço é praticamente nula.

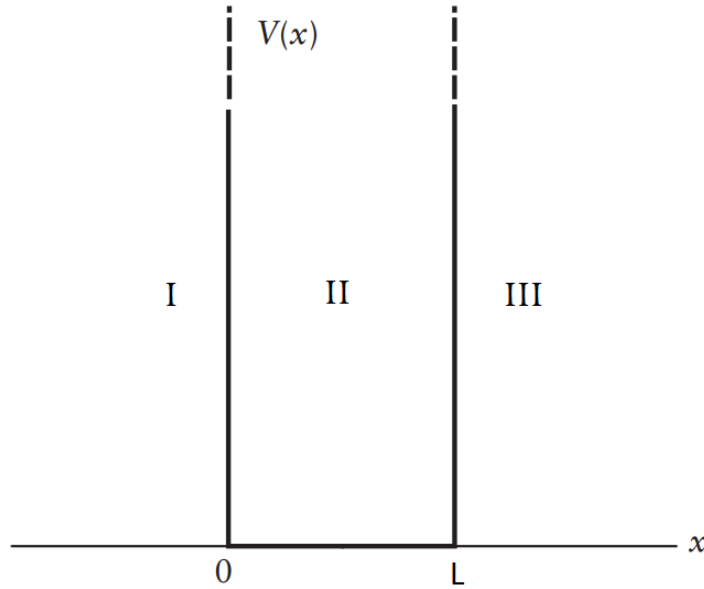


Figura 1: Potencial de uma partícula presa numa caixa de largura L e altura infinita.

Embora “presa”, a partícula é considerada livre dentro do poço de confinamento, isso ocorre porque a força $F(x)$ que atua sobre ela possui um valor constante.

$$F(x) = -\frac{d}{dx}V(x, t) \quad (1.2.1)$$

Através da equação (1.2.1) nota-se que, se a energia potencial $V(x, t)$ for uma constante dá-se que a sua derivada espacial torna-se igual à zero, caracterizando uma partícula livre. Para simplificação dos cálculos assume-se o valor de $V(x, t)$ como zero. Assim, a equação de Schrödinger é modelada do seguinte modo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1.2.2)$$

A função solução da equação de Schrödinger independente do tempo é $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$. No entanto, será reescrita de outra forma equivalente para simplificar os cálculos:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx \quad (1.2.3)$$

Substituindo $\psi(x)$ na equação (1.2.2) obtém-se

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.2.4)$$

onde $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$

Nota-se através da equação (1.2.4) que a energia E foi parcialmente encontrada, pois ainda resta determinar o valor correspondente de k , assim como as constantes A e B . Dessa forma, é necessário impor as condições de contorno para modelar o confinamento, garantindo que em $x = 0$ e $x = L$ a função de onda será nula, ou seja,

$$\psi(0) = 0 \quad (1.2.5)$$

$$\psi(L) = 0 \quad (1.2.6)$$

Fazendo as devidas substituições, tem-se que

$$B = 0 \quad (1.2.7)$$

e

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (1.2.8)$$

Para determinar A é necessário impor a condição de normalização, onde a integral da densidade de probabilidade da função de onda sobre todo o eixo x deve ser igual a 1. Isso significa afirmar que a probabilidade da partícula estar em algum ponto do eixo x é 1, [4].

$$\int_0^L \psi \psi^* dV = \int_0^L A^2 \operatorname{sen}^2(kx) dx = 1 \quad (1.2.9)$$

Como resultado da normalização:

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (1.2.10)$$

Portanto, a solução para o poço infinito é:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (1.2.11)$$

onde $n = 1, 2, 3 \dots$

Na qual, chega-se a energia E de uma partícula confinada em um poço infinito com largura L , expressa por:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad (1.2.12)$$

O espectro de energias é dado por um número infinito de níveis discretos de energia, cujos valores de energia dos estados aumentam de forma quadrática com o valor de n , conforme ilustrado na Figura 2.

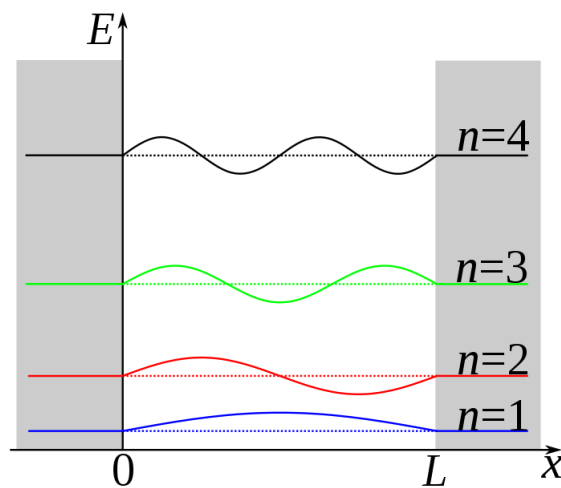


Figura 2: Os quatro primeiros níveis de energia de um poço de potencial infinito.

O sistema “partícula numa caixa” é um modelo unidimensional que estabelece a energia E associada a uma partícula confinada em um semiconductor *bulk* com largura L .

Sua essência caracteriza o estudo dos Pontos Quânticos, que embora seja um sistema de confinamento tridimensional, apresenta características análogas, pois a própria estrutura de um Ponto Quântico é considerada como um poço de potencial infinito capaz de confinar os éxcitons.

1.3 TEORIA DE BANDA

Quando não há o confinamento quântico dos portadores de carga considera-se o cristal um sólido do tipo *bulk*, os estados eletrônicos destes cristais podem ser descritos qualitativamente através do modelo de Kronig-Penney. Neste modelo, considera-se que os núcleos atômicos são fixos, com posições conhecidas na rede cristalina, na qual se observa o comportamento de um único elétron, sendo todos os outros considerados parte integrante dos íons que criam o potencial periódico.

O modelo de Kronig-Penney é um modelo simplificado de um elétron numa rede periódica de potencial em uma dimensão, que representa as interações dos elétrons com os íons da rede. O potencial é uma barreira quadrada periódica de magnitude V_0 , conforme Figura 3. Os resultados são bastante satisfatórios, pois permitem compreender a origem da teoria de bandas e porque os materiais são classificados como: isolantes, semicondutores ou condutores (metais).

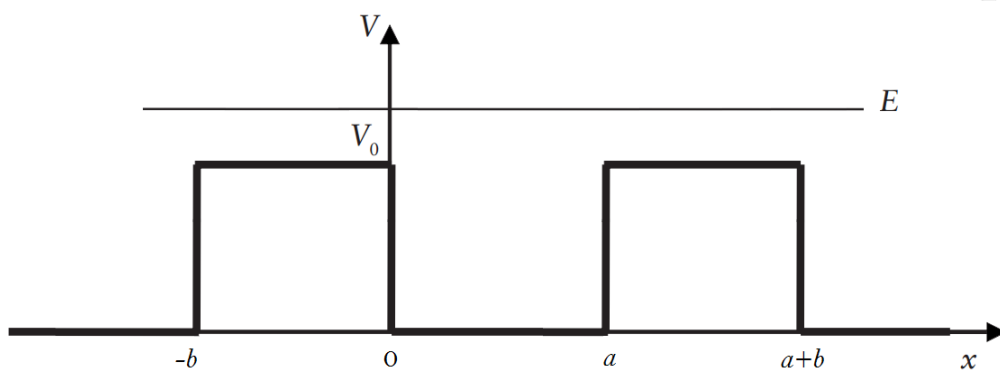


Figura 3: Potencial periódico visto por um elétron na rede cristalina.

A função de onda utilizada pelo modelo de Kronig-Penney é uma função periódica. Os elétrons, ao se aproximarem, podem interagir com os íons da rede cristalina, sendo espalhados através da reflexão de Bragg. Segundo o Teorema de Bloch, a função de onda que é solução da equação de Schrödinger quando o potencial é periódico pode ser escrita em termos de uma função periódica $u(x)$ e de uma fase,

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x)$$

a periodicidade altera a autofunção da partícula livre de tal forma que ela tenha uma amplitude variável em função da periodicidade T , correspondente à “ $a + b$ ”, representada por:

$$\psi(x + a + b) = u(x) \cdot e^{-ik \cdot a + b} \quad (1.3.1)$$

onde k é o número de onda de Bloch.

Será considerado o comportamento de um único elétron com energia cinética E maior que a energia potencial, ou seja, ($E > V_0$). Ao resolver a equação de Schrödinger para o modelo de Kronig-Penney obtém-se a energia E dada em termos dos parâmetros da rede cristalina, considerando-se condições periódicas de contorno (veja o desenvolvimento detalhado no apêndice A):

$$-\frac{\beta^2 + \alpha^2}{\beta} \sin \alpha a \cdot \sin \beta b + \cos \alpha a \cdot \cos \beta b = \cos k(a + b) \quad (1.3.2)$$

$$\text{onde } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ e } \beta = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}.$$

Nota-se que o primeiro membro da igualdade relaciona-se com a energia E através de α e β e que o segundo membro é dependente de k . Assim, a energia E está limitada pelo argumento da função cosseno $k(a + b)$ que permite apenas valores de energia compreendidos entre -1 e +1, conforme Figura 4.

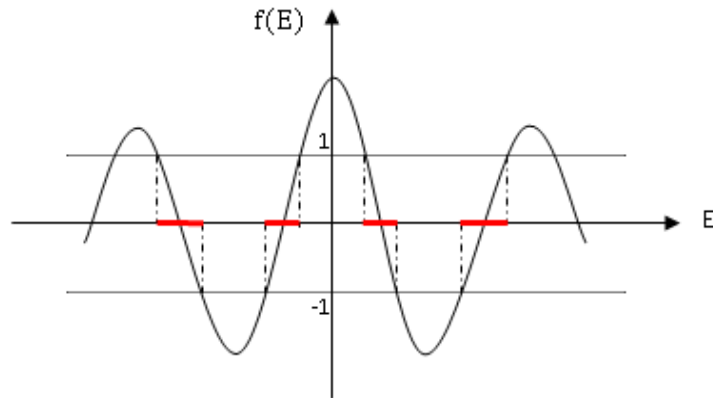


Figura 4: O argumento da função $k(a + b)$ impõe que os valores permitidos de energia somente estão compreendidos entre -1 e 1. Nota-se que os intervalos de energia permitidos estão destacados em vermelho.

Ao aproximar um grande número de átomos organizados periodicamente os níveis energéticos, por estarem muito próximos, acabam se sobrepondo uns aos outros, de maneira que considera-se esta aproximação como uma faixa contínua e finita de energia denominada banda permitida. Do mesmo modo o agrupamento dos níveis energéticos cujos valores não satisfazem a função cosseno $k(a + b)$ menor que 1 formam as bandas proibidas, região em que portadores de carga, não originados de impurezas, não tendem a possuir níveis de energia compatíveis com as das regiões de *gap*, ao se aproximarem os elétrons são espalhados pela reflexão de Bragg. A largura das bandas varia de acordo com as propriedades de cada material, caracterizando a sua condutibilidade.

Os materiais são classificados como condutores quando há sobreposição entre as bandas. A diferença entre um semicondutor e um isolante está diretamente relacionada ao valor da energia de *gap*, energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Os isolantes têm um *gap* relativamente elevado, fazendo com que seja praticamente impossível a passagem de elétrons para a banda de condução. Já os semicondutores apresentam condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes.

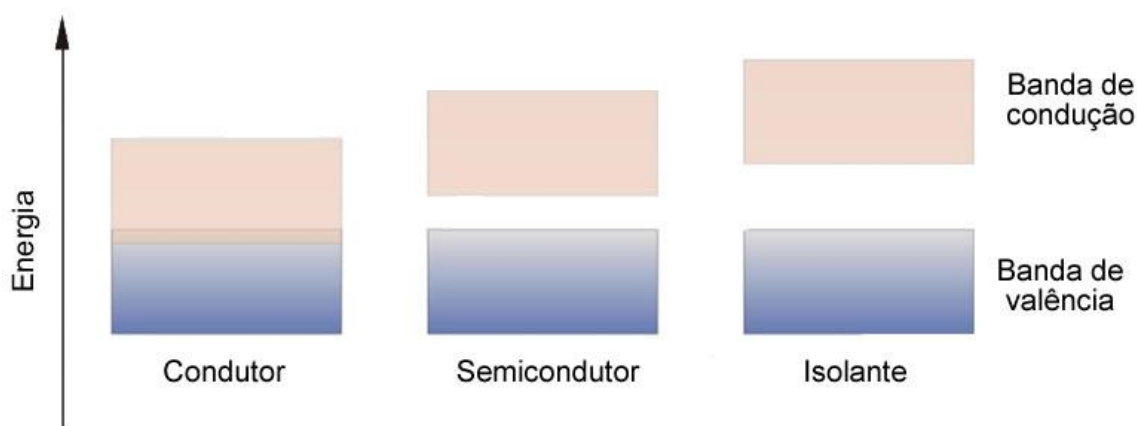


Figura 5: Agrupamento dos níveis energéticos, formando as bandas permitidas e proibidas dos materiais isolantes, semicondutores e condutores, respectivamente.

Existem duas classificações para os materiais semicondutores. A primeira refere-se aos semicondutores intrínsecos, onde a condutividade é limitada em função da temperatura e do valor da energia *gap*. Neste caso, ocorre o processo de geração térmica de portadores, originado pelo acréscimo na temperatura ($T > 0K$). Assim, sempre que um elétron for excitado para a banda de condução, através da energia *gap* correspondente (fornecida pela incidência de um fóton na rede, por exemplo), deixará em seu lugar um estado vazio, denominado lacuna, de modo que os portadores sempre serão criados em pares.

A segunda classe refere-se aos semicondutores extrínsecos, em que a condutividade elétrica é alterada de forma controlada e proposital pela inserção de impurezas em um semicondutor intrínseco. Por sua vez, os semicondutores extrínsecos são subdivididos em dois tipos: Tipo *p* e Tipo *n*. Ambos são classificados em função do elemento dopante.

A formação de um semicondutor do Tipo *n* ocorre quando uma impureza pentavalente é adicionada à rede cristalina. Por utilizar apenas quatro elétrons para formar as ligações covalentes com os átomos de silício, o quinto elétron possui uma baixa energia de ligação, tornando-se mais vulnerável e, consequentemente, promovendo os elétrons como portadores majoritários. Um dos elementos pentavalente

mais utilizado é o fósforo (P), sendo, neste caso, denominado de impureza doadora (de elétrons). No caso dos semicondutores Tipo *p*, quando uma impureza trivalente é adicionada, uma lacuna é gerada. Isso ocorre porque o número de elétrons torna-se insuficiente para completar as quatro ligações covalentes com os átomos de silício. Esta impureza é conhecida como aceitadora (de elétrons), onde os portadores majoritários do material serão as lacunas. O Boro (B) é um dos elementos trivalente mais utilizado.

1.4 MASSA EFETIVA

O conceito de massa efetiva m^* é um termo fictício criado para refletir a interação dos elétrons com o potencial periódico proveniente da rede cristalina, cuja ação pode acelerá-los ou retardá-los.

Esta descrição fornece informações relacionadas ao movimento dos elétrons e lacunas submetidos aos efeitos originados pela aplicação de um campo elétrico, onde os fenômenos microscópicos, como as sucessivas colisões dos portadores na rede cristalina, não são considerados.

A massa efetiva para um elétron é determinada pela expressão.

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad (1.4.1)$$

Nota-se que a equação (1.4.1) estabelece um reajuste na massa do elétron de acordo com a dependência da energia E com o vetor de onda k , (veja o desenvolvimento detalhado desta equação no apêndice B).

A lacuna comporta-se como se fosse uma partícula de carga positiva e massa positiva, cuja variação de k_x no tempo ocorre em sentido contrário ao observado para os elétrons. Sua existência decorre do movimento do elétron em uma certa direção, ao deixar uma lacuna (vacância) na banda de valência para ocupar outro estado. Portanto, para calcular a massa efetiva da lacuna a força elétrica aplicada sobre a mesma deve apontar para o sentido de seu deslocamento, de maneira que $F = eE$. Isso implica que o momentum p_x da lacuna deve ser negativo, ou seja,

$$eE = -\hbar \frac{dk_x}{dt} \quad (1.4.2)$$

Após substituir o momentum em F , segue-se o desenvolvimento análogo ao que foi feito para os elétrons encontrado no Apêndice B. Como resultado, a massa efetiva das lacunas será dada pela expressão,

$$m_h^* = -\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad (1.4.3)$$

O sinal negativo corresponde ao fato de que a banda de valência $E(k)$ pode ser aproximada por uma parábola com concavidade voltada para baixo. Analogamente, a equação 1.4.1 é coerente com o fato de que a parábola que descreve a relação de dispersão $E(k)$ próxima de $k=0$ tem sua concavidade voltada para cima.

1.5 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Segundo o modelo de Bohr o elétron gira em torno do núcleo em uma órbita circular. Em cada nível permitido, o elétron terá uma energia E constante, de acordo com o valor de n . Mas tratando-se o átomo de Hidrogênio através da Mecânica Quântica, define-se orbital como a região do espaço ao redor do núcleo (eletrosfera) onde existe a maior probabilidade de encontrar um elétron. Todo orbital do átomo de hidrogênio é definido pelos números quânticos: n , l e m_l , conforme as soluções obtidas da equação de Schrödinger. O número quântico principal n indica o nível de energia. O número quântico de momento angular l está relacionado com a forma do orbital. Já, o número quântico magnético m_l está relacionado com as orientações dos orbitais no espaço.

O átomo de hidrogênio é um átomo constituído por um próton e um elétron. Entretanto, como a massa do próton é muito maior do que a do elétron e considerando a velocidade do próton baixa, a energia total do átomo de hidrogênio pode ser dada somente pela soma da energia cinética do elétron (massa m) com a energia potencial do sistema próton-elétron, ou seja,

$$\frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (1.5.1)$$

onde r representa a distância entre o elétron e o próton; p_e é o momento linear do elétron; $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ corresponde a energia potencial entre as cargas.

O ponto de partida para encontrar a energia mínima necessária para transferir um elétron para outro nível energético superior é encontrar a função de onda $\psi(r, \theta, \varphi)$ correspondente à equação de Schrödinger independente do tempo para o átomo de hidrogênio, dada pela expressão:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad (1.5.2)$$

cujo operador de Laplace ∇^2 é tratado em coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{d(\sin \theta \frac{d}{d\theta})}{d\theta} \right] \psi(r, \theta, \varphi) \quad (1.5.3)$$

Obtendo as derivadas necessárias e substituindo na equação geral (1.5.2) obtém-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{2}{r} \Theta \Phi \frac{dR}{dr} + \Theta \Phi \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \left(\frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \frac{1}{r^2} \right) R \Phi \right] R \Theta \Phi = (E - V) R \Theta \Phi \quad (1.5.4)$$

Através do método de separação de variáveis, encontra-se a função de onda total $\psi(r, \theta, \varphi)$ correspondente a $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, (veja o desenvolvimento detalhado no Apêndice C), representada por:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = e^{-r/na_0} \left(\frac{r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \cdot (\sin \theta)^{m_l} F_{l|m_l}(\cos \theta) \cdot e^{im_l \varphi} \quad (1.5.5)$$

onde, $F_{l|m_l}(\cos \theta)$ são as funções associadas de Legendre.

Após determinada a função $\psi(r, \theta, \varphi)$, encontra-se a energia E substituindo os valores correspondentes de $R_{n,l}$, $\Theta_{l,m}$ e Φ na equação (1.5.4) e sequencialmente na equação (1.5.1) chegando a:

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.5.6)$$

onde $\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} Js$; $k = 9 \cdot 10^9 \frac{Nm^2}{C^2}$

Nota-se que a energia E_n depende unicamente do número principal n . Considerando o menor estado energético, sendo $n=1$, encontra-se a energia mínima para excitar um elétron para a segunda camada k , dada por:

$$E_n = \frac{13,6eV}{n^2}$$

onde $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$

CAPÍTULO 2

2.1 ÉXCITONS

Classifica-se como éxciton um estado ligado formado por um elétron e uma lacuna vinculados através de uma atração Coulombiana. Consequentemente, esta atração faz com que o comportamento dos éxcitons seja semelhante ao átomo de hidrogênio, de modo que, a lacuna desempenha a função do núcleo no lugar do próton. O éxciton pode transportar energia, entretanto não transporta carga elétrica líquida.

Existem dois tipos de éxcitons: Éxciton de Wannier-Mott e éxciton de Frenkel. A classificação de ambos está diretamente relacionada às propriedades do material, avaliadas através da constante dielétrica ϵ . A classe que realmente será abordada neste trabalho refere-se aos éxcitons de Wannier-Mott, pois estes são comumente observados em semicondutores, enquanto os éxcitons de Frenkel são observados em materiais isolantes.

A distância média entre o elétron e a lacuna, correspondente ao éxciton de Wannier-Mott, é relativamente grande conferindo baixa energia de ligação entre os portadores. Além disso, grande mobilidade através do cristal, representada por um vetor de onda \vec{k} . Já os portadores que constituem os éxcitons de Frenkel permanecem sobre a mesma célula unitária, pois a distância média entre eles é muito pequena, proporcionando maior energia de ligação, porém baixa mobilidade através do cristal, conforme ilustrado pela Figura (5).

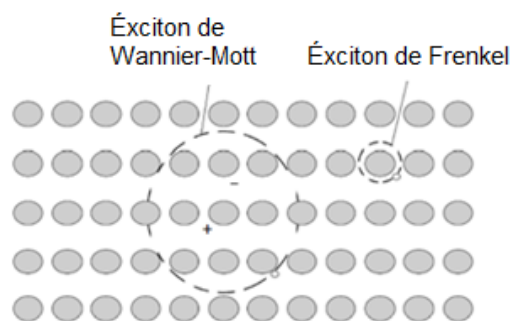


Figura 5: Esquema representando Éxcitons de Wannier-Mott e Éxcitons de Frenkel.

Por serem compostos por partículas de cargas opostas, os éxcitons tornam-se eletricamente neutros, ou seja, não contribuem efetivamente para a condutividade elétrica do material.

O modelo que descreve os estados ligados do éxciton é semelhante ao de um átomo hidrogenóide, onde o Hamiltoniano é escrito em termos do movimento do centro de massa do sistema e da interação Coulombiana entre o elétron e a lacuna, através da aproximação de massa efetiva, [5]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \psi_{ex} = E\psi_{ex} \quad (2.1.1)$$

onde m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e da lacuna, respectivamente;

Através de uma mudança de variáveis,

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad (2.1.2)$$

$$\vec{k} = \frac{m_e^* \vec{k}_e + m_h^* \vec{k}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.1.3)$$

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.1.4)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_e + \vec{k}_h \quad (2.1.5)$$

É possível mostrar que o Hamiltoniano adquire a seguinte forma,

$$H = \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}|} \right\} \quad (2.1.6)$$

onde o primeiro termo refere-se ao movimento do centro de massa do sistema elétron-lacuna, com massa total dada pela soma das massas efetivas ($m_e^* + m_h^*$) e o termo entre parênteses refere-se ao movimento relativo com massa reduzida m_r^* dada por:

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.1.7)$$

que é notadamente uma equação do tipo da equação associada ao átomo de Hidrogênio. Como o sistema é exato, pode-se calcular a energia E associada a este Hamiltoniano, [5].

2.2 PONTOS QUÂNTICOS (QUANTUM DOTS, QDs)

A classificação de um nanocristal semicondutor como um ponto quântico está diretamente relacionada com o seu tamanho R e com o raio de Bohr do éxciton, a_B . Quando o tamanho dos nanocristais é inferior ao valor de a_B , dado por

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.2.1)$$

caracteriza-se um ponto quântico; geralmente seus diâmetros variam entre 2 a 10 nm, contendo cerca de 100 átomos. Os QDs foram descobertos no início dos anos 1980 por Alexei Ekimov numa matriz de vidro, [6] e por E. Brus em soluções coloidais, [7].

A principal característica destes nanocristais é a possibilidade de controlar o comprimento de onda dos picos de absorção e de emissão variando os seus tamanhos. Isso ocorre porque a expressão $E = hc/\lambda$ relaciona o comprimento de onda com a energia E do éxciton (dependente do raio R do nanocristal).

Em outras palavras, quando os QDs são expostos à luz os pares elétron-lacuna são excitados e fluorescem. Se o tamanho do cristal diminui, a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução aumenta e, portanto uma energia maior é necessária para se excitar um QD. Quando o cristal volta ao estado fundamental fótons são liberados com a energia de excitação que é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Consequentemente, diferentes cores podem ser emitidas pelo mesmo material simplesmente pela alteração do tamanho do QD, migrando do vermelho para o azul, ao passo em que são reduzidos.

Nesta escala, os QDs manifestam o confinamento quântico tridimensional dos éxcitons. Um modelo simplificado assume que o Hamiltoniano do sistema considera a interação Coulombiana entre o elétron e a lacuna do éxciton, numa esfera semicondutora de raio R e constante dielétrica ϵ , na aproximação de massa efetiva. O confinamento revela-se pela aproximação de poço de potencial com barreira infinita. O Hamiltoniano é descrito em termos do movimento do centro de massa do éxciton e do movimento relativo, configurando-se o problema como o de um “átomo de hidrogênio confinado”. O espectro de estados ligados pode ser obtido por métodos numéricos ou por métodos aproximativos, como o método variacional, [8].

O operador Hamiltoniano associado à equação de Schrödinger é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V(r) \quad (2.2.2)$$

Com as condições de contorno impostas na função de onda tem-se

Para $r < R$

$$V(r) = 0 \quad (2.2.3)$$

Para $r > R$

$$V(r) = \infty \quad (2.2.4)$$

Isso significa que o éxciton é considerado livre com $V(r) = 0$ dentro do Ponto Quântico, onde $r < R$ delimita o confinamento. Por outro lado, $r > R$ equivale à parte externa dos QDs, sendo a energia potencial considerada infinita.

Através desta aproximação a variação da energia do *gap* mostra sua dependência ao raio R do éxciton, dada por, [7]

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (2.2.5)$$

onde o primeiro termo refere-se à energia devido ao confinamento e o segundo termo devido à interação Coulombiana do elétron-lacuna [1,9]. Note-se que ambos os termos

aumentam a energia com a diminuição de R . Embora seja uma aproximação simplificada, o modelo demonstra claramente a dependência do tamanho do QD com a energia do *gap*, que é inversamente proporcional ao comprimento de onda de excitação do éxciton e emissão de luz por recombinação.

O confinamento quântico altera as características no semicondutor, limitando a movimentação de elétrons, lacunas e éxcitons ao interior da sua própria estrutura. Isto faz com que a energia cinética destes portadores de carga aumente significativamente. Além disso, resulta na quantização da energia, alterando a densidade de estados, que se tornam discretos.

O método variacional é aplicado para obter os estados de energia de um átomo de hidrogênio confinado. Como exemplo, mostramos a Tabela 1 com valores de energia de *gap* para Pontos Quânticos de GaAs, [8]. Nota-se claramente que a energia de *gap* diminui à medida que o raio de confinamento R aumenta.

Tabela 1: Resultados de energia de *gap* em unidades de Rydberg para diferentes valores de raio de confinamento R em unidades de comprimento de raio de Bohr a_B .

Raio de confinamento (R)	Energia (E), [8]
0,1	940,688
0,5	29,571
1	4,7565
2	-0,25
3	-0,84706
4	-0,96509

Para Pontos Quânticos de GaAs o valor da massa efetiva do elétron e a sua constante dielétrica são $m_e^* = 0,067m$ e $\varepsilon = 12,9$, respectivamente. O raio de Bohr $a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2}$ corresponde a $9,87nm$. A unidade de energia é Rydberg, $R_y = m^* e^4 / 2\hbar^2 \varepsilon^2 = e^2 / 2\varepsilon a_B$ equivalente a $5,83 \text{ meV}$.

CONCLUSÃO

Os Pontos Quânticos são materiais semicondutores que devido ao seu tamanho diminuto apresentam características muito diferentes do semicondutor *bulk*. Estas estruturas apresentam o confinamento dos éxcitons, configurando o problema como um átomo de hidrogênio confinado. O estudo dos aspectos teóricos dos QDs avalia a energia de *gap* através de um método numérico ou de um método aproximativo como o método variacional.

O confinamento quântico tridimensional dos éxcitons faz com que a energia de *gap* seja diretamente relacionada com o tamanho da estrutura e inversamente proporcional ao comprimento de onda. Ao contrário dos QDs, os semicondutores do tipo *bulk*, cujo grau de liberdade dos portadores é tridimensional, possuem um espectro de emissão e de absorção dependente da composição química de cada elemento. Adicionalmente, o confinamento quântico faz com que a energia dos éxcitons seja discreta e não mais em bandas de energia.

REFERÊNCIAS

- [1] Trindade, T. et. al., Chem. Mater., 13 (2001) 3843.
- [2] <http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF113.pdf>
- [3] <http://agencia.fapesp.br/18185>
- [4] Laura Furnari, Física do Estado Sólido, Apostila, Fatec-SP
- [5] <http://www13.fisica.ufmg.br/~pssg/Semicondutores/Andre-monografia.pdf>
- [6] Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A.; JETP Lett. 34 (1981) 345–349.
- [7] Brus, L.E., J. Chem. Phys. 79 (1983) 5566-5571; J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403-4409.
- [8] Y.P. Varshni. Phys. Lett. A 252 (1999) 248-250, E. Drigo Filho; R.M.Ricotta, Phys. Lett. A 299 (2002) 137–143
- [9] A. J. Chiquito, Rev. Bras. E. Fís. 23 (2001) 159-167.

ANEXO A

TEORIA DE BANDAS: MODELO DE KRONIG-PENNEY

Considerando o comportamento de um único elétron, cuja energia cinética E é maior que a energia potencial, ou seja, ($E > V_0$), na região $0 < x < a$ tem-se que o potencial aplicado a partícula é nulo, ou seja, $V(x) = 0$, de forma que ela pode ser considerada livre.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_a}{dx^2} - E\psi_a = 0 \quad (\text{A.1})$$

A função de onda que satisfaz a condição de Bragg é dada pela expressão (A.2), onde, por meio de uma combinação linear tem-se uma onda que é refletida $B_a e^{-ikx}$ e outra $A_a e^{ikx}$ que se propagam para a direita transpondo as barreiras.

$$\psi_a(x) = A_a e^{ikx} + B_a e^{-ikx} = A_a \sin \alpha x + B_a \cos \alpha x \quad (\text{A.2})$$

Substituindo $\psi_a(x)$ na equação (A.1) temos $\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar$

Na região compreendida em $-b < x < 0$ a partícula está submetida a uma energia potencial, $V(x) = V_0$. Assim,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_b}{dx^2} + (V_0 - E)\psi_b = 0 \quad (\text{A.3})$$

Cuja função de onda correspondente também é composta por uma combinação linear, dada por:

$$\psi_b(x) = A_b e^{ikx} + B_b e^{-ikx} = A_b \sin \beta x + B_b \cos \beta x \quad (\text{A.4})$$

Ao resolver a equação (A.3) através da função de onda $\psi_b(x)$ temos $\beta = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$

As condições de contorno deste problema devem obedecer aos seguintes critérios:

1. Continuidade das funções ψ_a e ψ_b de onda em $x = 0$, ou seja,

$$\psi_a(0) = \psi_b(0) \quad (\text{A.5})$$

2. Continuidade das derivadas das respectivas funções:

$$\psi_a'(0) = \psi_b'(0) \quad (\text{A.6})$$

3. Periodicidade da função de onda de acordo com o Teorema de Bloch: Função de onda modulada por uma função periódica que reflete o efeito do potencial cristalino.

$$\psi_b(-b) = e^{-ik(a+b)}\psi_a(a) \quad (\text{A.7})$$

4. Periodicidade da derivada:

$$\psi_b'(-b) = e^{-ik(a+b)}\psi_a'(a) \quad (\text{A.8})$$

Através das relações de continuidade e periodicidade das funções obtemos as seguintes equações:

$$A_a \sin \alpha a + B_a \cos \alpha a = e^{ik(a+b)} \left[-\alpha \frac{A_a}{\beta} \sin \beta b - B_a \cos \beta b \right] \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha A_a \cos \alpha a - \alpha B_a \sin \alpha a = e^{ik(a+b)} [\alpha A_a \cos \beta b + \beta B_a \sin \beta b] \quad (\text{A.10})$$

As equações (A.9) e (A.10) podem ser acopladas numa matriz dada por:

$$A_a \left(\sin \alpha a + \frac{\alpha}{\beta} \sin \beta b \cdot e^{ik(a+b)} \right) + B_a (\cos \alpha a - \cos \beta b \cdot e^{ik(a+b)}) = 0$$

$$A_a (\alpha \cos \alpha a - \alpha \cos \beta b \cdot e^{ik(a+b)}) - B_a (\alpha \sin \alpha a + \beta \sin \beta b \cdot e^{ik(a+b)}) = 0 \quad (\text{A.11})$$

Dessa forma,

$$\alpha(1 + e^{2ik(a+b)}) + \left[\sin \alpha a \cdot \sin \beta b \left(\frac{\beta^2 + \alpha^2}{\beta} \right) - 2\alpha \cos \alpha a \cdot \cos \beta b \right] e^{ik(a+b)} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Dividindo a última equação por -2α :

$$-\frac{\beta^2 + \alpha^2}{\beta} \sin \alpha a \cdot \sin \beta b + \cos \alpha a \cdot \cos \beta b = \frac{e^{ik(a+b)} + e^{-ik(a+b)}}{2} \quad (\text{A.13})$$

Sendo $\cos k(a + b) = \frac{e^{ik(a+b)} + e^{-ik(a+b)}}{2}$

Substituindo:

$$-\frac{\beta^2 + \alpha^2}{\beta} \operatorname{sen} \alpha a \cdot \operatorname{sen} \beta b + \cos \alpha a \cdot \cos \beta b = \cos k(a + b) \quad (\text{A.14})$$

ANEXO B

MASSA EFETIVA

A partir da velocidade de grupo $v_g = d_w/d_k$ e do momento linear da partícula $p = mv_p$, sendo $p = k\hbar$ tem-se que

$$v_g = \frac{k\hbar}{m} = v_p \quad (\text{B.1})$$

Substituindo $w = \frac{E}{\hbar}$,

$$v_g = \frac{dE}{dk} \frac{1}{\hbar} \quad (\text{B.2})$$

Se o elétron for submetido a uma força F , sua energia varia dE durante um percurso dx . Portanto, $dE = Fdx$. Substituindo em (B.2),

$$Fdx = v_g \cdot \hbar \cdot dk \quad (\text{B.3})$$

Sendo $dx = vdt$ é obida a expressão

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (\text{B.4})$$

onde $\hbar k$ é identificado como o momentum da partícula. É possível encontrar a aceleração através de $a = dv_g/dt$,

$$a = \frac{d^2E}{dk^2} \cdot \frac{1}{\hbar} \quad (\text{B.5})$$

Assim, encontra-se uma relação entre dk/dt e a aceleração a , multiplicando e dividindo a equação (B.5) por dk e substituindo em (B.4), tem-se:

$$F = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}} \cdot a \quad (\text{B.6})$$

Portanto, a massa efetiva do elétron é determinada pela expressão:

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (\text{B.7})$$

ANEXO C

ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

A energia total do átomo de hidrogênio é:

$$\frac{p_e^2}{2M_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (C.1)$$

onde o potencial elétrico V é igual a $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, dependente somente de r equivalente a distância entre as cargas.

A equação de Schrödinger poderá ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (C.2)$$

onde cujo operador de Laplace ∇^2 em coordenadas esféricas é

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{d(\sin \theta \frac{d}{d\theta})}{d\theta} \right] \quad (C.3)$$

Após substituir a equação (C.3) em (C.2) é necessário escrever a função de onda ψ como um produto de três funções, $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d(\sin \theta \frac{d}{d\theta})}{d\theta} \right] R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \\ = (E - V)R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \end{aligned} \quad (C.4)$$

onde $R(r)$ representa o movimento radial de afastamento do elétron. $\Phi(\varphi)$ é uma função que demonstra a posição polar do elétron. E $\Theta(\theta)$ mede a posição azimutal da trajetória do elétron.

O primeiro passo para resolver a equação (C.4), é encontrar as derivadas parciais necessárias, assim

$$\begin{aligned}
 \text{A.} \quad & \frac{d}{dr} [R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)] = \Theta\Phi \frac{dR}{dr} \\
 \text{B.} \quad & \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d(R\Theta\Phi)}{dr} \right) = \Theta\Phi \left[\frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{d^2 R}{dr^2} \right] \\
 \text{C.} \quad & \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2(R\Theta\Phi)}{d^2 \varphi} = \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \\
 \text{D.} \quad & \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d(R\Theta\Phi)}{d\theta} \right] = R\Phi \left[\cos \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \sin \theta \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \right]
 \end{aligned}$$

Substituindo A, B, C e D na equação (C.4) tem-se,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{2}{r} \Theta\Phi \frac{dR}{dr} + \Theta\Phi \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \left(\frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \frac{1}{r^2} \right) R\Phi \right] = (E - V) \quad (\text{C.5})$$

Multiplicando (C.5) por $\frac{-2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2 R\Theta\Phi}$

$$\begin{aligned}
 & \left[\sin^2 \theta \left(\frac{2r}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} \right) + \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \frac{1}{\Phi} + \frac{\sin \theta \cos \theta}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \right] R\Theta\Phi \\
 & = -(E - V) \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2}
 \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Organizando,

$$\begin{aligned}
 & \sin^2 \theta \left(\frac{2r}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} \right) + \frac{\sin \theta \cos \theta}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + (E - V) \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \\
 & = -\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \frac{1}{\Phi}
 \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Como o lado direito depende somente de φ e o esquerdo depende de r e θ a solução comum deve ser uma constante chamada de $-m_l^2$.

Assim,

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m_l^2 \Phi \quad (\text{C.8})$$

Supondo que $\Phi = e^{\alpha\varphi}$ ou que $\Phi = e^{-\alpha\varphi}$. Substituindo em (C.8) tem-se as raízes do polinômio

$$\alpha = \pm im_l \quad (\text{C.9})$$

Na equação (C.9), m_l é o número quântico magnético, que indica a orientação dos orbitais no espaço. Ao substituí-la em Φ encontra-se a função de onda do átomo de hidrogênio, dependente de φ

$$\Phi = e^{im_l\varphi} \quad (\text{C.10})$$

Onde φ varia de 0 a 2π .

Reescrevendo,

$$\sin^2\theta \left(\frac{2r}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{r^2}{R} \frac{d^2R}{dr^2} \right) + \frac{\sin\theta\cos\theta}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{\sin^2\theta}{\Theta} \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + (E - V) \frac{2mr^2\sin^2\theta}{\hbar^2} = m_l^2 \quad (\text{C.11})$$

Dividir a equação (C.11) por $\sin^2\theta$ permite uma nova separação de variáveis:

$$\frac{2r}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{r^2}{R} \frac{d^2R}{dr^2} + (E - V) \frac{2mr^2}{\hbar^2} = \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} - \frac{\cot\theta}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{1}{\Theta} \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} \quad (\text{C.12})$$

Agora nota-se que o lado esquerdo depende somente de r e o lado direito de θ , representados pelas funções $g(r)$ e $f(\theta)$, respectivamente. De modo que, os dois membros devem ser iguais a uma constante, que será chamada de $l(l + 1)$. Assim,

$$g(r) = f(\theta) = l(l + 1) \quad (\text{C.13})$$

Multiplicando $g(r)$ por $\frac{R}{r^2}$ encontra-se a equação radial, dependente apenas de R .

$$\frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{d^2R}{dr^2} + (E - V) \frac{2mR}{\hbar^2} = l(l + 1) \frac{R}{r^2} \quad (\text{C.14})$$

Multiplicando $f(\theta)$ por Θ encontra-se

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{m_l^2\Theta}{\sin^2\theta} = -l(l+1)\Theta \quad (\text{C.15})$$

A solução que satisfaz a equação (C.14), dada em termos dos polinômios de Laguerre, pode ser escrita da seguinte forma:

$$R_{n,l}(r) = e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

onde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m^2}$; $\left(\frac{r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ corresponde a constante r .

Por outro lado, a função de onda que satisfaz a equação (C.15) é dada através dos polinômios de Legendre,

$$\Theta_{l,m}(\theta) = (\sin\theta)^m F_{l|m|}(\cos\theta) \quad (\text{C.16})$$

onde $l = |m|, |m| + 1, |m| + 2, |m| + 3, \dots$ e onde $F_{l|m|}(\cos\theta)$ são as funções associadas as funções Polinomiais de Legendre (Tabela 2).

Tabela 2: Funções Polinomiais de Legendre

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m_l = 0$	$F_{0,0} = 1$	$F_{1,0} = \cos \theta$	$F_{2,0} = 3\cos^2\theta - 1$	$F_{3,0} = 5\cos^3\theta - 3\cos \theta$
$m_l = 1$		$F_{1,1} = \sin \theta$	$F_{2,1} = \sin \theta \cos \theta$	$F_{3,1} = (5\cos^2\theta - 1)\sin \theta$
$m_l = 2$			$F_{2,2} = \sin^2\theta$	$F_{3,2} = \cos \theta \sin^2\theta$
$m_l = 3$				$F_{3,3} = \sin^3\theta$

A solução geral para o átomo de hidrogênio é:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi(\varphi) \quad (\text{C.19})$$

onde, substituindo as expressões correspondentes obtém-se

$$\psi(r, \theta, \varphi) = e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot (\sin\theta)^{m_l} F_{l|m_l}(\cos(\theta)) \cdot e^{im_l\varphi} \quad (C.20)$$

Para se determinar a energia E é necessário retornar as derivadas B, C e D, substituindo os valores correspondentes de $R_{n,l}$, $\theta_{l,m}$ e Φ . Arbitrariamente, foram considerados os números quânticos: $n = 2$, $l = 1$ e $m_l = 1$. Assim,

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{1}{4a_0^2} - \frac{2r}{ra_0} \right) \psi$$

Substituindo na equação (C.2) chega-se a

$$E = - \frac{e^4}{8(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$